

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KÁTIA ZULEIDE CARVALHO DA CRUZ

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE/GRAFITE OBTIDOS VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr

Orientador

Porto Alegre, dezembro/2010

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril/2007 e dezembro/2010, as atividades práticas desenvolvidas para o presente trabalho foram realizadas nos laboratórios de Ciência de Polímeros da Braskem – unidade PP1 – RS, no decorrer do ano de 2008 e no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Adriana Curi Aiub Casagrande - IQ/UFRGS

Dr. Fernando Silveira - Braskem

Profa. Dra. Kátia Bernardo Gusmão

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Kátia Zuleide Carvalho da Cruz

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho as pessoas que sempre acreditaram no meu potencial, meu pai José Serafim de Carvalho, minha mãe Naidir Goulart de Carvalho, minha irmã Cíntia Zuleica Goulart de Carvalho e em especial ao meu marido Rivelino Freitas da Cruz que sempre me apoiou nas horas mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado saúde, determinação e coragem para ir atrás dos meus objetivos, e por ter me presenteado com uma família que sempre esteve ao meu lado nos momentos de maior dificuldade.

Agradeço a Braskem, pela disponibilização de reagentes, materiais, equipamentos e recursos para realização do trabalho prático da presente dissertação. E aos meus amigos da Braskem, em especial ao Dr. Fábio Mota que viabilizou este sonho, me apoiando e incentivando em todos os momentos. E a Lilian Talita de Moraes, que além de colega da Braskem é também uma amiga e companheira do Mestrado, me animando e confortando nos momentos difíceis e nas viagens até a UFRGS ou até a UCS.

Ao Dr. Fernando Silveira colega de equipe da Braskem e ao Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr, pela iniciativa em me impulsionar e examinar este texto, com a finalidade de enriquecê-lo com suas observações, também agradeço pela persistência e disponibilização de tempo para depósito da patente referente ao assunto deste trabalho. Sem a orientação e exemplo desses dois amigos, com certeza hoje haveria uma lacuna no espaço onde há conhecimento e desenvolvimento pessoal.

Meus sinceros agradecimentos à Adriana C. A. Casagrande que iniciou todos os trabalhos na UFRGS e me proporcionou todos os subsídios necessários para a condução e continuação dos mesmos, através de relatórios, resultados, esclarecimento de dúvidas e realização das análises de DMA.

Aos meus parentes da minha 2^o família, pois ao casar-me, eles me acolheram com amor e carinho e me compreenderam nos momentos mais difíceis da minha vida acadêmica, agradeço em especial a minha sogra Maria José Freitas da Cruz que sempre me ajudou nos cuidados com a minha filha e com o meu marido.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais José Serafim de Carvalho e Naidir Goulart de Carvalho que sempre estiveram ao meu lado e de minha filha. Agradeço a compreensão, pois por muitos momentos tive que afastar-me em dedicação a esse trabalho. A minha irmã, Cintia Zuleica Goulart de Carvalho, que mesmo com seus compromissos me prestou consultoria para enaltecer esta dissertação.

E por fim, agradeço ao meu marido Rivelino Freitas da Cruz que sempre esteve ao meu lado me apoiando e incentivando para seguir em frente. Este agradecimento é do fundo do meu coração para a pessoa que eu desejo que seja muito feliz e realize todos os seus sonhos, pois já me proporcionou a realização de alguns, como galgar os degraus do conhecimento e ser o pai da minha filha maravilhosa. Agradeço também a Érika Carvalho da Cruz, minha filha de 5 anos, por compreender os momentos em que não estivemos juntas para que eu pudesse me dedicar a esta dissertação.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Pedido de patente:

Brasil – Pedido de Patente Nº PI 1001059-9, depositado em 30 de abril de 2010.

Intitulado: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UMA NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA, NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA, PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINAS, NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA E ARTIGO.

Braskem S.A e Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| DEDICATÓRIA..... | iii |
| AGRADECIMENTOS..... | iv |
| LISTA DE TRABALHOS GERADOS | vi |
| SUMÁRIO | vii |
| LISTA DE FIGURAS | x |
| LISTA DE TABELAS | xii |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS..... | xiii |
| RESUMO | xiv |
| ABSTRACT | xv |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| 2. OBJETIVOS..... | 5 |
| | |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 3.1 POLIETILENO | 6 |
| 3.1.1 Catalisadores | 8 |
| 3.1.2 Processos de polimerização..... | 9 |
| 3.1.2.1 Polimerização em suspensão ou lama (Slurry) | 10 |
| 3.1.3 Classificação do polietileno | 11 |
| 3.1.3.1 Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) | 11 |
| 3.1.3.2 Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) | 12 |
| 3.1.3.3 Polietileno de média densidade (PEMD ou MDPE) | 13 |
| 3.1.3.4 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE) | 13 |
| 3.1.3.5 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) | 14 |
| 3.1.3.6 Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) | 15 |
| 3.2 GRAFITE..... | 19 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.2.1 | Tipos de grafite..... | 22 |
| 3.2.1.1 | Grafite natural | 24 |
| 3.2.1.2 | Grafite intercalado..... | 24 |
| 3.2.1.3 | Grafite expandido..... | 25 |
| 3.3 | NANOTECNOLOGIA..... | 26 |
| 3.3.1 | Definição de nanotecnologia..... | 26 |
| 3.3.2 | Histórico da nanotecnologia..... | 27 |
| 3.3.3 | Nanocompósitos | 28 |
| 3.3.3.1 | Tipos de nanocargas | 29 |
| 3.3.3.2 | Obtenção dos nanocompósitos | 32 |
| 3.3.3.3 | Propriedades dos nanocompósitos | 34 |
| 4. | PARTE EXPERIMENTAL..... | 36 |
| 4.1 | MATERIAIS | 36 |
| 4.1.1 | Gases | 36 |
| 4.1.2 | Catalisador..... | 36 |
| 4.1.3 | Nanocarga..... | 36 |
| 4.1.4 | Alquil..... | 36 |
| 4.1.5 | Solventes | 37 |
| 4.1.6 | Peneira molecular | 37 |
| 4.1.7 | Vidrarias | 37 |
| 4.2 | PREPARAÇÃO DA NANOCARGA | 37 |
| 4.2.1 | Preparação da suspensão de grafite expandido (GE) | 37 |
| 4.2.2 | Tratamento do grafite expandido (GE) com alquil | 38 |
| 4.3 | REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE POLIETILENO PARA OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS | 39 |
| 4.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS PEAD/GRAFITE EXPANDIDO..... | 42 |
| 4.4.1 | Equipamentos para caracterização dos nanocompósitos obtidos..... | 42 |
| 4.4.1.1 | Índice de fluidez (IF)..... | 42 |

| | |
|--|----|
| 4.4.1.2 Densidade por coluna gradiente | 43 |
| 4.4.1.3 Material volátil (MV) | 43 |
| 4.4.1.4 Cromatografia por permeação em gel (GPC)..... | 43 |
| 4.4.1.5 Teor de grafite | 44 |
| 4.4.1.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 44 |
| 4.4.1.7 Módulo de flexão | 45 |
| 4.4.1.8 Resistência ao impacto IZOD | 45 |
| 4.4.1.9 Análise dinâmico-mecânica (DMA) | 45 |
| 4.4.1.10 Coeficiente de dilatação térmica linear (TMA)..... | 46 |
| 4.4.1.11 Temperatura de deflexão térmica (HDT) | 46 |
| 4.4.1.12 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) | 46 |
| | |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| 5.1 DETERMINAÇÃO DE CONDIÇÕES PADRÕES DE POLIMERIZAÇÃO | 48 |
| 5.2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DO GRAFITE EXPANDIDO COM TEAL | 49 |
| 5.3 AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GRAFITE EXPANDIDO. | 56 |
| 5.3.1 Propriedades fundamentais dos nanocompósitos obtidos | 57 |
| 5.3.2 Propriedades térmicas dos nanocompósitos | 59 |
| 5.3.3 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos | 60 |
| 5.3.4 Propriedades termomecânicas dos nanocompósitos | 63 |
| 5.3.5 Morfologia dos nanocompósitos | 65 |
| | |
| 6. CONCLUSÕES..... | 67 |
| 6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 67 |
| 6.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS | 68 |
| | |
| 7. BIBLIOGRAFIA..... | 69 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Comparativo do número de publicações nas áreas de compósitos convencionais, nanocompósitos e nanocompósitos de PE e PP nos últimos 5 anos..... | 2 |
| Figura 2. Comparativo do número de publicações por nanocarga em nanocompósitos poliolefínicos nos últimos 5 anos. | 3 |
| Figura 3. Unidade repetitiva do polietileno..... | 7 |
| Figura 4. Esquema da estrutura morfológica do PE..... | 7 |
| Figura 5. a) Consumo de poliolefinas termoplásticas no Brasil, em mil toneladas. b) Consumo per capita de resinas termoplásticas Brasil vs outros países..... | 8 |
| Figura 6. Diversidade da estrutura do polietileno devido a sistemas catalíticos..... | 9 |
| Figura 7. Representação da estrutura do PEBD e representação esquemática do PEBD. | 12 |
| Figura 8. Tipos de ramificações PEBD E PEBDL..... | 13 |
| Figura 9. Consumo aparente de resinas termoplásticas em 2009..... | 15 |
| Figura 10. Representações esquemáticas da estrutura do PEAD. | 16 |
| Figura 11. Segmentos do mercado de transformados plásticos de PEAD. | 18 |
| Figura 12. Diferenças na estrutura dos átomos do diamante e do grafite. | 20 |
| Figura 13. Representação esquemática da estrutura do grafite | 21 |
| Figura 14. Tipos de grafite comercializáveis. | 23 |
| Figura 15. Esquema de tipos de grafite. | 23 |
| Figura 16. Representação esquemática do grafite expandido derivado do grafite intercalado. | 25 |
| Figura 17. Variação de módulo conforme quantidade e tipo de carga utilizada em matriz de polipropileno. | 29 |
| Figura 18. Diferentes tamanhos e formas das nanocargas. | 30 |
| Figura 19. Morfologia de dispersão das nanocargas. | 31 |
| Figura 20. Mecanismo de esfoliação das nanocargas em dois estágios. | 32 |
| Figura 21. Formação da microestrutura de um nanocompósito com grafite expandido..... | 34 |
| Figura 22. Ultrassonificação da suspensão de grafite expandido (GE) em hexano. | 38 |
| Figura 23. Esquema do reator de bancada do laboratório de polimerização..... | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 24. Foto do reator de bancada do laboratório de polimerização. | 40 |
| Figura 25. Esquema das etapas de polimerização. | 41 |
| Figura 26. Sobreposição das curvas de GPC PEAD, PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL. | 51 |
| Figura 27. Módulo de flexão e módulo de armazenamento para PEAD, PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL. | 53 |
| Figura 28. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos PEAD-GE. | 54 |
| Figura 29. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos PEAD-GE/TEAL. | 55 |
| Figura 30. Termograma de DSC para visualização da temperatura de cristalização. | 59 |
| Figura 31. Termograma de DSC para visualização da temperatura de fusão. | 60 |
| Figura 32. Módulo de armazenamento (E') dos nanocompósitos obtidos com diferentes concentrações de grafite. | 62 |
| Figura 33. Módulo de flexão e módulo de armazenamento (E'') dos nanocompósitos obtidos. | 62 |
| Figura 34. Variação nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite. | 64 |
| Figura 35. Micrografias de transmissão dos nanocompósito obtidos contendo 0,3%, 0,8% e 1,8% de grafite expandido(GE). | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Comparativo de propriedades das nanocargas: argila, nanotubos de carbono (NTC) e grafite..... | 4 |
| Tabela 2. Descrição dos principais processos de polimerização..... | 10 |
| Tabela 3. Efeitos combinados das ramificações, peso molecular, cristalinidade, estrutura morfológica e orientação sobre as características do PE..... | 17 |
| Tabela 4. Comparação das propriedades dos principais tipos de PE. | 19 |
| Tabela 5. Condições de reação para o Catalisador K com TEAL..... | 49 |
| Tabela 6. Estudo da influência do tratamento do grafite expandido(GE) com TEAL..... | 49 |
| Tabela 7. Propriedades fundamentais do PEAD, PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL..... | 50 |
| Tabela 8. Propriedades mecânicas e termomecânicas do PEAD, PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL. | 52 |
| Tabela 9. Reações de polimerização <i>in situ</i> utilizando o catalisador K e diferentes quantidades de GE..... | 56 |
| Tabela 10. Propriedades fundamentais dos polímeros PEAD contendo diferentes teores de grafite expandido (GE)..... | 57 |
| Tabela 11. Propriedades térmicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite..... | 59 |
| Tabela 12. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos | 61 |
| Tabela 13. Propriedades termomecânicas dos nanocompósitos..... | 63 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NTC – nanotubo de carbono

MAO – metilaluminoxano

TEAL – trietilalumínio

nm – unidade de medida nanometros ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{m}$)

CSTR – Continuous Stirred Tank Reactor

PEUBD OU ULDPE – polietileno de ultra baixa densidade

SCB – ramificações de cadeia curta

PEBD OU LDPE – polietileno de baixa densidade

PEMD OU MDPE – polietileno de média densidade

PELBD OU LLDPE – polietileno linear de baixa densidade

PEUAPM OU UHMWPE – polietileno de ultra alto peso molecular

PEAD OU HDPE – polietileno de alta densidade

DIN – norma internacional (Deutsches Institut für Normung)

ASTM – norma internacional (American Society for Testing and Materials)

Å – unidade de medida, Angström ($1\text{Å} = 0,1\text{nm}$)

DNA - ácido desoxirribonucléico

AFM – microscopia de força atômica

CETL – coeficiente de expansão térmica linear

DMA – análise dinâmico-mecânica

GE – grafite expandido

IF – índice de fluidez

MV – material volátil

GPC – cromatografia de permeação em gel

DSC – calorimetria diferencial de varredura

TMA – análise termo-mecânica

HDT – temperatura de deflexão térmica

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

GE/TEAL – grafite expandido tratado com trietilalumínio

MPa – unidade de medida megapascal ($1\text{MPa} = 1\text{N/mm}^2$)

[Al]/[Ti] – razão molar alumínio/titânio

RESUMO

Esse trabalho de pesquisa está relacionado a um processo de obtenção de nanocompósito de polietileno de alta densidade, através de polimerização *in situ*, utilizando um catalisador Ziegler-Natta e uma nanocarga orgânica tratada no ultrassom. A poliolefina obtida possui propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas com aplicações em vários segmentos da indústria.

As reações de polimerização do eteno para obtenção do PEAD foram realizadas em hexano a 70°C e pressão total de 11 bar, empregando trietilalumínio (TEAL) como co-catalisador. O estudo do tratamento do grafite com alquil durante a ultrassonificação e antes da polimerização não forneceu ganho de propriedades ao produto final, o que não viabiliza a utilização de mais uma etapa para a produção de polietileno de alta densidade.

Foram produzidos e caracterizados nanocompósitos de polietileno de alta densidade utilizando grafite expandido (GE) ultrassonificado sem tratamento prévio com TEAL, em proporções economicamente viáveis, 0,3%, 0,8% e 1,8% de grafite no produto final. Esses nanocompósitos foram caracterizados por índice de fluidez, densidade, GPC, DSC, módulo de flexão, impacto IZOD, DMA, TMA, HDT, Vicat e a dispersão da nanocarga por TEM.

A obtenção de nanocompósitos com baixos teores de grafite mostrou-se viável, visto que houve uma melhora nas propriedades mecânicas e térmicas dos materiais produzidos. A presença do grafite expandido no meio reacional proporcionou, de forma geral, uma queda na atividade catalítica, mas nada tão significativo que interfira nas reações de polimerização. O nanocompósito com melhores resultados foi o com 1,8% de grafite expandido (GE), havendo, contudo, uma queda na resistência ao impacto. Em contrapartida os ganhos no módulo de armazenamento (E') e no coeficiente de expansão térmica foram muito favoráveis, gerando melhoras nas propriedades na ordem de 1200% e 30%, respectivamente. Na análise de HDT pôde-se observar um aumento linear da temperatura com a quantidade de grafite presente na amostra.

ABSTRACT

This research work is related to a process of nanocomposite obtaining polyethylene of high density through the polymerization *in situ* using a Ziegler-Natta catalyses and an organic nanocharge ultrasound. The polyolefin obtained has differentiated mechanical and thermal properties with applications on different industry segments.

The reactions of polymerization of ethylene were realized in hexane on 70°C and total pressure of 11 bar, using triethylaluminium (TEAL) as co-catalysis. The study of the treatment of the graphite with alkyl during the ultrasoundification and before the polymerization didn't give any property gain to the final product which doesn't make possible the use of another step to produce polyethylene of high density

It was produced and characterized nanocomposite of polyethylene of high density using expanded graphite (EG) ultrasounded without previous treatment with TEAL, on economic proportions, 0,3%, 0,8% and 1,8% of graphite on the final product. These nanocomposites were characterize by fluidity index, density, GPC, DSC, bending modulus, impact IZOD, DMA, TMA, HDT, Vicat and the nanocharge by TEM.

To obtain nanocomposite with low graphite content is economic possible, since it had an improvement on the mechanical and thermal properties on the materials produced. The presence of expanded graphite on the reaction medium gave, in a global way, a drop on the catalytic activity, but nothing so significant that interferes on the polymerization reactions. The nanocomposite with better results was with 1,8% of expanded graphite (EG), having, though, a drop on the impact. On the other hand, the gain on the storing modulus (E') and on the coefficient of thermal expansion was very favorable, improving the properties on the order of 1200% and 30%, respectively. On the HDT analyses it's possible to observe a high linear temperature with the quality of the graphite on the sample.

1. INTRODUÇÃO

Estimativas indicam que a demanda de polímeros subirá dos atuais 4,1 milhões de toneladas anuais de plásticos para 8,2 milhões de toneladas/ano em 2012. Estas projeções estão baseadas em um crescimento de 3,5 a 4,5% do PIB nos próximos anos.⁽¹⁾ O PEAD é a segunda resina termoplástica mais consumida mundialmente e a primeira mais exportada do Brasil.⁽²⁾ Assim sendo, trata-se de uma resina com forte interesse acadêmico e comercial.

O estudo de compósitos poliolefinicos já é amplamente conhecido, mas nos últimos anos vem crescendo o interesse por compósitos não tradicionais, os chamados nanocompósitos, onde, pelo menos, uma das dimensões da partícula dispersa no polímero está em escala nanométrica. Devido a esta fina dispersão da nanocarga na matriz polimérica as propriedades são melhoradas sensivelmente, bem como geram materiais mais leves do que os compósitos tradicionais.⁽³⁾

Nanocompósitos são definidos como sendo materiais constituídos de um sistema formado pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si.⁽⁴⁾ Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica.⁽⁵⁾ Essa mistura de constituintes deve oferecer propriedades sinérgicas diferentes de apenas um dos constituintes, ou seja, propriedades melhores que a de seus componentes individuais.⁽⁴⁾

Os estudos na área de nanocompósitos vêm aumentando para todos os tipos de matrizes poliméricas, porém os mais difundidos estão relacionados aos polímeros com características mais polares, isso porque os maiores estudos estão concentrados nos silicatos nos quais a mistura interfacial entre a matriz polimérica e a nanocarga é beneficiada pela polaridade de ambos.⁽³⁾ Entretanto, nos últimos anos o número de publicações referente a estudos de nanocompósitos a base de poliolefinas termoplásticas vem crescendo, mas ainda está aquém dos patamares de investigações relacionadas a nanocompósitos em áreas afins e compósitos convencionais, como está demonstrado na Figura 1.

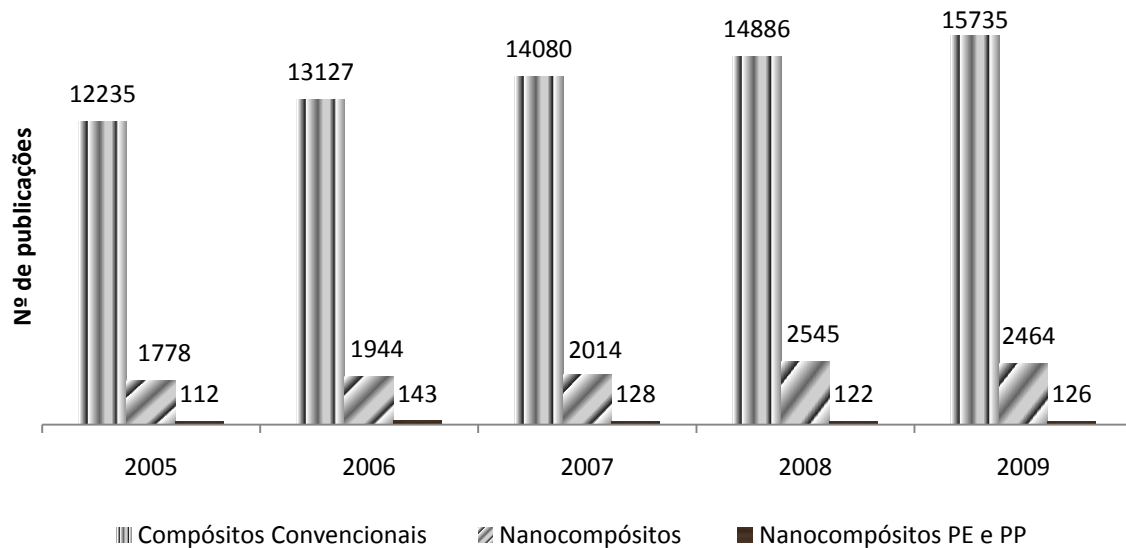


Figura 1. Comparativo do número de publicações nas áreas de compósitos convencionais, nanocompósitos e nanocompósitos de PE e PP nos últimos 5 anos. ⁽⁶⁾

Nanocompósitos poliméricos podem ser preparados por quatro métodos diferentes: (i) modelo de síntese (tecnologia sol-gel), ⁽⁷⁾ (ii) intercalação do polímero ou pré-polímero por solução, ⁽⁸⁾ (iii) intercalação por fusão ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ ou (iv) intercalação por polimerização *in situ*. ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ Esse último, por se tratar de um processo para obtenção direta do nanocompósito, interagindo intimamente matriz/nanocarga e resultando em menor custo, está sendo considerado eficaz na produção de uma enorme gama de nanocompósitos poliméricos economicamente importantes. ⁽¹³⁾

Entre as nanocargas utilizadas na preparação de nanocompósitos, os silicatos e os nanotubos de carbono têm se destacado em função dos potenciais benefícios destes materiais no produto final. As utilizações destes dois tipos de nanocargas estimularam uma onda de investigações desde os anos 90 ⁽⁶⁾ (para argila foi encontrada publicação em 1994 ⁽¹⁴⁾ e para nanotubos de carbono foi encontrada publicação em 1995 ⁽¹⁵⁾).

Os processos de produção de polímeros reforçados com argila tem encontrado algumas dificuldades no que tange a esfoliação desta na matriz polimérica apolar. ⁽¹⁶⁾ Mesmo estando na forma intercalada e com partículas de argila uniformemente dispersas, os benefícios limitaram-se às melhorias de propriedades mecânicas e de barreira. Paralelamente, foram desenvolvidos os nanotubos de carbono (NTC), que possuem extraordinária resistência a tensão e apesar de ser muito rígido na direção axial, são flexíveis e elásticos na direção

radial, também são excelentes fontes de emissão de elétrons, e, portanto, candidatos para uso na eletrônica. ⁽¹⁷⁾ Os nanocompósitos com nanotubos de carbono foram capazes de fornecer uma ampla gama de propriedades funcionais em comparação com sistemas reforçados com argila. No entanto, a utilização de nanotubos de carbono tem um custo elevado para a produção em escala industrial. ⁽¹⁸⁾

Além do uso da argila e nanotubo de carbono, observa-se um grande potencial na utilização do grafite expandido na produção de nanocompósitos poliméricos, considerando que este combina algumas das propriedades da argila e do nanotubo de carbono. Para esta carga, o número de publicações é próximo aos estudos relacionados ao nanotubo de carbono, mas ainda estão abaixo do número de publicações com argila (Figura 2).

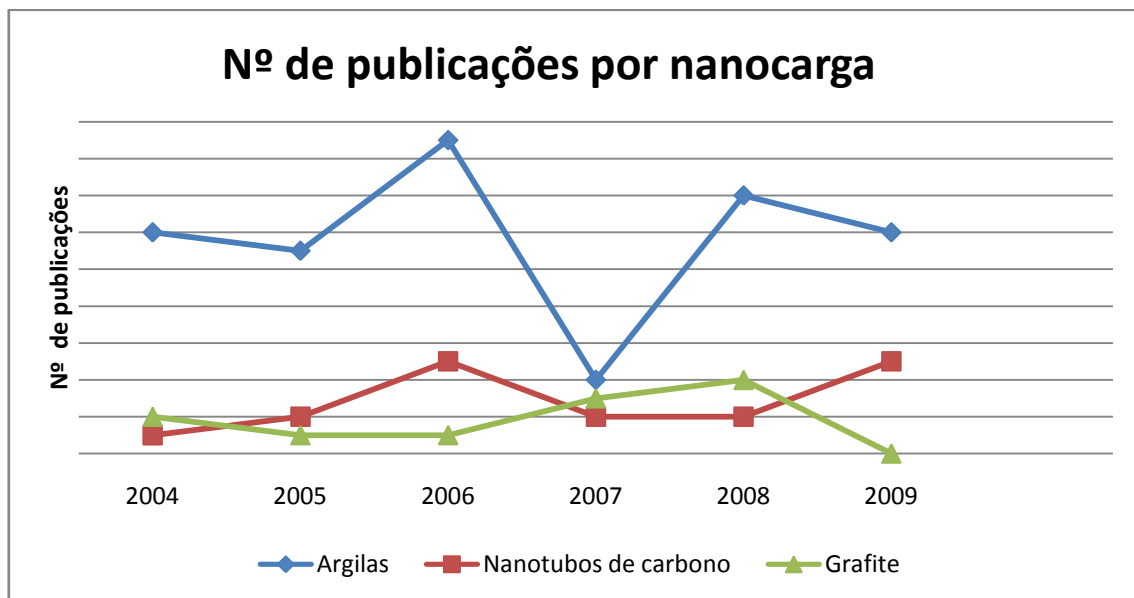


Figura 2. Comparativo do número de publicações por nanocarga em nanocompósitos poliolefinicos nos últimos 5 anos. ⁽⁶⁾

Entre as propriedades do grafite expandido observa-se potencial nas aplicações em semi-condutores, ⁽¹⁹⁾ transistores, ⁽²⁰⁾ retardantes de chama, ⁽²¹⁾ estabilizante UV-ozônio, ⁽²²⁾ além de outros atributos mecânicos, elétricos e funcionais, tais como a rigidez, barreira e aplicações específicas. ⁽¹⁸⁾ Assim como a argila, o grafite apresenta vantagem de ser naturalmente abundante e apresentar propriedades intermediárias entre as argilas e os nanotubos de carbono, conforme Tabela 1. O grafite isolado em folhas com um único átomo de espessura é denominado de grafeno, e é talvez o material mais forte que existe, o interesse

acadêmico e industrial é amplo, concedendo inclusive o Prêmio Nobel de Física de 2010 para pesquisas nesta área.⁽²⁰⁾

Tabela 1. Comparativo de propriedades das nanocargas: argila, nanotubos de carbono (NTC) e grafite.⁽²³⁾

| | Argila | NTC | Grafite |
|------------------------------|----------------------------------|-------------------------|--|
| Módulo na tração (TPa) | 0,17 | 1 - 1,7 | 1 |
| Resistência a tração (GPa) | 1 | 180 | 10 a 20 |
| Condutividade térmica (W/mK) | $6,7 \times 10^{-1}$ | 3000 | 3000 no plano 6 perpendicular |
| Coef. de expansão térmica | $8 \text{ a } 16 \times 10^{-6}$ | $\sim 1 \times 10^{-6}$ | $\sim 1 \times 10^{-6}$ (plano) 29×10^{-6} (perpendicular) |

Existem algumas publicações referentes à obtenção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade com grafite, mas nestes estudos os nanocompósitos são preparados através da mistura por fusão dos componentes das fases^{(24) (25)} ou por polimerização *in situ* através da utilização de sistemas catalíticos metalloceno/MAO,⁽²⁶⁾ ou ainda, tratamento prévio do grafite através do uso de microondas e radiofrequência.⁽²⁵⁾ Neste trabalho foi utilizada a técnica de polimerização *in situ*, porém utilizou-se um catalisador Ziegler e grafite expandido (GE) como nanocarga, sendo que este último foi previamente tratado com ultrassom.

Através do estudo das publicações existentes e vantagens da utilização do grafite em comparação com outras nanocargas este trabalho foi desenvolvido para a preparação de nanocompósitos de polietileno de alta densidade usando como nanocarga o grafite expandido, visando um produto atraente economicamente e industrialmente viável, aliando a isso melhora nas propriedades do produto convencional. Para isso foram realizadas várias reações para produção de nanocompósitos via polimerização *in situ* utilizando catalisador K (patenteado e produzido na Braskem). Esse também foi utilizado para estudar a influência do tratamento do grafite com TEAL antes da utilização do mesmo na polimerização, bem como a obtenção e caracterização de nanocompósitos de polietileno de alta densidade utilizando grafite expandido ultrassonificado sem tratamento prévio com TEAL com diferentes concentrações de grafite.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo de um processo simples e de baixo custo para obtenção de nanocompósito de polietileno de alta densidade com elevada performance, baseado no tratamento prévio da partícula de grafite com ultrassom. Para alcançar esta finalidade, o trabalho foi dividido em objetivos específicos:

- Avaliar o impacto do tratamento do grafite com alquil durante a preparação da nanocarga para a produção do nanocompósito, através da atividade catalítica e de análises mecânicas e morfológicas;
- Determinar o efeito do grafite expandido (GE), sem tratamento prévio com alquil, na atividade catalítica dos nanocompósitos gerados com diferentes teores de grafite;
- Determinar o efeito gerado pelos diferentes teores de grafite expandido nas propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas dos nanocompósitos em comparação com o PEAD;
- Averiguar a dispersão/distribuição das nanocargas de grafite na matriz polimérica através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais poliméricos já são amplamente difundidos em aplicações comercialmente viáveis, inclusive substituindo outros materiais conhecidos a mais tempo, tais como, vidro, metal, papel, etc. Mas, para alcançar algumas propriedades específicas ou reduzir custos se faz necessário a adição de cargas inorgânicas ou orgânicas, naturais ou sintéticas. Estas cargas, por sua vez, apresentam desvantagens quando comparadas ao material polimérico puro, tais como, aumento de peso, fragilidade, opacidade. ⁽³⁾ Neste sentido surgiu uma nova classe de compósitos chamados de nanocompósitos, onde pelo menos uma das dimensões das partículas dispersas na matriz polimérica está em escala nanométrica. São considerados nanocompósitos quando as dimensões das partículas estão na faixa de 1-100 nm.

As nanocargas mais comumente utilizadas são as argilas e estudos mais recentes estão sendo publicados com nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, metais nanocristalinos, grafite e uma série de cargas orgânicas/inorgânicas em nanoescala. ⁽²⁷⁾

Em função da junção da matriz polimérica de polietileno e a nanocarga grafite para formação do nanocompósito de polietileno de alta densidade com grafite via polimerização *in situ*, esse capítulo visa estabelecer um embasamento teórico sobre estes assuntos.

3.1 POLIETILENO

O polietileno é uma resina termoplástica constituída por longas cadeias do monômero eteno, cuja unidade repetitiva esta representada na Figura 3. Foi preparado primeiramente a partir da decomposição do diazometano por von Pechmann em 1898 e em seguida por Bamberger e Tschirner. ⁽²⁸⁾

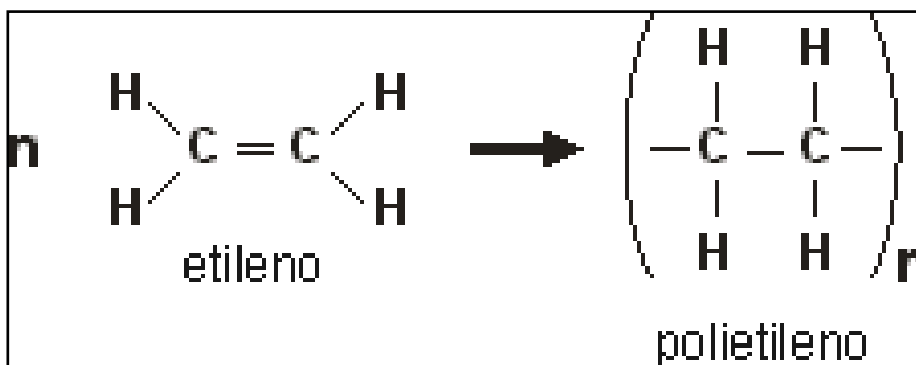


Figura 3. Unidade repetitiva do polietileno. ⁽²⁹⁾

O polietileno é um sólido semi-cristalino, na maior parte flexível, cujas propriedades são altamente influenciadas pela relação entre as partes cristalina e amorfa da cadeia, conforme representado na Figura 4. A fase cristalina fornece rigidez e uma alta temperatura de deflexão/amolecimento, ao passo que a fase amorfa, que é relativamente flexível, providencia resistência ao impacto e flexibilidade.

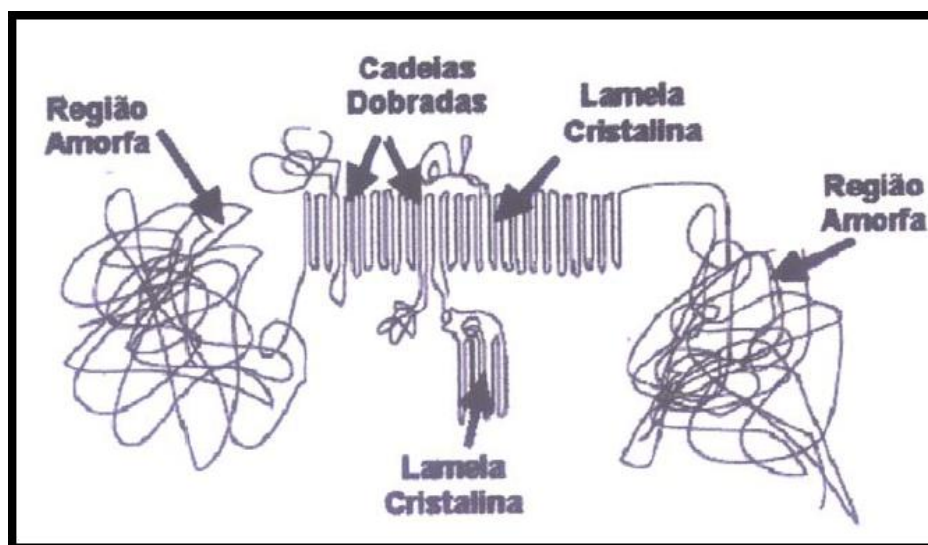


Figura 4. Esquema da estrutura morfológica do PE. ⁽³⁰⁾

Em condições normais, os polietilenos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. ⁽³¹⁾

As poliolefinas termoplásticas vêm alcançando um aumento contínuo de consumo no Brasil, Figura 5a. Esta informação reforça a importância dos estudos realizados nesta área, utilizando-se este tipo de material, onde se encontra o polietileno de alta densidade. Além

disso, o consumo per capita no Brasil é inferior a outros países, Figura 5b, que dão ao país a vigésima posição no ranking do consumo mundial ⁽¹⁾ e reforça a capacidade de crescimento deste setor.

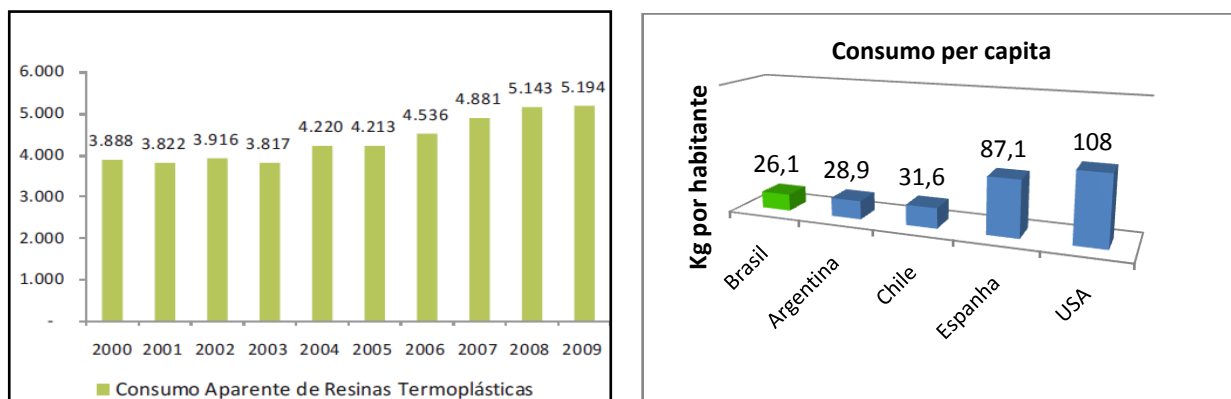


Figura 5. a) Consumo de poliolefinas termoplásticas no Brasil, em mil toneladas. ⁽²⁾ b) Consumo per capita de resinas termoplásticas Brasil vs outros países. ⁽³²⁾

3.1.1 Catalisadores

Em 1963, os Professores Karl Ziegler e Giulio Natta receberam o Prêmio Nobel de Química pela grande contribuição de ambos na descoberta dos catalisadores e pela síntese de polímeros estereorregulares. Estes catalisadores passaram a ser chamados de Ziegler-Natta. ⁽³³⁾

Pesquisas independentes desenvolvidas por outro grupo de pesquisadores, ⁽³⁴⁾ praticamente paralelas aos estudos de Ziegler e Natta, levaram à descoberta de sistemas catalíticos suportados. Essa descoberta foi importante para os trabalhos posteriores, pois demonstraram o valor de se utilizar sistemas catalíticos suportados. Tal sistema catalítico é altamente efetivo na produção de polietileno, produzido a partir de polimerização de eteno, com alto rendimento catalítico.

A diversidade de polietilenos, em grande parte, se deve à utilização de diferentes sistemas catalíticos (Figura 6). No início, o único polietileno produzido comercialmente era um polímero altamente ramificado, produzido via radicais livres e cujo processo necessitava

de altas pressões. Com o advento dos catalisadores Ziegler-Natta, o polímero foi produzido sob menores pressões e se apresentou bem menos ramificado. Em função disso, esse polietileno apresentou maior ponto de fusão do que o produzido sob altas pressões e isso o tornou mais usado comercialmente.

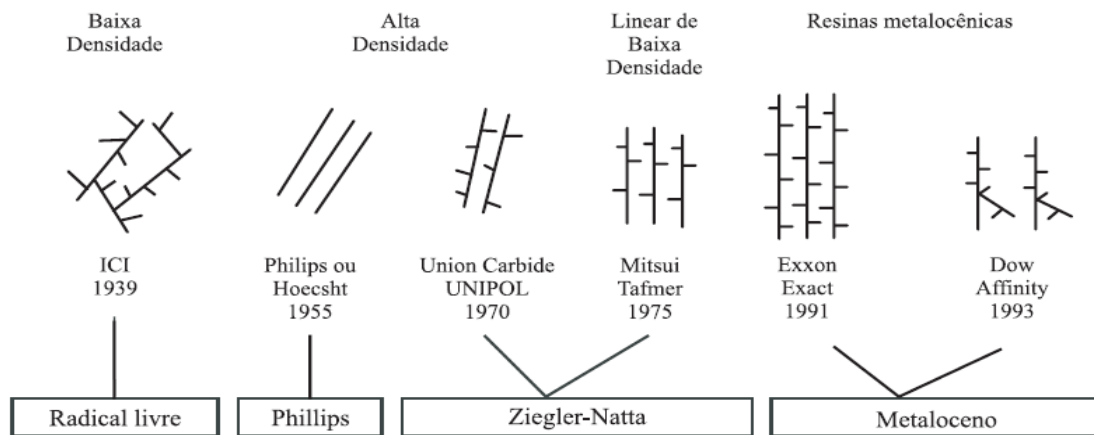


Figura 6. Diversidade da estrutura do polietileno devido a sistemas catalíticos. (31)

Catalisadores para polimerização podem ser classificados em dois grandes grupos: homogêneo e heterogêneo. No caso de sistemas homogêneos, o catalisador é solúvel no meio de polimerização, ao passo que em sistemas heterogêneos, o catalisador é suportado em vários tipos de suportes, como sílicas e/ou cloreto de magnésio, que os torna insolúveis no meio de polimerização. Esse tipo de catalisador é amplamente utilizado em processos de polimerização atuais, por fornecer o controle da morfologia do polímero formado, no entanto, apresenta a desvantagem da formação de diferentes sítios ativos em sua superfície. Esses diferentes sítios ativos produzem polímeros heterogêneos entre si, ou seja, resultam em polímeros com distribuição larga de massa molar e incorporação de monômero não uniforme. (35)

3.1.2 Processos de polimerização

Existem várias tecnologias de polimerização, classificadas quanto ao meio reacional, para produção de poliolefinas, destacando-se: polimerização em solução, polimerização em lama (Slurry), polimerização em massa (Bulk) e polimerização em fase gás. Cada qual possui

as suas vantagens e desvantagens. A Tabela 2 mostra um resumo das características dos processos de polimerização, onde podem ser observadas as principais diferenças.

Tabela 2. Descrição dos principais processos de polimerização

| | Alta pressão convencional | Alta pressão Bulk | Solução | Slurry | Fase gás |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------|-------------|----------------|------------------|
| Tipos de reatores | Tubular e Autoclave | Autoclave | Tubular | Loop e Tubular | Leito fluidizado |
| Pressão de operação (bar) | 1200 - 3000 | 600-800 | ~100 | 30-35 | 30-35 |
| Temperatura (°C) | 130-350 | 200-300 | 140-200 | 85-110 | 80-100 |
| Mecanismo de reação | Radicais livres | Coordenação | Coordenação | Coordenação | Coordenação |
| Fase da reação | Monômero | Monômero | Monômero | Solvente | Monômero |
| Densidade (g/cm ³) | 0,91-0,93 | 0,91-0,95 | 0,91-0,97 | 0,93-0,97 | 0,91-0,97 |
| Índice de fluidez (g/10min) | 0,10-100 | 0,8-100 | 0,5-105 | <0,01-80 | <0,01-200 |

Por causa do aumento rápido da viscosidade da solução com o aumento do peso molecular, a polimerização em solução é empregada principalmente para produção de polietileno linear de baixo peso molecular. A polimerização em suspensão ou lama (Slurry) é o mais antigo e o mais frequente método empregado para fabricação do PEAD devido a sua flexibilidade. Esta tecnologia é a única capaz de produzir a faixa completa de PEAD, desde o PEAD de baixo peso molecular até o PEAD de ultra alto peso molecular. A polimerização em fase gás é a tecnologia mais nova e está crescentemente sendo utilizada devido ao baixo investimento necessário e ao baixo custo de operação.

3.1.2.1 Polimerização em suspensão ou lama (Slurry)

É a polimerização em que o catalisador e as partículas de polímero e monômero estão suspensos em um solvente inerte (hidrocarboneto leve ou pesado). Este método utiliza catalisadores altamente ativos (a base de titânio ou cromo). É caracterizado pela existência de uma fase líquida (solvente e gases dissolvidos) uma fase gás (monômero, comonômero, H₂, por exemplo) e uma fase sólida (polímero e catalisador). O excelente controle de temperatura é o maior atrativo desse processo, por outro lado, o inchamento do polímero, devido ao solvente, é o maior problema, uma vez que reduz a taxa de polimerização.

A polimerização Slurry é um processo comum para produção industrial de homopolímeros, copolímeros aleatórios e em blocos com catalisadores Ziegler-Natta. A

homopolimerização pode ser feita em um ou mais reatores em série sendo que suas condições operacionais podem ser diferentes, permitindo obter polímeros com diferentes propriedades e aplicações comerciais. Embora o processo Slurry possua um custo alto quando comparado a processos mais modernos, ainda existem diversas plantas operando, devido a características diferenciadas do polímero formado, como a alta polidispersão.⁽³⁶⁾

3.1.3 Classificação do polietileno

O polietileno pode ser classificado em diferentes categorias, dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização. As classificações do polietileno são baseadas em sua densidade e tipo de cadeia. As propriedades dependem significativamente da sua classificação.^{(28) (31)}

3.1.3.1 Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

É especialmente uma forma linear do polietileno de baixa densidade que possui uma grande concentração de ramificações curtas de cadeia. O alto nível de ramificações dificulta a cristalização efetiva, resultando em um material que é predominantemente monocristalino. O alto nível de desordem é refletida na baixa densidade que fica em torno de 0,86-0,90 g/cm³.⁽²⁸⁾

Em polietilenos de ultra baixa densidade linear, as propriedades reológicas são diretamente influenciadas por sua estrutura molecular, tais como o tipo de ramificação, ramificação de cadeia curta (SCB), peso molecular e polidispersão. A maioria destes parâmetros moleculares tem uma influência direta nas propriedades mecânicas, óticas, cinética de cristalização e fusão e propriedades reológicas.⁽³⁷⁾

O principal uso do PEUBD é como resina modificadora. A adição de PEUBD aos polietilenos e ao polipropileno melhora a resistência ao impacto, a flexibilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros.⁽³¹⁾ As resinas de polietileno de ultra baixa densidade ajudam a cumprir requisitos de rendimento exigidos por determinados segmentos, como o de filmes termocontráteis, embalagens de alimentos e produtos de saúde e higiene. Maior flexibilidade à baixa temperatura e resistência a ruptura, tornam-os ideais para a contenção de líquidos que se movimentam livremente dentro da embalagem. Evitam infiltrações e derramamentos e ainda oferecem excelente visual e alta resistência ao rasgo. Essa classe de polietilenos é empregada

em sacos de alta capacidade, sacos para resíduos, sacolas para o consumidor e embalagens para queijos, carnes, café e detergentes. Também são muito usados para produzir pacote de silagem, membranas extrudadas, canos de aquecimento e de água e produtos moldados por injeção.⁽³⁸⁾

3.1.3.2 Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)

São polímeros contendo alguns substituintes, na forma de longas cadeias formadas durante a polimerização originando um alto grau de ramificações e baixo grau de cristalinidade que resulta em baixas densidades, entre 0,90-0,94 g/cm³. A natureza exotérmica da polimerização, que é conduzida a altas temperaturas e pressões, é que conduz a essa grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero.^{(28) (31)} A Figura 7 mostra uma representação da estrutura de PEBD, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal.

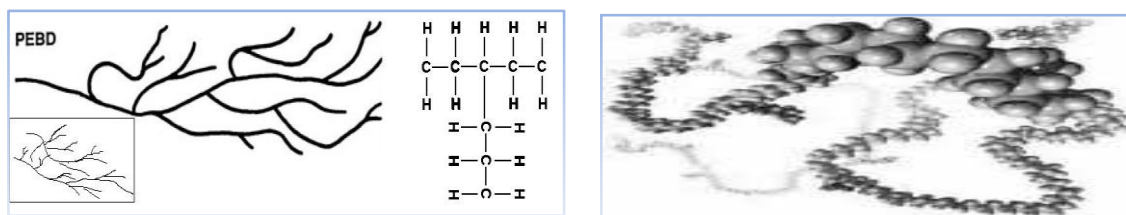


Figura 7. Representação da estrutura do PEBD e representação esquemática do PEBD.

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis, baixa permeabilidade a água, álcool e éster.⁽³¹⁾

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Oferecem alta performance e processabilidade e são indicados, por exemplo, para uso em tubos e mangueiras de água quente e fria, membranas e outros materiais duráveis. Também são freqüentemente usados em forma de filme para envolver cargas paletizadas, que possuam cantos pontiagudos e formas irregulares.⁽³⁸⁾ É aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras.^{(31) (38)}

3.1.3.3 Polietileno de média densidade (PEMD ou MDPE)

É um polietileno de média densidade de alto peso molecular. Trata-se de uma resina com boa capacidade de extrusão, resistência ao fundido e excelentes propriedades de resistência ao rasgo. Estes, são, portanto, a melhor solução para a fabricação de tubos submetidos a grandes exigências. Também são utilizados em aplicações de geomembranas, fabricadas por extrusão balão, para revestimento de aterros sanitários, barreiras impermeáveis para túneis e canais de água e contenção de resíduos de mineração.⁽³⁸⁾

3.1.3.4 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)

Inclui copolímeros de α -olefinas geralmente contendo eteno, buteno e hexeno. A maioria dos produtos é produzida com catalisadores do tipo Ziegler. O PELBD apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas (Figura 8) e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade.^{(28) (31)}

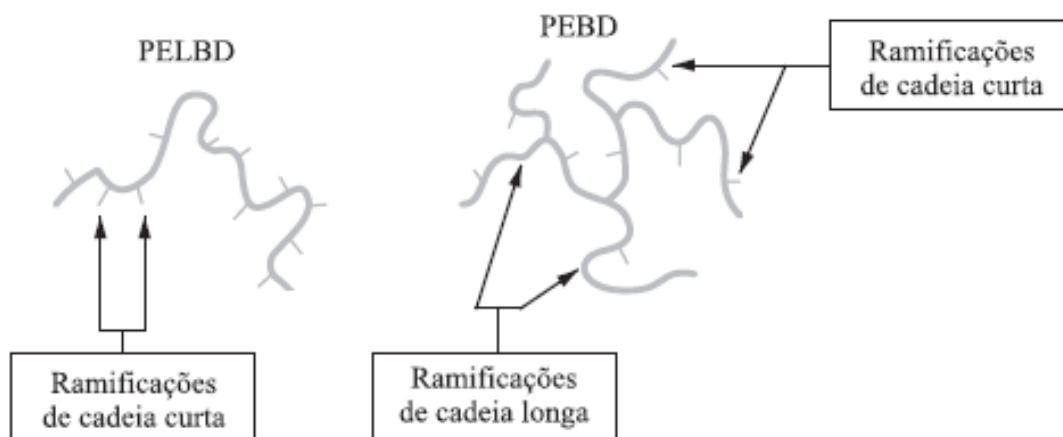


Figura 8. Tipos de ramificações PEBD E PELBD.⁽³¹⁾

As ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos.

O PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. É utilizado em filmes para uso industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos. Possui boas propriedades óticas e por isso também é utilizado em tampas para utilidades domésticas, recipientes, artigos flexíveis e peças de uso geral. ⁽³¹⁾

3.1.3.5 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)

O processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador Ziegler-Natta similar ao utilizado para o PEAD convencional. A maioria dos PEUAPM é produzida pelo processo em lama (Slurry). O polímero é obtido como um pó fino que pode ser extrudado ou moldado por compressão. A polimerização é efetuada em uma ou mais etapas, utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto, como isobutano, pentano ou hexano. O PEUAPM é um polietileno de alta densidade, branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre -100°C e -125°C e uma temperatura de fusão (T_m) de 135 °C.

Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos os polímeros de cadeia essencialmente linear. O peso molecular do PEAD raramente ultrapassa 500.000, enquanto que, o PEUAPM atinge valores de peso molecular viscosimétrico médio igual ou maior que de 3×10^6 .

A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tenso fissuramento, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito.

As áreas de aplicações deste material são diversificadas, podendo ser utilizado em equipamentos industriais como revestimentos, misturadores, raspadores, mancais, transportadores, roletes, régua, perfis e redutores de ruído e outras aplicações, tais como, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos. ⁽³¹⁾

3.1.3.6 Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)

O PEAD é o produto da polimerização do eteno com densidade de $0,940 \text{ g/cm}^3$ ou maior, eles incluem tanto homopolímeros de eteno quanto copolímeros com α -olefinas maiores. ⁽²⁸⁾

Em 2009 aproximadamente 20% do consumo mundial de resinas termoplásticas foram de PEAD, sendo essa a segunda resina mais consumida mundialmente. Em termos de exportação esta classe de produto foi a mais exportada do Brasil (29%), em volume, corresponde à aproximadamente 439 mil toneladas, sendo os maiores consumidores a China e a Argentina. ⁽²⁾ Como pode ser observado na Figura 9.

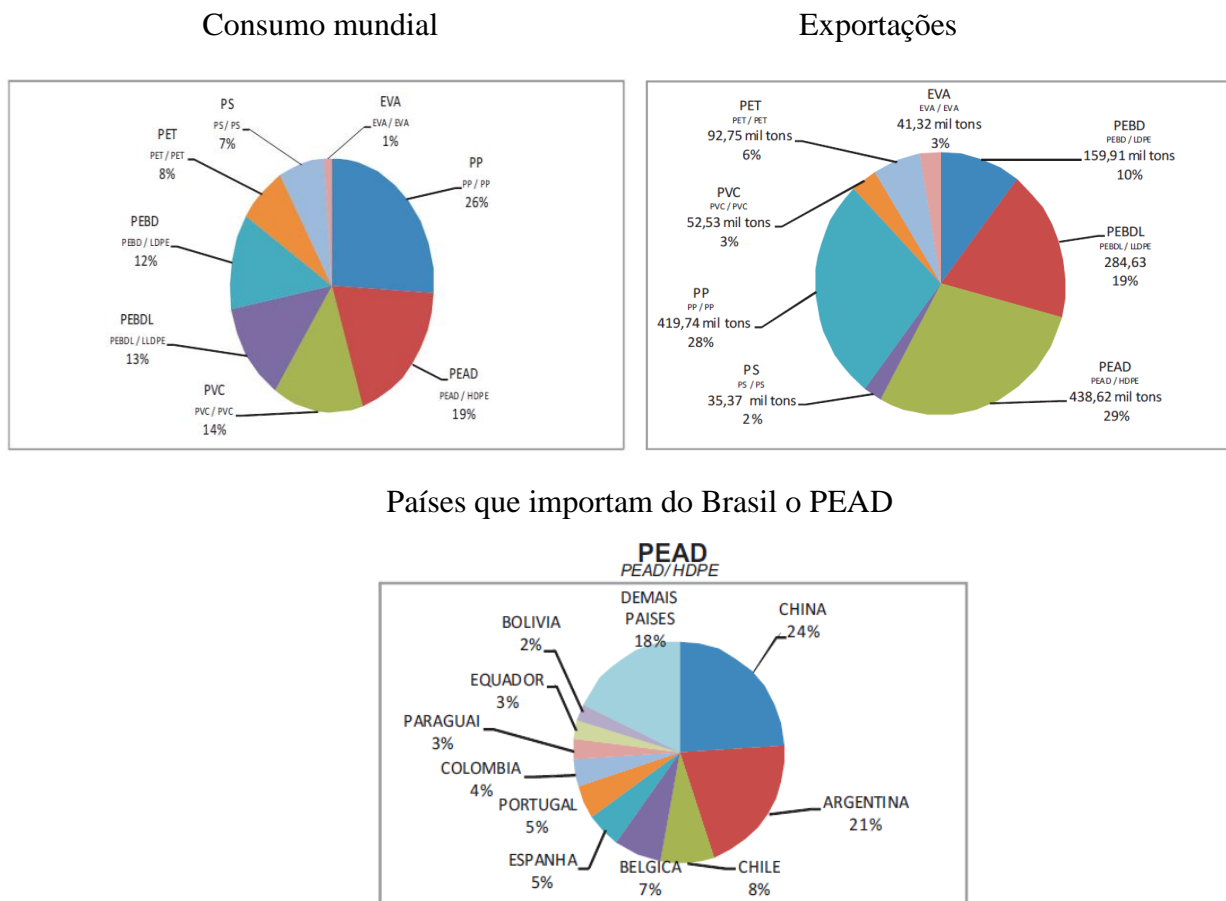


Figura 9. Consumo aparente de resinas termoplásticas em 2009. ⁽²⁾

Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal (Figura 10), sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C . ⁽³¹⁾

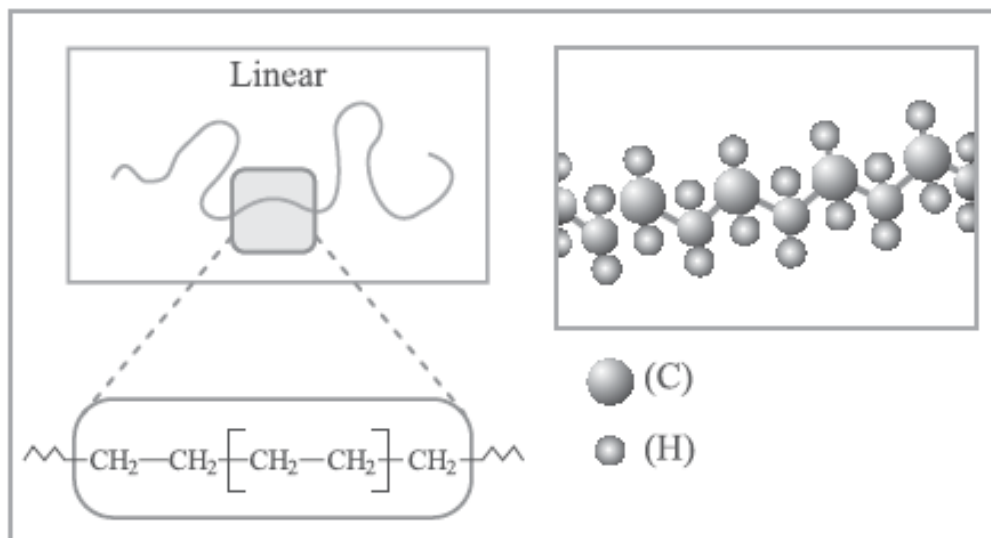


Figura 10. Representações esquemáticas da estrutura do PEAD. ⁽⁵¹⁾

A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes e as forças intermoleculares (van der Waals) possam agir mais intensamente, como conseqüência, a cristalinidade é maior que no PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão também ocorre em temperatura mais alta. A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero. ⁽³¹⁾ Devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes finos de PEAD são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD, que é menos cristalino.

Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação. ⁽³¹⁾ Os efeitos combinados destas características sobre as propriedades mecânicas são mostrados na Tabela 3, para PEAD altamente linear obtido com catalisadores suportados, PEAD obtido por catalisador de Ziegler-Natta e um PEBD típico. Essas características originam-se das diferenças no teor e na natureza das ramificações. ⁽³¹⁾

Tabela 3. Efeitos combinados das ramificações, peso molecular, cristalinidade, estrutura morfológica e orientação sobre as características do PE. ⁽³¹⁾

| Propriedade | PEAD Linear ~ 1 CH ₃ / 1000 carbonos | | PEAD Ziegler, poucas ramificações, ~ 3 CH ₃ / 1000 carbonos | | PEBD, altamente ramificado, 20 CH ₃ / 1000 carbonos | |
|---|--|-------|--|-------|--|-------|
| Índice de fluidez (MFI) | 5 | 11 | 6 | 0,9 | 7 | 1 |
| Densidade (g/cm ³) | 0,968 | 0,966 | 0,970 | 0,955 | 0,918 | 0,918 |
| Ponto de escoamento (MPa) | 33 | 31 | 29 | 29 | 6,2 | 11,5 |
| Deformação no ponto de escoamento (%) | 9 | 9 | 20 | 20 | 100 | 800 |
| Resistência à tração (MPa) | 20 | 30 | 22 | 30 | 8,5 | 10,5 |
| Alongamento limite (%) | 900 | 990 | 1000 | 1000 | 500 | 500 |
| Módulo elástico (MPa) | 1550 | 1400 | 1000 | 900 | 500 | 400 |
| Resistência ao impacto (kJ/m ²) | 9 | 50 | 20 | 30 | Não quebra | |

À temperatura ambiente, PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de muitos solventes, como xileno, por exemplo, causarem um efeito de inchamento. Sob altas temperaturas, PEAD se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases (CO₂, O₂, N₂) do que o PEBD. ⁽³¹⁾

O PEAD é relativamente resistente ao calor. Processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Outro efeito, em altas temperaturas, é que o oxigênio ataca as macromoléculas (degradação termo-oxidativa), resultando na redução do peso molecular do polímero, formação de grupos contendo oxigênio (hidroxil e carbonil) e outros produtos de baixo peso molecular (água, aldeídos, cetonas e alcoóis). Este tipo de reação é iniciada lentamente por impurezas, constituídas por compostos de metais de transição residuais do catalisador. Estes resíduos são significativos na produção de PEAD com catalisadores Ziegler de primeira geração, mas muito baixos para produção de PEAD com modernos catalisadores suportados.

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão de filmes, moldagem por injeção, extrusão e rafia. Sendo os maiores segmentos, que somam aproximadamente 80% do mercado de transformados plásticos de PEAD, a extrusão de filmes e moldagem por sopro, como pode ser observado na Figura 11.

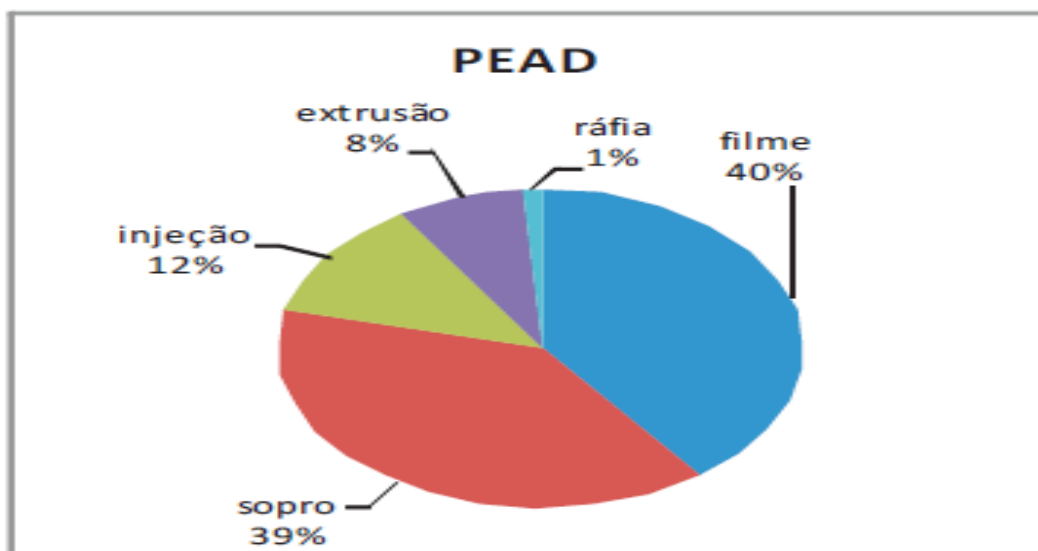


Figura 11. Segmentos do mercado de transformados plásticos de PEAD. ⁽²⁾

Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros. Já pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 1000 litros, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos. Também são utilizados na confecção de frascos que requeiram resistência ao fissuramento sob tensão, como, embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados. ^{(28) (31)}

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. Um exemplo da relação de dureza e flexibilidade está no fato de que o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca (rígidas) e o PEBD na fabricação de tampas sem rosca (flexíveis). ⁽³¹⁾

As propriedades dos diferentes tipos de PE são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Comparação das propriedades dos principais tipos de PE. ⁽³¹⁾

| Testes DIN, ASTM | Propriedades | Densidade dos PE's | | | Peso molecular ultra elevado (PEUAPM) |
|---------------------|--|--------------------|-------------|-------------|---|
| | | Baixa | Média | Alta | |
| Físicas | | | | | |
| D(53479) | Densidade (g/cm ³) | 0,910-0,925 | 0,926-0,940 | 0,941-0,965 | 0,928-0,941 |
| D(53473) | Absorção de água 24h, 3mm de espessura (%) | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Mecânicas | | | | | |
| D(53455) | Resistência à tração (10 ² Kgf/cm ²) | 0,4-1,4 | 0,8-2,4 | 2,1-3,8 | 2,8-4,2 |
| D(53455) | Alongamento na ruptura (%) | 90/800 | 50/600 | 20/1000 | 200/500 |
| D(53457) | Módulo de flexão (10 ⁴ Kgf/cm ²) | 0,06-0,5 | 0,5-1,0 | 0,7-1,5 | 0,7-1,2 |
| D256 (ASTM) | Resistência ao impacto (Kg) | Não quebra | — | — | Não quebra |
| D785 (ASTM) | Dureza Rockwell R | 10 | 15 | 65 | 67 |
| Térmicas | | | | | |
| D(52612) | Condutividade térmica (10 ⁻⁴ cal/s cm ² °C/cm) | 8,0 | 8,0-10,0 | 11,0-12,4 | 11,0 |
| D(52328) | Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/°C) | 20 | 15 | 14 | 15 |
| D(53461) | Temperatura de deflexão (°C) | 32-42 | 42-50 | 45-55 | 50 |
| Ópticas | | | | | |
| D542 (ASTM) | Índice de refração | 1,51 | 1,52 | 1,52 | — |
| D1003 (ASTM) | Transmitância (%) | 4-50 | 40-50 | 10-50 | — |

3.2 GRAFITE

O carbono é um elemento muito abundante na natureza e forma mais de 10 milhões de compostos, encontra-se presente em todas as espécies vivas, animais ou vegetais, bem como nos resíduos fósseis originários destes, como o carvão e o petróleo. Na forma não-combinada, o carbono, constitui o componente predominante de alguns produtos com grande importância industrial, dentre eles o coque, o carvão vegetal, o grafite, o carvão ativo e o negro de fumo. Estes produtos são utilizados em uma ampla gama de aplicações. ⁽³⁹⁾

O grafite e o diamante correspondem a algumas das formas alotrópicas naturais do carbono. O grafite é um sólido escuro e pouco duro, apresenta massa específica de aproximadamente 2,22 g/cm³. ⁽³⁹⁾ As diferenças na estrutura dos átomos do diamante e do grafite podem ser observadas na Figura 12.

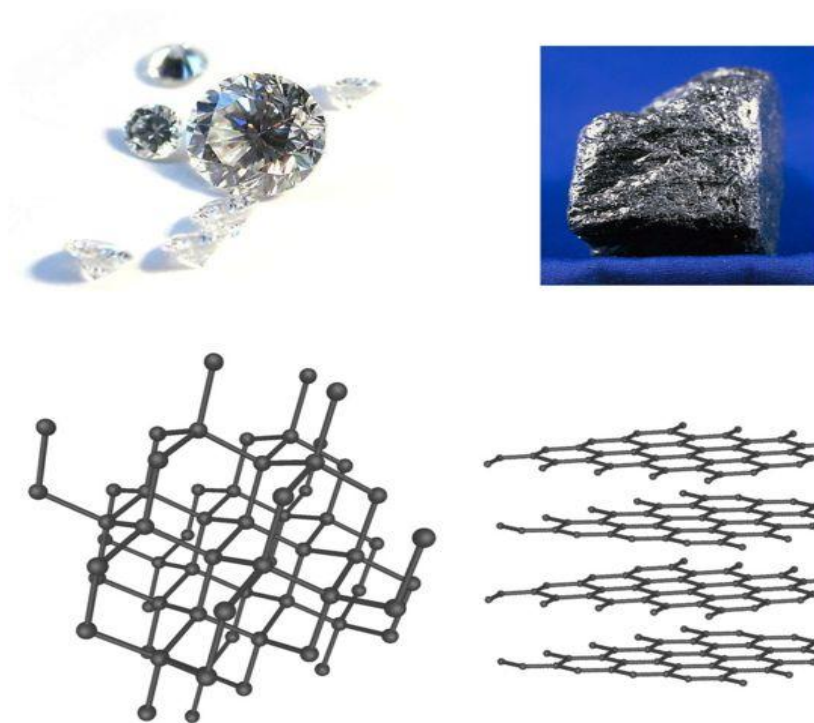


Figura 12. Diferenças na estrutura dos átomos do diamante e do grafite.

O grafite pode ser natural ou sintético. O natural na maioria das vezes, necessita de purificação e classificação granulométrica para ser utilizado comercialmente. O sintético é produzido a partir de outras formas de carbono como coque e antracita.⁽⁴⁰⁾ Este material é laminado e constituído de uma estrutura na qual átomos de carbono estão dispostos em uma rede hexagonal planar, que é empilhada de modo a formar uma estrutura tridimensional, que interage através de ligações covalentes com outros carbonos no mesmo plano e somente forças de van der Waals atuam entre as lamelas sucessivas. Como as forças de van der Waals são relativamente fracas, é possível intercalar uma vasta gama de átomos, moléculas e íons entre as folhas do grafite.⁽⁴¹⁾

A estrutura esquemática pode ser observada na Figura 13, onde os agregados de lâminas de grafite possuem uma distância de 7 a 16 Å e o espaçamento entre as lamelas encontradas no grafite é de aproximadamente 3,35 Å.⁽⁴²⁾

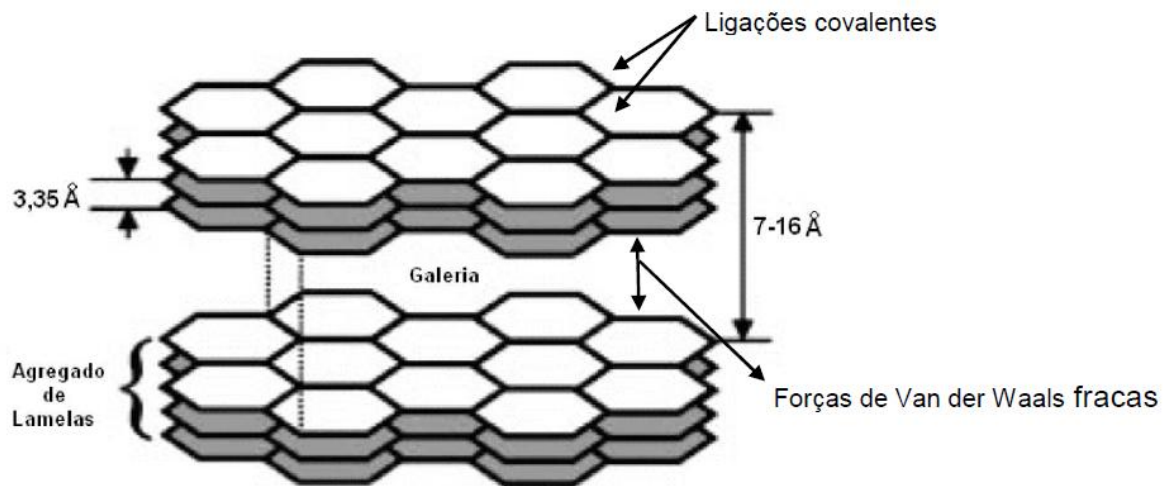


Figura 13. Representação esquemática da estrutura do grafite ⁽⁴²⁾

As folhas/ lamelas do grafite têm espessura na escala de nanômetros. Além disso, as nanofolhas de grafite podem ter uma enorme área superficial (acima de 263 m²/g), considerando que ambos os lados das folhas são acessíveis. Por esta razão, a dispersão das nanofolhas é parte importante para o incremento de propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito. Isto pode ser conseguido pela combinação de síntese e processamento para produzir uma completa esfoliação e uma boa dispersão das partículas de grafite na matriz. ⁽⁴³⁾

O grafite é bastante abundante e de estrutura significativamente estável. Este material tem sido utilizado para produzir nanocompósitos poliméricos, atribuindo ao material final propriedades desejáveis, em especial boa condutividade elétrica e térmica, aceitável resistência à corrosão e elevada resistência mecânica. ^{(44) (45) (46)} Além disso, as nanofolhas de grafite combinam o baixo custo e a estrutura lamelar das argilas com as propriedades térmicas e elétricas superiores dos nanotubos de carbono, podendo ser uma efetiva alternativa para a obtenção de nanocompósitos, resultando em excelentes propriedades multifuncionais. ^{(43) (47)}
⁽⁴⁸⁾

As propriedades de condutividade elétrica e térmica são vastamente estudadas devido ao grande potencial de aplicações dos nanocompósitos de grafite como condutores. O diferencial de condutividade do grafite em comparação a outras nanocargas resulta em diversos estudos na literatura. O grafite vem sendo aplicado em diferentes matrizes como resina epóxi, polipropileno, nylon e polietileno a fim de avaliar as características condutoras resultantes do material. Essas propriedades são buscadas com o uso de baixos teores de nanocarga através da maximização da dispersão na matriz. ^{(49) (50)}

Para alcançar os resultados desejados se faz necessária a modificação da estrutura do grafite para uma maior compatibilidade com a matriz polimérica. O grafite modificado quimicamente proporciona uma melhor interação com a matriz e uma maior dispersão. Esta característica resulta em um aumento significativo no módulo e na resistência de flexão e na diminuição do coeficiente de expansão térmica dos nanocompósitos. A modificação química do grafite, é uma alternativa bastante interessante na otimização das propriedades dos nanocompósitos. Por exemplo, a matriz de polietileno não terá interação favorável com o grafite inerte (grafite natural em flocos), levando a uma má dispersão da nanocarga no polímero.^{(49) (51)}

Os métodos de processamento usados em nanocompósitos de polímero e grafite são similares aos usados em argilas, pois apresentam estruturas lamelares semelhantes. Comparado com outras fibras eletricamente condutoras (fibras de aço), o grafite esfoliado tem como vantagem sua menor densidade, oferecendo desta maneira uma substancial redução da densidade do compósito.⁽⁴³⁾ A dispersão das nanofolhas é parte fundamental para o incremento das propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos a fim de que a área superficial do grafite seja totalmente acessível. Isso pode ser conseguido pela combinação de síntese (processos que auxiliem na preparação das lamelas de grafite como a expansão), processo de polimerização e processamento, para produzir uma completa esfoliação e uma boa dispersão das partículas de grafite na matriz.^{(43) (52)}

3.2.1 Tipos de grafite

As propriedades do grafite natural e sintético diferem em vários aspectos. O grafite natural atinge estruturas cristalinas maiores, comumente conhecidas como flocos (flakes). O grafite natural apresenta 3 tipos comercializáveis diferentes: amorfo, em flocos e de veio. A denominação grafite amorfo é errada, a sua estrutura é na verdade microcristalina.⁽⁴⁰⁾ O esquema dos tipos de grafite comercializáveis está mostrado na Figura 14.

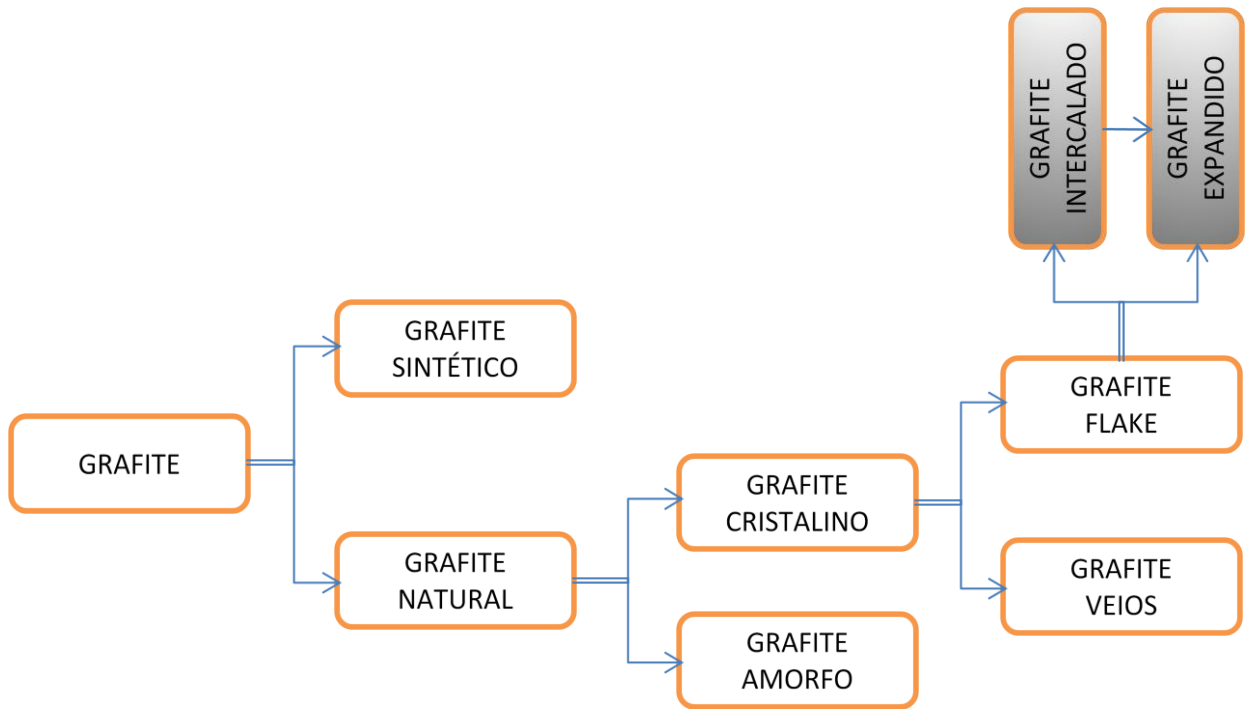


Figura 14. Tipos de grafite comercializáveis.

O grafite natural é o mineral sem nenhuma modificação química ou física, é a forma extraída da mina. A partir do grafite natural é possível obter o grafite intercalado pela inserção de intercalantes entre as lamelas. Este, por sua vez, pode ser transformado em grafite expandido através do choque térmico e expulsão de intercalantes, conforme mostra Figura 15.

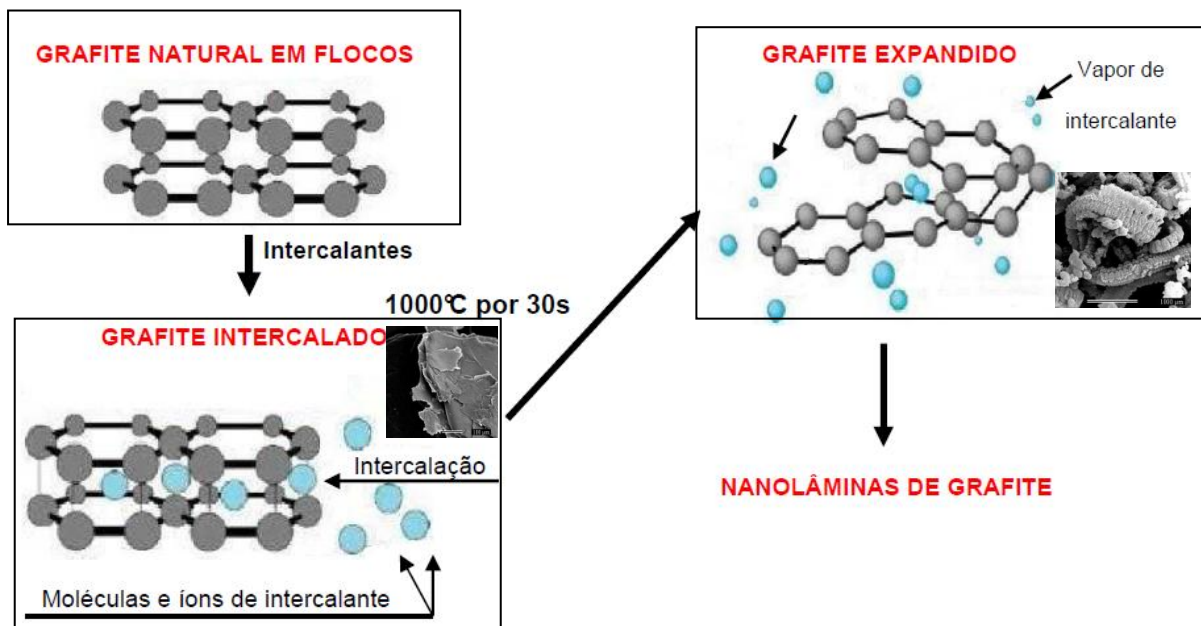


Figura 15. Esquema de tipos de grafite.

3.2.1.1 Grafite natural

O maior produtor mundial de grafite natural é a China, com cerca de 40% da demanda. Este grafite pode ser dividido em cristalino e amorfo de acordo com o tamanho dos cristais. O grafite amorfo possui menor pureza e cristalinidade, resultando em menor condutividade e lubrificação. Este grafite é produzido principalmente na China, na Coreia e no México.⁽⁴⁰⁾

O grafite cristalino é subdividido em flake e de veio. O grafite de veio é composto por cristais grandes que possuem alta condutividade, lubrificação e pureza. A produção deste grafite ocorre somente em duas minas no Sri-Lanka com poucas reservas, fazendo com que sua aplicação seja em apenas alguns sistemas eletroquímicos.

O grafite flake (flocos) ou pó é constituído por cristais grandes, são extraídos com 5 a 40% de pureza. É produzido na China, no Canadá, no Brasil e na África.⁽⁵³⁾ Encontra-se na natureza em estruturas laminares planas, ordenadas na forma hexagonal e romboédrica. Por apresentar uma forte ligação molecular hexagonal, o grafite do tipo flocos é extremamente resistente à oxidação e a altas temperaturas. Por outro lado, a fraca ligação entre os planos moleculares permite que estes deslizem uns sobre os outros, tornando-o um produto maleável e altamente lubrificante. O grafite do tipo flocos apresenta também outras propriedades, destacando-se a excelente condutividade elétrica e térmica e a anisotropia. Por sua versatilidade, o grafite é amplamente utilizado na indústria.⁽⁴⁰⁾

3.2.1.2 Grafite intercalado

O grafite intercalado provem do grafite natural tipo flocos, tendo como diferencial a presença de intercalantes entre suas camadas. Estes intercalantes, que aumentam o espaço interlamelar do grafite, podem ser moléculas ou íons. O grafite intercalado pode ser separado através de algumas técnicas como transporte de fase vapor (metal intercalado é vaporizado para entrar dentre as lamelas), intercalação líquida (grafite submerso em solução líquida ou intercalante), intercalação eletroquímica (usado principalmente para intercalar ácido sulfúrico e nítrico) e co-intercalação (um átomo menor é primeiro intercalado, geralmente H₂, para posterior entrada de um átomo maior como Na, Ca ou K).^{(40) (53)}

A existência das fracas forças entre as lâminas da grafite é que permite a possibilidade de intercalar certos átomos, moléculas ou íons nos espaços interplanares dos agregados de grafite. A co-intercalação de monômeros no grafite seguida de uma polimerização resulta em nanocompósitos intercalados de polímero/grafite.⁽⁵³⁾

3.2.1.3 Grafite expandido

O grafite expandido é o mais utilizado na obtenção dos nanocompósitos devido ao maior espaçamento interlamelar, o que auxilia na dispersão da nanocarga na matriz. Entre outros processos o mais utilizado é através do choque térmico do grafite intercalado a altas temperaturas, o que leva a uma rápida volatilização dos intercalantes, causando uma expansão de até 300 vezes. O grafite expande, mas, mantém as mesmas propriedades do grafite natural, resultando em um material inchado com baixa densidade, elevada resistência à temperatura e maior facilidade de dispersão no nanocompósito.^{(52) (54)}

O choque térmico e a volatilização dos intercalantes provocam um aumento na dimensão perpendicular às camadas de carbono, que é transformado quase que instantaneamente em grafite esfoliado. A estrutura do grafite esfoliado é formada basicamente por lâminas paralelas que colapsaram e deformaram-se desordenadamente, resultando em vários poros de diferentes tamanhos na faixa de 10 nm a 10 µm.⁽⁴⁴⁾

Por derivar do grafite intercalado, que passa por um processo de oxidação quando em contato com ácidos intercalantes, o grafite expandido apresenta em sua estrutura grupos funcionais, tais como, alquís, ácidos, hidroxilas, etc, como pode ser visto na Figura 16. Devido à boa afinidade por compostos orgânicos e polímeros, estes grupos funcionais podem auxiliar na interação dos mesmos nos nanocompósitos, desta maneira alguns monômeros e polímeros podem ser absorvidos para os poros e galerias do grafite expandido.^{(54) (55) (23)}

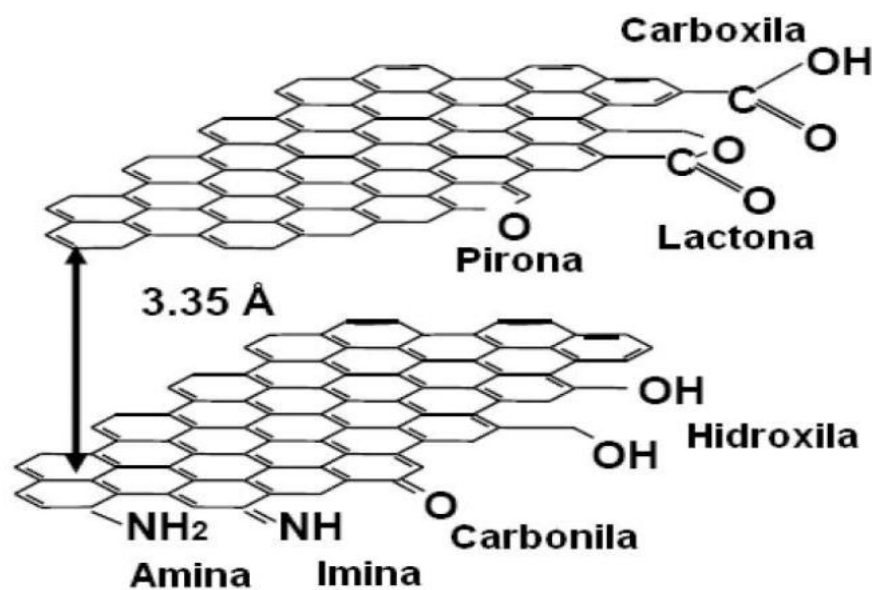


Figura 16. Representação esquemática do grafite expandido derivado do grafite intercalado.

Estudos realizados ⁽¹⁸⁾ relataram que o grafite expandido, em comparação com o grafite natural, pode ser utilizado em fração menor de volume para chegar a boas propriedades em diferentes sistemas. Os monômeros foram introduzidos nos poros do grafite expandido, seguido de polimerização.

3.3 NANOTECNOLOGIA

“Nano” é uma medida do sistema métrico. O termo nanotecnologia pode ser utilizado para denominar três tecnologias distintas: conjunto de técnicas usadas para fabricação e utilização de materiais e dispositivos de dimensões na escala nanométrica; materiais que contém aditivos, os quais apresentam dimensões nanométricas; e conjunto de técnicas usadas para “manipular” a matéria na escala de átomos e moléculas. Os materiais em escala nanométrica podem apresentar novos comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que geralmente apresentam na escala macroscópica.

A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria num nível molecular e representa o início de uma nova e revolucionária era, onde se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais e de dispositivos de modo nunca visto. Por exemplo, metais nanoestruturados são mais dúcteis que os metais convencionais, podendo ser usados nos mais variados tipos de aplicações. O carbono na forma de grafite (como o do lápis) é macio e maleável, em nanoescala pode ser mais resistente do que o aço e seis vezes mais leve. O óxido de zinco é normalmente branco e opaco, em nanoescala ele se torna transparente. ^{(56) (57)}

A habilidade de medir, manipular e organizar a matéria em nanoescala, por exemplo, nanotubos de carbono, moléculas baseadas na estrutura do DNA, pontos quânticos e dispositivos moleculares, e os novos fenômenos apresentados pelos materiais nanoestruturados (como aqueles causados pelo confinamento de tamanho e computação quântica) são descobertas científicas importantes que começam a apontar para os possíveis avanços que serão alcançados pela ciência num futuro próximo. ⁽⁵⁶⁾

3.3.1 Definição de nanotecnologia

O prefixo nano é derivado da palavra grega *ávoç* (nános), que significa “anão”. Na definição moderna desta palavra, nano é um termo técnico usado em qualquer unidade de medida, significando um bilionésimo dessa unidade, por exemplo, um nanômetro equivale a

um bilionésimo de um metro ($1\text{nm} = 1/1.000.000.000 \text{ m}$) ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos, empilhados de maneira a formar uma linha.⁽⁵⁸⁾

Uma vez que seja possível o controle das características de tamanho, será também possível melhorar as propriedades dos materiais e as funções dos dispositivos, além do que atualmente sabemos fazer ou até mesmo consideramos como factível.

A nanotecnologia já tem impacto em produtos muito diversos nos dias de hoje, entre eles novos alimentos, aparelhos médicos, revestimentos químicos, kits de testes sanitários pessoais, sensores para sistemas de segurança, unidades de depuração da água para naves espaciais habitadas, monitores para jogos de computadores portáteis e telas de cinema de alta resolução. A nanoeletrônica criará computadores e transistores muito mais potentes para utilização em telefones, carros, aparelhos domésticos e numa infinidade de outras aplicações de consumo controladas por microprocessadores. Na área médica há a perspectiva da utilização de nanotecnologia sob a forma de implantes corporais, fármacos inteligentes ou novas células para reparar tecidos danificados. Em materiais, as nanoestruturas produzirão novas e melhoradas propriedades para aplicação em painéis solares, revestimentos anticorrosão, ferramentas de corte mais sólidas e mais duras, purificadores de ar fotocatalíticos, aparelhos médicos mais duráveis, catalisadores químicos e para a indústria dos transportes. Além disso, haverá novos materiais para aplicações e produtos ópticos, eletrônicos e de armazenamento de energia.⁽⁵⁹⁾

3.3.2 Histórico da nanotecnologia

Desde a mais remota antiguidade, o homem já se preocupava em entender o comportamento da matéria que constitui os corpos por meio de especulações filosóficas. Aristóteles acreditava que a matéria poderia ser dividida indefinidamente sem qualquer limite, entretanto Leucipo (440 a.C.), outro filósofo grego, foi o primeiro homem a propor que a matéria era constituída por pequenas unidades indivisíveis que seu discípulo Demócrito chamou de átomo (a palavra átomo, em grego, significa ‘indivisível’).⁽⁶⁰⁾

Com o passar dos séculos, a concepção a respeito da constituição da matéria foi mudando, à medida que novos métodos e equipamentos de investigação científica foram sendo aperfeiçoados e incorporados à ciência.⁽⁶¹⁾ Não obstante a preocupação da ciência em estudar os elementos constitucionais da matéria, para, a partir desses elementos, compreender

e controlar seu comportamento macroscópico, e de grande parte do conhecimento científico atual ser proveniente do conhecimento que vem se acumulando ao longo dos séculos, a manipulação de átomos e/ou moléculas individuais em escala nanométrica, a nanomanipulação, é uma idéia relativamente recente que só ganhou maior consistência a partir de uma palestra proferida na American Physical Society, em 29 de dezembro de 1959, por Richard Feynman, um dos mais renomeados cientistas do século XX.⁽⁶²⁾

A palavra usada para denominar uma ciência em nanoescala sugerida por Feynman, ou mais precisamente, o termo nanotecnologia, surgiu apenas em 1974, quando um pesquisador da Universidade de Tóquio, Norio Taniguchi, fez a distinção, entre engenharia em escala micrométrica e o novo campo da engenharia, em escala submicrométrica, que estava começando a emergir.⁽⁵⁸⁾

3.3.3 Nanocompósitos

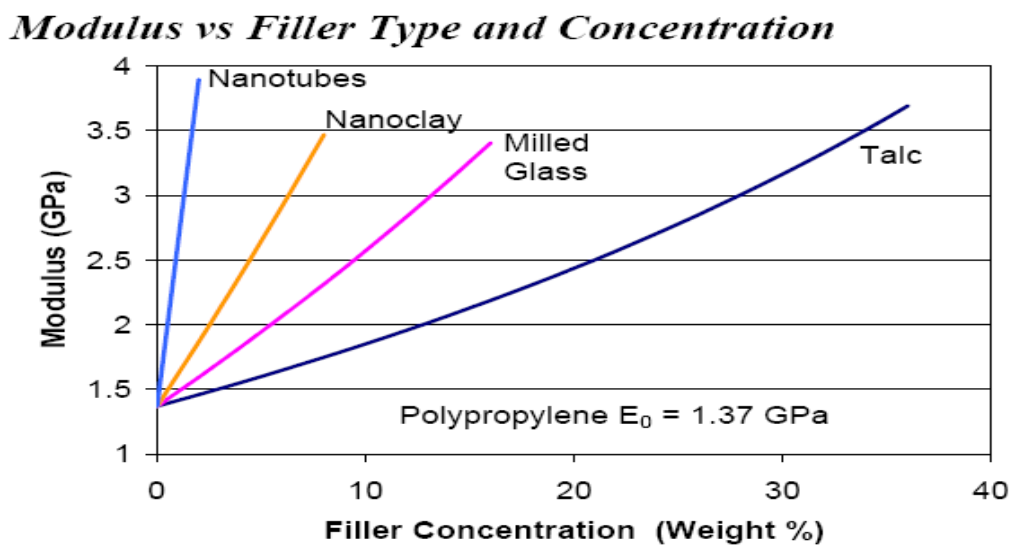
A busca por novos materiais com propriedades diferenciadas é amplamente estudada no ramo da ciência dos materiais. Neste contexto, a nanotecnologia tem sido aplicada a fim de desenvolver materiais com características nunca antes encontradas. Nanocompósitos são materiais que, através da nanotecnologia alcançaram uma melhor performance quando comparados com suas matérias primas. Desta forma, estes novos materiais, que são muitas vezes multifuncionais, podem ser uma alternativa a outros materiais já existentes de custo elevado.

Nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais híbridos compostos de uma matriz polimérica orgânica, na qual contém quantidades relativamente pequenas (tipicamente < 5%) de nanopartículas dispersas.⁽⁶³⁾ Os materiais que podem compor um material compósito são classificados em dois tipos: matriz e reforço. O material matriz é o que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais de reforços e mantendo-os em suas posições relativas. Quando o nanocompósito é submetido a uma tensão mecânica, a matriz deve deformar a fim de distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. O nanoreforço deve suportar a carga aplicada ao material limitando a deformação do mesmo, e ao mesmo tempo aumentando a resistência, dureza, rigidez e diminuindo a corrosão e a fadiga quando comparado ao material com a matriz pura.⁽⁶⁴⁾

Diferentes tipos de cargas em dimensões nanométricas têm sido utilizadas para preparar nanocompósitos sendo: argila, sílica, nanotubos de carbono, grafite entre outras.

Nanocargas tem apresentado grande interesse acadêmico e industrial devido ao incremento drástico de propriedades térmicas e mecânicas quando comparado com cargas usadas em compósitos convencionais. Este efeito está associado à grande área superficial atribuída as nanocargas devido à alta razão de aspecto (razão comprimento por diâmetro – L/d). Isso implica em baixas quantidades de nanocarga no nanocompósito para alcançar boas propriedades, gerando materiais de menores densidades quando comparado com os compósitos convencionais. ⁽⁶⁵⁾

O efeito desta característica pode ser visualizado na Figura 17, a qual relaciona o módulo de flexão de compósitos ou nanocompósitos de polipropileno com diferentes cargas e diferentes concentrações. É possível ver que nanocargas como nanotubos de carbono e argilas necessitam de menores concentrações em comparação as cargas convencionais (fibra de vidro e talco) para alcançar alto módulo. O reforço das nanocargas também esta associado ao seu tamanho, quanto menor for o nanoreforço menor serão suas imperfeições estruturais e assim menores suas falhas. ^{(66) (67)}



Key Point: "all things being equal," smaller (e.g., nano-scale) fillers are expected to achieve required stiffness at lower filler concentrations.

Figura 17. Variação de módulo conforme quantidade e tipo de carga utilizada em matriz de polipropileno. ⁽⁶⁶⁾

3.3.3.1 Tipos de nanocargas

As nanocargas podem possuir diferentes tamanhos e formas. As formas devem ter pelo menos 1 das dimensões na escala nanométrica (Figura 18). As esferas, como a sílica e os

clusters, possuem as três dimensões nanométricas com um diâmetro $< 100\text{nm}$, sendo isodimensionais. As fibrosas, como os nanotubos de carbono e as nanofibras de celulose, possuem duas dimensões em nanômetros (espessura e largura). Já as nanocargas em forma de lamelas ou folhas, como as argilas e o grafite, possuem apenas uma dimensão na escala nanométrica com espessura na ordem de 1nm .^{(3) (68)}

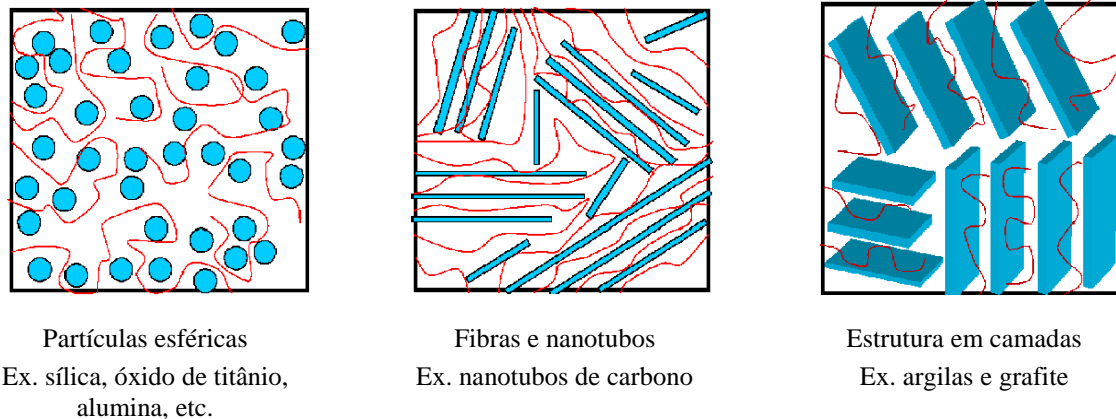


Figura 18. Diferentes tamanhos e formas das nanocargas.

Na preparação de nanocompósitos, a chave para obtenção das propriedades ótimas é a dispersão/distribuição das nanocargas na matriz polimérica. Uma má distribuição da nanocarga na matriz pode atuar como concentrador de tensões, podendo até agir negativamente nas propriedades do material. Se a distribuição não for apropriada, o contato entre a grande área superficial das nanocargas e a matriz é comprometido, e os agregados de nanocarga podem atuar como defeitos no material. A distribuição está associada com a homogeneidade da amostra, enquanto que a dispersão descreve a aglomeração.^{(69) (70)} A morfologia de dispersão das nanocargas, principalmente as nanocargas lamelares, podem estar em 3 tipos diferentes, que pode ser visualizado na Figura 19.

Aglomerados: as partículas do nanoreforço encontram-se aglomeradas, com separação entre as fases. Isso ocorre quando há incompatibilidade entre a matriz e o reforço. As propriedades deste material serão semelhantes às de um compósito convencional.

Intercalada: estrutura bem ordenada na qual as cadeias poliméricas entram no espaço entre as lamelas, aumentando a distância entre elas sem separá-las.

Esfoliada: no caso de lamelas, encontram-se separadas o suficiente para que não haja interação entre elas e, portanto, desordenando a estrutura multicamadas. Esta estrutura é desejada para os nanocompósitos, pois apresenta o contato de todas as partículas da nanocarga

com o polímero, resultando no aproveitamento máximo das propriedades que o nanoreforço pode conferir ao material.

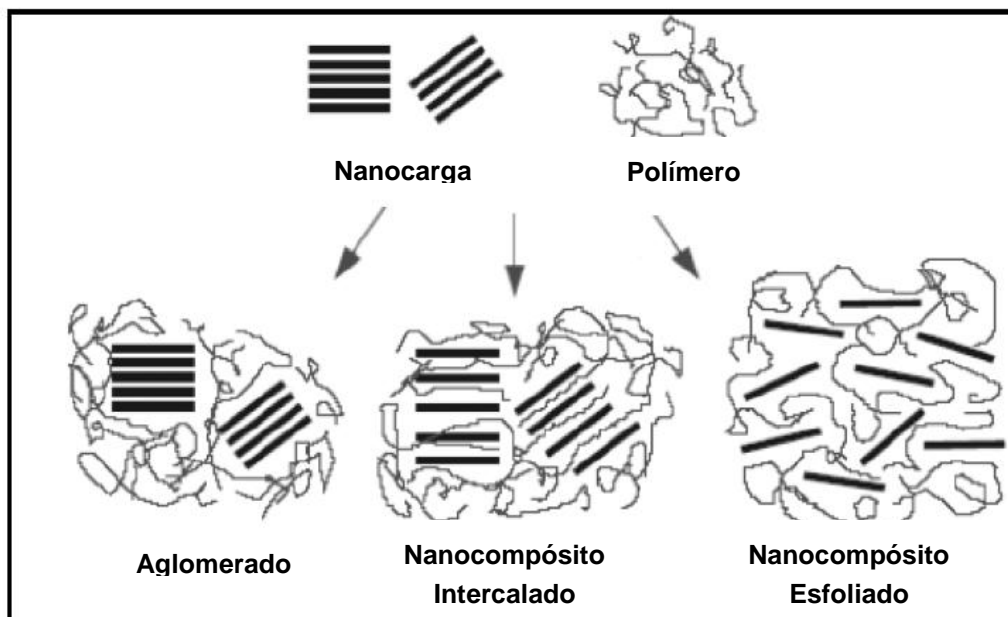


Figura 19. Morfologia de dispersão das nanocargas. ⁽⁷⁰⁾

Em um nanocompósito, as três morfologias citadas anteriormente podem ser encontradas em um mesmo sistema. A separação das lamelas, no caso de nanocargas lamelares, depende da força de interação favorável entre o polímero e o nanoreforço e posterior diminuição da energia do sistema.

O mecanismo de esfoliação pode ser descrito em dois estágios, conforme pode ser visto na Figura 20. Inicialmente o polímero entra nas galerias das lamelas através do transporte do polímero puro para dentro dos espaços interlamelares. Este mecanismo envolve a capacidade de difusão das cadeias dentro das galerias, e está relacionado com a afinidade física ou química dos componentes. Posteriormente, os tactoides de lamelas são esfoliados através do cisalhamento e escorregamento das lamelas com o aumento do contato das folhas com o polímero. ⁽⁶⁷⁾ No caso de não ocorrer difusão do polímero nas lamelas da nanocarga (fraca interação entre ambos), ocorrerá somente a quebra dos agregados de tactoides em fragmentos menores mas ainda ordenados.

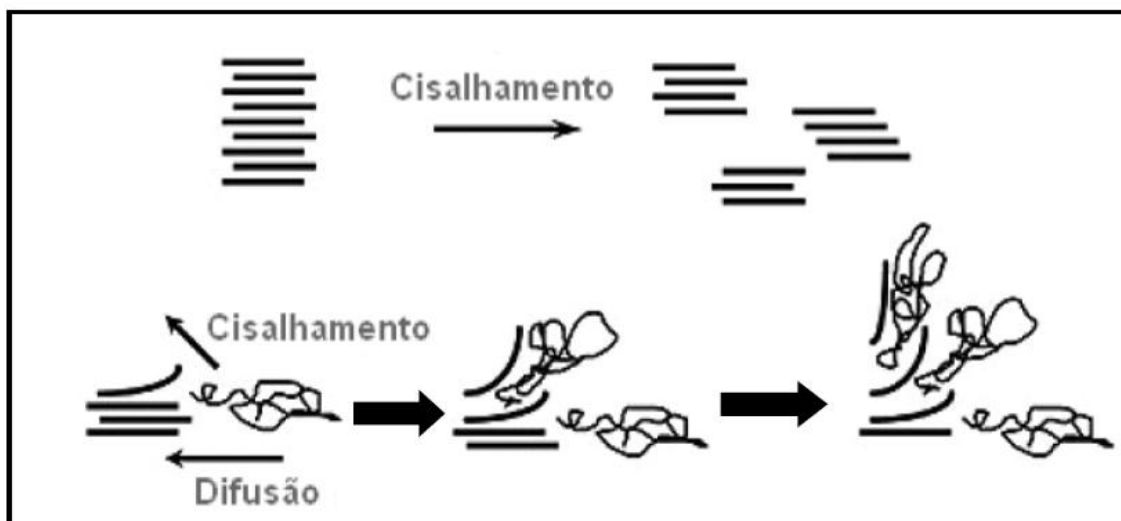


Figura 20. Mecanismo de esfoliação das nanocargas em dois estágios. ⁽⁶⁶⁾

3.3.3.2 Obtenção dos nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos podem ser preparados por quatro métodos diferentes: modelo de síntese (tecnologia sol-gel), ⁽⁷⁾ intercalação do polímero ou pré-polímero por solução, ⁽⁸⁾ intercalação por fusão ^{(9) (10)} ou intercalação por polimerização *in situ*. ^{(11) (12)}

Modelo de síntese (tecnologia sol-gel): nesta técnica, os minerais da nanocarga são sintetizados na matriz de polímero, utilizando-se uma solução aquosa (ou gel), contendo o polímero e a nanocarga. Durante o processo, o polímero ajuda a nucleação e crescimento dos cristais inorgânicos e fica preso dentro das camadas à medida que crescem. Este processo apresenta a desvantagem de geralmente requerer altas temperaturas. Outro problema é a agregação, tendência de crescimento das camadas da nanocarga. No entanto, deve ser mencionado que vários estudos têm aplicado com sucesso esse método de preparação de nanocompósitos. Por exemplo, Carrado e colab sintetizaram a partir de géis nanocompósitos constituídos de sílica, hidróxido de magnésio, fluoreto de lítio e álcool vinílico, polímeros como polianilina e poliácridonitrila. Algumas camadas de silicato apresentaram-se agregadas, mas a maioria delas mantiveram-se uniformemente distribuídas na matriz polimérica.

Método de solução: o polímero é dissolvido em um solvente e a nanocarga é adicionada a esta solução. No caso de nanocargas lamelares, se o solvente for compatível, a fraca interação que une as nanofolhas umas as outras é rompida e estas são facilmente

dispersas. O solvente é evaporado e as lamelas são rearranjadas, resultando geralmente em um nanocompósito intercalado. A maior vantagem deste método de preparação é que pode ser aplicado para polímeros com pouca ou nenhuma polaridade. Entretanto, o método em solução é difícil de aplicar na indústria devido aos problemas associados com a utilização de grandes quantidades de solvente.

Método de intercalação no fundido: a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido. Geralmente é obtido um nanocompósito intercalado ou ainda esfoliado se houver grande compatibilidade polímero/nanocarga, e se as condições de processamento forem adequadas. Este método é mais utilizado industrialmente pelo não uso de solvente e facilidade de preparo. Uma grande variedade de termoplásticos, desde fortemente polar até as poliolefinas têm sido intercalados por fusão.

Método por polimerização *in situ*: a polimerização *in situ* foi o primeiro método utilizado para a obtenção de nanocompósitos com argila utilizando poliamida 6. Neste método de obtenção a nanocarga pode ser dispersa (e inchada no caso de lamelas) em uma solução do monômero, e posteriormente a formação do polímero ocorre entre as lamelas pela adição de um iniciador. Também a polimerização pode-se dar através da inserção do catalisador entre as lamelas da nanocarga que, após a adição do monômero, inicia a polimerização. A polimerização *in situ* produz em geral nanocompósitos esfoliados.⁽³⁾

A Figura 21 descreve, de forma geral, a formação da microestrutura de um nanocompósito com grafite expandido. O grafite natural (Figura 21a) é misturado com oxidantes/intercalantes, ocorrendo oxidações localizadas e alguns grupos são intercalados em centros locais do grafite (Figura 21b). Depois o grafite oxidado/intercalado é aquecido, e a expansão acontece nos locais onde ocorreu oxidação, resultando na formação de poros e a formação de uma estrutura tipo “favo de mel” (Figura 21c). A seguir, o grafite expandido é misturado com o monômero, e esse é absorvido e preso nos poros (Figura 21d). Finalmente o grafite preenchido com o monômero é aquecido, a polimerização *in situ* acontece, resultando em um nanocompósito polímero/grafite expandido (Figura 21e).⁽¹³⁾

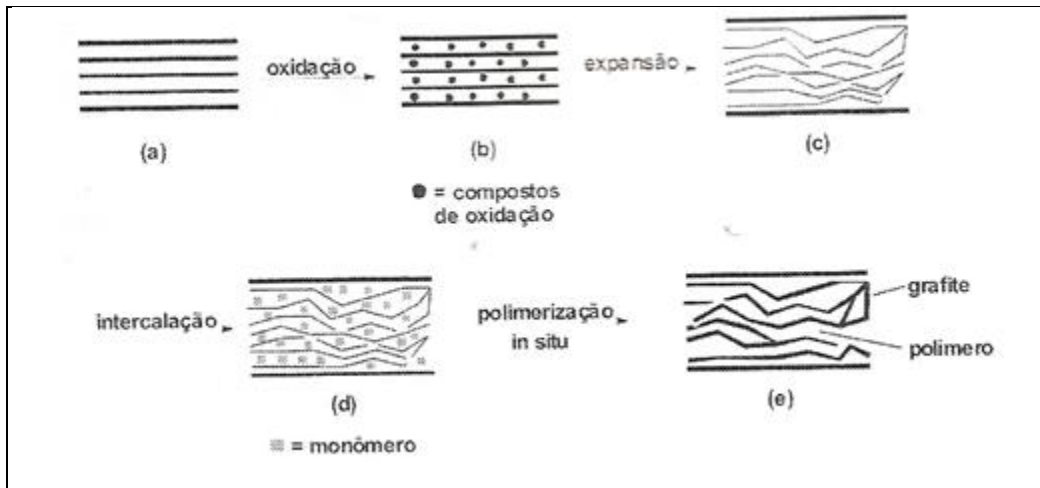


Figura 21. Formação da microestrutura de um nanocompósito com grafite expandido. ⁽¹³⁾

Através do método de obtenção de nanocompósitos por polimerização *in situ*, Fim e colab ⁽²⁶⁾ obtiveram materiais de polietileno/grafite utilizando o sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. A formação de nanocompósitos com nanofolhas de grafite foi confirmado por micrografias de TEM e AFM. Estas imagens mostraram que o polietileno cresceu entre as nanofolhas de grafeno, gerando nanocompósitos de grafite com morfologia intercalada/esfoliada.

3.3.3.3 Propriedades dos nanocompósitos

Com relação às propriedades mecânicas, o mecanismo de reforço da nanocarga na matriz é difícil de ser explicado. Em compósitos tradicionais, a carga aplicada é transferida ao reforço e, se esse possuir alto módulo de Young, aumentará o módulo do material. No caso das nanocargas, muitas vezes o reforço tem a mesma dimensão das cadeias poliméricas, o que leva a outros mecanismos envolvidos, como a interação química direta entre os componentes.

A mistura de uma nanocarga de módulo de Young alto com uma matriz de módulo inferior, resulta em um material com módulo de Young intermediário. Este efeito se dá através da transferência de tensões da matriz para a nanocarga, resultando na maior resistência mecânica do material. A tensão aplicada ao longo da nanocarga é menos suportada nas terminações, sendo que esta é transferida via tensão de cisalhamento na interface matriz/nanocarga. ⁽⁶⁵⁾ ⁽⁷¹⁾ Outro mecanismo que melhora as propriedades mecânicas é a contribuição de uma região de restrição onde as cadeias do polímero tenham uma mobilidade restrita. ⁽⁷²⁾

No comportamento da fratura em materiais reforçados com nanocargas, um dos problemas encontrados é a diminuição da ductibilidade do material devido à adição de uma nanocarga rígida. Isso ocorre devido ao efeito concentrador de tensões dos aglomerados do nanoreforço, facilitando o início da falha do material. Assim, a dispersão das nanocargas apresenta um papel importante, pois ao diminuir o efeito concentrador de tensões, a ductibilidade pode não ser afetada. ^{(65) (71)}

Uma maior estabilidade dimensional é alcançada com o uso de nanocargas que apresentam baixo coeficiente de expansão térmica linear (CETL). Isso ocorre, pois as nanocargas ao apresentarem baixa expansão térmica restringem o movimento do polímero que se encontra em sua fronteira e, portanto resulta em uma menor expansão de todo o material. Este efeito, quando muito pronunciado, pode causar um efeito indesejado uma vez que a restrição da matriz pode causar tensões internas e, posteriormente, a falha prematura do material.

Os nanocompósitos apresentam propriedades de barreira devido à dificuldade que impõem a difusão dos gases. Isto ocorre, pois as nanocargas apresentam baixa permeabilidade a gases, fazendo com que os gases tenham que percorrer um caminho tortuoso entre as lamelas para que haja difusão. A dificuldade de difusão do oxigênio no nanocompósito (agente de degradação) auxilia na maior estabilidade térmica destes materiais, assim como a restrição da saída dos voláteis formados pela decomposição, resultando em um material que suporta por mais tempo a degradação. ⁽⁷³⁾

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Gases

Hidrogênio - recebido em cilindro da White Martins e alinhado diretamente para o reator. Este possui pureza de 99%.

Nitrogênio – recebido diretamente da área industrial com pureza de 99%, foi utilizado após purificação em coluna contendo peneira molecular 3A. Todas as vidrarias foram resfriadas sobre fluxo de nitrogênio e as operações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio para manter o meio inerte.

Eteno – eteno foi recebido diretamente da planta industrial da Braskem e foi utilizado mediante purificação em colunas contendo peneira molecular 3A.

4.1.2 Catalisador

O catalisador K (Braskem)⁽⁷⁴⁾ - foi utilizado como recebido. Esse é uma suspensão e foi produzido na unidade PE2 da Braskem na Bahia.

4.1.3 Nanocarga

Grafite expandido - Micrograf HC-11 da Nacional de Grafite Ltda. Lote: REG 1221-01/2006. Este material possui 99,96% de pureza, conforme certificado emitido pelo fabricante.

4.1.4 Alquil

Trietilalumínio (TEAL) – com pureza de 96,7%, foi utilizado após a diluição para 5 % p/v. Este foi fornecido pela Akzo Nobel em pyrosafe. Reage violentamente com a água e é espontaneamente inflamável ao ar.

4.1.5 Solventes

Hexano – o n-hexano PA foi fornecido pela Tedia a uma pureza de 95% e tratado em peneira molecular do tipo 3A. O mesmo foi desgaseificado borbulhando nitrogênio por 3 horas antes da utilização.

Acetona – acetona PA recebida em frascos de 1 litro da Merck foi utilizada como recebida para lavagem dos polímeros obtidos.

Etanol – etanol PA utilizado como recebido, em frascos de 1 litro da Merck. Este foi utilizado para lavagem dos polímeros.

4.1.6 Peneira molecular

Peneira 3A – recebida em tambor da Grace Brasil Ltda foi utilizada após secagem em mufla à 300°C por 3 horas.

4.1.7 Vidrarias

Foram utilizadas uma série de vidrarias para diluição e dosagem dos componentes a serem utilizados na polimerização. Ex. pipetas para dosagem de co-catalisador, balão de vidro para dispersão de grafite em hexano, balão para dispersão de catalisador em hexano, etc.

Para todas as manipulações foram utilizadas técnicas Schlenk.

4.2 PREPARAÇÃO DA NANOCARGA

4.2.1 Preparação da suspensão de grafite expandido (GE)

Uma suspensão contendo grafite expandido (GE) (2 – 14g) em hexano (200 mL) foi colocada no banho de ultrassom durante 1h sob atmosfera inerte à temperatura ambiente (Figura 22). Foi utilizado um banho de ultrassom com a capacidade de frequência ultrassônica de 20 a 80 kHz. Este equipamento é da marca Branson modelo 5510. Imediatamente após a ultrassonificação as suspensões foram utilizadas nas reações.



Figura 22. Ultrassonificação da suspensão de grafite expandido (GE) em hexano.

A ultrassonificação do grafite expandido GE - HC11 foi aplicada a fim de promover a separação das suas folhas e, assim, resultar em uma melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica ^{(44) (53) (75) (52)}

4.2.2 Tratamento do grafite expandido (GE) com alquil

Para o tratamento do grafite expandido (GE) com alquil foi utilizada uma quantidade de $[Al]/[Ti]=25$ de TEAL 5% p/v. Esta quantidade de alquil foi adicionada durante a ultrassonificação da suspensão de grafite expandido (GE) em hexano. A suspensão contendo grafite, hexano e TEAL ficou sob ultrassom e atmosfera inerte durante 1h à temperatura ambiente, sendo a mesma utilizada imediatamente nas reações de polimerização do eteno. O grafite expandido (GE) tratado com TEAL foi denominado GE/TEAL.

Este estudo foi realizado para avaliar se a presença do alquilalumínio, durante o processo de ultrassonificação, poderia atuar como desativador dos grupos orgânicos presentes no grafite resultante dos tratamentos químicos e físicos realizados para sua produção. Bem como avaliar se este processo poderia proporcionar uma maior desaglomeração desta nanocarga, e como consequência conduzir a obtenção de um nanocompósito sem interferência na sua atividade catalítica e com distribuição uniforme de partículas.

4.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE POLIETILENO PARA OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

As reações de polimerização foram realizadas em reator de aço inoxidável Hoppes de 4 litros. No esquema da Figura 23 são mostradas as colunas que contém peneira molecular para retirada de contaminantes das matérias primas eteno e propeno, sendo uma coluna para retirada de CO e CO₂ (COS), outra para retirada de O₂ e a última para a retirada de umidade (H₂O), que possam estar presentes nos monômeros. Após passar pelas colunas, o monômero é adicionado diretamente na tampa do reator através de linhas de aço inox, assim como o hidrogênio (H₂). O reator é dotado de um instrumento para controle de temperatura (TIC) e um instrumento para visualização da pressão do mesmo (PI). O sistema catalítico contendo hexano, TEAL e catalisador é adicionado através de vidraria especial diretamente no reator.

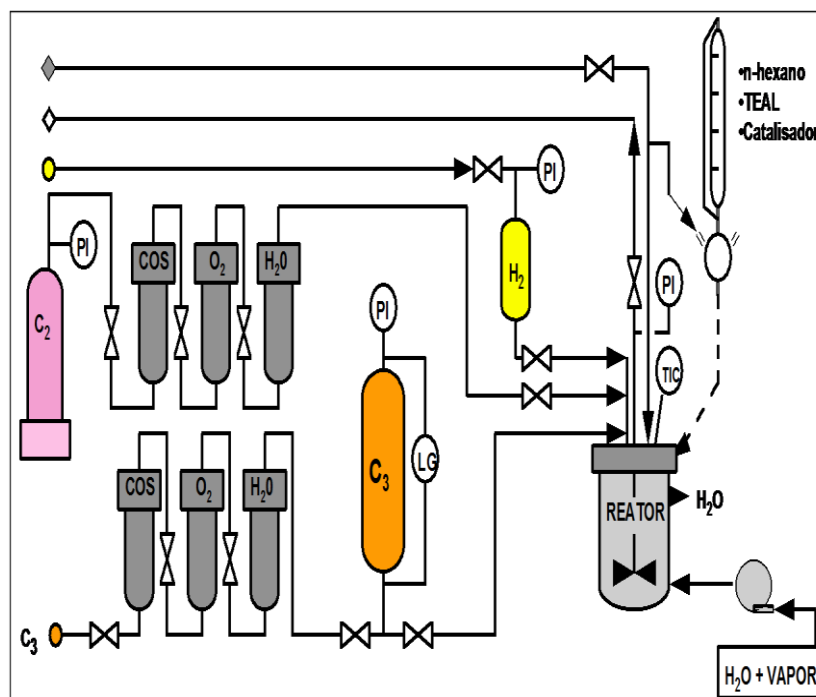


Figura 23. Esquema do reator de bancada do laboratório de polimerização.

O reator possui a passagem de água e vapor através de camisa, para o controle da temperatura. A foto da Figura 24 mostra o reator utilizado para todas as polimerizações. A operação deste conjunto de polimerização em bancada é realizada e monitorada através de um sistema de controle digital de pressão e temperatura do tipo delta V (Siemens).



Figura 24. Foto do reator de bancada do laboratório de polimerização.

Para todos os polímeros obtidos foi utilizado o processo Slurry em volume de reação de 2 litros, utilizando catalisador K e TEAL $[Al]/[Ti]=25$ como co-catalisador. Foi utilizada agitação de 500 rpm e pressões de 5 bar de hidrogênio e 5 bar de eteno. A temperatura usada foi $70^{\circ}C$ e o tempo de reação foi de 2 horas.

Inicialmente o reator foi purgado com fluxo de N_2 e aquecido a $80^{\circ}C$ durante 1 hora, para remoção de traços de contaminantes que poderiam estar presentes. Depois de resfriado para temperatura de $30^{\circ}C$, foram transferidos 1900 mL de solvente (hexano) para seu interior e adicionado o grafite previamente ultrassonificado, tratado ou não com alquil. Em aproximadamente 100mL de hexano foi preparado o sistema catalítico contendo o catalisador K e o volume da solução de alquil em função da relação molar $[Al]/[Ti]=25$, e em seguida adicionado no reator. A temperatura foi elevada até $70^{\circ}C$. Todas estas adições foram realizadas sob fluxo de nitrogênio no reator, para evitar possíveis contaminações. Quando a temperatura chegou à condição de reação, o reator foi pressurizado com 5 bar de hidrogênio e 5 bar de eteno.

Após 2 horas da adição do eteno, o reator foi despressurizado e a agitação descontinuada. O polímero foi recuperado em suspensão de hexano. A mistura de polímero e solvente foi filtrada e o polímero lavado com acetona e etanol sucessivas vezes até eliminação dos resíduos catalíticos e hexano. O polímero retido no filtro foi seco em estufa a $60^{\circ}C$, até apresentar peso constante. Todo o processo foi realizado conforme esquema da Figura 25.

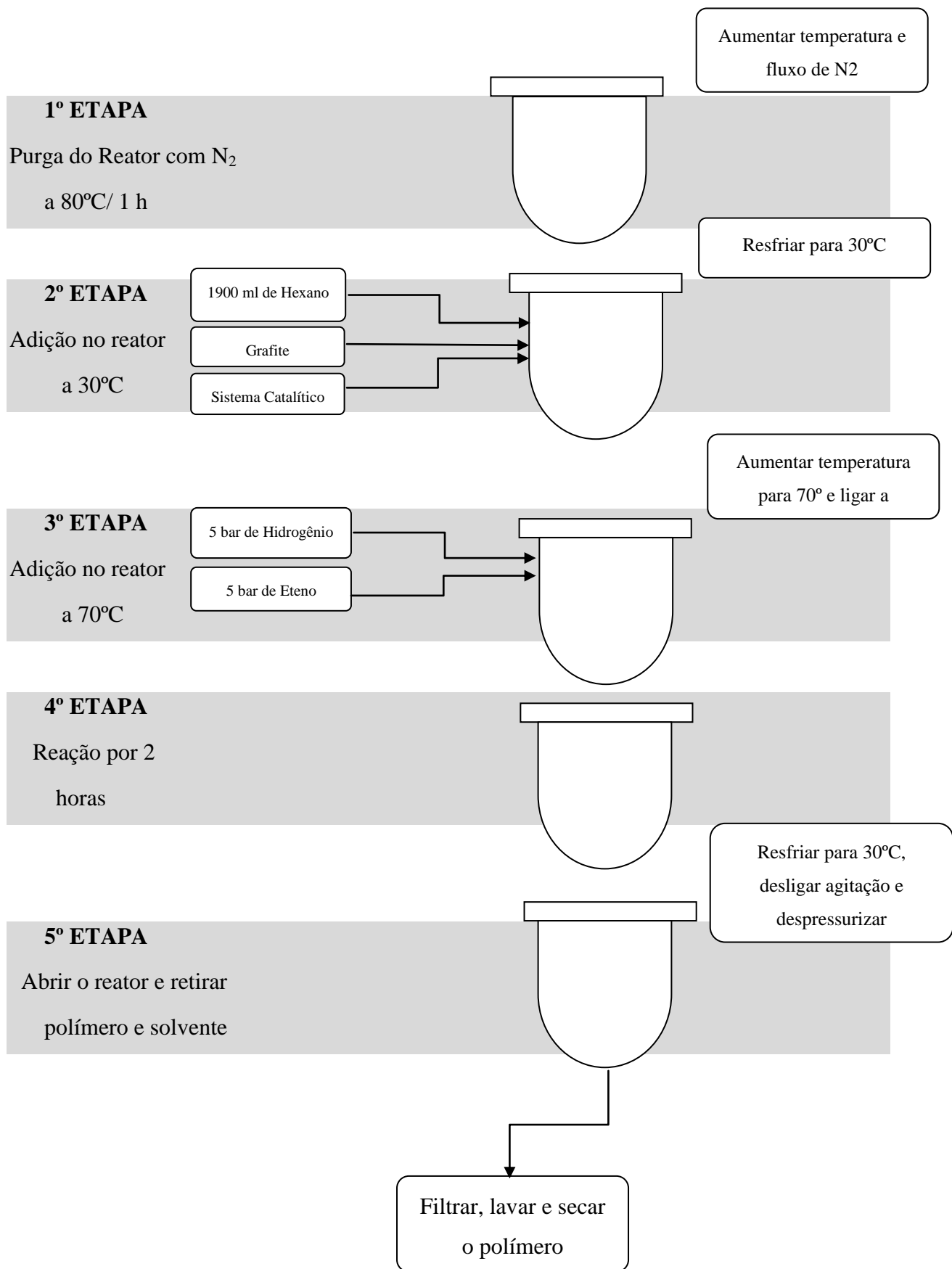


Figura 25. Esquema das etapas de polimerização.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PEAD/GRAFITE EXPANDIDO

4.4.1 Equipamentos para caracterização dos nanocompósitos obtidos

Foram utilizados vários equipamentos para caracterização dos nanocompósitos obtidos, os mesmos estão descritos a seguir. Todos os equipamentos utilizados pertencem ao Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, situado no III Pólo Petroquímico, em Triunfo no Rio Grande do Sul, exceto o equipamento de DMA o qual pertence à Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Após a obtenção do nanocompósito em forma de pó, diretamente do reator, os mesmos foram preparados para os ensaios de caracterização. Uma quantidade de amostra previamente homogeneizada foi aditivada com aproximadamente 1,5% de antioxidante (IB-215). Para algumas análises apenas esta aditivação foi satisfatória, porém para as propriedades mecânicas e térmicas foi necessária a prensagem das amostras.

Para realização da prensagem dos corpos de prova para futuras análises, as amostras aditivadas foram colocadas no interior de um molde metálico, sendo este levado a prensa. No interior da prensa o molde foi mantido primeiramente a uma temperatura de 190°C, durante um período de tempo de 5 minutos, suficiente para apagar a história térmica da mesma. A seguir foi submetida a um resfriamento a uma taxa linear de $15 \pm 2^\circ\text{C}$ por minuto, obtendo-se ao final uma placa com a espessura requerida para cada ensaio.⁽⁷⁶⁾ Foi utilizada uma prensa hidráulica modelo G 302H WABASH, com 4 platôs de aquecimento e resfriamento. Foi utilizada baixa pressão de 2 toneladas e alta pressão de 12 toneladas.

4.4.1.1 Índice de fluidez (IF)

Através do índice de fluidez pode-se obter informações sobre a viscosidade do material, pois o índice de fluidez é inversamente proporcional à viscosidade. Foi utilizado um plastômetro da marca Tinus Olsen. A temperatura de ensaio foi 190°C e peso 2,16 kg. Essas condições foram utilizadas devido ao tipo de material analisado, conforme indicação na norma internacional ASTM.⁽⁷⁷⁾

A resina a ser ensaiada é devidamente compactada no cilindro do barril do plastômetro, à temperatura de 190°C para amostras de PE. O índice de fluidez é medido pela extrusão do termoplástico através de um orifício padronizado.⁽⁷⁷⁾ Após o tempo de pré-fusão e

estabilização térmica, o peso é liberado e, ao passo que o material sofre ação de uma determinada pressão, imposta pelo pistão e peso, vai estabilizando seu fluxo na matriz. É uma medida de fluxo de polímeros no estado fundido que pode ser usada para diferenciar resinas em termos de massa molar, já que o IF é inversamente proporcional à massa molar do polímero.

4.4.1.2 Densidade por coluna gradiente

Para polietilenos, a determinação da densidade é bastante relevante, uma vez que estes são classificados pela sua densidade. Para realizar a análise os espaguetes que foram retirados do plastômetro foram submetidos à mistura de líquidos (álcool e água) em coluna gradiente para altas densidades. Esta coluna possui 6 padrões conhecidos e certificados para garantir a integridade desta mistura gradiente. O nível até onde o corpo de prova submerge na coluna, representa a densidade do material. Esta análise foi realizada à 23°C. Os corpos de prova foram condicionados a $23 \pm 3^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade por 1 hora.

4.4.1.3 Material volátil (MV)

O método baseia-se na determinação do teor de material volátil em amostras sólidas através do Analisador Halógeno, em temperatura e tempo pré-determinados. Este instrumento opera segundo o princípio termogravimétrico. No início da medição, o analisador determina o peso da amostra, em seguida a amostra é rapidamente aquecida pela unidade de secagem halógena e o material volátil evapora. Durante a operação de secagem, o instrumento determina continuamente o peso da amostra e indica a quantidade que foi perdida no display. Ao final da secagem o resultado é indicado em percentual (%).⁽⁷⁸⁾

4.4.1.4 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

É o método para a determinação dos pesos moleculares médios e da distribuição de peso molecular em poliolefinas utilizando-se um sistema cromatográfico constituído por um Cromatógrafo de Permeação em Gel, marca WATERS, modelo GPCV 2000. Nesta análise uma alíquota da solução diluída do polímero é submetida a um fluxo de 1 mL/min e é forçada a passar por uma coluna de tamanho de partícula de 10 micros.

Para realização desta análise é necessária a extração da nanocarga contida no polímero para que se tenha o resultado apenas da distribuição molecular do polímero via GPC. Para isso, os nanocompósitos obtidos foram submetidos à dissolução em xileno à 135°C sob agitação por 1 hora. Após esse período, a amostra foi forçada a passar por um conjunto de filtros, composto por: filtro de aço sinterizado de 9 µm, filtro de teflon e filtro de fibra de vidro GF52C em série. O polímero, então, foi precipitado em acetona e metanol, filtrado e seco em estufa.

4.4.1.5 Teor de grafite

Uma determinada quantidade da amostra deve ser adicionada a um cadinho de quartzo apropriado, previamente tarado e tampado. Os cadinhos são levados ao forno microondas a 600°C. É repetido o mesmo procedimento com o próprio cadinho destampado elevando a temperatura do forno microondas a 800°C. Por diferença de peso, é obtido o teor de grafite da amostra.

4.4.1.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica amplamente usada para medir as transições endotérmicas e exotérmicas dos polímeros. Avalia através da variação de entalpia (energia) as variações físicas do material, como temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c), assim como o percentual cristalino (X_c) relacionado a esta quantidade de energia.^{(79) (80)}

A análise de DSC foi realizada em filmes finos, que foram prensados 3 vezes para melhor homogeneização. O equipamento utilizado para a medida foi o MDSC 2920 da TA Instruments, do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem. Este equipamento foi previamente calibrado com índio. A taxa de aquecimento utilizada na análise foi de 10°C/min sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Os resultados foram obtidos a partir da segunda corrida, a fim de descartar a história térmica do material.

O percentual de cristalinidade foi calculado através da comparação entre o calor de fusão medido (área sob o pico endotérmico) e o calor de fusão de um polímero 100% cristalino. Foi utilizado o calor de fusão para um cristal de polietileno estimado em aproximadamente 289 J/mol.⁽⁶⁴⁾

4.4.1.7 Módulo de flexão

O ensaio de flexão é uma análise amplamente utilizada a fim de medir a força necessária para uma determinada deformação do material, obtendo-se assim um indicativo da rigidez do material através do módulo de flexão.⁽⁶⁹⁾ O equipamento utilizado é uma máquina de testes universal (dinamômetro) INSTRON 4204, 4466 e 5581. A célula de carga utilizada foi de 1kN. Para polietileno é utilizada uma velocidade de 13 mm/min.

O teste de módulo de flexão foi realizado em corpos de prova ambientados por 24 horas a 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de umidade.⁽⁸¹⁾

4.4.1.8 Resistência ao impacto IZOD

Um corpo de prova devidamente entalhado sofre um impacto de um pêndulo que força a sua quebra. A energia gasta pelo pêndulo para quebrar o corpo de prova dividido pela espessura do mesmo é a sua resistência ao impacto IZOD em J/m. Para este ensaio foi utilizado o equipamento Ceast com um pêndulo de 4J e velocidade de 3,46 m/s. Os corpos de prova foram presos verticalmente pela parte inferior e sofreram o impacto.⁽⁸²⁾

A análise de impacto IZOD foi realizada em corpos de prova ambientados por 24 horas a 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de umidade.⁽⁸²⁾

4.4.1.9 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os filmes de polietileno foram preparados em uma prensa Carver série Monarch, modelo 3710 ASTM. As análises de DMA foram realizadas em um instrumento modelo Q 800 da TA Instruments operando em modo de tensão. As dimensões da amostra foram de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura foi elevada de -80°C a 130°C , com uma velocidade de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.^{(83) (84)}

A análise dinâmico-mecânica fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema. Através desta análise é possível relacionar propriedades macroscópicas (mecânicas, por exemplo), com as relações moleculares associadas a mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Esta análise consiste em aplicar no material uma tensão ou deformação de modo

oscilatório de baixa amplitude com temperatura variada, e medir a deformação ou a tensão resultante.^{(80) (85)}

4.4.1.10 Coeficiente de dilatação térmica linear (TMA)

A amostra previamente cortada é colocada no compartimento de amostra, sob atmosfera de nitrogênio com um fluxo constante de 50 mL/min. A amostra é submetida a um programa controlado de aquecimento até temperatura determinada.^{(86) (87)} O analisador termomecânico (TMA) 2940 da Du Pont/TA Instruments é acoplado com unidade de controle e processamento de dados TA.

O objetivo desta análise é determinar o coeficiente de expansão térmica linear (CETL) através da variação de dimensão do corpo de prova utilizado para um determinado intervalo de temperatura.

4.4.1.11 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica dos materiais representa o limite superior de estabilidade do material sem uma significativa deformação física. Esta propriedade está diretamente relacionada com a rigidez do material a uma temperatura mais alta.⁽⁸⁸⁾

Uma barra de dimensões conhecidas é apoiada sobre dois suportes que centralizam a carga aplicada no centro da dimensão a ser testada do corpo-de-prova. A tensão utilizada para o teste é 0,45 MPa ou 1,80 MPa. As amostras foram imersas em um líquido de transferência de temperatura (óleo de silicone), provido de um medidor de aquecimento. A taxa de aquecimento utilizada é de $2 \pm 0,2$ °C/min. A temperatura é registrada quando ocorre uma deflexão de 0,25mm do corpo-de-prova no centro de aplicação da carga.⁽⁸⁹⁾

4.4.1.12 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi executada em um microscópio JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80 kV pertencente ao Centro de Microscopia da UFRGS. As amostras examinadas foram previamente cortadas em uma câmara criogênica acoplada a um ultramicrotomo Leica Ultracut UCT a partir da placa

prensada. Os cortes em lâmina de vidro com espessura de aproximadamente 80 nm foram coletados em telas de cobre de 300 mesh.

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica utilizada para obtenção de imagens com alta ampliação (de 1000 a 300000 vezes). No caso de nanocompósitos a morfologia (dispersão) das nanocargas pode ser avaliada através desta técnica.^{(73) (79) (90)}

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Objetivando a produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade utilizando grafite como nanocarga via polimerização *in situ*, foram realizados inicialmente alguns estudos visando definir alguns parâmetros reacionais.

Neste sentido, foram realizadas várias reações de polimerização para definir as condições de reação padrão do material puro, ou seja, do polietileno de alta densidade sem a presença do grafite expandido (GE). Posteriormente, estudos adicionais foram realizados objetivando verificar a influência do tratamento do GE com TEAL durante o processo de ultrassonificação. Então, em uma terceira etapa, foram realizadas reações para obtenção dos nanocompósitos, tendo como finalidade produzir polímeros com grafite expandido (GE) sem tratamento com TEAL, em proporções economicamente viáveis, ou seja, que o balanço custo/benefício fosse favorecido. Para tanto, se optou por nanocompósitos com teores de nanocarga na ordem de 0,3%, 1% e 2% de grafite no produto final, pois as propriedades dos nanocompósitos são melhoradas com o incremento de grafite na matriz, porém quanto melhor a dispersão da nanocarga menor será a quantidade de grafite a ser adicionada para obtenção de melhores características.

5.1 DETERMINAÇÃO DE CONDIÇÕES PADRÕES DE POLIMERIZAÇÃO

O catalisador cat-K foi produzido na unidade industrial da Braskem denominada como PE2 e é largamente utilizado na planta industrial. No entanto, no laboratório de bancada do Rio Grande do Sul, localizado na unidade industrial denominada PP1, não existia histórico das condições de reação para esse catalisador. Com base nos dados das condições utilizadas no laboratório de bancada da PE2 e daqueles descritos na patente do catalisador K⁽⁷⁴⁾ foram realizadas várias reações de polimerização para testar estas condições e verificar se a quantidade de polímero gerado era suficiente para realização das futuras análises.

A partir da avaliação da condição de operação, quantidade de polímero gerado, reprodutibilidade das reações e dados estatísticos foi possível comprovar os parâmetros de reação para gerar os padrões e os nanocompósitos com grafite. Essas condições são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições de reação para o Catalisador K com TEAL.^a

| Entrada | cat-K ^b | TEAL [Al]/[Ti] | m _{Pol} (g) | Ativ. ^c |
|---------|--------------------|-------------------|-------------------------|--------------------|
| 1 | 62 | 25 | 602 | 7422 |
| 2 | 51 | 25 | 509 | 7539 |
| 3 | 49 | 25 | 468 | 7213 |
| 4 | 65 | 25 | 560 | 6517 |

^aCondições de reação: Reator Hoppes 4L, 2L de hexano, 70°C, [Al]/[Ti] = 25, 5 bar de H₂ e 5 bar de eteno, 2 horas; ^bμmol/L; ^ckg de PE/mol [Ti]·h

5.2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DO GRAFITE EXPANDIDO COM TEAL

As reações de polimerização empregando cat-K na presença de grafite expandido (GE) e grafite expandido tratado com TEAL (GE/TEAL) foram realizadas em hexano a 70°C, pressão total de 11 bar, sendo 5 bar de eteno, 5 bar de hidrogênio e 1 bar de pressão do hexano, utilizando trietilalumínio (TEAL) como co-catalisador, conforme condições estipuladas na etapa anterior. Estas condições de reação e quantidades empregadas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Estudo da influência do tratamento do grafite expandido(GE) com TEAL^a

| Entrada | GE (g) | GE-TEAL (g) | cat-K ^b | TEAL [Al]/[Ti] | Tempo (h) | m _{Pol} (g) | Ativ. ^c |
|---------|--------|-------------|--------------------|-------------------|-----------|-------------------------|--------------------|
| 1 | - | - | 57 | 25 | 2 | 535 | 7178 |
| 2 | 2,1 | - | 71 | 25 | 2 | 565 | 6079 |
| 3 | - | 2,5 | 64 | 25 | 2 | 421 | 5028 |

^aCondições de reação: Reator Hoppes 4L, 2L de hexano, 70°C, 5 bar de H₂ e 5 bar de eteno; ^bμmol/L; ^ckg de PE/mol [Ti]·h

Inicialmente verificou-se que os sistemas estudados foram ativos na polimerização do eteno, observando que a presença do GE no meio reacional promoveu uma diminuição na atividade catalítica (15% de queda na atividade da entrada 2 em comparação com a entrada 1), sugerindo que os contaminantes presentes na nanocarga provocaram a desativação do catalisador. Já, na reação em que o grafite expandido foi tratado com TEAL (GE/TEAL), durante a ultrassonificação, a queda foi ainda mais acentuada (30% de queda na atividade da entrada 3 em comparação com a entrada 1), provavelmente devido ao fato de possuir uma quantidade maior de alquilalumínio no meio reacional, visto que nesta etapa do tratamento do grafite com TEAL a quantidade total de co-catalisador foi o dobro da quantidade empregada

nas demais reações, isso porque foi adicionado $[Al]/[Ti]=25$ para tratamento do grafite expandido (GE) e mais $[Al]/[Ti]=25$ no sistema catalítico.

O alquilalumínio desempenha um papel importante na geração de sítios ativos. Os processos de formação, funcionamento e desativação dos sítios ativos em sistemas catalíticos Ziegler-Natta estão intimamente relacionados ao processo de redução do metal de transição pelo composto alquilalumínio e a absorção do co-catalisador no sítio ativo, que concorre com o monômero.⁽⁹¹⁾

Fregonese e colab⁽⁹²⁾ desenvolveram um estudo sobre a relação entre os estados de oxidação do Ti e a atividade catalítica na polimerização de eteno e propeno. No estudo foi observado, em relação ao eteno, que a variação de razão molar $[Al]/[Ti]$ (de 15 para 200) causou inicialmente um aumento da atividade catalítica até atingir um ponto máximo. Após este ponto, a atividade caiu. Com relação à influência do aumento da razão molar $[Al]/[Ti]$ nos estados de oxidação do Ti, observou-se que uma maior concentração de alquilalumínio gera um aumento no teor de Ti^{+2} , leve redução no teor de Ti^{+3} e queda brusca no percentual de Ti^{+4} . Portanto, atividade catalítica depende da concentração de alquil no sistema, sendo assim, neste estudo a atividade diminuiu com o aumento da concentração do alquilalumínio.

Os nanocompósitos foram caracterizados por índice de fluidez, densidade, peso molecular e percentual de grafite (Tabela 7). Em relação ao GPC, pôde-se observar que o GE não exerceu influência significativa sobre o peso molecular (Mw), estando estes com valores bem próximos (PEAD-GE = $110.900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PEAD-GE/TEAL = $88.077 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) quando comparado aquele apresentado pelo PEAD puro ($97.637 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Tabela 7. Propriedades fundamentais do PEAD, PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL.

| | IF (g/10min) ^a | Densidade (g/cm ³) | Peso molecular- GPC ^b | Teor de grafite (%) |
|------------------|------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------|
| PEAD | $3,8 \pm 0,1$ | $0,958 \pm 0,002$ | Mn= 16.763 Mw = 97.637 PDI = 5,8 | - |
| PEAD-GE | $3,6 \pm 0,0$ | $0,961 \pm 0,000$ | Mn= 13.696 Mw = 110.900 PDI = 8,1 | $0,34 \pm 0,04$ |
| PEAD- GE/TEAL | $6,0 \pm 0,1$ | $0,964 \pm 0,001$ | Mn= 13.918 Mw = 88.077 PDI = 6,3 | $0,47 \pm 0,01$ |

^a190 °C/2,16 kg;^b $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

As curvas de GPC, Figura 26, apresentaram um perfil bimodal com larga polidispersão (PDI = 5,8-8,1) indicando a presença de mais de uma espécie cataliticamente ativa, durante o processo de polimerização. Este comportamento já é esperado tratando-se do uso de um catalisador Ziegler-Natta, pois polímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos apresentam distribuição de massa molar larga, com uma polidispersão que varia entre valores de 4 a 20.

Soares e Hamielec ⁽⁹³⁾ apresentaram duas teorias para explicar este tipo de comportamento. A primeira teoria estabelece que, sob certas condições de polimerização, a resistência da transferência de calor dentro do reator causa a produção de polímeros com diferentes estruturas, provocando, assim, um alargamento da distribuição de massa molar. A segunda teoria trata da existência de mais de um tipo de sítio ativo durante a polimerização e cada tipo produz um polímero com diferente distribuição de massa molar. Nesse estudo foi verificado que a influência da segunda teoria, múltiplos sítios ativos, é mais significativa neste alargamento do que a primeira.

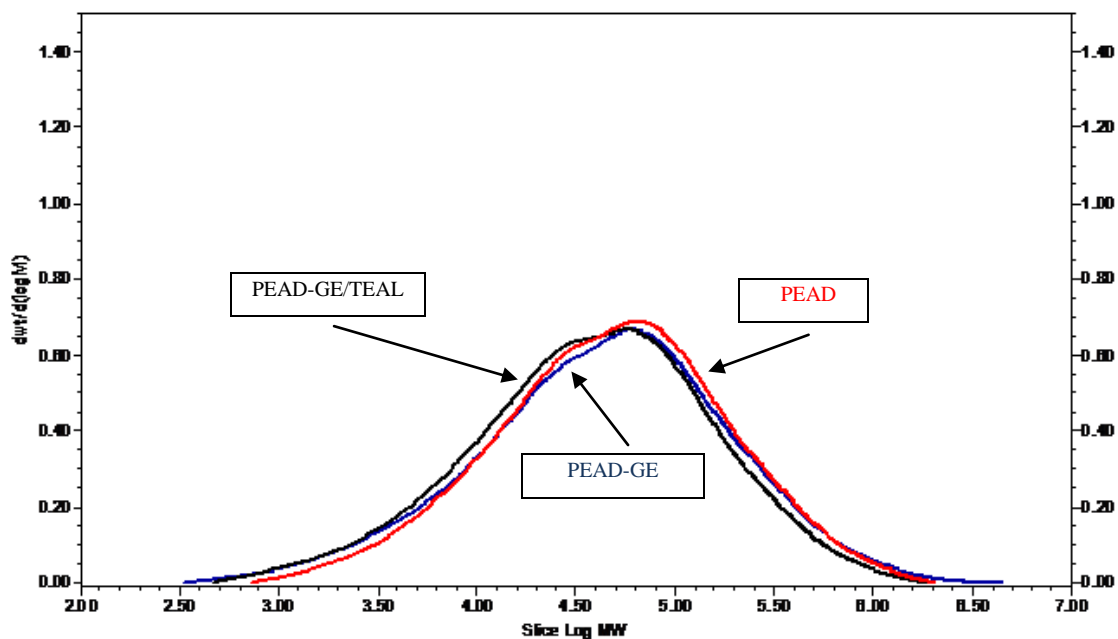


Figura 26. Sobreposição das curvas de GPC PEAD, PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL.

Como podemos observar nas propriedades fundamentais das amostras, as mesmas apresentaram características similares, enquadrando-se nas características de polietileno de

alta densidade, avaliando o aspecto da densidade. Desta forma, pode-se afirmar que a única variação destes nanocompósitos é o tratamento do grafite com o TEAL na etapa de ultrassonificação.

Posteriormente, foram comparados os resultados das propriedades mecânicas e termomecânicas da amostra de PEAD puro e PEAD contendo nanocargas (GE e GE/TEAL), a partir do uso do cat-K. Este estudo foi realizado para avaliar o efeito destas nanocargas e a influência do tratamento prévio da nanocarga com ultrassom nas propriedades do PEAD. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Propriedades mecânicas e termomecânicas do PEAD, PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL.

| | Módulo de Flexão (MPa) | Impacto Izod 23°C (J/m) | Módulo de Armazenamento E' (MPa) | TMA (µm/(m.°C)) |
|--------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|--|
| PEAD | 1458 ± 126 | 57 ± 4 | 122 ± 8 | -30 a 95°C = 155 95°C a 120°C = 810 |
| PEAD-GE | 1503 ± 45 | 60 ± 3 | 1260 ± 81 | -30 a 95°C = 122 95°C a 120°C = 735 |
| PEAD-GE/TEAL | 1662 ± 45 | 32 ± 2 | 1049 ± 67 | -30 a 95°C = 108 95°C a 120°C = 440 |

As propriedades mecânicas do PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL foram avaliadas por análise mecânica (módulo de flexão e impacto IZOD) e dinâmico-mecânica (módulo de armazenamento). O resultado de impacto IZOD na amostra PEAD-GE/TEAL (32 J/m) apresentou uma queda acentuada (44% de queda), quando comparado com o PEAD (57 J/m). Esta observação pode estar associada à presença de uma quantidade maior de alquil nesta amostra, que gera também, uma quantidade maior de resíduo, formando óxidos e tornando o nanocompósito mais frágil, gerando, assim, um resultado bem menor desta propriedade.

Os resultados de módulo de flexão mostraram que a presença do GE na matriz polimérica proporcionou um ligeiro aumento na rigidez do material nanocompósito. Do mesmo modo, o módulo de armazenamento apresentou aumento, mas este ganho de propriedade foi devido à presença de grafite e não do tratamento com TEAL, porque podemos perceber que na amostra PEAD-GE/TEAL o módulo de armazenamento é ainda menor do que na amostra PEAD-GE (Figura 27). Portanto, nas duas amostras com grafite, as propriedades

mecânicas e termomecânicas apresentaram ganho em função da presença da nanocarga na matriz, mas o tratamento prévio do grafite expandido com TEAL não tem influência nas propriedades do produto final.

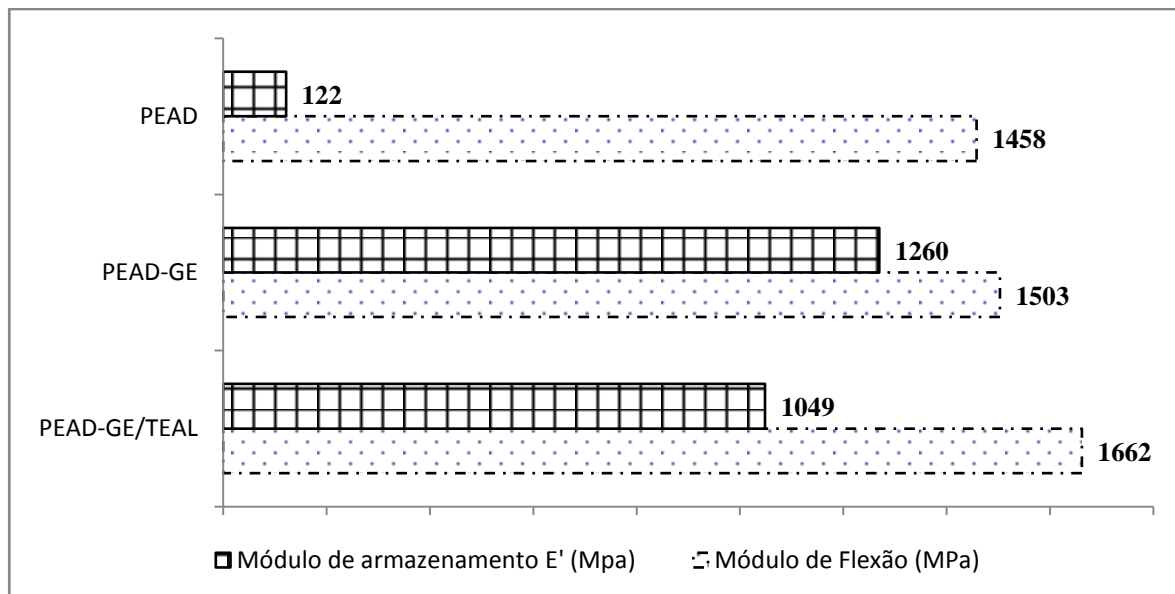


Figura 27. Módulo de flexão e módulo de armazenamento para PEAD, PEAD-GE e PEAD-GE/TEAL.

As análises de DMA mostraram que os nanocompósitos contendo GE e GE/TEAL apresentaram valores de módulo de armazenamento (E') de aproximadamente 10 e 8 vezes superior ao encontrado para o PEAD puro, refletindo desta forma um ganho na resistência destes materiais com relação ao PEAD puro.

A morfologia dos nanocompósitos resultantes foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 28 mostra as micrografias dos nanocompósitos PEAD-GE e a Figura 29 mostra as micrografias dos nanocompósitos de PEAD-GE/TEAL. Através destas imagens é possível observar a presença do grafite expandido na matriz polimérica.

Todas as amostras mostraram uma boa distribuição do grafite, entretanto ainda apresentaram aglomerados (má dispersão). Os nanocompósitos apresentaram estrutura com início de intercalação e alguns pontos de grafite dispersos pela matriz polimérica. A amostra tratada com TEAL contém folhas menores de grafite, que estão mais dispersas na matriz, mas nada tão acentuado que demonstre uma vantagem desta manipulação.

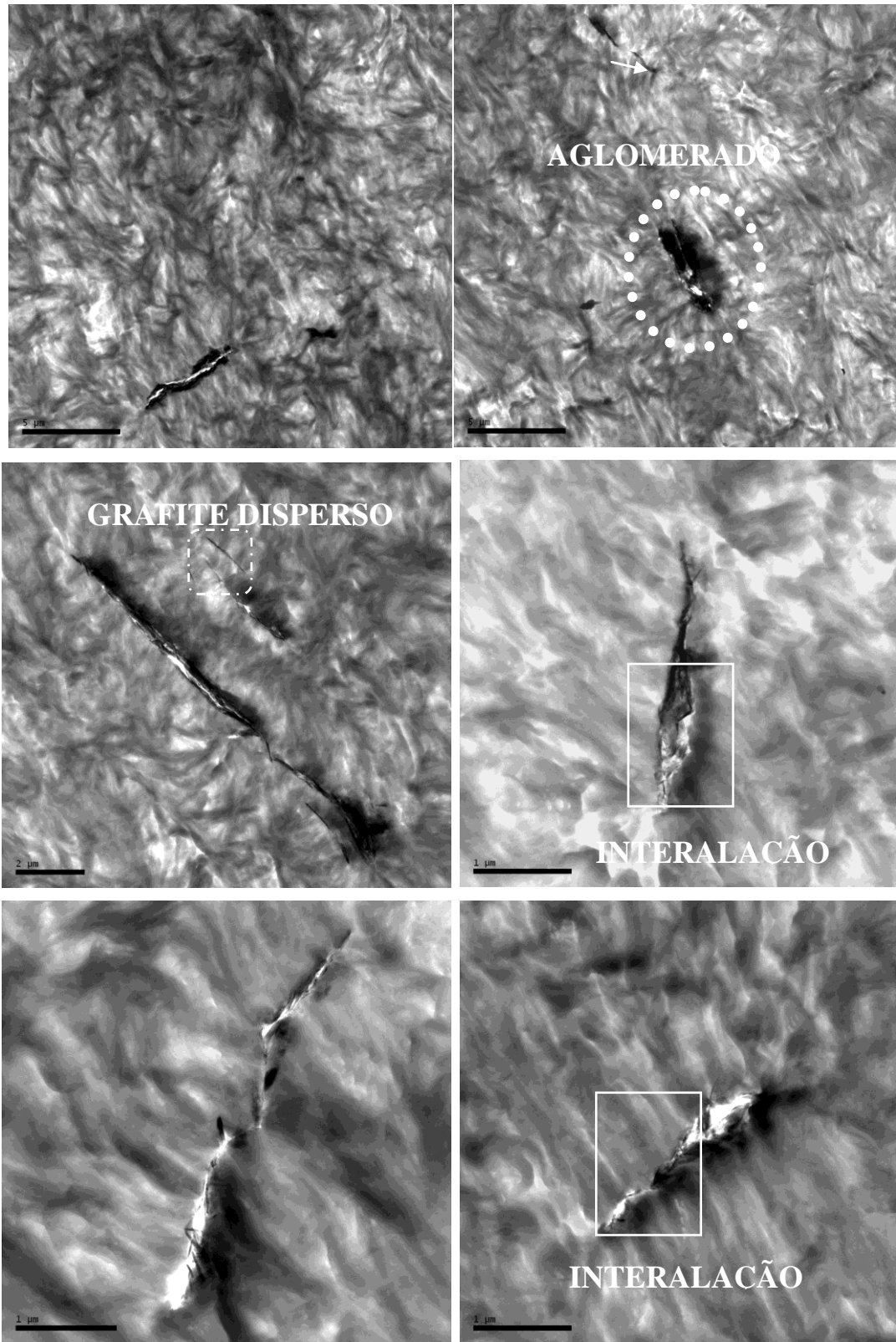


Figura 28. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos PEAD-GE.

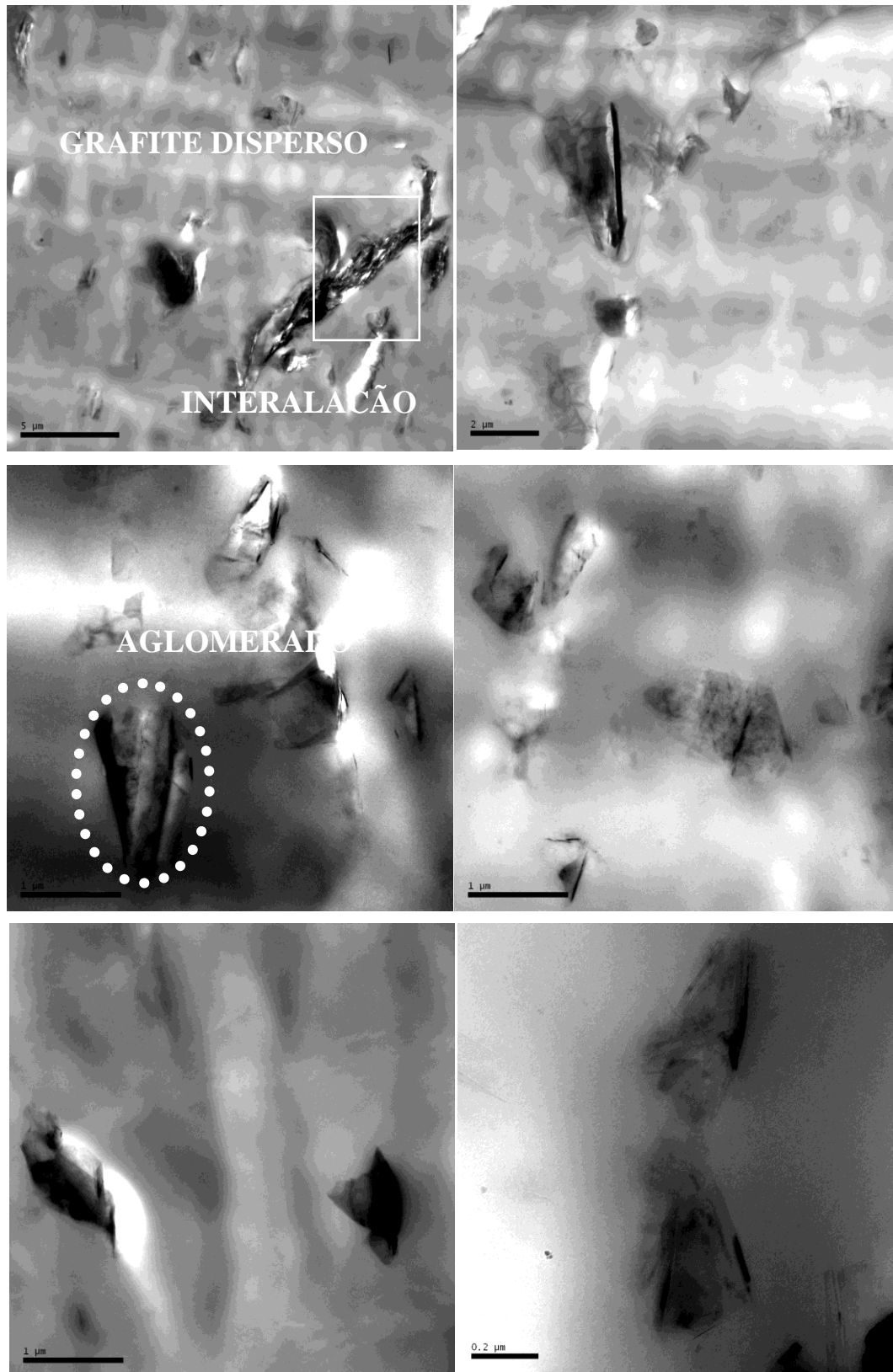


Figura 29. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos PEAD-GE/TEAL.

5.3 AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GRAFITE EXPANDIDO

Na terceira etapa do trabalho foram realizadas reações de polimerização visando aumentar a quantidade de grafite expandido (GE) nos nanocompósitos, e desta forma avaliar a influência do teor dessa nanocarga nas propriedades do PEAD. Para tal, foi utilizado GE sem submeter o mesmo à presença de alquil, pois foram considerados os resultados da etapa anterior, que mostraram que o emprego do tratamento prévio do GE com alquil não apresentou modificações significativas nas propriedades dos nanocompósitos. As condições de reação utilizadas nesta etapa estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Reações de polimerização *in situ* utilizando o catalisador K e diferentes quantidades de GE.^a

| Entrada | sistema catalítico | GE (g) | cat. K. ^b | m _{pol} (g) | Ativ. ^c |
|---------|--------------------|--------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 1 | K | - | 57 | 535 | 7178 |
| 2 | K/GE0,3 | 2 | 71 | 565 | 6079 |
| 3 | K/GE0,8 | 3 | 62 | 271 | 3341 |
| 4 | K/GE1,8 | 14 | 129 | 659 | 3884 |

^aCondições de reação: Reator Hoppes 4L, 2L de hexano, razão molar de TEAL [Al]/[Ti] = 25; 70°C, 5 bar de H₂ e 5 bar de eteno; ^bμmol/L; ^ckg de PE/mol [Ti]·h

O uso de GE na polimerização resulta em uma diminuição da atividade quando comparado àquela obtida pelo uso somente do catalisador K. Este fator pode estar associado à presença de algum contaminante presente no GE, que nestas quantidades empregadas, promovem a desativação parcial do catalisador. Devido a esta observação e associado a uma maior adição de grafite expandido, na entrada 4 para obtenção de nanocompósito com 1,8% de grafite na matriz, a quantidade de catalisador empregada foi maior, a fim de obter quantidade de nanocompósito suficiente para realizar as análises posteriores.

Além das amostras produzidas em reator via polimerização *in situ*, utilizando-se as condições de reação já definidas nas etapas anteriores, foi realizada também uma mistura física do polietileno de alta densidade padrão com grafite expandido (GE) para tentar determinar as propriedades deste material sem que o grafite tivesse sido introduzido na amostra através da polimerização.

5.3.1 Propriedades fundamentais dos nanocompósitos obtidos

Foram avaliadas as propriedades fundamentais dos nanocompósitos através do índice de fluidez (IF), densidade em coluna gradiente, peso molecular e concentração de grafite no produto final, a fim de evidenciar qual seria o produto industrial comparável com estas amostras, bem como definir alguns parâmetros para serem utilizados nos ensaios a seguir. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Propriedades fundamentais dos polímeros PEAD contendo diferentes teores de grafite expandido (GE).

| | IF (g/10min) ^a | Densidade (g/cm ³) | Mat. Volátil (%) ^b | Peso molecular GPC ^c | Teor de grafite (%) |
|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---|------------------------|
| PEAD (entrada 1) | 3,8 ± 0,1 | 0,958 ± 0,002 | 0,10 ± 0,00 | Mn= 16.763 Mw = 97.637 PDI = 5,8 | - |
| PEAD-GE0,3 (entrada 2) | 3,6 ± 0,0 | 0,961 ± 0,000 | 0,13 ± 0,01 | Mn= 13.696 Mw = 110.900 PDI = 8,1 | 0,3 ± 0,0 |
| PEAD-GE0,8 (entrada 3) | 11,0 ± 0,5 | 0,969 ± 0,000 | 0,12 ± 0,00 | Mn= 15.229 Mw = 72.545 PDI = 4,8 | 0,8 ± 0,0 |
| PEAD-GE1,8 (entrada 4) | 16,3 ± 0,8 | >0,969 | 0,13 ± 0,02 | Mn= 20.304 Mw = 75.943 PDI = 3,7 | 1,8 ± 0,2 |
| PEAD-GE (mistura física) | 9,7 | - | - | - | 1 |

^a190°C/2,16 kg; ^b110°C/10 min; ^cg·mol⁻¹.

Os resultados de índice de fluidez (IF) mostraram que a presença de uma pequena quantidade de grafite expandido (GE) na matriz polimérica (0,3%) não ocasiona mudança significativa no valor de IF quando comparado aquele obtido para o PEAD puro. Por outro lado, a presença de uma maior quantidade de grafite (0,8 - 1,8%) conduz a um aumento significativo do valor do IF (aproximadamente 4 vezes maior que o PEAD puro), sugerindo que o GE, em razão de sua propriedade lubrificante, facilita o escoamento do polímero no equipamento de análise.

O aumento na densidade é explicado pela adição de carga no polímero puro, quanto maior foi a quantidade de carga adicionada maior a densidade encontrada, porém, como se trata de nanocarga o incremento da densidade não é tão significativo como quando utilizadas cargas convencionais. É viável a utilização destes nanocompósitos em aplicações que necessitam de baixo peso do produto final.

A análise visando determinar a quantidade de material volátil (MV) presente na amostra polimérica foi realizada objetivando avaliar se os nanocompósitos PEAD-GE tinham caráter higroscópico, considerando que a presença de água nesses materiais poderia interferir em suas propriedades físicas e mecânicas, como já verificado para nanocompósitos contendo argilas. Para as amostras com grafite, os valores de MV estão dentro dos padrões admissíveis.

Os nanocompósitos também foram caracterizados por GPC. Comparando os resultados encontrados, observou-se dois grupos de similaridade, um contendo a amostra de PEAD ($M_w=97.637$ e $PDI=5,8$) e o PEAD-GE0,3 ($M_w=110.900$ e $PDI=8,1$) e outro grupo formado pelas amostras de PEAD-GE0,8 ($M_w=72.545$ e $PDI=4,8$) e PEAD-GE1,8 ($M_w=75.943$ e $PDI=3,7$), onde o segundo grupo possui M_w e polidispersão um pouco menor. Segundo Busico e colab,⁽⁹⁴⁾ os diversos tipos de sítios que compõem um sistema catalítico heterogêneo são ativados de forma diferente dependendo dos parâmetros de processo e até mesmo de contaminantes.

Já, neste estudo podemos dizer que os parâmetros de processo foram idênticos e o contaminante presente seria a nanocarga (grafite expandido). Portanto, pôde-se observar que a presença do grafite expandido no meio reacional não exerceu influência significativa sobre o peso molecular (M_w) para o nanocompósito com menor quantidade de grafite expandido (0,3%), estando esse com valores bem próximos ao PEAD. Porém, proporcionou uma diminuição no peso molecular e polidispersão dos nanocompósitos com maior quantidade de grafite na matriz, contudo não exerceu influência significativa na morfologia da matriz polimérica, todavia estão bem próximos em todas as amostras, sendo comparáveis os materiais gerados e diferenciados apenas pelo teor da nanocarga na matriz polimérica.

5.3.2 Propriedades térmicas dos nanocompósitos

Os resultados obtidos para as propriedades térmicas dos nanocompósitos com grafite expandido estão apresentados na Tabela 11. As amostras com grafite tiveram aumento em todas as medidas das análises térmicas em comparação com a amostra PEAD.

Tabela 11. Propriedades térmicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.

| | T _c (°C) | T _{m2} (°C) | X _c (%) |
|---------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|
| PEAD (entrada 1) | 115,9 | 131,1 | 80,4 |
| PEAD-GE0,3 (entrada 2) | 118,8 | 134,9 | 83,4 |
| PEAD-GE0,8 (entrada 3) | 119,3 | 134,7 | 88,1 |
| PEAD-GE1,8 (entrada 4) | 119,6 | 134,7 | 87,5 |

O polietileno de alta densidade padrão gerado com este catalisador já possui uma alta cristalinidade, estando no limite superior dos dados encontrados para esta família de produtos. ⁽⁹⁵⁾ A cristalização de polímeros, envolve basicamente duas etapas: formação do núcleo ou nucleação e seu crescimento. ⁽⁹⁶⁾ A temperatura de cristalização dos nanocompósitos PEAD-GE0,3, PEAD-GE0,8 e PEAD-GE1,8, aumentou em relação ao polímero puro. Este comportamento está associado ao efeito nucleante do grafite. A adição de grafite na matriz polimérica favorece a formação de núcleos, aumentando assim, a temperatura de cristalização do produto final. Conforme Figura 30.

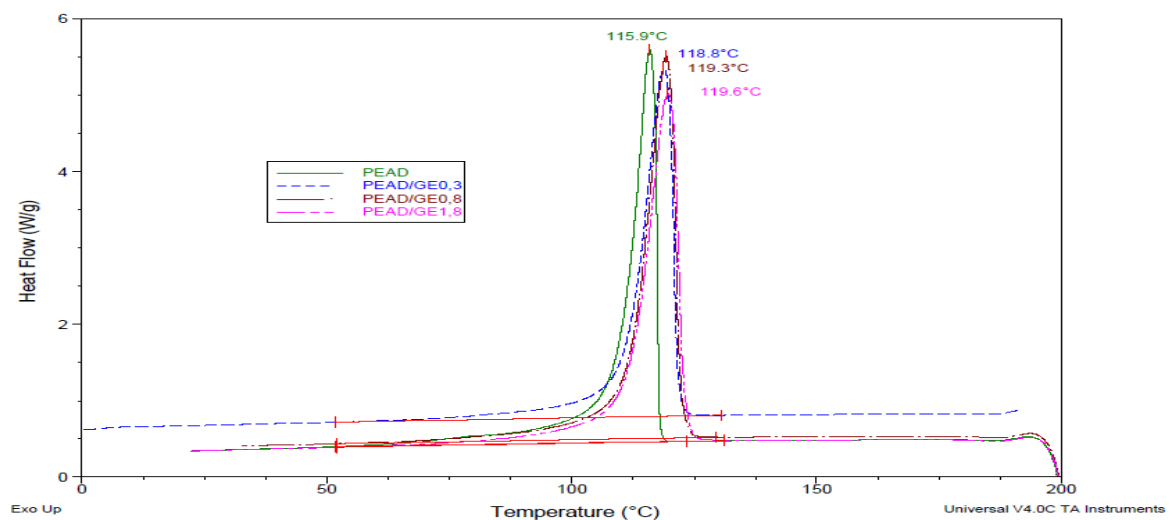


Figura 30. Termograma de DSC para visualização da temperatura de cristalização.

A temperatura de fusão (T_m) está relacionada com a espessura dos cristalitos e perfeição cristalina, quanto mais perfeitos ou espessos são os cristais, maior será a energia necessária para fundi-los e conseqüentemente maior será a temperatura de fusão do material. ⁽⁹⁷⁾ Este fato juntamente com o efeito nucleante do grafite promoveu um aumento de aproximadamente 4°C na temperatura de fusão dos nanocompósitos com grafite expandido (GE), como pode ser observado na Figura 31.

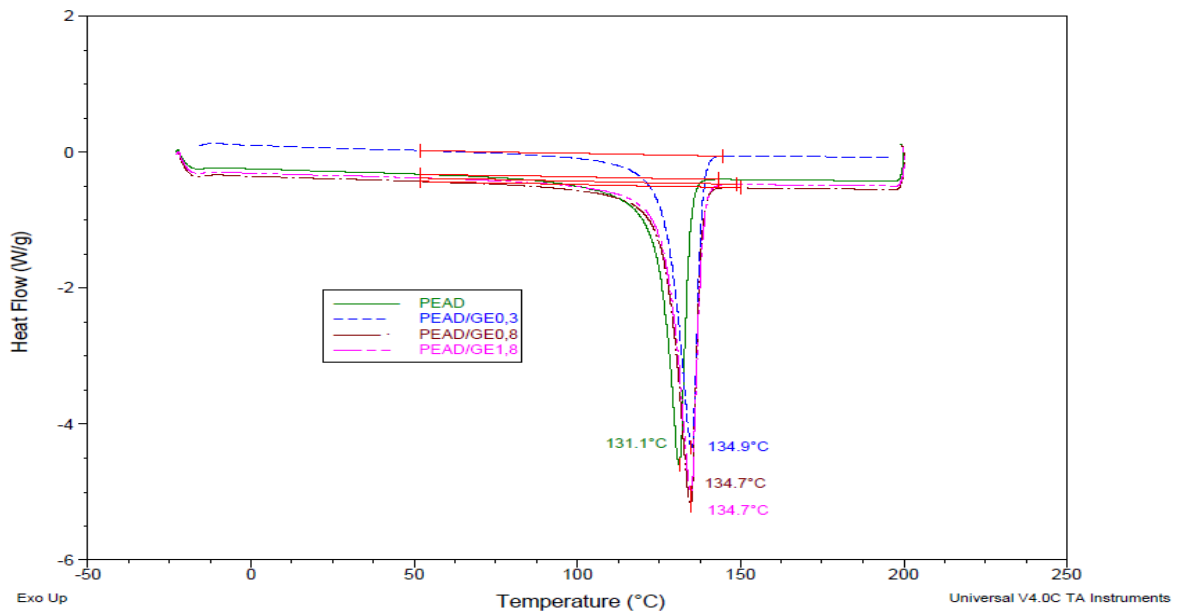


Figura 31. Termograma de DSC para visualização da temperatura de fusão.

Portanto, podemos observar que tanto a temperatura de cristalização, quanto a temperatura de fusão e o percentual de cristalização das amostras com grafite foram mais altos que os da amostra de PEAD, confirmando a interferência do grafite nas propriedades térmicas dos nanocompósitos. Porém, esta diferença é observada quando comparamos a amostra padrão com as de grafite, mas entre os percentuais de grafite o incremento nestas propriedades não foi visualizado, induzindo a constatação que existe um limite, ou seja, acima de 0,3% de grafite este não tem mais interferência na nucleação da matriz polimérica de polietileno.

5.3.3 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos

As propriedades mecânicas dos PEAD, PEAD-GE0,3, PEAD-GE0,8, PEAD-GE1,8 e PEAD-GE (mistura física) foram avaliadas por análise mecânica (módulo de flexão e impacto

IZOD) e dinâmico-mecânica (módulo de armazenamento). Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos

| | Módulo de Flexão (MPa) | Impacto Izod 23°C (J/m) | Módulo de Armazenamento E' (MPa) |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------|--|
| PEAD (entrada 1) | 1458 ± 126 | 57 ± 4 | 122 ± 8 |
| PEAD-GE0,3 (entrada 2) | 1503 ± 45 | 60 ± 3 | 1260 ± 81 |
| PEAD-GE0,8 (entrada 3) | 1464 ± 51 | 22 ± 1 | 1329 ± 85 |
| PEAD-GE1,8 (entrada 4) | 1831 ± 159 | 20 ± 1 | 1627 ± 104 |
| PEAD-GE (mistura física) | - | - | Não foi possível medir - amostra quebradiça |

Os resultados de módulo de flexão mostram que a presença de 1,8% de GE na matriz polimérica (PEAD-GE1,8) proporciona um ligeiro aumento na rigidez do material. Por outro lado, a presença de uma menor quantidade (0,3% ou 0,8%) conduz a um módulo de flexão praticamente igual ao obtido para o PEAD puro. Isso sugere que esta propriedade não é influenciada para nanocompósitos com quantidades inferiores a 1,8% de grafite expandido (GE). A influência está limitada em algum ponto entre 0,8% e 1,8% de grafite expandido no nanocompósito final.

Por outro lado, as amostras apresentaram uma queda no impacto IZOD, independente da quantidade de grafite (GE), possivelmente devido à presença de aglomerados da nanocarga na matriz polimérica, pois este fato pode facilitar a propagação de trincas, o que leva a uma menor dissipação da energia, diminuindo, assim, o valor do impacto IZOD.

O módulo de armazenamento (Figura 32) demonstra um ganho significativo. Isto era esperado, uma vez que quanto maior é a quantidade de nanocarga no nanocompósito, maior será a restrição de movimentos das cadeias poliméricas e por consequência um maior módulo de armazenamento será obtido.

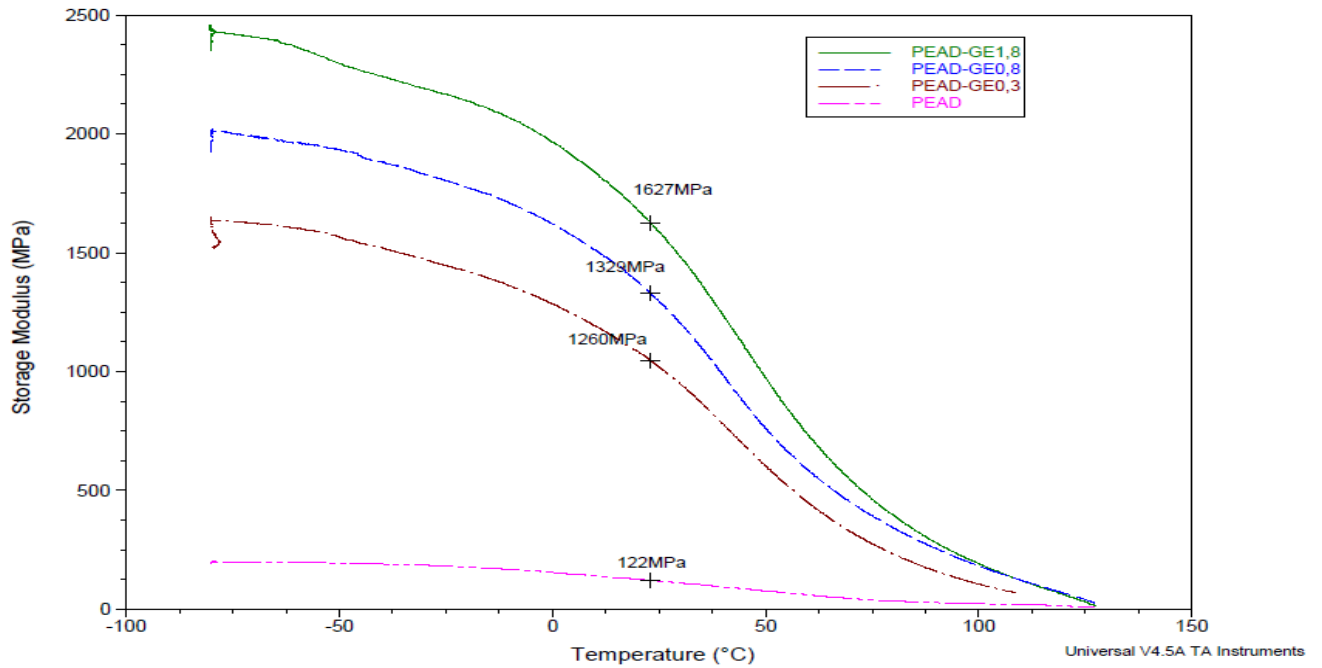


Figura 32. Módulo de armazenamento (E') dos nanocompósitos obtidos com diferentes concentrações de grafite.

O módulo de armazenamento (E') mostrou-se fortemente influenciado pelo percentual de grafite utilizado, aumentando com o incremento de grafite, sendo que o nanocompósito com 1,8% de grafite (1627 MPa) foi 1200% maior que o PEAD padrão (122 MPa). Conforme Figura 33.

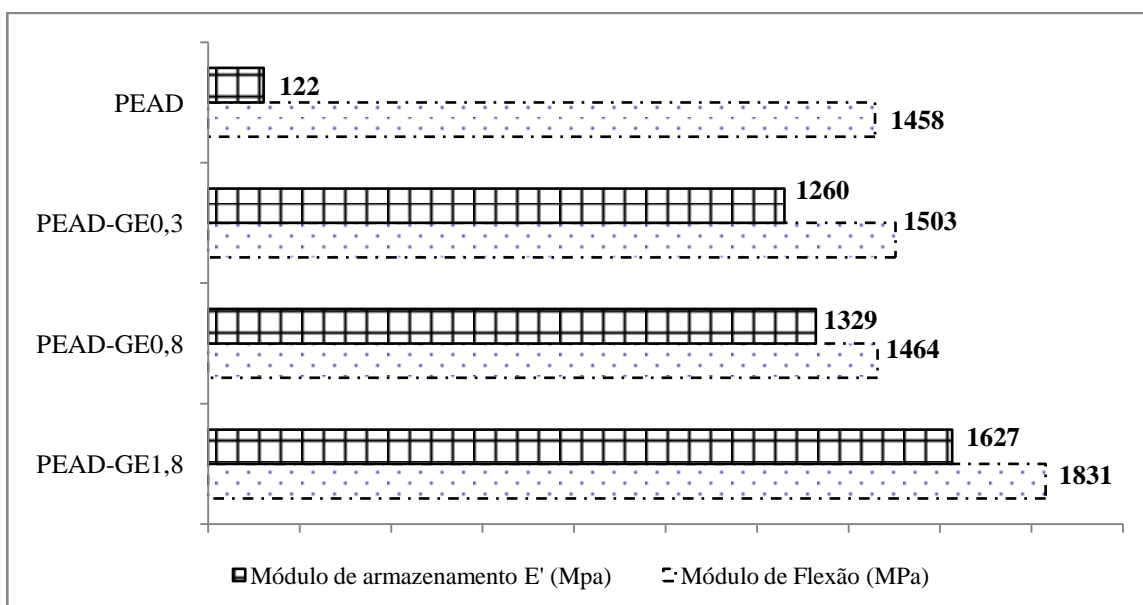


Figura 33. Módulo de flexão e módulo de armazenamento (E') dos nanocompósitos obtidos.

A amostra de nanocompósito com 1% de grafite que foi preparada a partir da mistura do PEAD padrão K (PEAD) e 0,1g de grafite expandido (GE), em misturador manual, apresentou o menor resultado de módulo de armazenamento (E'). Na verdade, não foi possível fazer a medida da análise, pois a amostra tornou-se quebradiça, isso porque a nanocarga acrescentada não interagiu com o polímero, apenas ficou entre as cadeias do mesmo, fazendo com que as movimentações ficassem restringidas de modo que a amostra, sem conseguir sofrer as relaxações necessárias, tornou-se quebradiça.

5.3.4 Propriedades termomecânicas dos nanocompósitos

As análises de coeficiente de expansão térmica (TMA), temperatura de deflexão a 0,45 MPa e a 1,80 MPa e temperatura de amolecimento (Vicat 1 kg) dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite expandido (GE) podem ser avaliados a partir da Tabela 13. Novamente foram comparadas as amostras de PEAD padrão com nanocompósitos contendo 0,3%, 0,8% e 1,8% de grafite via polimerização *in situ*. A amostra com 1% de grafite via mistura física não foi analisada, visto que na análise de módulo de armazenamento (E'), apresentou valor bastante inferior quando comparado com as demais amostras.

Tabela 13. Propriedades termomecânicas dos nanocompósitos

| | TMA ^a | HDT 0,45 MPa | HDT 1,80 MPa | Vicat 1 kg |
|---------------------------|--|-----------------|-----------------|------------|
| PEAD (entrada 1) | -30 a 95°C = 155 95°C a 120°C = 810 | 81 ± 2 | 50 ± 0 | 127 ± 0 |
| PEAD-GE0,3 (entrada 2) | -30 a 95°C = 122 95°C a 120°C = 735 | 84 ± 2 | 47 ± 0 | 126 ± 1 |
| PEAD-GE0,8 (entrada 3) | -30 a 95°C = 94 95°C a 120°C = 824 | 84 ± 2 | 50 ± 1 | 127 ± 1 |
| PEAD-GE1,8 (entrada 4) | -30 a 95°C = 122 95°C a 120°C = 594 | 89 ± 2 | 51 ± 0 | 125 ± 0 |

^a($\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$)

O TMA indica o coeficiente de expansão térmica para cada material, e isso vai depender do tipo de estruturas que o compõe. Essa técnica que trata da dilatação térmica, é de suma importância em nosso cotidiano, pois ela está presente em situações como construção de

pontes, calçadas, máquinas em geral e muitas outras coisas. ⁽⁴⁷⁾ ⁽⁹⁸⁾ Esse efeito pode ser observado pela diminuição micrométrica (μm) da dilatação em temperaturas diferentes. O teor da nanocarga interfere no coeficiente de dilatação, diminuindo com o seu incremento. A dilatação térmica a altas temperaturas diminui progressivamente com o aumento do percentual de grafite no material. Com uma quantidade de 1,8% de grafite este coeficiente diminuiu em 30%. Este efeito pode estar relacionado com a formação de uma rede entre os grafites. ⁽⁹⁹⁾ Esse resultado é importante, se esse tipo de amostra possuir aplicações em produtos que estarão expostos ao calor, pois conseguirão manter a sua integridade por mais tempo durante a sua vida útil.

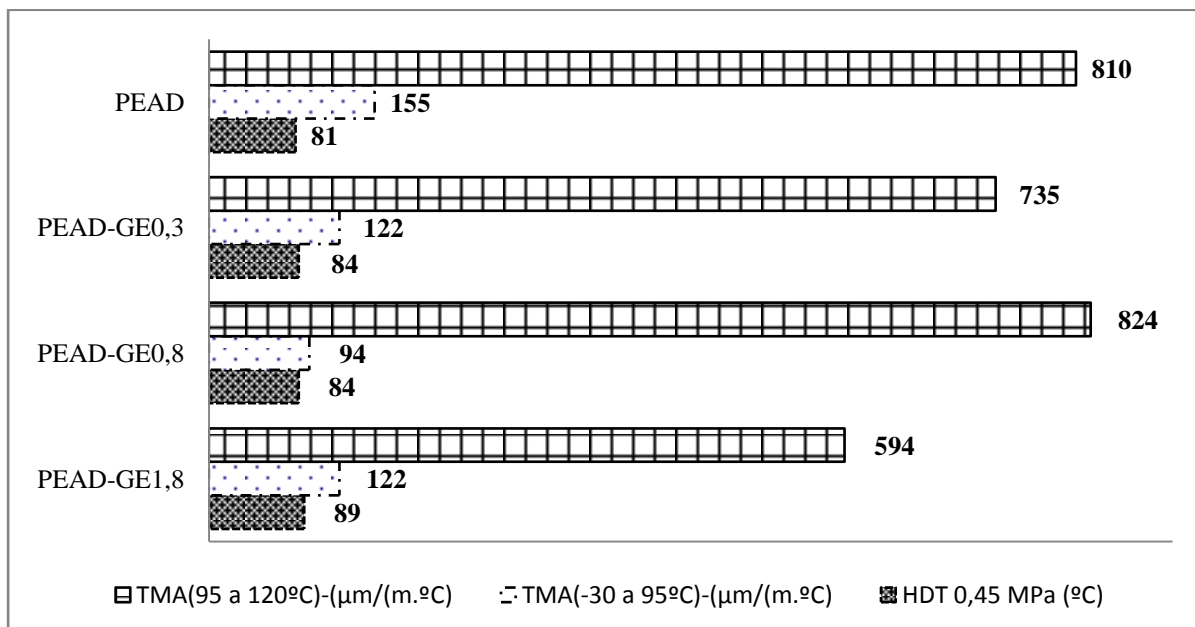
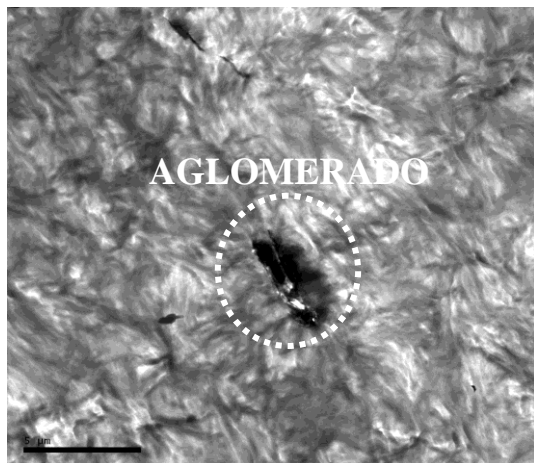


Figura 34. Variação nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite.

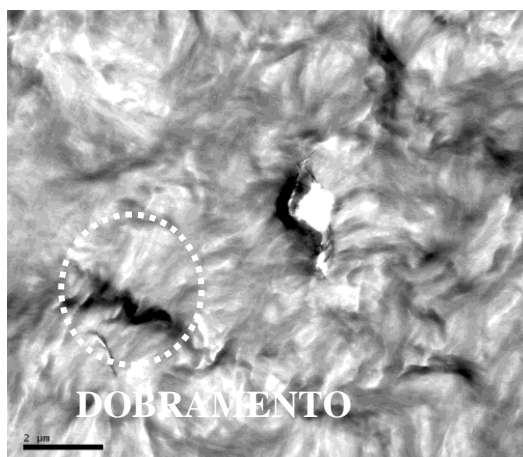
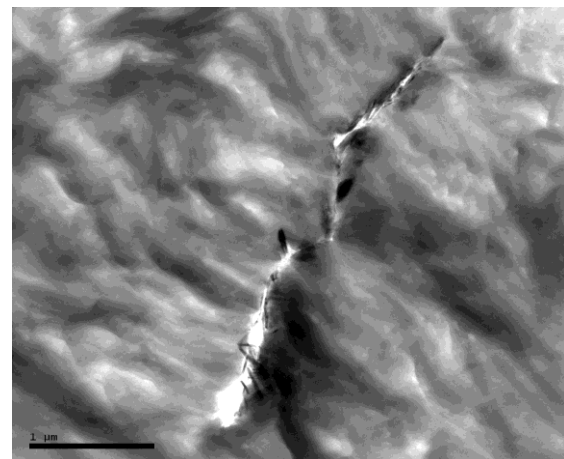
O comportamento da temperatura de deflexão térmica (HDT) com o incremento do teor de nanocarga apresentou um aumento linear (Figura 34). Este resultado é bem coerente, pois a incorporação de uma nanocarga rígida na matriz polimérica resulta em uma resistência maior à temperatura. Só foi possível observar esse fenômeno no ensaio com carga menor (0,45 MPa), para o ensaio com carga maior (1,80 MPa) o ganho de propriedade não foi significativo.

5.3.5 Morfologia dos nanocompósitos

Os nanocompósitos resultantes também foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 35 mostra as micrografias dos nanocompósitos PEAD-GE0,3, PEAD-GE0,8 e PEAD-GE1,8. As imagens indicam que as amostras dos nanocompósitos apresentaram-se uniformes, indicando uma boa mistura nanocarga/matriz, com aglomerados de grafite de tamanhos aproximados de 2 μm , que aparentemente estão intercalados. Com o auxílio das micrografias pode-se dizer que a matriz do polietileno encontra-se mesclada com as lâminas de grafite em todos os nanocompósitos, indicando que a metodologia de polimerização *in situ* foi adequada para a preparação dos nanocompósitos, obtendo-se uma boa dispersão do grafite na matriz polimérica. Também é possível observar a maior quantidade de grafite na amostra PEAD-GE1,8.

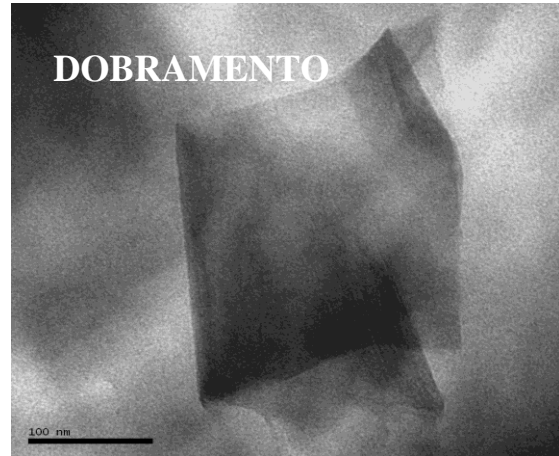
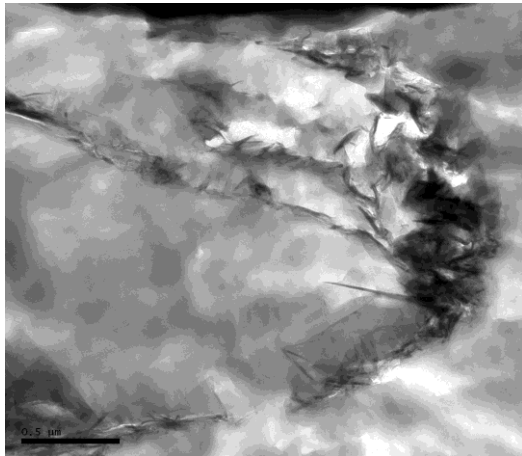


PEAD-GE0,3



PEAD-GE0,8





PEAD-GE1,8

Figura 35. Micrografias de transmissão dos nanocompósito obtidos contendo 0,3%, 0,8% e 1,8% de grafite expandido(GE).

As amostras PEAD-GE0,8 e PEAD-GE1,8 apresentaram algumas folhas de grafite mais dispersas e também com dobramentos (folhas flexíveis que conseguem se retorcer quando isoladas), sugerindo um início de esfoliação da nanocarga. Contudo em algumas regiões são encontrados aglomerados grandes, sugerindo que apenas a polimerização pode não ter sido suficiente para ocasionar o deslizamento das cadeias poliméricas para as regiões interlamelares do grafite para resultar em uma morfologia esfoliada.

6. CONCLUSÕES

6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A obtenção de nanocompósitos com baixos teores de grafite mostrou-se viável, visto que houve uma melhora nas propriedades mecânicas e térmicas dos materiais produzidos, sem perder a identidade do polímero, já que as características fundamentais do polietileno foram mantidas. A presença do grafite expandido (GE) no meio reacional proporcionou, de forma geral, uma perda na atividade catalítica, mas nada tão significativo que interfira nas reações de polimerização. Todos os nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite expandido (GE) utilizaram as mesmas condições reacionais, e o grafite não foi tratado com TEAL durante a ultrassonificação, pois o estudo desta etapa não apresentou ganho de propriedades no produto final, o que não viabiliza a utilização de mais uma etapa para a produção do nanocompósito de polietileno de alta densidade.

O nanocompósito com grafite expandido (GE) com melhores resultados mecânicos foi o com 1,8% de grafite, mas houve uma queda no impacto, o que não gera uma boa performance do produto, visto que o balanço entre módulo *vs* impacto não está adequado. Em contrapartida os ganhos no módulo de armazenamento (E') e no coeficiente de expansão térmica foram muito favoráveis, gerando melhoras nas propriedades na ordem de 1200% e 30%, respectivamente.

O grafite atuou como nucleante nos nanocompósitos, interferindo nas temperaturas de cristalização e fusão dos mesmos. Bem como, atuou como lubrificante na análise de índice de fluidez, aumentando esta propriedade nas amostras contendo uma quantidade maior de grafite 0,8% e 1,8% (PEAD-GE0,8 e PEAD-GE1,8).

O processo de polimerização *in situ* se mostrou eficiente para a preparação de nanocompósitos de PEAD-GE. Os nanocompósitos estudados apresentaram uma morfologia intercalada com aglomerados, e baseado nos resultados encontrados, indicaram uma boa dispersão do grafite na matriz polimérica. Os mesmos também apresentaram algumas folhas de grafite mais dispersas indicando, provavelmente, o início de esfoliação.

De forma geral, baseado nos resultados obtidos, pode-se avaliar que o melhor nanocompósito obtido foi o contendo 1,8% de grafite sem tratamento prévio com alquil, e que o sistema de polimerização *in situ* é adequado para produção de nanocompósitos de grafite.

Nesse sistema a nanocarga já foi incorporada ao polímero durante a sua polimerização, não sendo necessária a adição dessa em etapa posterior, gerando, assim, vantagens em comparação ao nanocompósito obtido por extrusão, visto que se diminuem etapas de mistura e não é necessário modificar as condições de processamento das máquinas, pois a nanocarga já está intercalada/esfoliada na matriz polimérica. Desta forma, confirma-se que esse processo é economicamente viável.

6.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Outros estudos podem ser realizados como continuidade e complementação do presente trabalho:

- Aumentar ainda mais a concentração de grafite expandido no nanocompósito obtido a fim de verificar a continuidade do incremento linear do módulo de armazenamento (E'), módulo de flexão, HDT e TMA;
- Aumentar o tempo de ultrassonificação da nanocarga antes da polimerização *in situ*;
- Preparar uma amostra de nanocompósito com grafite através de dissolução do polímero, para comparativo das propriedades.

7. BIBLIOGRAFIA

1. www.nei.com.br.[Online] setembro de 2010.
2. www.abiplast.org.br. [Online] setembro de 2010.
3. Pavlidou, S.;Papaspyrides, C.D.; *Polymer Science*. 2008. P 1-54.
4. Fedullo,N.; Sorlier, E.; Sclavons, M.; Bailly, C.; Lefebvre, J. M.; *Progress in Organic Coating*. 2007.
5. Esteves, A. C.; Timmos, A.B.;Trindade, T.; *Quimica Nova*. 2004, vol 27.
6. www.webofscience.com.br. [Online] junho de 2010.
7. Niasari,M.S.; *Nano Science and Nano Technology. University of Kashan*. 2008, vol 27.
8. Moreno,M.; Ana,M.A.S.; Gonzalez,E.G.; *Eletrochimica Acta*. 2010, vol 55.
9. Labidi,S.; Azema,N.; Perrin,D.; Lopez-Cuesta,J.M.; *Polymer Degradation and Stability*. 2010, vol 95.
10. Liu,S.P.; Huang,I.J.; Chang,K.C.; Yeh,J.M.; *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, vol 115.
11. Yang,K.F.; Huang,Y.J.; Dong,J.Y.; *Chinese Science Bullet*. 2007, vol 52.
12. Huang,Y.J.; Yang,K.F.; Dong,J.Y.; *Polymer*. 2007, vol 48.
13. Casagrande,A.C.A.; Casagrande Jr,O.L.; *Tópicos de Nanociência e Nanotecnologia*. Porto Alegre, 2008.
14. Lan,T.; Pinnavaia,T.J.; *Chemistry of materials* . 1994, vol 6, p 2216-2219.
15. Ajayan,P.M.; Stephan,O.; Redlich,P.; Colliex,C.; *Macmillan Magazines LTD*. 1995, vol 375, p 564-567.
16. Sue,J.; Liu,W.J.; Boo,A.; Clearfield,H.J.; *Materials and Manufacturing Processes*.2006, vol 21.
17. Barros,E.B.; *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Ceará, 2006.
18. Zheng,W.; Lu,X.; Wong,S.; *Polymer Science*. 2003.
19. Han,S.J.; Wasserman,S.H.; Paquette, M. S.; Pawlowski, D.; Cieeslinski, R.C.; Pawlowski, D.F.; *Semiconducting composition used for power cable, comprises polyolefin polymer and expanded graphite*. US2008149363-A1; WO2008079585-A1; TW200837083-A; EP2094773-A1; CA2673291-A1; CN101578329-A; MX2009006736-A1; JP2010513685-W

20. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; *Polymer Science*. 2004, vol 306, p 666-669. Artigo do Prêmio Nobel de Física de 2010.
21. Peled, G.I.; Titelman, S.; Bron, M.; *Fire retardant polymer composition for producing e.g. insulating materials such as electric wires, includes polymer component comprising polystyrene, polyester or polyolefin, heat-expandable graphite and halogen-containing fire retardant(s)*. WO2003046071-A; WO2003046071-A1; AU2002353482-A1; EP1448698-A1; KR2004068560-A; US2005075442-A1; CN1617906-A
22. Marom, K.G.; Li, J.; Sham, J.K.M.L.; *Composites Science and Technology*. 2007, vol 67.
23. www.xgsciences.com. [Online] agosto de 2010.
24. Jiang, X.; Drzal, L.T.; *Polymer Composites*. 2010, vol 31.
25. Drzal, L.T.; *Expanded graphite and products produced therefrom*. US7550529. 2009.
26. Fim, F.C.; Guterres, J.M.; Basso, N.R.S.; Galland, G.B.; *Journal of Polymer Science*. 2010, vol 48.
27. Robeson, D.R.; Paul, L.M.; *Polymer* 49. 2008, p 3187–3204.
28. Peacock, A.J.; *Handbook of Polyethylene*. Nova York, 2000.
29. www.braskem.com.br. [Online] agosto de 2010.
30. Silva, B.B.; *Rotomoldagem de blendas de polietileno reciclado e de blendas de polietileno reciclado/fibra de açaí*. Belém, 2006.
31. Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; Santa Maria, L.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2003, vol 13, p 1-13.
32. www.abiquim.org.br. [Online] agosto de 2010.
33. Huang, J.; Rempel, L.G.; *Polymer Science*. 1995, vol 20, p 459-526.
34. Jenny, C.; Maddox, P.; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 1998, p 94-103.
35. Severn, J.R.; Chadwick, J.C.; Duchateau, R.; Friederichs, N.; *Chemistry*. 2005, vol 105, p 4073-4147.
36. Fisch, A.G.; *Modelagem da cinética de polimerização em lama de eteno*. *Dissertação de Mestrado*. UFRGS, 2004.
37. Hussein, I.A.; *Science Direct*. 2007.
38. www.dow.com. [Online] setembro de 2010.

39. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono>. [Online] agosto de 2010.
40. www.grafite.com. [Online] agosto de 2010.
41. Wissler, M.; *Journal of Power Sources*. 2006, p 142-150.
42. Gopakumar, T.G.; Pagé, D.J.Y.S.; *Polymer Engennering Science*. 2004, vol 44, p 1162-1169.
43. Wang, H.; Zhang, H.; Zhao, W.; Zhang, W.; Chen, G. *Composites Science and Tecnology*. 2008, vol 68, p 238-243.
44. Chen, G.; Weng, W.; Wu, D.; Wu, C.; Lu, J.; Wang, P.; Chen, X. *Carbon* 42. 2004, p 753-759.
45. Zheng, G.; Wu, J.; Wang, W.; Pan, C.; *Carbon* 42. 2004, p 2839-2847.
46. Afanasov, I.M.; Morozov, V.A.; Kepman, A.V.; Ionov, S.G.; Seleznev, A.N.; Van Tendeloo, G.; Avdeev, V.V.; *Carbon*. 2009, p 263–270.
47. Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L.T.; *Carbon*. 2007, vol 45, p 1446–1452.
48. Yang, J.; Tian, M.; Jia, Q.X.; Shi, J.H.; Zhang, L.Q.; Lim, S.H.; Yu, Z.Z.; Mai, Y.; *Acta Materialia*. 2007, vol 55, p 6372–6382.
49. Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Ferraro, A.; *European Polymer Journal*. 2006, vol 42, p 3153-3161.
50. Fukushima, H.; Drzal, L.T.; Rook, B.P.; Rich, M.J.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, vol 85, p 235-238.
51. Uhl, F.M.; Wilkie, C.A.; *Polymer Degradation and Stability*. 2004, vol 84, p 215–226.
52. Yasmin, A.; Luo, J.J.; Daniel, I.M.; *Composites Science and Technology* 66. 2006, p 1182-1189.
53. Chen, G.C.; Weng, W.; Wu, D.; *European Polymer Journal*. 2003, vol 39, p 2329-2335.
54. George, J.J.; Bhowmick, A.K.; *Journal Material Science*. 2008, vol 43, p 702-708.
55. Cerezo, F.T.; Preston, C.M.; Shanks, R.A.; *Composites Science and Technology*. 2007, vol 67, p 79–91.
56. Duran, N.; Mattoso, L.H.C; Morais, P.C.; *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo, 2006.
57. Borghett, J.F.; *Nanotecnologia – Os riscos da tecnologia do futuro*. Porto Alegre, 2005.

58. Wilson,M.; Kannangara,K.; Smith,G.; Simmons,M.; Raguse,B. *Nanotechnology: basic science and emerging technologies*. Sidney, 2002.
59. http://ec.europa.eu/research/leaflets/nanotechnology/page_49_pt.html. [Online] outubro de 2010.
60. Durant,W.; *A história da filosofia*. São Paulo, 2000.
61. Chandy,M.J.; Adhikaram,C.; Samuel,K.T.; Chackalalakal,S.M.; *Modern approach to chemistry*. 1997.
62. Fishbine,G.; *The investor's guide to nanotechnology & micromachines*. New York, 2002.
63. Schaefer,D.W.; Justice,R.S.; *Macromolecules*. 2007, vol 40, p 8501-8517.
64. Sperling,L.H.; *Introduction to Physical Polymer Science*. New Jersey, 2006.
65. Ajayan,P.M.; Schadler,L.S.; Braum,P.V.; *Nanocomposites Science and Tecnology*. Wiley VCH, 2003.
66. Fornes,T.D.; Paul,D.R.; *Polymer*. 2003, vol 44, p 4993-5013.
67. Wang,Y.; Chen,F.B.; Li,Y.C.; Wu,K.C.; *Composites*. 2004, vol 35, p 111-124.
68. Debelak,B.; Lafdi,K.; *Carbon 9*. 2007, vol 45, p 1727-1734.
69. Dubois,A.M.; *Materials Science and Engeneering*. 2000, vol 28, p 1-63.
70. Lu,J.; Chen,X.; Lu,W.; Chen,G.; *European Polymer Journal*. 2006, vol 42, p 1015-1021.
71. Micheler,G.H; Calleja,F.J.B.; *Mechanical properties of polymers based nanostructure and morphology*. New York, 2005.
72. Kojima,Y.; Usuki,A.; Kawasumi,M.; Okada,A.; Fukushima,Y.; Kurauchi,T.; Kamigaito,O.; *Science Direct*. 1993, 1185-1189.
73. Ferreira,C.I.; *Nanocompósitos PP/Grafite: Obtenção e propriedades. Dissertação de Mestrado*. UFRGS, 2008.
74. Abarca,J.R.Q.; Alvares,B.R.S.; *Processo de Preparação de catalisador para polimerização de etileno e processo de polimerização de etileno. PI8703935; PI8801441* 1987; 1989.
75. Kalaitzidou,K.; Fukushima,H.; Drzal,L.T.; *Composites Science and Tecnology*. 2007, vol 67, p 2045-2051.
76. ASTM D-4703. *Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques, or Sheets1..*

77. ASTM D-1238. *Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer.*
78. ASTM D-6980-04. *Determination of Moisture in Plastics by Loss in Weight* . 2004.
79. *Handbook of Analytical Methods for Materials. Materials Evaluation and Engineering.* 2001.
80. Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro,E.E.C.; *Caracterização de polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Termica.* Rio de Janeiro, 2001.
81. ASTM D-790-00. *Standard test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and electrical Insulating Materials.* 2000.
82. ASTM D-256. *Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.*
83. ASTM D-4065. *Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures.*
84. ASTM D-5023. *Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending).*
85. Cheremisinoff,N.; *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis.* New Jersey, 1996.
86. ASTM E-228-06. *Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer.* 2006.
87. ASTM E-831. *Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis..*
88. Wong,A.C.Y.; *Composites.* Vol 34, 2003.
89. ASTM D-648. *Standard test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position.*
90. Brundle,C.R.; Evans,C.A.; Wilson,S.; *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films.* USA, 1992.
91. Baulin,A.A.; Novikova,Y.I.; Mal'Lkova,G.Y.; Maksimov,V.L.; Vyshinskaya,L.I.; Ivanchev,S.S.; *Polymer Science.* 1980, vol 22, p 205-214.
92. Fregonese,D.; Mortara,S.; Bresadola,S.; *Journal of Molecular Catalysis* . 2001, vol 172, p 89-95.
93. Soares,J.B.P.; Hamielec,A.E.; *Polymer.* 1995, vol 36, p 2257-2263.

94. Busico,V.; Corradini,P.; Cavallo,L.; Guerra,G.; Vacatello,M.; Venditto,V.; *Journal of Molecular Catalysis*. 1992, vol 74, p 433-442.
95. pt.wikipedia.org/wiki/Polietileno. [Online] julho de 2010.
96. Rabello,M.; *Aditivação de Polímeros*. São Paulo, 2000.
97. Santos,K.S.; *Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas. Dissertação de Mestrado*. UFRGS. 2007.
98. www.ebah.com.br. [Online] maio de 2010.
99. Kalaitzidou,K.; Fukushima,H.; Drzal,L.T.; *Carbon*. 2007, vol 45, p 1446-1452.