

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS EM EVA-18
E ESTUDO DO EFEITO DE AGENTES INTERFACIAIS NAS PROPRIEDADES
DOS COMPÓSITOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vivian Fernanda dos Santos

Porto Alegre, dezembro de 2005

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

**AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS EM EVA-18 E ESTUDO
DO EFEITO DE AGENTES INTERFACIAIS NAS PROPRIEDADES DOS
COMPÓSITOS**

Vivian Fernanda dos Santos

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Petroquímica
e Polímeros**

Porto Alegre, dezembro de 2005

ORIENTADOR

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Departamento de Química
Universidade Federal do Paraná

CO-ORIENTADORA

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. César Liberato Petzhold
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Sônia Zawadzki
Departamento de Química
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Petroquímica Triunfo S/A pelo incentivo e apoio para a execução do mestrado profissional. Em especial ao Alexandre Tesche (Gerente de Produção), Diógenes Luis Zacher (Coordenador do Laboratório), Cristiano dos Santos Correa e Márcia Irene Diemer Zanatta (Analistas de Laboratório Sênior), Omar Wandir Renck (Especialista de Produto), Cláudio Luis Müller (Engenheiro de Processos) e Cristhiane Assenhaim e Fernanda Cruz (estagiárias da produção) pelo apoio e amizade.

Agradecimentos especiais ao orientador Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa (Universidade Federal do Paraná) pela atenção e dedicação prestadas. Agradecimentos ao Instituto de Química da UFRGS pelos laboratórios cedidos.

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS EM EVA-18 E ESTUDO DO EFEITO DE AGENTES INTERFACIAIS NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

SANTOS, V. F. – Aluna do Mestrado Profissional em Petroquímica e Polímeros. Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre/RS.

BARBOSA, R. V. - Prof. Dr. do Instituto de Química, UFPR, Curitiba/PR.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a preparação de compósitos tendo como base o uso de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) a 18 mol% de acetato de vinila, com cinco tipos diferentes de carga (carbonato de cálcio, sílica, xisto retornado, xisto calcinado e argila sódica), sendo elas usadas naturalmente, funcionalizadas com silano ou tratadas termicamente. As misturas foram processadas durante 15 minutos em câmara de mistura a 160°C com velocidade dos rotores de 50rpm. Foi verificado que o processamento do EVA não acarretou processos de degradação ou reticulação do polímero. Propriedades mecânicas, calorimetria diferencial de varredura e análises morfológicas foram realizadas para avaliar o efeito da adição de diferentes cargas em distintas concentrações. Os compósitos EVA-18/argila sódica silanizada e EVA-18/xisto calcinado silanizado foram os sistemas que apresentaram os melhores resultados em relação às propriedades mecânicas quando comparado com a matriz polimérica e as demais cargas ensaiadas. O silano teve um papel fundamental na melhoria das propriedades mecânicas. Com apenas 1% (m/m) de argila sódica silanizada obteve-se um aumento de 13% na tensão no ponto de ruptura. Ambos são melhores que o EVA-18/carbonato de cálcio e o EVA-18/sílica comumente utilizados na indústria. Baseando-se nos resultados obtidos, conclui-se que tanto a argila sódica silanizada quanto o xisto calcinado silanizado são alternativas econômicas e eficientes a serem aplicadas como uma possibilidade de escolha de carga para melhorar as propriedades mecânicas do EVA.

EVALUATION OF INORGANIC FILLERS ADDICTION IN EVA-18 AND STUDY OF THE EFFECTS INTERFACE AGENTS IN THE PROPERTIES COMPOSITES

ABSTRACT

In the present work, there have been prepared composites using poly(ethylene vinyl acetate) (EVA) such as polymer matrix with five different kinds of fillers (calcium carbonate, silic, pyrolysed oil shale, pyrolysed oil shale burned and montmorillonite clay), naturally applied, silanated or with thermal treatment. The mixtures have been processed for a 15-minute term in a 160°C and 50 rpm speed rotor mixer. It has been noticed that the processing of EVA have not presented any sign of polymer degradation process or cross linking. The mechanical properties, differential scanning calorimetry, and morphological analysis have been carried out so as to investigate the effect of addiction of different fillers with different concentrations. The composite EVA-18/montmorillonite clay silanated and EVA-18/pyrolized oil shale burned silanated were the systems which have showed better results of mechanical properties in comparison to polymer matrix and the others fillers studied. The silane had a fundamental action on mechanical properties improvement. With just 1% (p/p) of montmorillonite clay silanated was obtained an increase of 13% in the ultimate tensile strength. Both systems are better than calcium carbonate and silica systems, frequently used by the industry. Based on the results obtained, it is highly suggested that both montmorillonate clay silanated and pyrolysed oil shale burned silanated are economic and efficient alternatives to be applied as a possibility in the filler chosing for EVA mechanical properties improvement.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 Mercado de poli(etileno-co-acetato de vinila)	10
3.2 Adição de cargas a polímeros	13
3.3 Carbonato de cálcio	17
3.4 Xisto retornado	18
3.4.1 Adição de xisto retornado em poli(etileno-co-acetato de vinila) ..	21
3.5 Xisto calcinado	26
3.6 Sílica	28
3.7 Argila sódica (montmorillonita)	30
3.8 EVAL – poli(etileno-co-álcool vinílico)	32
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 Materiais utilizados	33
4.1.1 Obtenção do EVAL-18	33
4.1.2 Funcionalização das cargas com silano	34
4.2 Preparação dos compósitos	36
4.3 Preparação das amostras para ensaio mecânico	36
4.4 Determinação das propriedades mecânicas	36
4.5 Análise térmica	37
4.6 Índice de fluidez	38
4.7 Grau de reticulação	38
4.8 Microscopia	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Avaliação das curvas de torque	40
5.1.1 Degradação do EVA-18	40
5.1.2 Compósitos com carga mineral não modificada	42
5.1.2.1 Compósitos EVA-18/carbonato de cálcio	42
5.1.2.2 Compósitos EVA-18/sílica	44

5.1.2.3	<i>Compósitos EVA-18/argila sódica</i>	45
5.1.3	Compósitos com carga mineral modificada quimicamente	46
5.1.3.1	<i>Compósitos EVA-18/xisto calcinado</i>	47
5.1.3.2	<i>Compósitos EVA-18/xisto calcinado silanizado</i>	48
5.1.3.3	<i>Compósitos EVA-18/argila sódica silanizada</i>	49
5.1.3.4	<i>Compósitos EVA-18/sílica silanizada</i>	50
5.1.4	Compósitos com carga mineral não modificada com adição de EVAL-18	52
5.1.4.1	<i>Caracterização do EVAL-18 sintetizado</i>	52
5.1.4.2	<i>Compósitos EVA-18/sílica/EVAL-18</i>	53
5.1.4.3	<i>Compósitos EVA-18/argila sódica/EVAL-18</i>	55
5.1.5	Compósitos com carga mineral modificada quimicamente com adição de EVAL-18	57
5.1.5.1	<i>Compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18</i>	57
5.1.5.2	<i>Compósitos EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18</i>	58
5.2	Avaliação das propriedades mecânicas	60
5.2.1	Compósitos com carga mineral não modificada	61
5.2.1.1	<i>Compósitos EVA-18/carbonato de cálcio</i>	61
5.2.1.2	<i>Compósitos EVA-18/sílica</i>	62
5.2.1.3	<i>Compósitos EVA-18/argila sódica</i>	64
5.2.2	Compósitos com carga mineral modificada quimicamente	67
5.2.2.1	<i>Compósitos EVA-18/xisto calcinado</i>	67
5.2.2.2	<i>Compósitos EVA-18/xisto calcinado silanizado</i>	69
5.2.2.3	<i>Compósitos EVA-18/argila sódica silanizada</i>	71
5.2.2.4	<i>Compósitos EVA-18/sílica silanizada</i>	73
5.2.3	Compósitos com carga mineral não modificada com adição de EVAL-18	76
5.2.3.1	<i>Compósitos EVA-18/sílica/EVAL-18</i>	76
5.2.3.2	<i>Compósitos EVA-18/argila sódica/EVAL-18</i>	79

5.2.4	Compósitos com carga mineral modificada quimicamente com adição de EVAL-18	83
5.2.4.1	<i>Compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18</i>	83
5.2.4.2	<i>Compósitos EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18</i>	86
5.3	Avaliação das propriedades térmicas	92
5.3.1	Compósitos com carga mineral não modificada	92
5.3.2	Compósitos com carga mineral modificada quimicamente	94
5.3.3	Compósitos com adição de EVAL-18 como agente indutor de adesão superficial	97
5.4	Avaliação da morfologia	105
6.	AVALIAÇÃO ECONÔMICA	114
7.	CONCLUSÕES	116
8.	REFERÊNCIAS	119
	ANEXO 1: Amostras dos compósitos EVA-18/carga mineral	
	ANEXO 2: Relatório de ensaio de tração em EVA-18 puro	
	ANEXO 3: Termograma do EVA-18 puro	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química do poli(etileno-co-acetato de vinila)	1
Figura 2	Esquema da reação de grafitização usando a técnica de transferência de cadeia	4
Figura 3	Demanda mundial em 2004 de EVA por concentração de acetato de vinila	11
Figura 4	Perspectiva de demanda mundial de EVA em 2009, por concentração de acetato de vinila	11
Figura 5	Demanda mundial em 2004 de EVA por tipo de aplicação	12
Figura 6	Perspectiva de demanda mundial de EVA em 2009, por tipo de aplicação	13
Figura 7	Torque <i>versus</i> tempo da mistura EVA-8/XR (325 mesh)	22
Figura 8	Torque <i>versus</i> tempo da mistura EVA-18/XR (325 mesh)	22
Figura 9	Gráfico da tensão/deformação no ponto de ruptura em função do xisto retornado e do conteúdo de acetato de vinila no EVA	24
Figura 10	Reação de hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) para obtenção do poli(etileno-co-álcool vinílico)	34
Figura 11	Estrutura química do silano	35
Figura 12	Reação de silanização da argila sódica	35

Figura 13	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/carbonato de cálcio com diferentes concentrações de da carga	43
Figura 14	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica com diferentes concentrações da carga	45
Figura 15	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica com diferentes concentrações da carga	46
Figura 16	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/xisto calcinado com diferentes concentrações da carga	47
Figura 17	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/xisto calcinado silanizado com diferentes concentrações da carga	48
Figura 18	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica silanizada com diferentes concentrações da carga	50
Figura 19	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica silanizada com diferentes concentrações da carga	51
Figura 20	Espectros de infravermelho do EVA-18 e EVAL-18	53
Figura 21	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica/EVAL-18 (1%) com diferentes concentrações da carga.	54
Figura 22	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica/EVAL-18 (5%) com diferentes concentrações da carga.	55

Figura 23	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (1%) com diferentes concentrações da carga	56
Figura 24	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (5%) com diferentes concentrações da carga	56
Figura 25	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (1%) com diferentes concentrações da carga	57
Figura 26	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (5%) com diferentes concentrações da carga	58
Figura 27	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (1%) com diferentes concentrações da carga	59
Figura 28	Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (5%) com diferentes concentrações da carga	59
Figura 29	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/carbonato de cálcio em função da concentração da carga	62
Figura 30	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica em função da concentração da carga ..	64

Figura 31	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica em função da concentração da carga	65
Figura 32	Curva de tensão no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga	66
Figura 33	Curva de deformação no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga	66
Figura 34	Curva de módulo dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga	67
Figura 35	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/xisto calcinado em função da concentração da carga	69
Figura 36	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/xisto calcinado silanizado em função da concentração da carga	71
Figura 37	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica silanizada em função da concentração da carga	72
Figura 38	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica silanizada em função da concentração da carga	74

Figura 39	Curva de tensão no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga	75
Figura 40	Curva de deformação no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga	75
Figura 41	Curva de módulo dos compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga	76
Figura 42	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica/EVAL-18 (1%) em função da concentração da carga	78
Figura 43	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica/EVAL-18 (5%) em função da concentração da carga	79
Figura 44	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (1%) em função da concentração da carga	80
Figura 45	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (5%) em função da concentração da carga	81
Figura 46	Curva de tensão no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	82

Figura 47	Curva de deformação no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	82
Figura 48	Curva de módulo dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	83
Figura 49	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (1%) em função da concentração da carga	85
Figura 50	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (5%) em função da concentração da carga	86
Figura 51	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (1%) em função da concentração da carga	87
Figura 52	Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (5%) em função da concentração da carga	88
Figura 53	Curva de tensão no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	89
Figura 54	Curva de deformação no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	90

Figura 55	Curva de módulo dos compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	91
Figura 56	Temperatura de fusão para os compósitos de EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga ...	93
Figura 57	Temperatura de cristalização para os compósitos de EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga	93
Figura 58	Grau de cristalinidade para os compósitos de EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga ...	94
Figura 59	Temperatura de fusão para os compósitos de EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga	96
Figura 60	Temperatura de cristalização para os compósitos de EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga	96
Figura 61	Grau de cristalinidade para os compósitos de EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga	97
Figura 62	Temperatura de fusão para os compósitos de EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	99

Figura 63	Temperatura de cristalização para os compósitos de EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	101
Figura 64	Grau de cristalinidade para os compósitos de EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	101
Figura 65	Temperatura de fusão para os compósitos de EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	103
Figura 66	Temperatura de cristalização para os compósitos de EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	104
Figura 67	Grau de cristalinidade para os compósitos de EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga	104
Figura 68	Micrografia do xisto calcinado 44,5 μm . Ampliação 15.000 (1 cm/8,8 μm)	106
Figura 69	Micrografia do compósito EVA-18/sílica (90/10). Ampliação 4.000 (1cm/2,08 μm)	107
Figura 70	Micrografia do compósito EVA-18/sílica (90/10). Ampliação 10.000 (1 cm/0,83 μm)	107
Figura 71	Micrografia do compósito EVA-18/argila sódica silanizada (90/10). Ampliação 4.000 (1 cm/2,08 μm)	108

Figura 72	Micrografia do compósito EVA-18/carbonato de cálcio (90/10). Ampliação 500 (1 cm/16,12 μm)	109
Figura 73	Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 2000 (1 cm/4,16 μm)	110
Figura 74	Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 2000 (1 cm/0,65 μm)	110
Figura 75	Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 2000 (1 cm/2,63 μm)	111
Figura 76	Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 300 (1 cm/35,71 μm)	111
Figura 77	Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado silanizado (90/10). Ampliação 4000 (1 cm/2,5 μm)	112
Figura 78	Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 300 (1 cm/35,7 μm)	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Produtores de EVA no Brasil	10
Tabela 2	Propriedades mecânicas dos compósitos HDPE/XR	20
Tabela 3	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos EVAL-18/XC (99,5/0,5) e EVAL-18/XC(95/05)	28
Tabela 4	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/carbonato de cálcio	61
Tabela 5	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/sílica	63
Tabela 6	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica	65
Tabela 7	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/xisto calcinado	68
Tabela 8	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/xisto calcinado silanizado	70

Tabela 9	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica silanizada	72
Tabela 10	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/sílica silanizada	73
Tabela 11	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/sílica/EVAL-18 (1%)	77
Tabela 12	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/sílica/EVAL-18 (5%)	78
Tabela 13	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (1%)	80
Tabela 14	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica/EVAL -18 (5%)	81
Tabela 15	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (1%)	84
Tabela 16	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (5%)	85

Tabela 17	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (1%)	87
Tabela 18	Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e do módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (5%)	88
Tabela 19	Temperatura de fusão (T _m), temperatura de cristalização (T _c) e grau de cristalinidade (X _c) do EVA-18 puro e EVA-18 com carga mineral não modificada (carbonato de cálcio, sílica e argila sódica)	92
Tabela 20	Temperatura de fusão (T _m), temperatura de cristalização (T _c) e grau de cristalinidade (X _c) do EVA-18 puro e EVA-18 carga modificada quimicamente (xisto calcinado, xisto calcinado silanizado, argila sódica silanizada e sílica silanizada)	95
Tabela 21	Temperatura de fusão (T _m), temperatura de cristalização (T _c) e grau de cristalinidade (X _c) do EVA-18 puro e EVA-18/argila sódica e EVA-18/sílica ambos com a adição de 1% e 5% de EVAL-18	98
Tabela 22	Temperatura de fusão (T _m), temperatura de cristalização (T _c) e grau de cristalinidade (X _c) do EVA-18 puro e EVA-18/argila sódica silanizada e EVA-18/sílica silanizada ambos com a adição de 1% e 5% de EVAL-18	102
Tabela 23	Custos das diferentes cargas ensaiadas (preço base dezembro 2005).....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS: acrilonitrila butadieno estireno

EVA: poli(etileno-co-acetato de vinila)

EVA-18: poli(etileno-co-acetato de vinila) com 18% em mol de acetato de vinila

EVAl: poli(etileno-co-álcool vinílico)

EVAl-18: poli(etileno-co-álcool vinílico) com 18% em mol de álcool vinílico

KT/a: 1000 toneladas por ano

PVA: poli(acetato de vinila)

PEAD (HDPE): polietileno de alta densidade

PEBD (LDPE): polietileno de baixa densidade

POS: pyrolysed oil shale

PP: polipropileno

PVAL: poli(álcool vinílico)

PVC: poli(cloreto de vinila)

T_c: temperatura de cristalização

T_m: temperatura de fusão

X_c: grau de cristalinidade

XR: xisto retornado

1. INTRODUÇÃO

O EVA é um copolímero de etileno e acetato de vinila (Figura 1), produzido por polimerização a alta pressão, via radical livre em alta temperatura, usualmente com a utilização de oxigênio e/ou peróxidos orgânicos para a geração de radicais iniciadores da polimerização. A polimerização se dá em condições de síntese análogas às dos homopolímeros como polietileno, polipropileno, entre outros, e as propriedades das resinas obtidas estendem-se desde características similares ao polietileno de baixa densidade (PEBD) até a borracha sintética. O teor de acetato de vinila no copolímero pode variar de 1% a 45%¹. A distribuição dos grupos acetato de vinila se dá de forma aleatória na estrutura polimérica o que garante uma estabilidade no processamento, assegurando qualidade uniforme no produto final².

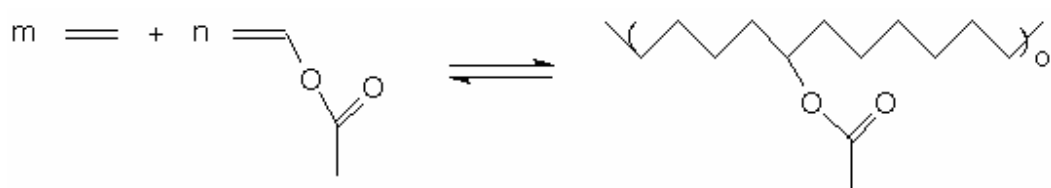


Figura 1: Estrutura química do poli(etileno-co-acetato de vinila)

De uma forma geral, o copolímero de EVA se divide em dois grupos. São considerados copolímeros de baixa concentração, aqueles com concentração entre 1 mol% até 18 mol% de acetato de vinila, e de alta concentração, aqueles

que possuem uma concentração de acetato de vinila maior do que 18 mol%. As duas maiores aplicações destes dois grupos são no setor calçadista (EVA com teor de acetato de vinila maior do que 18 mol%) e para produção de filmes destinados para estufas agrícolas (EVA com teor de acetato de vinila entre 1 mol% até 18 mol%).

As principais características do EVA são as seguintes¹:

- apresentam excelente flexibilidade e tenacidade: as propriedades mecânicas mantêm-se mesmo em baixas temperaturas;
- podem apresentar elasticidade similar à da borracha;
- apresentam excelente transparência;
- apresenta superior resistência às quebras sob tensões ambientais;
- são atóxicos;
- podem ser facilmente moldados por extrusão, injetados e transformados em filmes como também em placas.

À medida que o teor de acetato de vinila aumenta, suas propriedades tornam-se mais próximas às da borracha ou do poli(cloreto de vinila) (PVC) plastificado. Quando o conteúdo de acetato de vinila é baixo, o EVA apresenta propriedades similares às do polietileno de baixa densidade (LDPE)¹.

O material é de amplo uso na indústria de filmes e de materiais injetados, pois apresenta boas propriedades ópticas e elásticas. É utilizado em

placas expandidas para a indústria de calçados, brinquedos, móveis e injetados em geral². Este material também é usado em formulações de adesivos *hot-melt*, apresentando ótima compatibilidade com ceras e parafinas. É de fácil processamento, possui elevada elasticidade e flexibilidade, resistência mecânica, soldabilidade, além de excelente resistência à ruptura sob tensões e resistência química a baixas temperaturas³. A utilização do EVA como modificador de deformação permanente em asfalto está descrito na literatura, onde se enfatiza a utilização do EVA pós-consumo em asfalto para melhorar a resistência do asfalto em regiões onde temperaturas baixas são freqüente⁴.

Além das propriedades interessantes apresentadas acima, a presença do grupo éster ao longo da cadeia favorece reações importantes, como a hidrólise, gerando o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL), um polímero cristalino com boas propriedades mecânicas e de barreira, utilizado no preparo de sistemas multifilmes, em que uma barreira para o oxigênio se faz necessária⁵. Grupos hidroxila gerados após hidrólise podem ser transformados em outros grupos reativos, ou mesmo utilizados na incorporação de cadeias poliméricas, com obtenção de copolímeros grafitizados^{6,7}. Um dos monômeros mais interessantes é o anidrido maleico, cujas propriedades como modificante tem sido constantemente divulgadas no meio científico⁸.

O anidrido maleico é o agente de funcionalização que mais tem sido utilizado^{9,10}, pelo fato de ser uma molécula que apresenta boa reatividade e que resulta em produtos termicamente estáveis. Além de relativa abundância, baixo custo e toxicidade. Polímeros modificados com anidrido maleico se caracterizam como bons agentes de compatibilização entre polímeros que apresentem pontos antagônicos capazes de reagir com o anidrido maleico. A ação compatibilizante, nestes casos, está baseada na reação química entre os grupos anidrido incorporados às cadeias do polímero original e os grupos terminais amínicos das cadeias poliamidas^{11,12}.

Polímero modificado com metacrilato de glicidila¹³, que contém grupamentos epóxi na sua estrutura, apresenta um comportamento similar, podendo reagir tanto com os grupamentos terminais básicos, quanto os ácidos (carboxílicos) das cadeias das poliamidas.

Outros grupamentos polares podem promover interações específicas com certos metais, como é o caso de grupamentos tióis obtidos na modificação química do EVA. No caso da modificação do EVA com tióis, o polímero pode ainda ser utilizado como agente de transferência de cadeia em polimerização via radical livre, em que toda a cadeia polimérica do EVA está atuando como um agente de transferência de radical, e vem sendo usado para reações de grafitação^{14,15,16}. Um esquema da reação de grafitação usando a técnica de transferência de cadeia é mostrado na Figura 2.

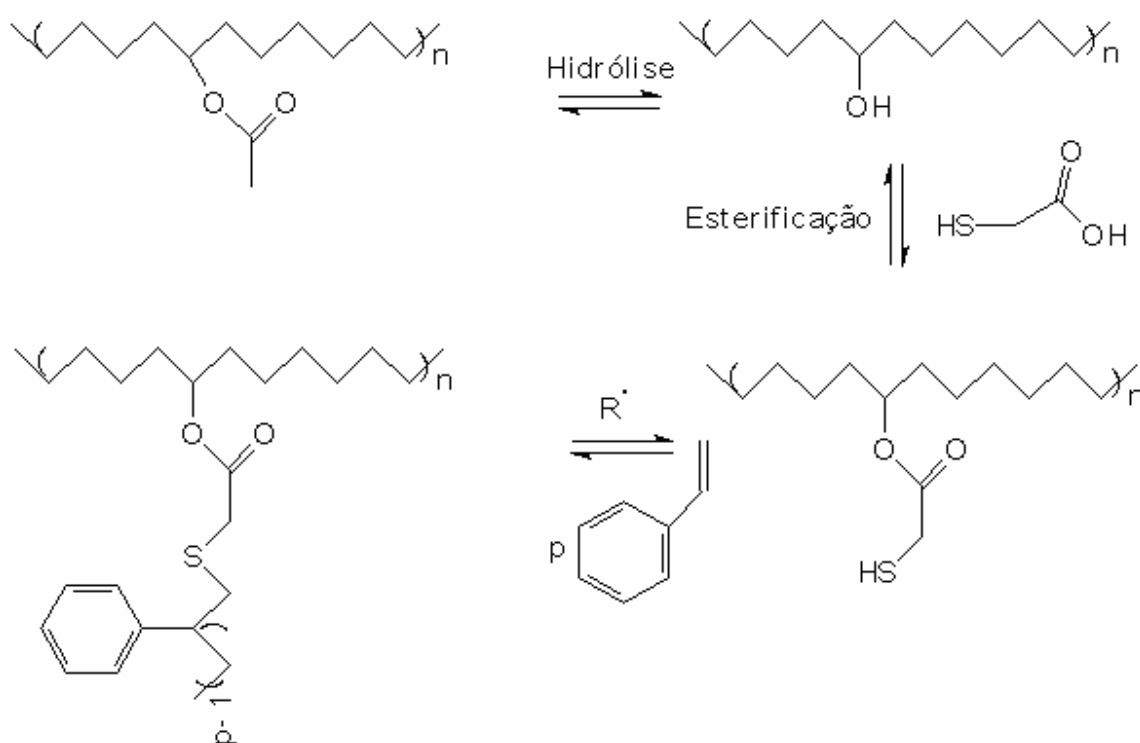


Figura 2: Esquema da reação de grafitação usando a técnica de transferência de cadeia.

Além de interações fortes resultantes dos grupos polares incorporados às cadeias dos polímeros comerciais, estes podem promover a interação com outros polímeros polares, com cargas inorgânicas ou mesmo com superfícies metálicas através de interações mais fracas que ligação de hidrogênio, como por exemplo, interações dipolo-dipolo¹⁷. A modificação química do poli(etileno-co-acetato de vinila)¹⁸ (EVA) com ácido acrílico, anidrido maleico, estireno entre outros agentes capazes de se fixarem ao EVA pode ser feita em extrusora ou câmara de mistura¹⁹. A funcionalização do EVA tem direcionado as empresas produtoras destes materiais para obtenção de produtos com boas características adesivas e de miscibilização de sistemas polímero/cargas inorgânicas, o que tem sido de grande interesse econômico e científico nos dias atuais.

Durante as reações de modificação química é freqüente a ocorrência de reações paralelas que irão determinar as propriedades finais do material obtido. Dependendo do polímero utilizado poderá ocorrer a reticulação e/ou a degradação da cadeia. Portanto, o controle das reações laterais é muito importante para que se obtenham produtos com as características finais desejadas²⁰.

A obtenção de compósitos entre o polímero e carga inorgânica, tem grande aplicação para obtenção de produtos de baixo preço, uma vez que estas cargas tendem a ter um valor econômico menor do que os polímeros em si. A melhora das propriedades mecânicas do compósito poli(etileno-co-álcool vinil)/xisto retornado, mostrou que a polaridade do polímero e a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio entre a carga inorgânica e o polímero, abre um amplo espectro de possibilidades, que é a utilização do poli(etileno-co-álcool vinílico) como promotor de adesão entre o EVA e sistemas inorgânicos²¹.

A carga mais utilizada como aplicação em compósitos de EVA é o carbonato de cálcio por ser mais econômica em relação aos outros tipos de

cargas. Aumentando-se o teor de carbonato de cálcio, obtêm-se valores mais elevados de dureza e a expansão da placa e resistência à abrasão também aumentam. A sílica, também é muito utilizada como carga em EVA, fornece uma textura sedosa e dureza elevada à placa de expansão. Porém, a utilização da sílica requer cuidados por afetar a expansão e outras propriedades físicas devido à sua acidez. Em geral é utilizada em menor quantidade quando comparado com carbonato de cálcio. Elevando-se o teor de sílica no compósito, observa-se valores mais elevados de dureza, resistência à abrasão e viscosidade do composto. O negro-de-fumo também é utilizado como carga em compósitos de EVA, principalmente quando se deseja boa resistência a abrasão e dureza elevada. À medida que aumenta o teor de negro-de-fumo no compósito aumenta a dureza, a resistência a abrasão e a viscosidade do compósito diminuindo a expansão e o grau de reticulação. Ainda em composições de EVA, pode ser utilizado EVA micro pulverizado como carga inerte obtido de aparas de placas reticuladas e expandidas⁴.

A popularidade dos calçados esportivos nas últimas décadas determinou a necessidade do desenvolvimento de vários materiais visando a obtenção de solados cada vez mais leves e que não perdessem a flexibilidade e a elasticidade, desejáveis na produção de um solado de boa qualidade. O copolímero de acetato de vinila por suas características de leveza, maciez, possibilidade de variar cor e formato, além do baixo custo se comparado com outros materiais, tem sido muito requisitado no mercado calçadista. No entanto, apresenta grandes problemas com relação à deformação e quanto mais leves os solados, mais grave se torna essa situação. Os calçados esportivos são submetidos à condições mais severas e a sola precisa suportar os rigores das atividades esportivas.

A unidade “12” da Petroquímica Triunfo S/A está equipada para a produção, sob alta pressão em sistema de monoinjeção e com iniciação a oxigênio e peróxidos, de copolímero etileno-acetato de vinila até 19 % em peso de acetato

de vinila. Sendo as condições de partida e de funcionamento da unidade as mesmas da homopolimerização. Desde 1987 quando houve a primeira campanha de EVA, o iniciador utilizado era somente o oxigênio. O que resultava em baixa produção, principalmente em relação à homopolimerização. A partir de dezembro de 1989 a unidade “12” passou a contar também com um sistema de injeção de peróxido para iniciação da reação em conjunto com o oxigênio. O projeto desenvolvido na própria Petroquímica Triunfo S/A, resultou hoje, além do aumento da produção, principalmente nos produtos com maior concentração de acetato de vinila, também em maior estabilidade e flexibilidade durante operação normal como nas partidas de reação²².

Dentro desta realidade, a Petroquímica Triunfo S/A sendo uma das três empresas produtoras de EVA do Brasil e, principalmente, tendo como objetivo estreitar relações com seus clientes, tem buscado continuamente o desenvolvimento em soluções na confecção de solados, entressolas e palmilhas com o objetivo de manter a competitividade no mercado.

Desta forma, devido à sua versatilidade reacional e à capacidade de produção de compósitos com várias cargas, o EVA caracteriza-se um ótimo ponto de partida para incrementar a produção de materiais, seja ele quimicamente modificado ou carregado com uma carga mineral, para as mais diversas aplicações.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a introdução de novas cargas inorgânicas em poli(etileno-co-acetato de vinila) (com 18 mol% de acetato de vinila) (EVA-18) para a utilização destes compósitos na indústria calçadista. As misturas EVA-18/carga inorgânica, serão estudadas em suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Será utilizado como carga o carbonato de cálcio, xisto calcinado, xisto calcinado silanizado, sílica, sílica silanizada, argila sódica e argila sódica silanizada.

A partir dos resultados das propriedades avaliadas algumas cargas serão funcionalizadas com silano, para preparo de novas misturas com EVA-18. Além da funcionalização serão preparadas novas misturas com a utilização do EVAL como promotor de adesão sendo as propriedades da mistura novamente analisadas a fim de determinar as melhores condições para utilização da mistura.

Como objetivo secundário, o estudo visa avaliar as características de processamento que atuam sobre o processo de modificação da estrutura química do EVA e o seu efeito das interações entre o EVA e a carga funcionalizada ou não.

O treinamento de pessoal profissional que atua na empresa, para avaliar as propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas de compósitos base EVA-18, permitirá à empresa dominar uma área de interesse econômico da

mesma e prestar serviço técnico especializado às empresas calçadistas que são clientes da Petroquímica Triunfo S/A.

Com a possibilidade de desenvolvimento de novos compósitos, e análise das propriedades destes materiais, poderão ser abertos novos caminhos para a Petroquímica Triunfo S/A. Desta forma, a empresa poderá se inserir em outros segmentos do mercado, no que tange a utilização de compósitos com EVA como matriz polimérica, com cargas variadas, para aplicação na indústria de calçados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mercado de poli(etileno-co-acetato de vinila)

Em 2004, a capacidade de produção mundial de polietileno a alta pressão era de 19.723 KT/a. Através de ampliações e novas fábricas espera-se que este número aumente para 22.743 KT/a já em 2009. A capacidade de plantas produtoras de polietileno de alta pressão vem crescendo numa taxa anual de 2,9 % ao ano. Todavia, a maior parte desta capacidade é utilizada para a produção do homopolímero polietileno de baixa densidade (PEBD). Existem algumas plantas que dedicam parte da sua capacidade para EVA, porém a produção não passa de 10% da capacidade total de polietileno a alta pressão, em torno de 1.920 KT/a²³.

A produção mundial do copolímero EVA está dividida entre vinte e seis companhias e os maiores produtores são: Exxon Móbil (Bélgica), DuPont (EUA), Atofina (França), Formosa (Taiwan), Equistar (EUA) e Hyundai Chemical (Coréia). No Brasil, existem três empresas que produzem EVA. Na Tabela 1 é apresentado a produção em 2004 destas empresas²³.

Tabela 1: Produtores de EVA no Brasil.

Indústria Petroquímica Brasil	Concentração de acetato de vinila	Total produção em 2004	Tecnologia
Petroquímica Triunfo S/A	9 - < 33%	28 KT/a	tubular
Politeno Indústria S/A	9 - < 33%	2 KT/a	tubular
Polietilenos União S/A	1 - < 33%	12 KT/a	autoclave

Da produção mundial de 1.920 KT/a, a demanda maior em 2004 tem sido para copolímero EVA com concentração entre 18 e 33 mol% de acetato de vinila e isto permanece na projeção para 2009, conforme mostrado nos gráficos abaixo nas Figuras 3 e 4²³.

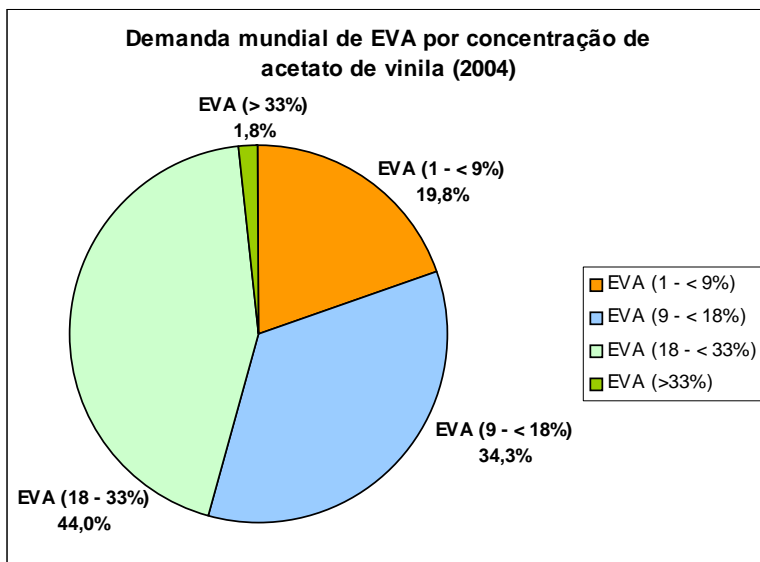


Figura 3: Demanda mundial em 2004 de EVA por concentração de acetato de vinila.

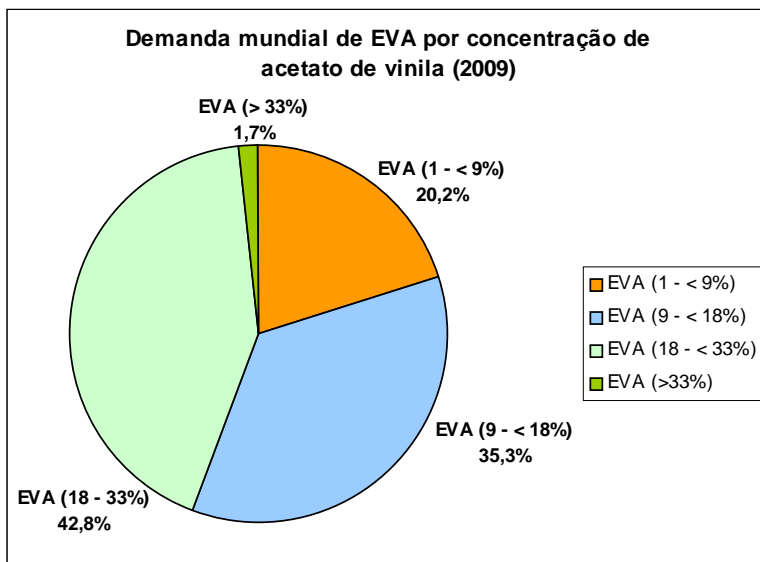


Figura 4: Perspectiva de demanda mundial de EVA em 2009, por concentração de acetato de vinila.

A maior aplicação do copolímero de EVA é para filmes, cerca de 44% da produção mundial. Aplicações para empacotamento de alimentos e não-alimentos “*food packing* e *non-food packing*” é estimado em 33% e 30%, respectivamente, da produção destinada para filmes. A moldagem por injeção é a segunda maior aplicação do EVA com cerca de 24%²³.

O mercado calçadista que utiliza EVA vem crescendo próximo de 4,7%/a, tendo a China como líder deste mercado com 267 KT consumidas em 2004 comparado com um total de 335 KT utilizada mundialmente. Aplicações em cobertura de tecidos, cabeamento e adesivos “hot melt” completam o grupo das cinco maiores aplicações de EVA. Existem ainda outras aplicações bem menos representativas em moldagem, tubos e outros²³. As Figuras 5 e 6 mostram uma relação de consumo de EVA em relação a utilização em 2004 e uma previsão para 2009 respectivamente.

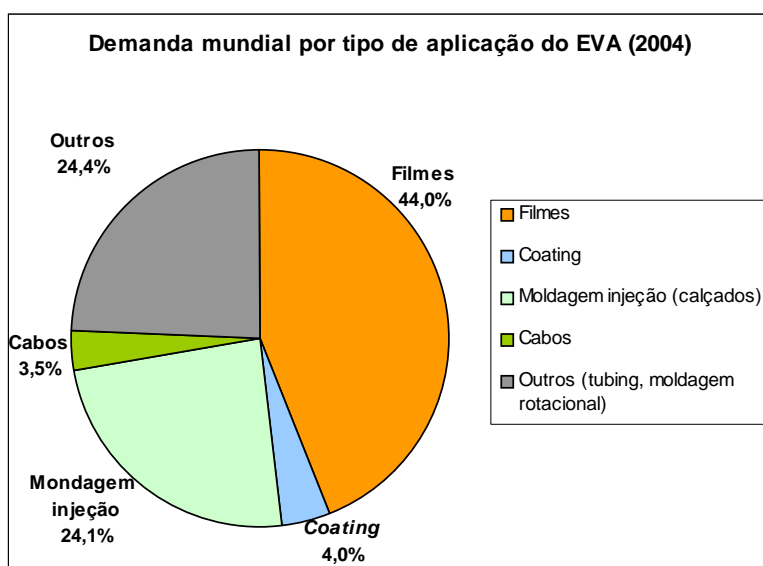


Figura 5: Demanda mundial em 2004 de EVA por tipo de aplicação.

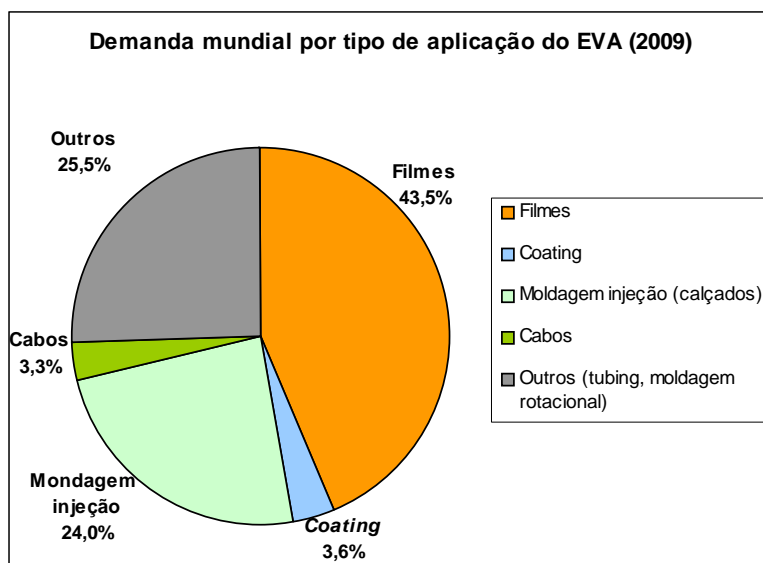


Figura 6: Perspectiva de demanda mundial de EVA em 2009, por tipo de aplicação.

Em função do crescimento apontado para o mercado calçadista e a perspectiva de demanda mundial para os próximos anos, podemos dizer que todo e qualquer tipo de estudo em busca de melhorias e novidades para este setor serão bem-vindos.

3.2 Adição de cargas a polímeros

A concepção da denominação de carga leva a uma interpretação de tratar-se de produtos usados em larga escala e que apresentam o mais baixo custo dos produtos de uma formulação, tendo como função apenas de ser um ingrediente para dar volume, para fazer um enchimento. No entanto, esta visão pode ser encarada de forma muito simplória para um produto utilizado em larga escala que é responsável por inúmeras propriedades do produto final e que determina a otimização e a modernização de produtos e processos. A visão moderna da importância destes produtos leva a uma nova denominação destes

materiais que passam a ser enfocados como aditivos minerais. Como aditivos é preciso que a escolha seja feita com muito embasamento e apoio técnico, fundamentado em fornecedores confiáveis e com flexibilidade produtiva e técnica para adequar o produto às necessidades do cliente²⁴.

Cargas são sólidos que são misturadas a um material base de forma a não solubilizar ou reagir, porém, permanecerem difundidos uniformemente no mesmo. É muito comum o uso de cargas em praticamente todos os termoplásticos, porém, para alguns deles, a porcentagem de carga deve ser limitada para evitar perder a qualidade típica do material, responsável pela sua indicação.

Uma carga deve ser barata, leve, estável ao calor, neutra, apresentar baixo poder de absorção de água, de óleo, não impedir o fluxo do polímero além de conferir vantagens tais como o aumento da resistência ao calor, ao impacto, tração, a ação de solventes, etc²⁵. Existem cargas inorgânicas e orgânicas, sendo que sob certo sentido as duas se completam.

A associação de cargas (talco, fibra de vidro, micro esferas de vidro, etc.) a um polímero ou a uma blenda para melhorar algumas de suas propriedades físico-químicas, resulta em produtos denominados “plásticos reforçados” .

A utilização de materiais que se encontram na escala nanométrica também são adicionados à matriz polimérica tendo como objetivo fornecer uma característica específica, agindo sempre de forma a promover melhorias nas propriedades do produto final²⁶.

Fibras naturais também tem sido utilizadas como reforçadores para termoplásticos, devido ao baixo custo da matéria-prima, sua biodegradabilidade e pelas boas propriedades mecânicas conferidas aos compósito²⁷. Atualmente, as fibras naturais mais utilizadas na produção de compósitos são: juta, rami, linho e

sisal²⁸. Sob a forma de serragem ou pó de madeira, a madeira também tem sido empregada em compósitos²⁹. Estudos mostraram que a fibra de sisal pode ser usada como reforço em matrizes poliméricas apresentando elevada resistência ao impacto e propriedades em tração e em flexão moderadas³⁰.

O uso de cargas inorgânicas em materiais poliméricos é uma prática altamente difundida nas empresas de transformação de polímeros. Entre as cargas mais utilizadas estão a alumina, o carbonato de cálcio, o negro de fumo e o talco. O uso de xisto retornado (XR) como carga em materiais poliméricos é uma possibilidade interessante de utilização deste material e, na literatura especializada, poucas referências sobre o assunto estão disponibilizadas^{24,31-39}.

Procura-se melhorar as propriedades de impacto de polímeros através da incorporação de não-elastômeros, isto é, plásticos reforçados com cargas inorgânicas⁴⁰. A forma esférica da partícula de carga constitui uma classe importante de misturas de polímero/compósito. As propriedades mecânicas de um polímero determinam as aplicações destes e a aditivação com cargas inorgânicas deve receber especial atenção para determinar seu uso ou não.

Em geral, as partículas esféricas agem como concentradores de tensão, onde iniciam e terminam as quebras, ou seja, ponto em que ocorre a absorção do excedente de energia⁴⁰. A morfologia é um fator chave que determina a eficiência do agente reforçante. Porém, os parâmetros morfológicos como também outros fatores que influenciam as propriedades mecânicas (estrutura do polímero, reticulação, presença de plastificante, etc) estão relacionados. A compreensão dos efeitos de parâmetros morfológicos nas propriedades mecânicas não só é muito importante para a otimização, visando atingir misturas mais resistentes, mas também para a investigação adicional dos efeitos de outros fatores como a adesão interfacial.

Uma carga pode ter uma característica de fibra e, em estudo recente, a adição de fibras minerais inorgânicas em nylon-6 se mostrou bastante eficiente. Os resultados mostraram que a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade aumentaram com o aumento da adição, em peso, de fibras ao mesmo tempo em que a resistência ao impacto e o alongamento máximo diminuíram com o aumento da adição de fibras⁴¹.

Publicações recentes têm mostrado que tanto o módulo como a resistência ao impacto do polipropileno pode ser melhorada utilizando cargas inorgânicas⁴². Muitas vezes o polipropileno é reforçado com fibras de vidro que são utilizadas para aumentar a dureza e a resistência à fratura⁴³.

Tanto o negro-de-fumo quanto a sílica precipitada tem sido utilizados para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos de borracha⁴⁴. O negro-de-fumo, quando utilizado em compósitos de EVA com 28% mol de acetato de vinila, aumenta as propriedades mecânicas do compósito formado, tanto a tensão quanto o módulo conforme demonstrado por Das e colaboradores⁴⁵. Em estudo sobre o efeito da adição de negro-de-fumo nas propriedades elétricas e propriedades mecânicas em EVA com 45% mol de acetato de vinila, mostrou que as melhores propriedades tanto elétricas quanto mecânicas foram obtidas quando adicionado o agente reforçante⁴⁶.

A adição de fibra de vidro é freqüentemente utilizada para modificar as propriedades do polipropileno e para diminuir o custo. Fibras de vidro longas aumentam as propriedades mecânicas do polipropileno, assim como a adição de carbonato de cálcio aumenta o módulo⁴⁷.

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais que vem sendo estudados e utilizam substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais que são dispersos dentro de uma matriz polimérica⁴⁸. Um dos sistemas mais utilizados é um híbrido

baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos, constituídos de silicatos em camadas⁴⁹. Os nanocompósitos poliméricos exibem boas propriedades ópticas além de apresentarem propriedades superiores às dos polímeros puros ou às dos compósitos convencionais. Aumentos significativos são observados para as propriedades de barreira a gases, módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência aos solventes e ao fogo entre outras⁵⁰.

Sabe-se que em misturas poliméricas a compatibilidade entre as fases depende da miscibilidade entre cada um dos componentes⁵¹. A utilização de cargas inorgânicas em polímeros tem como principal objetivo reduzir o custo de produção e, ainda, melhorar as propriedades de dureza⁵², dentre outras, permitindo ainda, modificações das características e o desenvolvimento de novos compósitos.

3.3 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é amplamente utilizado na indústria de plástico devido às suas vantagens, como por exemplo: baixo custo em relação aos outros tipos de cargas, cor branca, atóxico, inodoro, macio, seco, disponível em diversos tamanhos de partículas e é um material facilmente incorporado ao polímero. Possui grau de pureza elevado, altos índices de alvura e absorção, boa dispersão e plasticidade e baixa densidade aparente. É estável a altas temperaturas entre (800-900°C)⁷. É geralmente utilizado para produção de compósitos: poli(cloreto de vinila), polipropileno, ABS [poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)] e polietileno⁷.

O carbonato de cálcio é um composto inorgânico polar, reage com várias substâncias e tem como desvantagens a possibilidade de reagir com ácidos, liberando gás carbônico e sais solúveis em água. A adição em HDPE tende a aumentar a fragilidade do polímero, tornando-o mais quebradiço⁷.

Estudo das propriedades ópticas de filmes finos de compósitos EVA/Carbonato de cálcio é descrito por Larena e Villar⁵³. Os autores observaram que existe uma relação linear entre as propriedades ópticas e a espessura do filme deste compósito. A transmitância dos filmes diminui com o aumento da concentração de carga usada no compósito, seguindo um comportamento exponencial.

A preparação de compósito EVA/Cimento (com presença de íon cálcio) mostrou evidência de que existe interação química entre a fase inorgânica e a fase orgânica. Os resultados mostraram que os grupos acetatos do EVA sofrem uma hidrólise alcalina e interação com íons cálcio (Ca^{2+}), para formar um íon orgânico, o acetato de cálcio. O novo polímero formado, o poli(álcool vinil) por ser solúvel em água e de maior polaridade, consegue melhorar a desempenho do concreto após a cura⁵⁴.

3.4 Xisto retornado

No primeiro trabalho deste grupo usando xisto retornado em polímeros, foi estudado o efeito desta carga em mistura com o polietileno de alta densidade (HDPE)⁵¹.

Neste trabalho, avaliou-se a ação do xisto retornado no polímero em comparação com a ação do carbonato de cálcio na mesma matriz. Foi observado durante o processamento dos compósitos HDPE/ CaCO_3 e HDPE/XR (10 μm), que o compósito com a carga carbonato de cálcio mostrou uma tendência de aumentar o torque com o aumento da concentração do teor de carga. A introdução de carbonato de cálcio em HDPE induziu uma certa dificuldade no escoamento do compósito. Pode-se dizer que o aumento do teor de carbonato de cálcio no compósito adicionado ao HDPE causa um aumento na viscosidade como também observado por Petraru e colaboradores⁵⁵.

Quando o xisto retornado foi adicionado ao HDPE, não se observou o mesmo efeito ocasionado pelo carbonato de cálcio. A explicação para um efeito diferente quando comparado com o carbonato de cálcio, é que o coque residual no xisto retornado pode estar atuando como um lubrificante, evitando o aumento da viscosidade (torque). Semelhante comportamento sugere que parte do material orgânico existente no xisto retornado está disponível na superfície da fase inorgânica, reduzindo o cisalhamento entre as fases do xisto retornado e do HDPE, levando a uma redução da viscosidade (torque)⁵¹.

As propriedades mecânicas dos compósitos HDPE/XR em função da carga foi analisada pelos autores⁵¹, os resultados são apresentados na Tabela 2.

É possível observar na Tabela 2 que o xisto retornado não tem efeito reforçante, mas que pode ser usado como carga em concentrações baixas. Na interface polímero/xisto retornado existe a presença de forças fortes, as quais permitem uma boa interação entre o polímero e a carga. Suwanprateeb e colaboradores⁵⁶ estudaram o comportamento de compósitos PE/CaCO₃ a uma taxa de deformação de 2,0 mm/min, usando uma concentração de carbonato de cálcio de até 0,40 % m. Eles noticiaram que o aumento da taxa de deformação aumenta a tensão no ponto de escoamento e este aumento resulta num decréscimo no grau de dependência entre tensão/deformação no ponto de escoamento com a taxa de deformação usada.

Tabela 2: Propriedades mecânicas dos compósitos HDPE/XR⁵¹.

HDPE (m %)	XR (m % - μm)	Tensão no ponto de escoamento (MPa)	Deformação no ponto de escoamento (%)	Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)
100		222 \pm 11	12,6 \pm 1,7	166 \pm 19	392 \pm 128
99	01 - 125	220 \pm 8	11,7 \pm 2,2	150 \pm 17	126 \pm 75
95	05 - 125	218 \pm 10	10,8 \pm 1,3	161 \pm 11	152 \pm 85
90	10 - 125	232 \pm 17	9,6 \pm 0,9	-----	-----
80	20 - 125	223 \pm 18	10,6 \pm 1,7	-----	-----
99	01 - 83	218 \pm 14	12,7 \pm 3,4	149 \pm 21	118 \pm 93
95	05 - 83	227 \pm 12	11,8 \pm 1,6	154 \pm 9	170 \pm 151
90	10 - 83	221 \pm 16	13,1 \pm 1,2	133 \pm 17	102 \pm 87
80	20 - 83	206 \pm 55	8,9 \pm 3,7	-----	-----
99	01 - 10	224 \pm 13	11,3 \pm 0,8	137 \pm 15	72 \pm 42
95	05 - 10	223 \pm 16	11,2 \pm 1,2	-----	-----
90	10 - 10	214 \pm 12	13,0 \pm 0,9	-----	-----

Com a adição do XR com tamanhos de partículas de 125 μm , 83 μm e 10 μm no HDPE, a tensão e a deformação no ponto de escoamento tiveram o mesmo comportamento em qualquer concentração de xisto retornado utilizado (estes mesmos valores foram obtidos para os compósitos HDPE/CaCO₃). Este comportamento mostra a possibilidade de substituição do carbonato de cálcio pelo xisto retornado na preparação de compósitos em que se utiliza o carbonato de cálcio como carga.

Quando utilizada a concentração de 10 % (m/m) de XR e um tamanho de partícula de 125 μm , o material rompe rapidamente, com a ruptura do material se dando na região de escoamento. Porém, quando o tamanho de

partícula no compósito foi de 83 μm , mesmo usando uma concentração de 10 % m/m, a amostra apresentou os quatro parâmetros de propriedades mecânicas. Quando xisto retornado com tamanho de partícula de 10 μm foi usado, observou-se que o limite de desaparecimento da tensão e deformação no ponto de ruptura foi quando o teor de carga usado foi de 5% (m/m).

Em contraste com o que foi observado para o carbonato de cálcio, quando adicionado o xisto retornado como carga, a dependência da propriedade mecânica com o tamanho de partícula não foi observada. Pôde-se apenas observar que a tensão e a deformação no ponto de ruptura depende do diâmetro da partícula usada. Este comportamento deve estar ligado à perda da capacidade das cadeias do polímero em se organizar. Este comportamento está intimamente ligado a existência de interação entre o polímero e o xisto retornado. Tal interação pode estar associada a presença de um resíduo orgânico ligado à fase inorgânica.

A análise morfológica das misturas HDPE/XR mostrou uma grande compatibilidade entre as duas fases. Um ponto que deixa dúvida é determinar o tamanho da partícula envolvida pelo polímero. É possível afirmar que a partícula no interior do polímero era menor do que a que foi utilizada no processamento, indicando que o xisto foi fracionado no momento do processamento⁵¹.

3.4.1 Adição de xisto retornado em poli(etileno-co-acetato de vinila)

As Figuras 7 e 8 mostram os gráficos de torque durante o processamento do EVA-8/XR e EVA-18/XR, apresentando o xisto retornado com diferentes tamanhos de partículas. Pode-se observar que a curva de torque apresenta uma tendência ao aumento do torque com o aumento do tamanho da partícula utilizada³⁰.

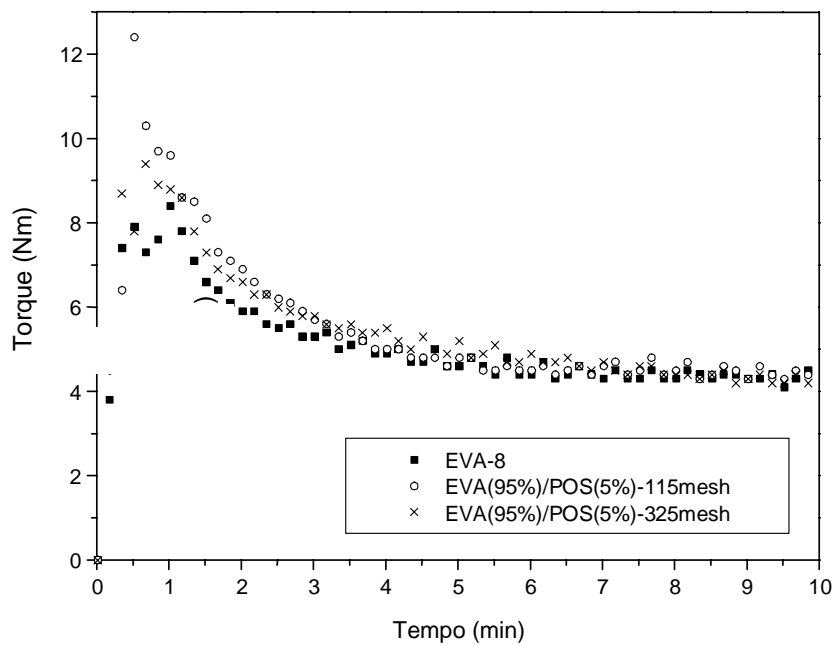


Figura 7: Torque *versus* tempo da mistura EVA-8/XR (325 mesh)³⁰.

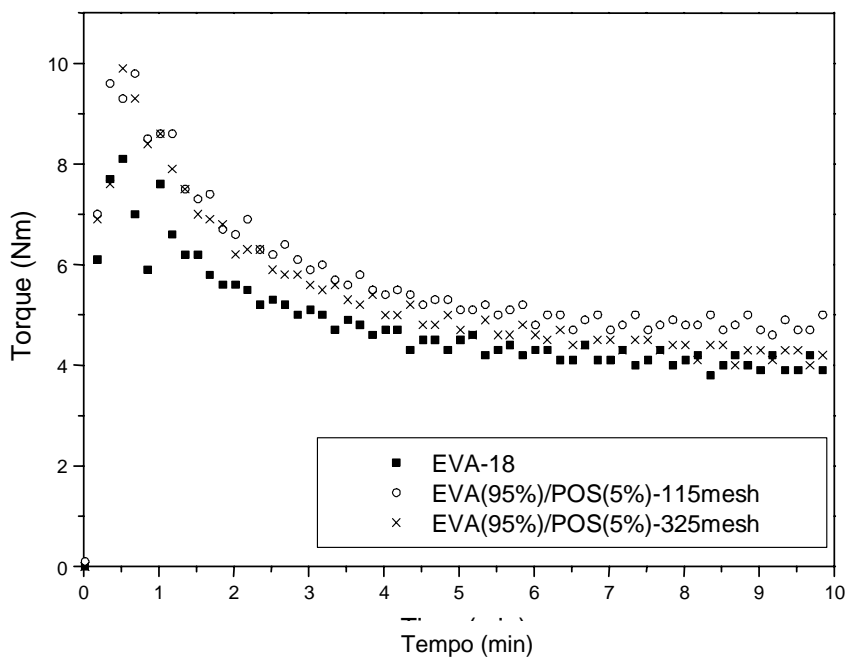


Figura 8: Torque *versus* tempo de mistura de EVA-18/XR (325 mesh)³⁰.

As propriedades mecânicas analisadas mostraram que a tensão no ponto de ruptura das misturas EVA-8/XR e EVA-18/XR foram menores do que os valores mostrados pelo polímero de partida. Em ambos os casos, as misturas com até 30% (m/m) mostraram a tensão no ponto de ruptura foi 40% menor do que os polímeros de partida. Com respeito à deformação no ponto de ruptura, as misturas EVA-8/XR rapidamente colapsaram durante o teste, enquanto a mistura EVA-18/XR permaneceu apresentando deformação plástica mesmo em alta concentração de xisto retornado. Considerando misturas apresentando 1% (m/m) de xisto retornado, foi observado um efeito reforçante quando o tamanho de partícula era de 270 e 325 mesh.

A partir dos resultados das propriedades mecânicas, os autores³⁰ relataram que três fatores poderiam ser relacionados entre tais propriedades e o xisto retornado, que são:

- a. Tamanho de partícula do xisto retornado: quanto menor a partícula utilizada melhor são as propriedades mecânicas dos compósitos, quando comparado ao polímero puro. Este comportamento pode ser explicado pela melhor dispersão da partícula na matriz polimérica³⁰.
- b. Concentração do xisto retornado utilizado no compósito: a quantidade de xisto retornado ou qualquer outra carga é importante para o desempenho das propriedades mecânicas dos compósitos. O aumento do conteúdo de carga tende a induzir uma redução nas propriedades mecânicas, principalmente quando a interface entre a matriz polimérica e a carga apresenta uma interação fraca³⁰.

- c. A polaridade do polímero: um aumento na polaridade do EVA (conteúdo de acetato de vinila), melhora as propriedades mecânicas dos compósitos³⁰.

Os resultados das propriedades mecânicas foram rearranjados para produzir um *design* fatorial como mostrado na Figura 9, o qual permitiu calcular os efeitos do teor de acetato de vinila mol%, concentração de xisto retornado e tamanho de partícula do xisto retornado utilizado no compósito, em relação à tensão e deformação no ponto de ruptura.

As análises fatoriais sugeriram o seguinte:

1. Um aumento na concentração de acetato de vinila no EVA aumenta a tensão e a deformação no ponto de ruptura em todos os casos³⁰.

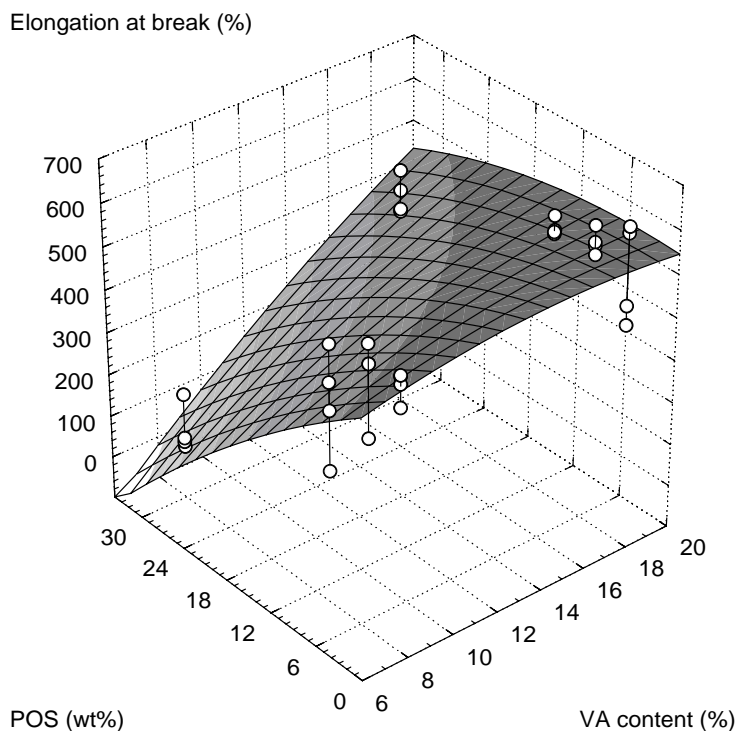


Figure 9: Gráfico da tensão e deformação no ponto de ruptura em função do xisto retornado e do conteúdo de acetato de vinila no EVA³⁰.

2. Um aumento do conteúdo de xisto retornado induz a um decréscimo na tensão no ponto de ruptura e na deformação no ponto de ruptura, como esperado, mas este efeito foi pronunciado quando o teor de xisto retornado foi maior do que 10% (m/m)³⁰.
3. O decréscimo no tamanho da partícula utilizada, mostra um aumento na tensão e deformação no ponto de ruptura dos compósitos³⁰.
4. Quando o teor de acetato de vinila no EVA e o conteúdo de xisto retornado no compósito aumenta simultaneamente (8 % para 18% e 1% para 5%) a deformação no ponto de ruptura diminui cerca de 39%. De outra forma, quando o teor de acetato de vinila variou de 8 para 18% e o teor de xisto retornado de 10% para 30%, a deformação no ponto de ruptura aumentou cerca de 114%. A este comportamento os autores disseram que as interações químicas entre a carga e o polímero são capazes de promover um aumento na deformação no ponto de ruptura. A interação entre as unidades acetato e o xisto retornado afetou o comportamento mecânico de deformação no ponto de ruptura, sem contudo induzir uma melhora na tensão no ponto de ruptura³⁰.

Estes resultados sugerem que o coque orgânico na superfície do xisto retornado está pronto para promover uma melhor interação entre a partícula e o polímero. Da mesma forma o coque pode contribuir para desenvolver uma melhor interação entre o EVA e a carga. O mecanismo para explicar este efeito pode ser dito da seguinte forma:

“Uma melhora do espalhamento da carga na matriz polimérica, devido às interações químicas entre os dois sistemas, em detrimento do efeito plastificante observado no compósito HDPE/XR. Este efeito é devido à presença do coque fixado na matriz mineral no momento da pirólise”.

3.5 Xisto calcinado

O xisto calcinado (XC) é um material inorgânico originado a partir da calcinação do xisto retortado a 500°C por 5 horas na presença de oxigênio. Durante o processo de calcinação, o material orgânico contido na rocha é transformado em gás carbônico e água, e o resíduo é constituído de sílica⁵¹. Com a retirada da fase orgânica intimamente ligada à fase inorgânica, é possível que poros sejam formados, e com isso é possível aumentar a capacidade de interação do polímero com o material inorgânico, conseqüentemente, melhorando as propriedades finais dos compósitos.

Em trabalhos publicados e na tese de mestrado de Schneider^{21,52,57}, foi desenvolvido o preparo de compósitos envolvendo EVAL/XC em várias concentrações e tamanhos de partículas. As propriedades mecânicas dos compósitos analisados, mostraram que o material apresentou uma capacidade de reforço em concentrações inferiores de 10% (m/m), principalmente na concentração de 0,5 % (m/m) de xisto calcinado, como é mostrado na Tabela 3, para os resultados das análises de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-XC (99,5/0,5) e EVAL-XC (95/05).

O comportamento das propriedades mecânicas dos compósitos EVAL-18/XC mostrou um ganho nas propriedades de tensão no ponto de ruptura que foi de 60 % em média, em relação ao material de partida. Já o resultado para a deformação no ponto de ruptura, apesar do grande desvio padrão para o

sistema, pode ser observado que os valores são altos, em relação ao material de partida.

Fica bem caracterizado que a presença ou ausência do coque faz com que o processo de interação entre a fase orgânica e a fase inorgânica seja totalmente diferente, mostrando resultados diferentes em relação às propriedades mecânicas. O coque residual pode atuar de duas formas distintas, a primeira como um plastificante, facilitando o deslocamento entre as partículas³⁰, e a segunda como um agente interfacial, diminuindo a tensão interfacial entre as fases³⁰.

Por outro lado, a ausência do coque, removido por queima na presença de oxigênio, além de eliminar o efeito plastificante existente no xisto retornado, induz à formação de poros por onde a matriz polimérica irá se fixar, o que acarreta uma melhoria nas propriedades mecânicas do sistema⁵¹.

Tabela 3: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos EVAL-18/XC (99,5/0,5) e EVAL-18/XC (95/05)^{21,52,57}.

	Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVAL-18 (puro)	8,67 ± 1,66	372,8 ± 40,6	33,96 ± 15,24
EVAL-18 (0,5% - 44,5 µm)	15,79 ± 0,57	567,8 ± 76,82	11,82 ± 1,87
EVAL-18 (1 % - 44,5 µm)	14,15 ± 0,57	519,4 ± 108,7	62,80 ± 24,46
EVAL-18 (1 % - 53,3 µm)	14,35 ± 1,01	511,5 ± 86,7	44,89 ± 20,88
EVAL-18 (1 % - 88,9 µm)	14,18 ± 0,32	554,1 ± 124,4	31,19 ± 7,10
EVAL-18 (1 % - 125 µm)	14,52 ± 0,42	537,3 ± 111,5	78,66 ± 19,70
EVAL-18 (5 % - 44,5 µm)	11,49 ± 5,285	403,5 ± 196,3	87,59 ± 64,28
EVAL-18 (5 % - 53,3 µm)	13,50 ± 0,65	459,2 ± 82,7	73,90 ± 17,17
EVAL-18 (5 % - 88,9 µm)	12,35 ± 0,60	454,6 ± 41,4	25,98 ± 5,52
EVAL-18 (5 % - 125 µm)	13,60 ± 0,73	484,1 ± 129,0	45,31 ± 28,33

3.6 Sílica

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO₂, nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas, sílicas vítreas e sílicas amorfas que oferecem vantagens e desvantagens nas mais diferentes aplicações. Por exemplo, na forma coloidal sintética de sílica, em relação à fase amorfa oferece boa área superficial e propriedade de reforço. Polímeros reforçados com este tipo de composto possuem aumento significativo na viscosidade o qual pode resultar em dificuldades no processamento. Produtos à base de sílica natural, quartzo

microcristalino são usualmente mais baratos do que a sílica sintética, mas oferecem vantagens e desvantagens. Apresentam baixa área superficial, alta pureza e boas propriedades mecânicas quando utilizada como agente de reforço⁵⁸.

A sílica possui numerosas aplicações específicas, como os cristais piezoelétricos. Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga e componente de catalisador. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes ópticos. A sílica é um material básico na indústria de vidro, cerâmicas e refratários e é uma importante matéria-prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbeto de silício e silicones. A sílica cristalina refere-se a um grupo mineral no qual a sílica se organiza em uma estrutura cristalina. A unidade estrutural básica da maioria das formas da sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de 4 átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, silício tetraédrico. Esse arranjo tetraédrico possibilita a formação de uma rede cristalina tridimensional infinita por meio do compartilhamento de todos os átomos de oxigênio de um tetraedro com os grupos vizinhos. A sílica a temperaturas ordinárias é quimicamente resistente a muitos dos reagentes comuns. Além disso, pode suportar uma ampla variedade de transformações sob condições severas como por exemplo, temperaturas altas⁵⁸.

A sílica tem sido utilizada como uma importante carga para a borracha a fim de obter propriedades de reforço maiores nos compósitos com este tipo de material⁵⁹. A utilização de sílica como carga pode fornecer aos compósitos de borracha uma combinação única que proporciona resistência a abrasão, propriedades de adesão e aumento da tensão⁶⁰. A tensão/deformação no ponto de ruptura e o módulo aumentam ainda mais quando utilizada sílica silanizada nos compósitos de borrachas, comparando com compósitos de sílica não tratada⁶¹.

3.7 Argila sódica (*montmorillonita*)

Enquanto os filossilicatos, tais como talco, caulim e mica apresentam longa tradição de uso na forma de cargas, inertes ou não, na indústria de plástico, as cargas de filossilicatos ainda não alcançaram significado expressivo. Esses silicatos são produzidos a partir de argilas naturais ou artificiais e se caracterizam por apresentar considerável inchamento em decorrência da introdução de água entre suas camadas. Um dos minerais conhecidos que apresentam essa capacidade de expansão é a bentonita, extraída industrialmente no sul da Alemanha, em amplas regiões no Mediterrâneo e nos EUA. A montmorillonita é o principal componente da bentonita e é composta por três camadas, sendo que as camadas octaédricas de Al_2O_3 são flanqueadas por camadas tetraédricas de SiO_2 ⁶².

Os filossilicatos a serem utilizados industrialmente nos plásticos devem se tornar organófilos através da permutação de íons, tornando-se insolúveis em água, apresentando a capacidade de inchamento em meio orgânico e permitindo dispersão através de cisalhamento durante a transformação da formulação de resina plástica⁶². O principal campo de aplicação dos filossilicatos organófilos tem sido a fabricação de espessantes inorgânicos usados como aditivos em tintas. Porém, recentemente, os estudos têm-se voltado para aplicações em resinas plásticas e borrachas⁶³.

A argila mais empregada na área de nanocompósitos baseados em polímero-silicatos em camadas é a montmorillonita. No Brasil, esta argila é abundante no estado da Paraíba e pertence ao grupo das esmectitas⁶⁴.

A argila sódica apresenta-se na coloração bege e apresenta alta plasticidade, elevado poder de absorção e de troca de cátions. É uma carga com alta razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) e dimensões na ordem dos

nanômetros, caracterizando-se por apresentar combinações muito favoráveis de resistência mecânica e tenacidade, enquanto o uso de cargas convencionais geralmente eleva a rigidez às custas da resistência ao impacto⁶⁵.

Uma característica particular é a possibilidade de introduzir macromoléculas entre suas camadas, devido à ação das tensões de cisalhamento a que a resina plástica é submetida durante sua transformação, favorecendo o aumento ainda maior da distância entre as camadas. Dessa forma, as camadas individuais de silicatos podem ser esfoliados e dispersas, de forma isolada, pela massa de resina plástica. Efeitos recíprocos iônicos e de ligações de hidrogênio entre as camadas, particularmente entre suas arestas, podem levar à formação de uma estrutura reticulada, semelhante a um castelo de cartas, que influencia bastante nas propriedades mecânicas dos compósitos⁶².

A utilização de aminas quarternárias, permite a transformação da argila hidrofílica, em uma argila organofílica. Ao introduzir o íon dodecil amônio em montmorillonita, Pramanik e colaboradores⁶⁶, conseguiram que a argila fosse inchada em xileno, e então esta foi incorporada no EVA.

Polímeros baseados em nanocompósitos têm atraído muito a atenção dos cientistas, como resultado da nanoescala da partícula, em função da área da superfície e principalmente, da interação da carga com a matriz polimérica⁶⁷. As propriedades mecânicas destes compostos podem ser significativamente melhoradas com baixo conteúdo de carga se as dimensões da fase ultrafina das nanopartículas forem mantidas⁶⁸.

3.8 EVAL – poli(etileno-co-álcool vinílico)

O poli(etileno co-álcool vinílico) (EVAL) é um polímero muito similar ao poli(álcool vinílico) (PVAL). A diferença básica entre eles está na presença do grupamento etileno presente na estrutura do EVAL.

Os dois polímeros são obtidos através do mesmo processo, ou seja, a hidrólise dos polímeros de partida. O PVAL é obtido através da hidrólise de poli(acetato de vinila) (PVA) e o EVAL, obtido através da hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA). Como o EVAL possui na cadeia polimérica grupamentos de etileno, este possui menos hidroxilas que o PVAL.

Variando-se um pouco as condições de hidrólise, consegue-se variar grandemente a polaridade do polímero. Deste modo, um menor teor de hidroxilas permite melhorar a interação do polímero com materiais de características hidrofóbicas (apolares), enquanto um maior teor de hidroxilas ocasionará o efeito contrário.

O teor de hidroxilas permite a utilização de solventes diferentes para a solubilização dos polímeros. Um menor teor de hidroxilas permite a solubilização em solventes apolares, enquanto que para um teor maior de hidroxilas ocorre a solubilização em solventes polares. Como por exemplo, o PVAL é solúvel em água, já o EVAL não.

A utilização deste polímero como agente de compatibilização está ligado à possibilidade de formação de interações polares entre o polímero e a carga inorgânica, e o EVAL por ser um material orgânico, possui melhores possibilidades de interagir com a fase orgânica do compósito, ajudando a melhorar as propriedades finais do compósito.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais utilizados

Neste estudo foi utilizado EVA-18%, PN 2021 (nome comercial), fornecido pela Petroquímica Triunfo S/A e as seguintes cargas inorgânicas: carbonato de cálcio, xisto calcinado, sílica, argila sódica, xisto calcinado silanizado, argila sódica silanizada e sílica silanizada. O carbonato de sódio (Barralev C E2) utilizado possui alta pureza e alvura, com tamanho médio de partículas entre 2,2 e 3,2 μm e foi fornecido pela Coremal Comércio e Representações Maia Ltda. O xisto retornado foi fornecido pela Petrobrás S/A, o qual foi seco e pulverizado até que as partículas passassem em peneira de 320 mesh, o que corresponde a um tamanho de partícula de 44 μm . O xisto retornado calcinado foi obtido através da queima em presença de oxigênio do xisto retornado a 500°C por 5 horas. A sílica precipitada (Zeosil 175GR) utilizada foi fornecida pela Rhodia S/A. A argila sódica (Argel 35) foi fornecida pela Betonit União Nordeste S/A.

4.1.1 Obtenção do EVAL-18

A hidrólise do EVA (com 18 mol % de acetato de vinila) foi realizada através da solubilização do respectivo EVA em tolueno P.A. e com adição de solução alcoólica de hidróxido de sódio 10%, com posterior neutralização com ácido clorídrico P.A. A reação foi realizada sob nitrogênio, sob refluxo, durante o

período de 5 horas. A purificação do polímero obtido foi realizada por lavagem do mesmo com etanol comercial. O produto hidrolisado foi identificado como EVAL-18, proveniente da hidrólise do EVA com 18 mol % de acetato de vinila⁶⁹. A Figura 10 apresenta a reação de hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) para a obtenção do poli(etileno-álcool vinílico).

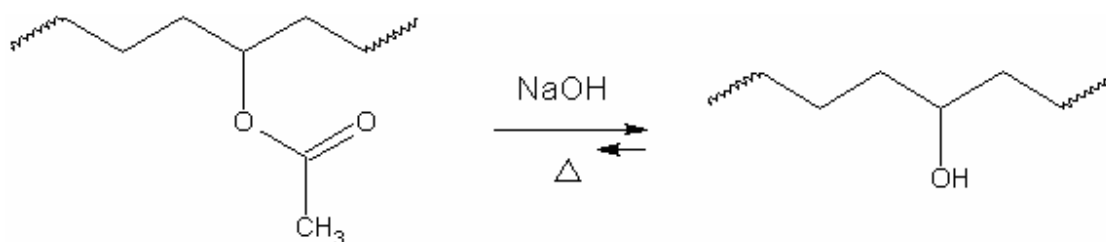


Figura 10: Reação de hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) para obtenção do poli(etileno-co-álcool vinílico)

4.1.2 Funcionalização das cargas com silano A-137

Cerca de 100 g de carga a ser funcionalizada foi colocada num copo de Becker com 100 mL de água corrigindo o pH da solução para 2,5 com solução aquosa de ácido acético 5,0 % (m/v). Então foi colocado quantidade suficiente de silano A 137 (funcionalização de 1% m/m). Objetivando viabilidade técnica e comercial, optou-se pela utilização de 1% m/m de silano, uma vez que estudos mostram que valores acima de 5% (m/m) já não se mostram mais interessantes em função do elevado custo do silano⁴¹. Após a adição de silano a reação prosseguiu cerca de 60 minutos sobre agitação. Terminado o tempo reacional, o material foi filtrado, lavado com água e álcool e seco em estufa a 100 °C por duas horas.

Dentre as cargas minerais escolhidas para o estudo, o xisto calcinado, a sílica e a argila sódica foram funcionalizadas com silano. A estrutura do silano utilizada é apresentada na Figura 11.

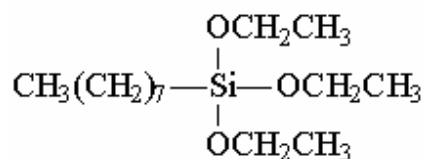


Figura 11: Estrutura química do silano A 137

A reação de silanização ocorre por meio da transferência de uma das ligações oxigênio-silano, diretamente para a sílica da carga, com a liberação de etanol, como mostrado na Figura 12. Com a substituição, o silano fica diretamente ligado à superfície da carga, e desta forma a parte apolar da estrutura (grupo octila), pode atuar como um agente de miscibilidade ou de compatibilidade, permitindo uma melhor ligação entre a carga e o polímero usado para obtenção do compósito.

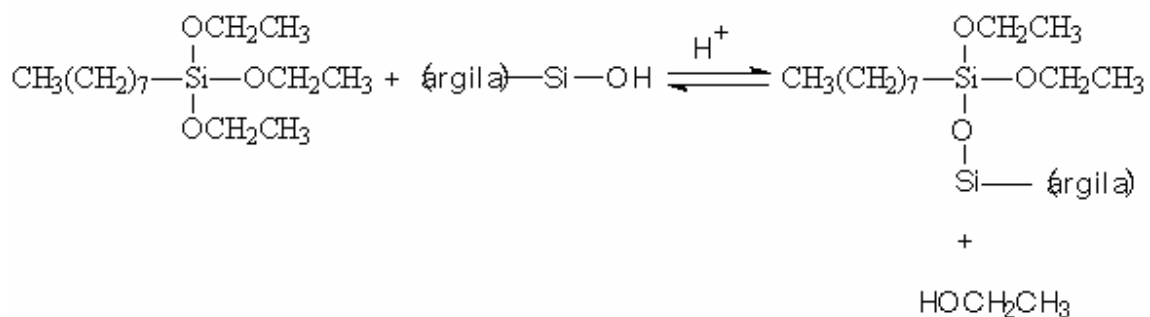


Figura 12: Reação de silanização da argila sódica

4.2 Preparação dos compósitos

Todas as misturas utilizadas neste estudo foram obtidas em câmara de mistura do equipamento Haake Rheomix 600 a 140°C em função da possibilidade de degradação do EVA. Com velocidade dos rotores de 50 rpm e misturados durante 15 minutos. Foram realizadas misturas na composição de 1%, 5%, 10%, 20% e 30% (m/m) de carga inorgânica com o EVA-18.

4.3 Preparação das amostras para ensaio mecânico

Os filmes foram moldados através de processo de compressão a 180°C, por 3 minutos sobre uma carga de 4,000 lbs em uma prensa Carver Monarch.

4.4 Determinação das propriedades mecânicas

As propriedades de tensão *versus* deformação foram obtidas à temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM D-882(02), utilizando o equipamento Emic DL2000, com uma velocidade de afastamento entre as garras de 50mm/minuto.

O corpo de prova normalizado teve suas extremidades presas entre duas garras. Estas se afastam uma da outra com uma velocidade constante e bem definida, impondo ao corpo-de-prova uma deformação contínua. Uma célula de carga, ligada à extremidade fixa, permite conhecer a tensão à qual é submetido o corpo-de-prova. O conhecimento da tensão e da deformação permite a análise para a caracterização qualitativa e de pesquisa e desenvolvimento⁷⁰.

As propriedades de tração dependem do tipo de material (tipo de plástico, grade da resina, aditivação), das condições de extrusão do filme e, no caso do ensaio, das dimensões do corpo-de-prova, da velocidade de tração, da forma de fixação dos corpos-de-prova e da maneira de medir a deformação. Logo, na comparação de resultados ou no confronto inspeção/especificação é necessário que todas as variáveis do ensaio sejam mantidas constantes⁷⁰.

A metodologia aplicada nos ensaios é baseada na norma ASTM D-882(02) que emprega uma máquina universal de ensaios operando à velocidade de tração constante. Este método se aplica à determinação das propriedades de tração de filmes e chapas com espessura inferior a 1mm⁴³. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada compósito formado.

4.5 Análise térmica

As curvas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) foram obtidas no equipamento Star SW 8.01 com o método Screen DSC N2, D10. A primeira curva de aquecimento foi de 10-140°C com incremento de temperatura de 10°C/min. O corpo de prova foi mantido a 140°C por 5 min com o intuito de eliminar a história térmica das amostras. Em seguida foi realizado o resfriamento de 140-10°C a 10°C/min e finalmente aquecido de 10 até 140°C a 10°C/min para a realização da avaliação. Todas as corridas foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio numa vazão de 50mL/min. O método aplicado para o cálculo do grau de cristalinidade segue a norma ASTM D 3417-99 (Determinação de entalpia de fusão e cristalização de polímeros por DSC) e a norma ASTM E 794-01 (Determinação da temperatura de fusão e de cristalização por análise térmica). Foi utilizado, como valor de entalpia para fins de cálculo, 293,6 J/g, conhecido para polietileno de baixa densidade. As temperaturas de fusão foram normalizadas e retiradas do pico das curvas.

4.6 Índice de fluidez

O método aplicado para a determinação do índice de fluidez foi baseado na norma ASTM-D-1238/99. Foi utilizado o fluidímetro Davenport modelo 10/97, no qual, se mede o tempo em que a amostra é escoada por um pistão que percorre uma distância pré-selecionada. Ao término da análise o resultado é convertido automaticamente para g/10min.

4.7 Grau de reticulação

O grau de reticulação foi determinado por extração da fase solúvel em tolueno a 110°C por 5 horas em aparelho extrator, partindo-se de uma massa de aproximadamente de 5,0 gramas, pesado ao décimo de miligrama. A técnica se baseia na solubilização da parte solúvel e passagem deste pela tela de arame. A parte insolúvel que contém a fração que apresenta material reticulado, fica retida na tela de arame, por onde a parte solúvel em tolueno passou ao ser filtrada. A determinação da percentagem de material reticulado é feita pelo cálculo da quantidade de material retido na tela de arame em função da quantidade de material colocado para ser analisado. O mesmo foi calculado por diferença de peso entre a parte insolúvel e a parte que foi extraída com tolueno. Foram utilizadas cerca de 5,0 gramas de EVA 18% que foram processadas em cabeça de mistura com peróxido de dicumila.

4.8 Microscopia

O preparo da amostra foi feito por imersão das amostras (preparadas por compressão a 180°C, por 3 minutos, sobre 4,0lbs/in² em uma prensa Carver Monarch), em nitrogênio líquido por 20 minutos. Em seguida, o corpo de prova foi

quebrado criogenicamente, de modo a ter uma fratura vítrea e a superfície fraturada foi tratada com vapor de ouro. As micrografias foram obtidas em equipamento JEOL Modelo JSM 5800 – microscopia eletrônica de varredura (SEM).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação das curvas de torque

5.1.1 Degradação do de gradação do EVA-18

Nesta primeira etapa foram obtidas informações com EVA puro referentes ao processamento dos compósitos em câmara de mistura, para verificar a existência de processos degradativos, devido à decomposição ou reticulação. Tais modificações que poderiam ocorrer durante o processo de mistura, foram analisadas através da avaliação das curvas de torque obtidas durante o processo de mistura para cada um dos sistemas estudados. Outra técnica utilizada foi a extração de solúveis dos compósitos.

O EVA apresenta uma estrutura polimérica (Figura 1), em que a carbonila ligada ao carbono terciário torna o hidrogênio ligado a este mesmo carbono mais ácido, facilitando a sua saída com conseqüente fragmentação da cadeia neste ponto (processo de degradação). Esta degradação acarreta num processo de diminuição da massa molar, alterando as propriedades mecânicas do polímero. Por outro lado, processo de cruzamento de cadeias (reticulação), também pode ocorrer, com conseqüente aumento da massa molar. Este processo interfere nas propriedades mecânicas, principalmente com variação na deformação no ponto de ruptura. Estes processos de degradação além de alterarem as propriedades mecânicas, alteram também o comportamento visual do material no momento do processamento, com a formação do chamado “olho de

peixe”, que são pequenos nódulos formados na superfície de peças extrusadas provenientes de processo de reticulação.

Num primeiro teste de comportamento do processamento do EVA-18 em câmara de mistura, foi realizado um estudo sobre a estabilidade do EVA-18 a temperatura de 160°C, tempo de 15 minutos e taxa de rotação dos parafusos de 50 rpm, de modo a excluir a possibilidade de processos degradativos. Para elucidar esta dúvida, o EVA-18 foi processado na câmara de mistura nas condições estabelecidas para o preparo dos compósitos. O processo de extração de solúveis por solubilização em um solvente adequado, no caso do EVA-18 foi usado tolueno, e posterior filtração em tela metálica foi realizado neste trabalho. A determinação do material insolúvel retido na tela através de pesagem do polímero solúvel em tolueno foi a técnica mais adequada para determinação de degradação por reticulação. Foi constatado que o EVA-18 processado não apresentou resíduos ou géis retidos na tela de filtração indicando que o processamento não induziu processos de degradação por reticulação.

É importante lembrar que com os processos de reticulação em geral ocorre um aumento de torque com o decorrer do processamento, o que não foi observado na curva de torque para EVA-18 puro, mostradas nas curvas de toque *versus* tempo em função da composição dos compósitos (Figura 13). Os processos de degradação por fragmentação da cadeia foram acompanhados pela curva de torque, e pode-se observar que não houve diminuição significativa do torque em função do tempo, o que pode se dizer que se houve processo de degradação esse não foi significativo.

Acredita-se que o processamento do EVA-18 nas condições estabelecidas, não causou processo degradativo ou de reticulação dos compósitos formados, confirmados por três indícios: (1) o EVA-18 se manteve estável durante o processamento como pode ser observado nas curvas de torque (Figuras 13-19 e 21-28), (2) o índice de fluidez do EVA-18 puro antes e depois do processamento

se manteve constante (2,02 g/10min e 2,05 g/10 min, respectivamente) e (3) quando aplicada a técnica para determinar o grau de reticulação, não houve resíduo na tela o que permite dizer que a amostra não sofreu reticulação.

É importante dizer que o processo de degradação por fragmentação da cadeia principal poderia ser melhor acompanhado por determinação da variação da massa molar do EVA-18, determinado antes e depois do processamento. Infelizmente tal caracterização exige a solubilização do polímero em tolueno à alta temperatura e não tivemos a disponibilidade do equipamento. Porém, a não variação do índice de fluidez e a estabilidade na curva de torque corroboram para acreditar que os processos degradativos se ocorreram, são desprezíveis.

As Figuras 13-19 e 21-28 a seguir, mostram as curvas de torque do EVA-18 puro e de seus compósitos obtidas durante as misturas no equipamento Haake. Fazendo uma primeira análise, constata-se que com a adição de qualquer um dos tipos de carga ao sistema, provocou alteração no torque, evidenciado pela modificação nas curvas de torque para valores maiores de torque do que o apresentado para o EVA-18 puro.

5.1.2 Compósitos com carga mineral não modificada

5.1.2.1 Compósitos EVA-18/carbonato de cálcio

Na Figura 13 pode ser observado as curvas de torque para EVA-18 puro e para os compósitos com diferentes concentrações de carbonato de cálcio. A adição de carbonato de cálcio em HDPE tende a aumentar o torque, e portanto, a viscosidade⁷¹. Este comportamento também foi evidenciado para o sistema usando EVA-18 como matriz, como pode ser observado neste estudo.

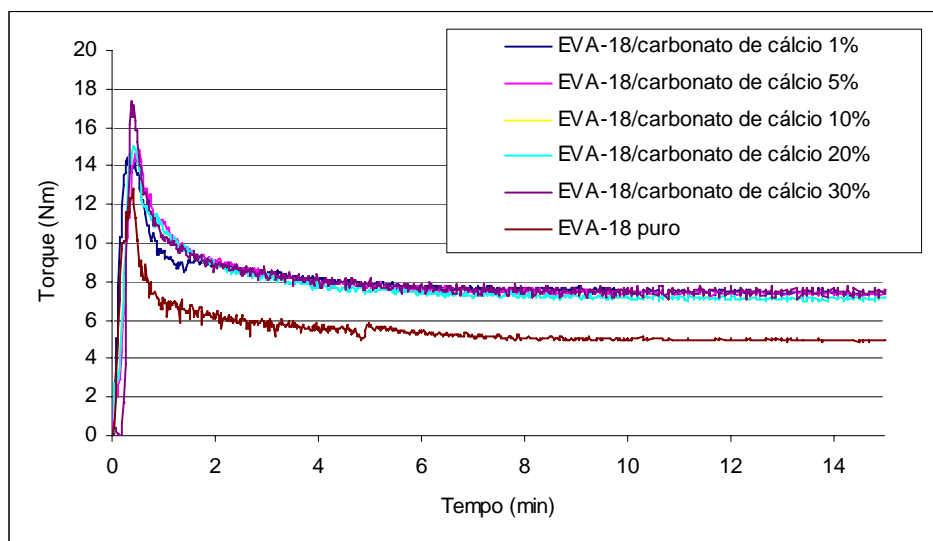


Figura 13: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/carbonato de cálcio com diferentes concentrações da carga.

Foi observado que, independentemente do percentual de carbonato de cálcio, após o primeiro minuto de mistura, o comportamento é praticamente o mesmo. Comparando com EVA-18 puro, os diferentes compósitos com carbonato de cálcio apresentam curvas de torque com valores superiores daquele obtido na curva de torque do EVA-18 puro. Este aumento do torque indica um aumento na viscosidade do compósito, e o aumento da viscosidade não foi proporcional à quantidade de carbonato de cálcio. Todas as concentrações utilizadas indicaram o mesmo comportamento para o torque.

A introdução de carbonato de cálcio em HDPE induz uma dificuldade no escoamento do compósito, e este comportamento afeta a viscosidade (representado pelo comportamento do torque) numa maneira proporcional. Ou seja, um aumento na concentração de carbonato de cálcio adicionado no HDPE causa um aumento na viscosidade e, conseqüentemente, um aumento no torque⁵⁵. Seria de se esperar que o xisto retornado apresentasse um comportamento similar ao do carbonato de cálcio quando adicionado ao HDPE, porém em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa⁵¹, com a adição do

xisto retornado como carga mineral, o mesmo comportamento não foi observado. Acredita-se que o coque residual contido no xisto retornado após o processo de extração do óleo, que está intimamente ligado à carga inorgânica, atue como um agente de compatibilização, permitindo uma diminuição na viscosidade (torque). Semelhante comportamento sugere que o material orgânico está presente na superfície do xisto retornado, reduzindo a tensão de cisalhamento entre o leito de HDPE e o xisto retornado.

5.1.2.2 *Compósitos EVA-18/sílica*

A Figura 14 apresenta as curvas de torque *versus* tempo dos compósitos EVA-18/sílica em diferentes concentrações de carga. Foi observado que a presença da sílica tende a aumentar significativamente o torque, e portanto, aumentar a viscosidade dos sistemas. Embora não tenha ocorrido processo de reticulação, com 30% de sílica chega-se a valores de torque quase três vezes maior quando comparado com da matriz polimérica pura e duas vezes maior se for comparado quando foi utilizado xisto calcinado (Figura 16). Outra observação importante, é que a variação do torque é proporcional à concentração de sílica adicionada ao compósito.

Este comportamento de aumento no torque, pode estar indicando uma melhor dispersão da partícula ou uma melhor interação da partícula com a matriz polimérica, ou ambos os efeitos agindo conjuntamente. Este comportamento diferente em relação aos sistemas anteriores (EVA-18/carbonato de cálcio - Figura 13), pode ser explicado ainda pela possível existência de microporos nas partículas de sílica, os quais não existem no carbonato de cálcio, que permitiria um melhor ancoramento da matriz polimérica nestes poros. Isso traria reflexos no aumento do torque, e conseqüentemente, no aumento da viscosidade e, possivelmente, uma melhor interação com a matriz.

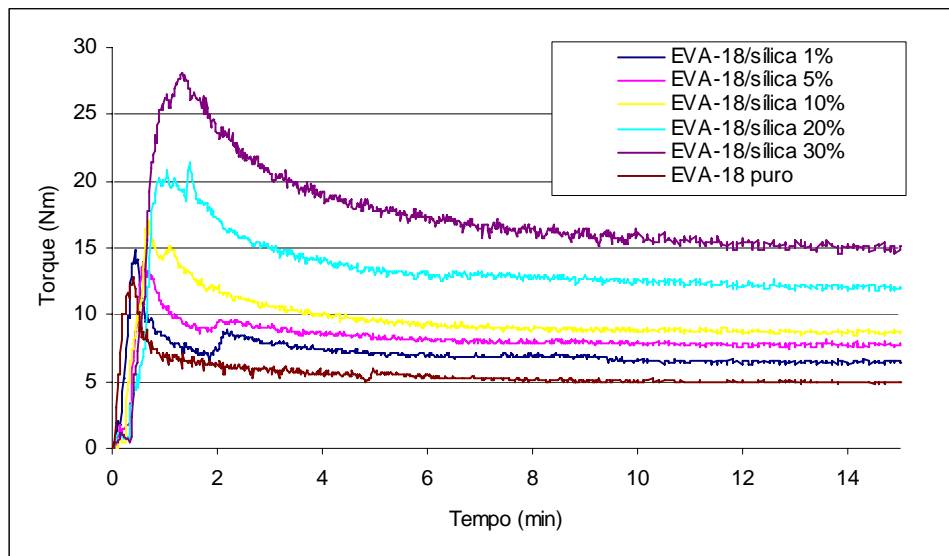


Figura 14: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica com diferentes concentrações da carga.

5.1.2.3 Compósitos EVA-18/argila sódica

A Figura 15 apresenta o estudo da argila sódica usada no EVA-18. Levando-se em consideração que o tempo final da curva é que representa o sistema estável o seu comportamento é semelhante ao comportamento observado para os compósitos EVA-18/sílica (Figura 14). Deve-se levar em conta que a argila sódica apresenta uma estrutura folicular, finamente dividida, que na matriz polimérica, pode se dispersar de uma forma adequada, o que melhoraria as propriedades dos compósitos obtidos⁶². Porém a argila sódica não tem capacidade de ser esfoliada por este processo, o que possibilita dizer que ela não esteja atuando como um nanomaterial no compósito estudado, mas como uma carga similar ao carbonato de cálcio, de reforço.

Porém, como o preço da argila sódica é equivalente ao do carbonato de cálcio e xisto calcinado, seria interessante estudar este material como uma fonte de obtenção de compósitos para aplicação industrial.

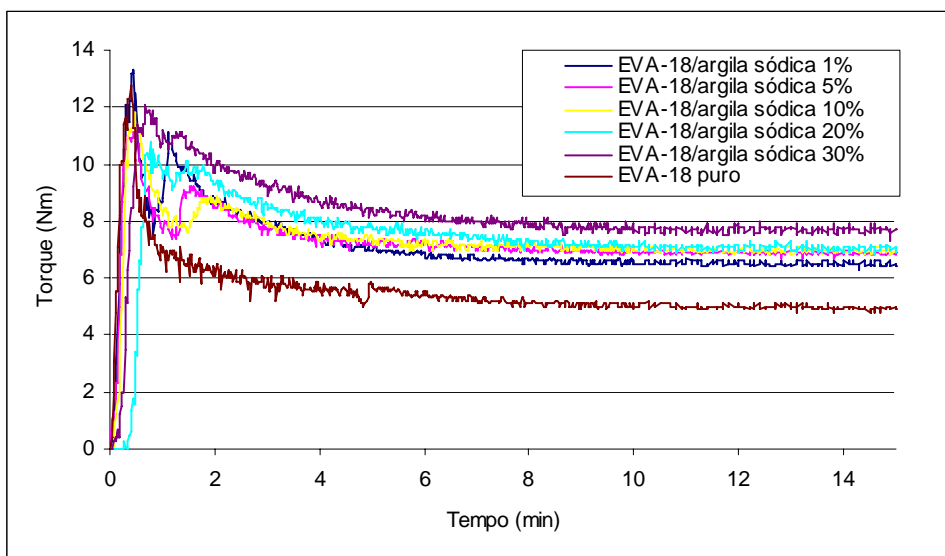


Figura 15: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica com diferentes concentrações da carga.

5.1.3 Compósitos com carga mineral quimicamente modificada

Estudos mostraram que o tratamento químico da carga, para posterior aplicação no compósito, pode resultar em melhorias nas propriedades mecânicas desejadas.

Quando o negro-de-fumo foi tratado com ácido nítrico antes da adição na matriz polimérica (EVA-28%), foi observado que a interação entre as fases inorgânica e orgânica melhorou, o que refletiu positivamente em melhorias nas propriedades mecânicas e nas propriedades elétricas destes compósitos⁴⁵. Modificações na superfície da sílica com silano para a aplicação em compósitos odontológicos mostraram melhor interação entre a matriz polimérica e a carga inorgânica do que os compósitos nos quais a sílica foi utilizada pura⁷².

5.1.3.1 Compósitos EVA-18/xisto calcinado

Quando é utilizado xisto calcinado como carga (Figura 16), foi observado uma elevação nos valores de torque em relação ao EVA-18 puro, mesmo comportamento observado para os compósitos com sílica (Figura 14) e com argila sódica (Figura 15). Diferentemente do que foi observado no comportamento do carbonato de cálcio (Figura 13), a concentração de xisto calcinado influencia no comportamento do torque (viscosidade). O xisto calcinado poderia estar aumentando a sua interação com o polímero e como consequência, induzindo a um aumento na viscosidade, o que reflete no comportamento do torque⁵¹. Mesmo ocorrendo a variação de torque a medida que aumenta a concentração do xisto calcinado, os valores máximos na curva torque *versus* tempo, ainda são da mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos para os compósitos com carbonato de cálcio (Figura 13) e com argila sódica (Figura 15). Porém, os valores são inferiores aos obtidos para os compósitos EVA-18/sílica.

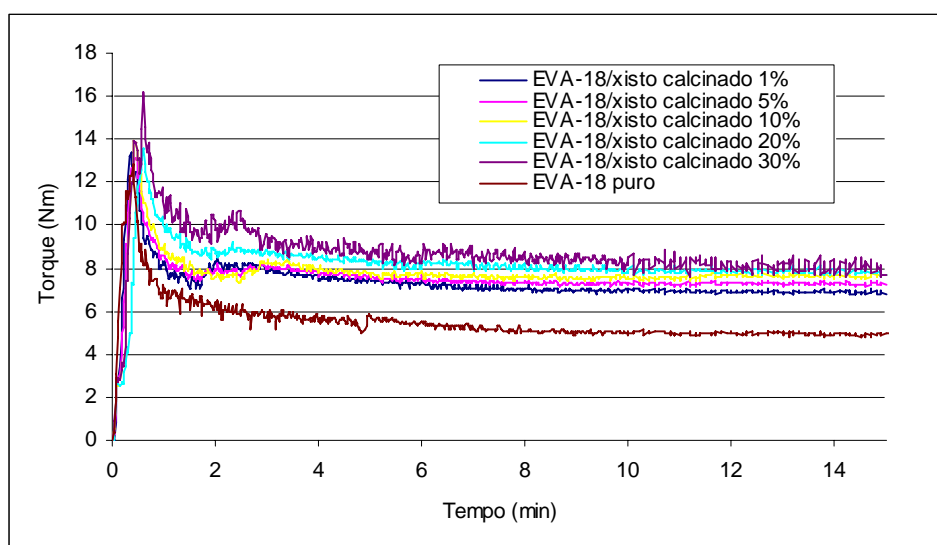


Figura 16: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/xisto calcinado com diferentes concentrações da carga.

5.1.3.2 Compósitos EVA-18/xisto calcinado silanizado

As curvas de torque para EVA-18 puro e para compósitos com diferentes concentrações de xisto calcinado silanizado são encontradas na Figura 17.

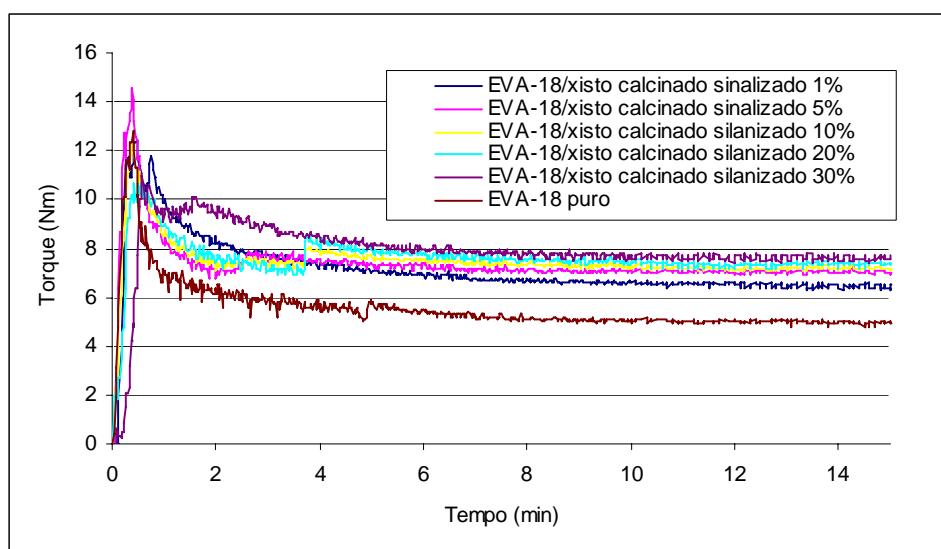


Figura 17: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/xisto calcinado silanizado com diferentes concentrações da carga.

Comparando as Figuras 16 e 17, curva torque *versus* concentração de EVA-18/xisto calcinado e EVA-18/xisto calcinado silanizado, respectivamente, observa-se que a presença do silano provoca uma ligeira diminuição nos valores de torque representadas na Figura 17. O silano nada mais é do que um promotor de adesão, provocado por um tratamento químico na superfície da carga inorgânica para aumentar a adesão entre as partículas da carga e a matriz polimérica. Este aumento de interação se dá pela interpenetração das fases orgânica e inorgânica do compósito formado⁷³. Além disso, este silano pode atuar como um plastificante, diminuindo a viscosidade dos compósitos. Pode-se afirmar que também não houve reticulação.

A funcionalização do xisto calcinado com silano induziu uma diminuição no comportamento do torque em relação à concentração da carga, mais acentuada do que no compósito EVA-18 com xisto calcinado não modificado.

5.1.3.3 Compósitos EVA-18/argila sódica silanizada

Da mesma forma com o ocorrido quando foi utilizado xisto calcinado silanizado, a utilização da argila sódica silanizada também proporcionou um aumento em relação a utilização da argila sódica pura como pode ser observado nas Figuras 15 e 18. As curvas de torque mostradas na Figura 18 apresentam valores de torque superiores àqueles apresentados na Figura 15 (compósitos EVA-18/argila sódica). De todos os sistemas estudados apresentados acima, a argila sódica silanizada apresentou os melhores resultados, sem aumento significativo da viscosidade das diferentes misturas. Isto pode ser resultado da ótima dispersão das nanopartículas da argila sódica e do efeito da funcionalização do silano em aumentar a adesão entre as partículas da argila sódica e EVA-18, conforme explicação citada acima.

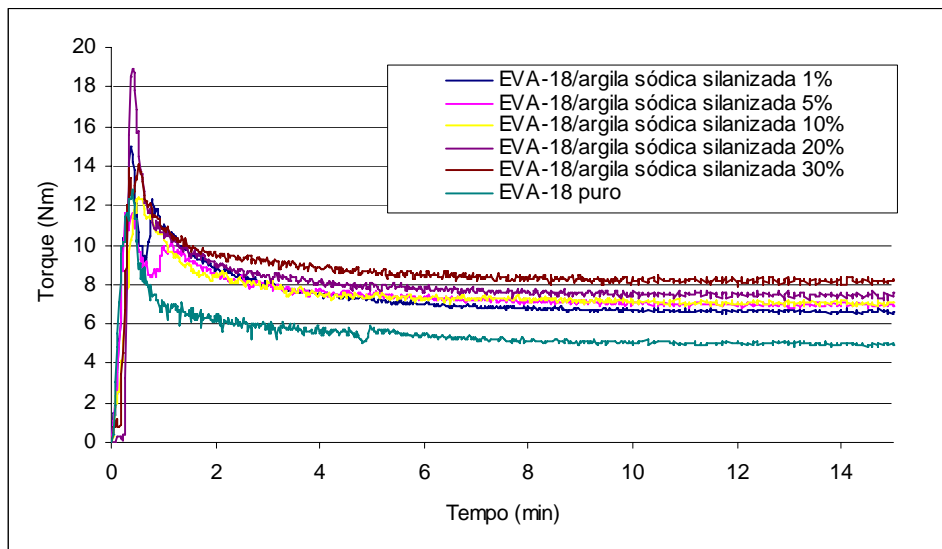


Figura 18: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sílica silanizada com diferentes concentrações da carga.

5.1.3.4 Compósitos EVA-18/sílica silanizada

A Figura 19 mostra as curvas de torque *versus* tempo em função da concentração de sílica funcionalizada com silano. Não houve variação aparente em relação a curva de torque *versus* tempo em função da concentração de sílica não funcionalizada (Figura 14).

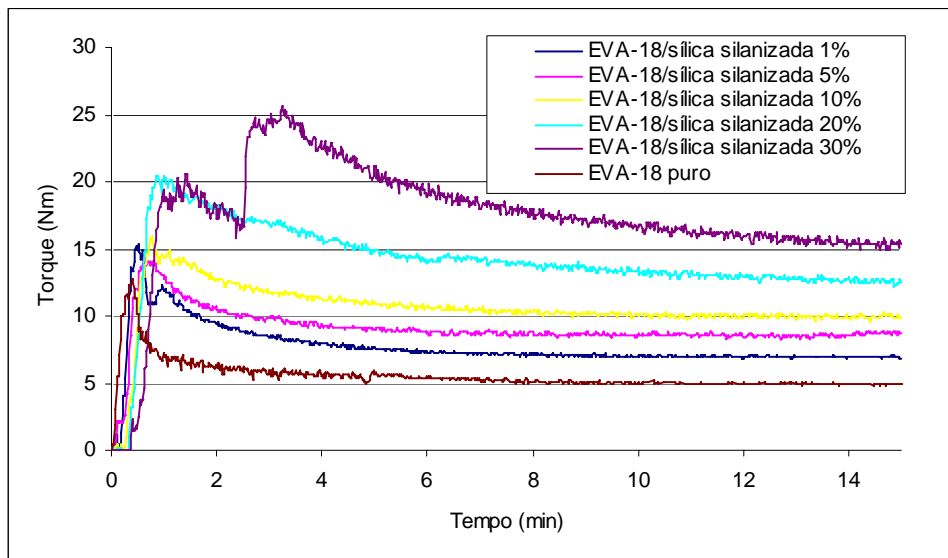


Figura 19: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/silica silanizada com diferentes concentrações da carga.

Como pode ser observado em todos os sistemas apresentados até então, nas curvas de torque *versus* tempo em função da concentração de carga, o torque revelou um aumento de seus valores com a adição da carga a exceção do compósito com carbonato de cálcio, a concentração da carga adicionada, não altera o valor de torque. Nenhuma das composições apresentou indícios de processo de reticulação.

Durante o processamento do compósito EVA-18/silica silanizada 30% constatou-se que no início do processo de mistura houve uma queda seguida de uma elevação na curva de torque, acredita-se que esta elevação seja conseqüente de uma interferência da própria câmara de mistura, uma vez que este comportamento foi observado de forma pontual. Uma quantidade de grânulos e carga pode ter permanecido nas paredes da câmara e à medida que se iniciou o processamento, os mesmos foram descendo provocando uma elevação de torque evidenciada na Figura 19. Sendo o tempo total de processamento de quinze minutos e o fato ter ocorrido nos primeiros três minutos, acredita-se que os dados iniciais poderiam ser descartados em função de se tratar de um caso isolado.

Findo o tempo, constata-se que o processamento se deu de maneira uniforme e de acordo com o esperado. A medida que a concentração de sílica silanizada aumentou, as curvas de torque aumentaram constantemente.

No caso do compósito com argila sódica silanizada, houve um aumento do torque em relação ao compósito com argila sódica pura. Esta diferenciação do comportamento do torque em função da concentração de carga funcionalizada, para o caso da argila sódica funcionalizada, e mesmo em relação aos compósitos de sílica funcionalizada e xisto calcinado funcionalizado, pode estar relacionado com a capacidade da argila sódica ser funcionalizada não só na superfície externa, mas também nos folículos internos, o que no processamento permite uma melhor distribuição das partículas com a possibilidade de termos um compósito nanométrico.

5.1.4 Compósitos com carga mineral não modificada com adição de EVAL-18

5.1.4.1 *Caracterização do EVAL-18 sintetizado*

A reação de hidrólise do EVA foi confirmada com o auxílio da espectroscopia no infravermelho (FTIR). Nesta etapa do trabalho, a hidrólise do EVA foi confirmada pelo desaparecimento total das bandas referentes à deformação axial da carbonila em $1735-1750\text{ cm}^{-1}$, deformação axial do conjunto C(=O)-O em 1240 cm^{-1} , e com o surgimento de uma banda de hidroxila na região $3350-3390\text{ cm}^{-1}$, quando são comparados os espectros do EVA-18 e do EVAL-18. É possível confirmar, com esta análise, que a reação foi total e que o produto obtido foi o EVAL poli(etileno-co-álcool vinílico)⁷⁴. Na Figura 20 pode-se observar os espectros de infravermelho do EVA-18 e do EVAL-18 confirmando o processo de hidrólise total do polímero.

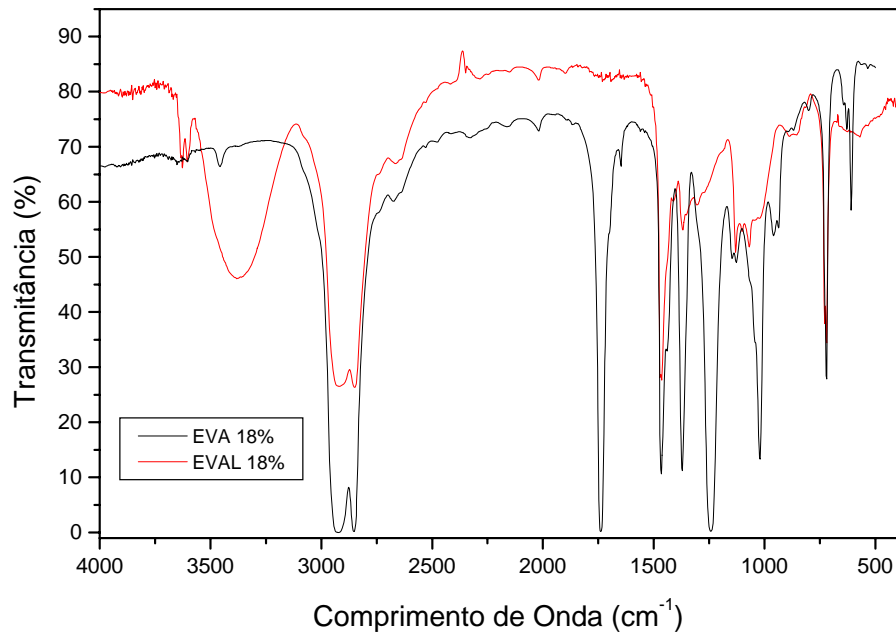


Figura 20: Espectros de infravermelho do EVA-18 e EVAL-18.

Para os sistemas em que foi observada uma variação do torque com variação da concentração da carga no compósito, decidiu-se adicionar o EVAL-18 para testar o efeito deste agente de adesão no torque dos compósitos e posteriormente, avaliar as mudanças que poderia acarretar nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológica dos compósitos.

5.1.4.2 *Compósitos EVA-18/sílica/EVAL-18*

As Figuras 21 e 22 mostram as curvas de torque *versus* tempo em função da concentração dos compósitos com sílica usando 1% e 5% (m/m) de EVAL-18 como agente de promoção de adesão entre a fase orgânica (polimérica) e a fase inorgânica (sílica). A escolha do EVAL-18 pode ser justificada pelos resultados de trabalhos anteriores⁵², em que a adição de xisto calcinado e xisto retornado em EVAL-8 e EVAL-18 produziu compósitos com boas propriedades

mecânicas. Foi estabelecido que, para estes compósitos, as melhorias das propriedades mecânicas estavam relacionadas com as fortes interações entre os sistemas (ligação de hidrogênio do EVAL com a parte orgânica do xisto retornado²¹ ou por ancoramento nos poros do xisto calcinado pelo mesmo EVAL-18⁵⁷). Pode-se observar, nas Figuras 21 e 22, que, em relação aos compósitos com sílica, (Figura 14) que houve variação no torque com a adição do EVAL-18.

A adição do EVAL-18 induziu uma diminuição nos valores de torque em relação à sílica sem EVAL-18 e este efeito foi mais pronunciado com a adição de 5% de EVAL-18 em função de uma maior adesão proporcionada por uma quantidade maior de agente compatibilizante.

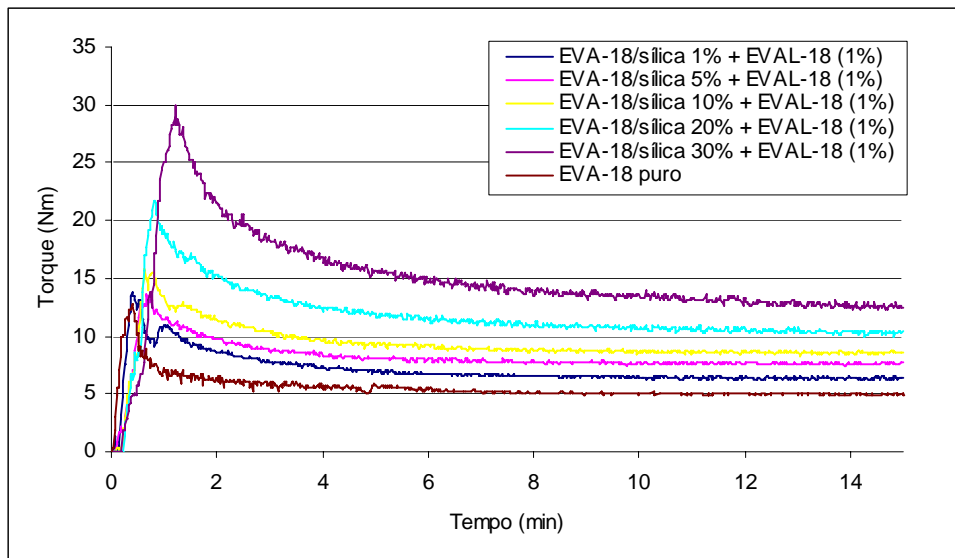


Figura 21: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica/EVAL-18 (1%) com diferentes concentrações da carga.

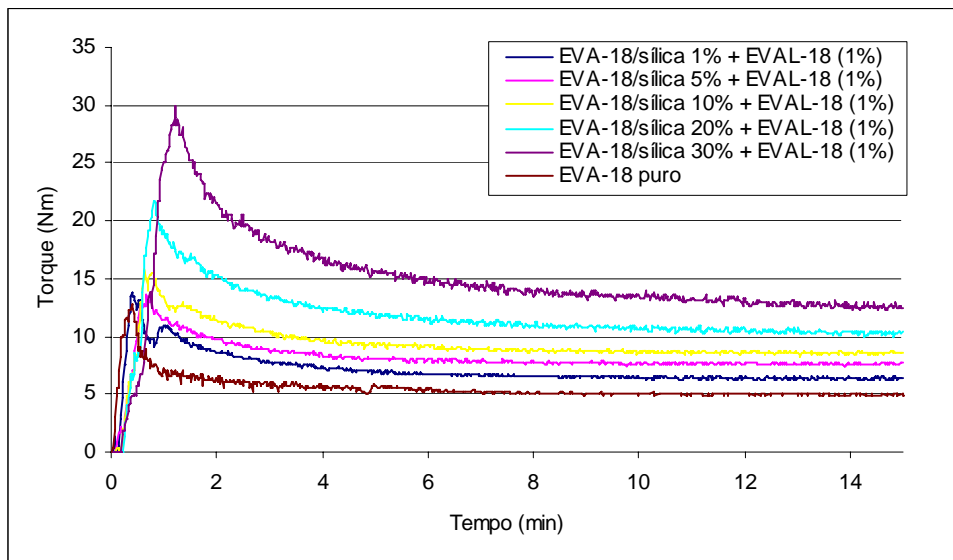


Figura 22: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/silica/EVAL-18 (5%) com diferentes concentrações da carga.

5.1.4.3 Compósitos EVA-18/argila sódica/EVAL-18

Na Figuras 23 e 24 são mostrados as curvas de torque *versus* tempo em função da concentração de argila sódica com 1% e 5% de EVAL-18. As curvas não mostram variações significativas em relação ao comportamento mesmo comparando com as curvas de torque para os compósitos EVA-18/argila sódica (Figura 15) e EVA-18/argila sódica silanizada (Figura 18), pode-se dizer que não houve influência do EVAL-18 no comportamento da viscosidade dos compósitos.

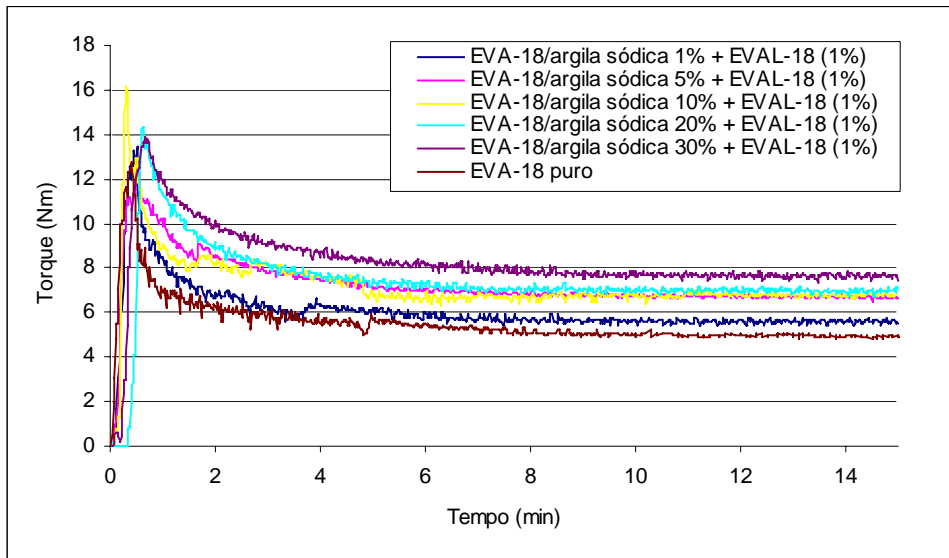


Figura 23: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (1%) com diferentes concentrações da carga.

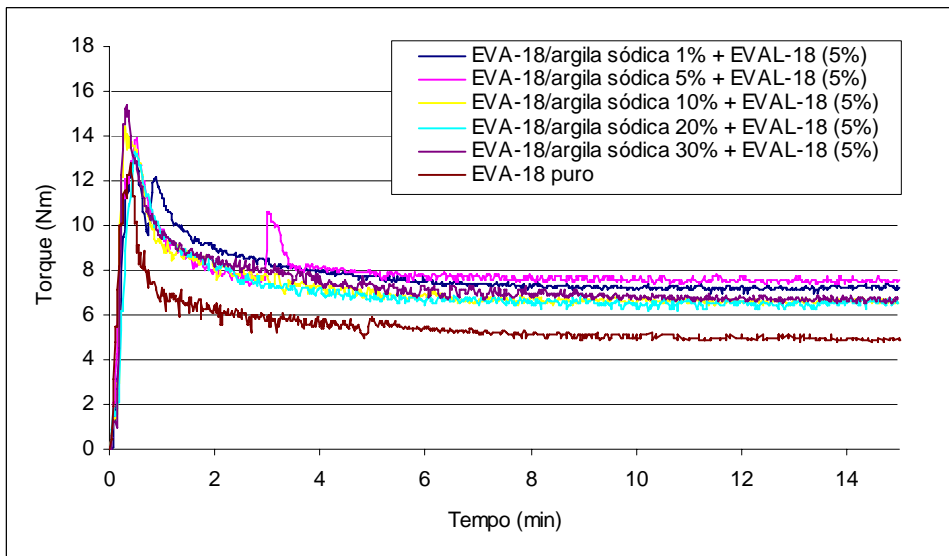


Figura 24: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (5%) com diferentes concentrações da carga.

5.1.5 Compósitos com carga mineral quimicamente modificada com adição de EVAL-18

5.1.5.1 Compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18

A adição de EVAL-18 na sílica silanizada não produziu efeitos no comportamento do torque nos compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL (1%) (Figura 25) e nos compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL (5%) (Figura 26). Mesmo quando comparado com as curvas de torque *versus* tempo para os compósitos EVA-18/sílica (Figura 14) e EVA-18/sílica funcionalizada (Figura 19).

Na comparação com os compósitos de EVA-18/sílica/EVAL (1%) (Figura 21), pôde-se afirmar que no compósito com sílica houve influência do EVAL-18 no comportamento do torque.

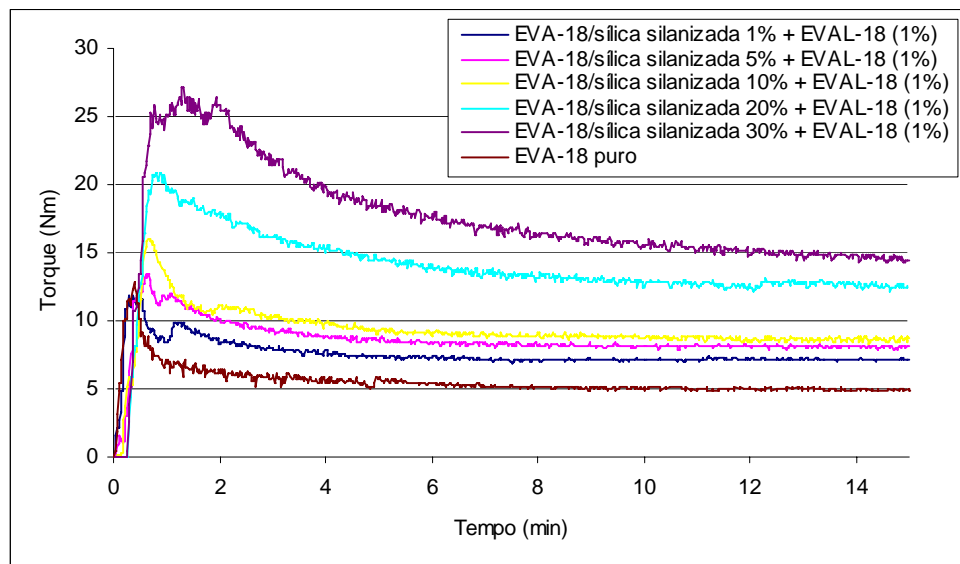


Figura 25: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (1%) com diferentes concentrações da carga.

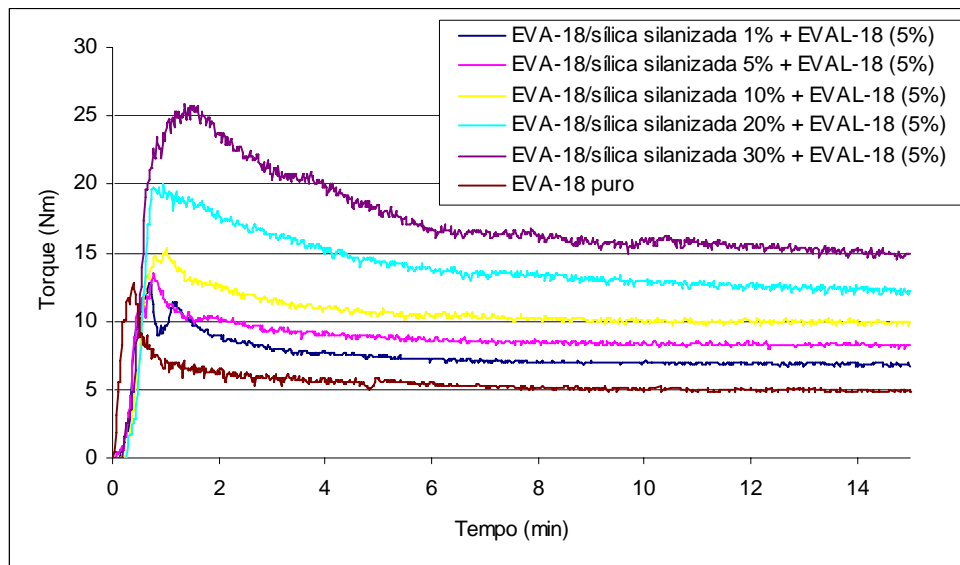


Figura 26: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (5%) com diferentes concentrações da carga.

5.1.5.2 Compósitos EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18

Os resultados da utilização do EVAL-18 nos compósitos EVA-18/argila sódica silanizada são apresentados nas Figuras 27 e 28 (com 1% e 5% de EVAL-18 respectivamente).

Em relação às curvas de torque *versus* tempo dos compósitos com argila sódica (Figura 15), pode-se observar que a adição de 5% (m/m) de EVAL-18 provocou uma diminuição do torque dos compósitos. O mesmo comportamento foi observado, quando comparado com o compósito com argila sódica silanizada (Figura 18).

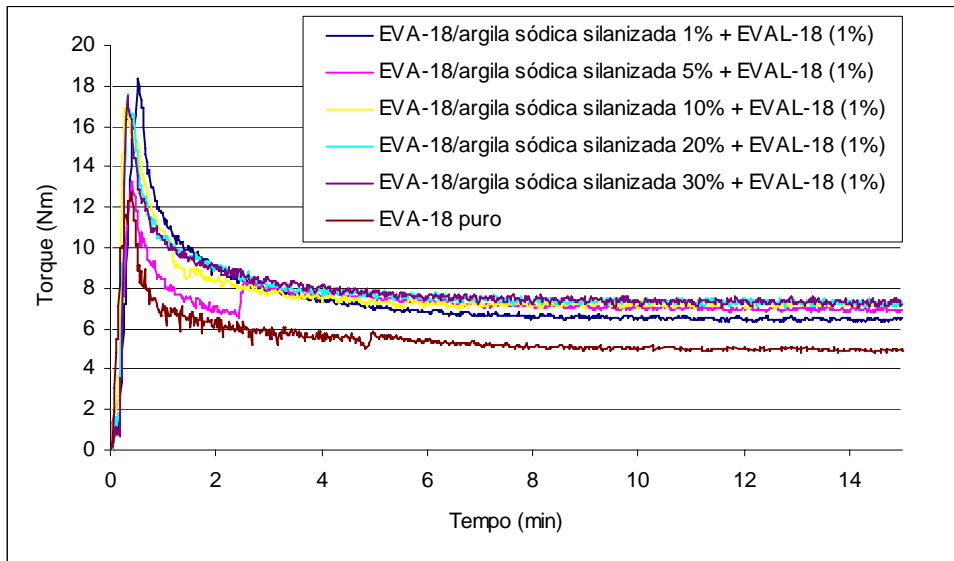


Figura 27: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (1%) com diferentes concentrações da carga.

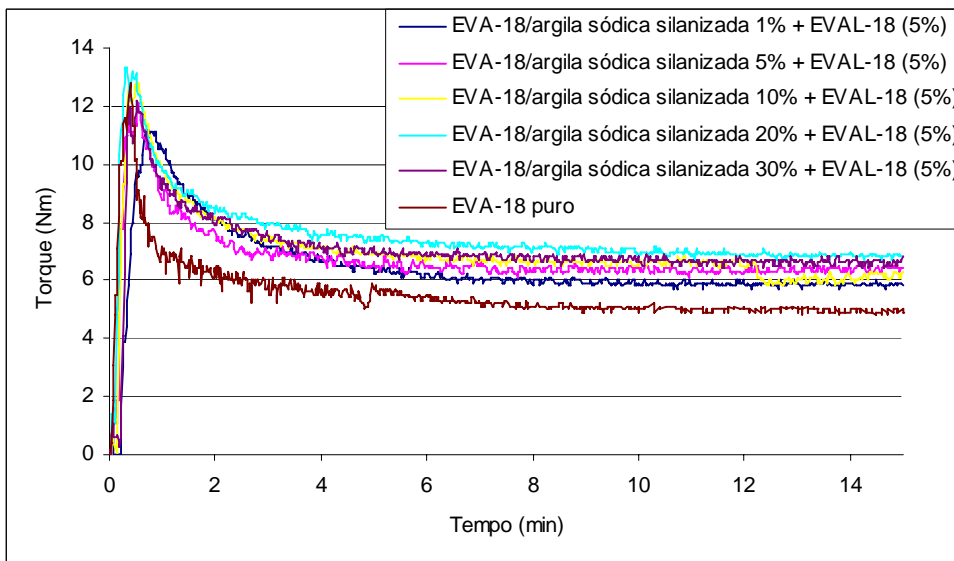


Figura 28: Curvas de torque para EVA-18 puro e compósitos EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (5%) com diferentes concentrações da carga.

A adição de EVAL-18 não modificou o torque dos compósitos avaliados. Os compósitos que sofreram alteração com a adição de EVAL-18 foram EVA-18/Argila sódica silanizada e EVA-18/Sílica. Existe a possibilidade que, sendo a argila sódica um material foliar, a funcionalização possa ter ocorrido não só na superfície, mas também no interior da matriz. Desta forma uma parte da superfície da carga pode não ter sido funcionalizada, e desta forma a ação do EVAL-18 pode ser melhor sentida como um agente compatibilizante. E no caso da sílica, a redução nas curvas de torque pode ser explicada por um melhor ancoramento da matriz polimérica na carga em função dos microporos da sílica proporcionado pelo EVAL-18.

5.2 Avaliação das propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos têm como objetivo avaliar o desempenho mecânico do material polimérico e também observar as variações causadas pela solicitação a que são submetidos, exigida pela aplicação em serviço. Neste caso específico, o ensaio tem o objetivo mostrar o efeito das diferentes cargas e das diferentes composições das mesmas em relação à deformação no ponto de ruptura, à tensão no ponto de ruptura e ao módulo.

Os ensaios de tensão *versus* deformação constituem a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas dos polímeros, em ensaios de curta duração e com solicitações estáticas. As características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios que indicam dependências entre tensão e deformação⁷⁵.

5.2.1 Compósitos com carga mineral não modificada

5.2.1.1 Compósitos EVA-18/carbonato de cálcio

Os resultados alcançados em relação às propriedades mecânicas aqui estudadas com os compósitos de EVA-18 e carbonato de cálcio são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/carbonato de cálcio.

Compósito		Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)	
EVA-18	EVA-18 Puro	16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6	
	1%	carbonato de cálcio	17,4 ± 3,2	1068 ± 18	26,4 ± 2,4
	5%		15,9 ± 2,7	958 ± 16	26,9 ± 0,9
	10%		15,6 ± 3,0	1117 ± 25	29,1 ± 1,0
	20%		12,7 ± 1,8	861 ± 10	32,7 ± 0,6
	30%		7,4 ± 1,7	451 ± 22	36,9 ± 2,4

Nos compósitos contendo 1% de carbonato de cálcio observou-se que a pequena melhora alcançada na tensão/deformação no ponto de ruptura está dentro do limite de erro, quando comparado ao polímero puro. Porém, à medida que aumenta o teor de carbonato de cálcio no compósito, observa-se uma queda nos dados de tensão/deformação no ponto de ruptura. Isto pode ser claramente identificado na Figura 29. Em relação ao módulo, observou-se um leve aumento a medida que a concentração de carbonato de cálcio aumenta na composição do compósito, o que é uma das características da introdução de cargas em polímeros⁷⁵. Quando foi utilizado 30% da carga, o incremento no módulo em relação à matriz polimérica pura foi de quase 50%. A Figura 29 apresenta o

comportamento mecânico dos compósitos EVA-18/carbonato de cálcio em função da concentração da carga.

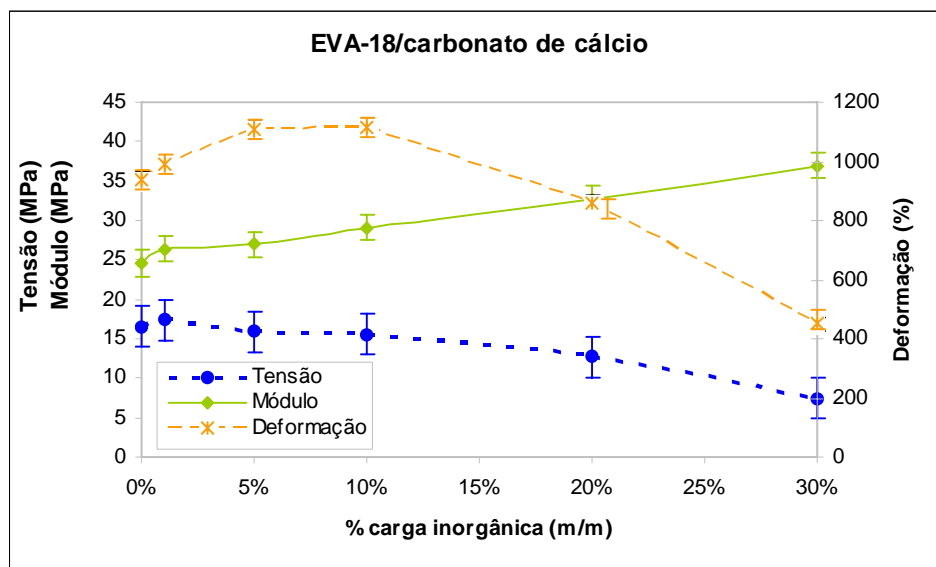


Figura 29: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/carbonato de cálcio em função da concentração da carga.

5.2.1.2 Compósitos EVA-18/sílica

As propriedades mecânicas dos compósitos EVA-18/sílica são apresentadas na Tabela 5. Comparando com os resultados dos compósitos EVA-18/carbonato de cálcio (Tabela 4), pode ser observado que os valores de tensão/deformação no ponto de ruptura são bastante parecidos em baixos teores de carga. Porém, o módulo possui um valor maior do que o observado para os compósitos com carbonato de cálcio. Este comportamento é importante para a preparação de solados de sapatos, pois o compósito com maior módulo, indica um material de maior resistência ao desgaste.

Tabela 5: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/sílica.

Compósito		Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro	16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	sílica	16,8 ± 1,6	28,9 ± 0,2
	5%		1088 ± 38	33,4 ± 1,5
	10%		606 ± 27	39,6 ± 0,7
	20%		362 ± 24	53,2 ± 0,4
	30%		275 ± 28	74,2 ± 2,1

Quando utiliza-se 10% (m/m) de carga, a tensão cai cerca de 36% e com 30% (m/m) cai cerca de 57,5% em relação a matriz polimérica pura. Em relação à deformação no ponto de ruptura, constata-se que também há um decréscimo acentuado em relação ao EVA-18 puro. Estas observações podem ser evidenciadas na Figura 30 que apresenta as curvas de tensão *versus* deformação com diferentes concentrações de EVA-18/sílica.

O comportamento mecânico dos compósitos EVA-18/sílica é inferior ao observado para os compósitos EVA-18/carbonato de cálcio, em relação à deformação no ponto de ruptura em altas concentrações de carga. Porém os valores dos módulos são superiores, com apenas 10% de sílica atingiu-se o mesmo valor obtido quando foi utilizado 30% de carbonato de cálcio.

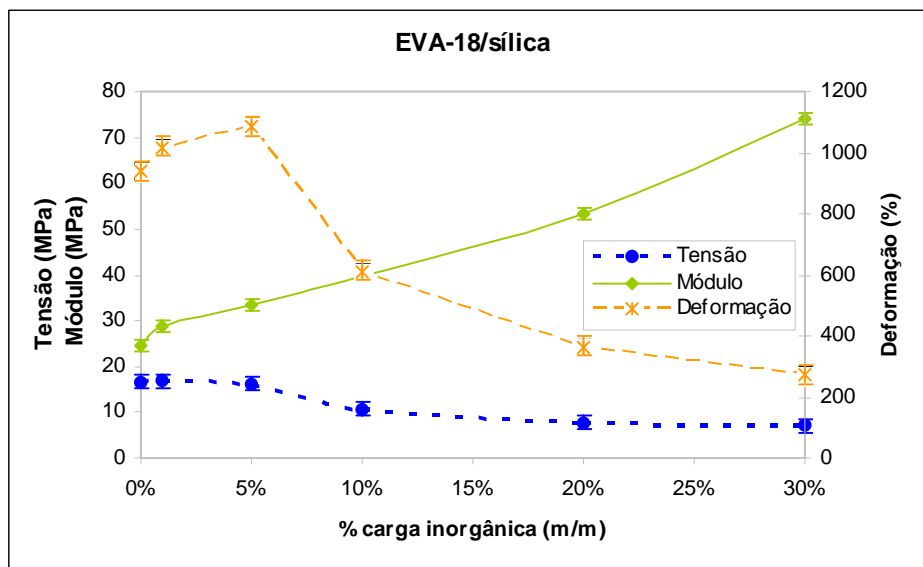


Figura 30: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica em função da concentração da carga.

5.2.1.3 Compósitos EVA-18/argila sódica

Na Tabela 6 são apresentados as propriedades mecânicas dos compósitos EVA-18/argila sódica.

Quando foi utilizada a argila sódica como carga inorgânica, constatou-se a redução da tensão máxima à medida que aumenta a concentração da carga (Figura 31), chegando a redução da tensão pela metade quando foi utilizado 30% de argila sódica na preparação do compósito. O módulo tende a ser maior do que o observado para os compósitos com carbonato de cálcio, porém inferiores aos valores alcançados com sílica. A deformação no ponto de ruptura é maior do que os valores observados para os compósitos com carbonato de cálcio e sílica.

Tabela 6: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica.

Compósito		Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro	16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	15,7 ± 1,5	995 ± 26	28,6 ± 1,4
	5%	12,3 ± 2,5	768 ± 14	31,3 ± 0,8
	10%	11,4 ± 2,4	745 ± 16	25,7 ± 1,5
	20%	10,0 ± 5,3	650 ± 37	34,5 ± 1,4
	30%	8,3 ± 1,3	595 ± 26	42,6 ± 1,0

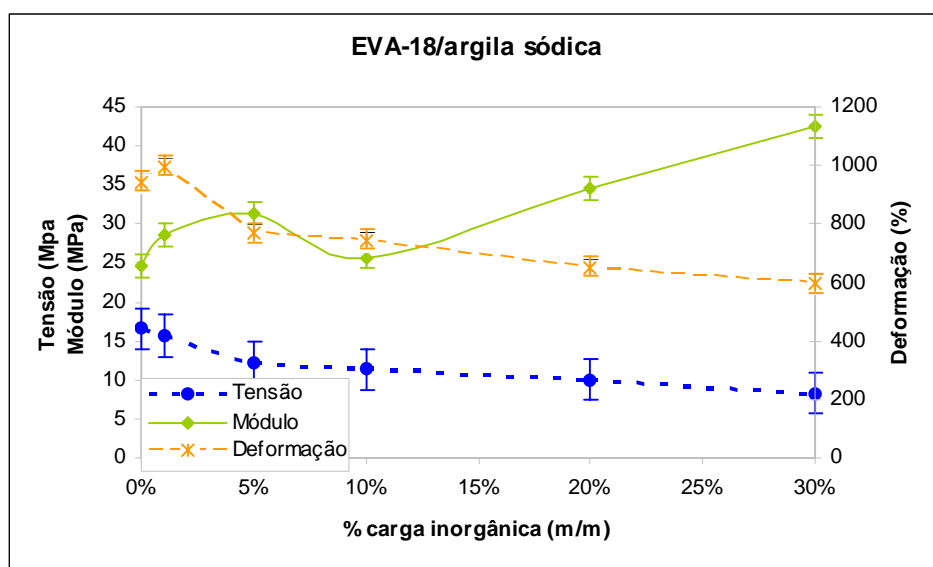


Figura 31: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica em função da concentração da carga.

Em relação aos compósitos de EVA-18 com carga mineral modificada, observou-se que há uma queda na tensão no ponto de ruptura independentemente do tipo de carga utilizada em relação à matriz polimérica. Sendo a diminuição da tensão para os compósitos EVA-18/carbonato de cálcio

menos brusca como pode ser observado na Figura 32. A mesma interpretação pode ser entendida em relação a deformação no ponto de ruptura (Figura 33).

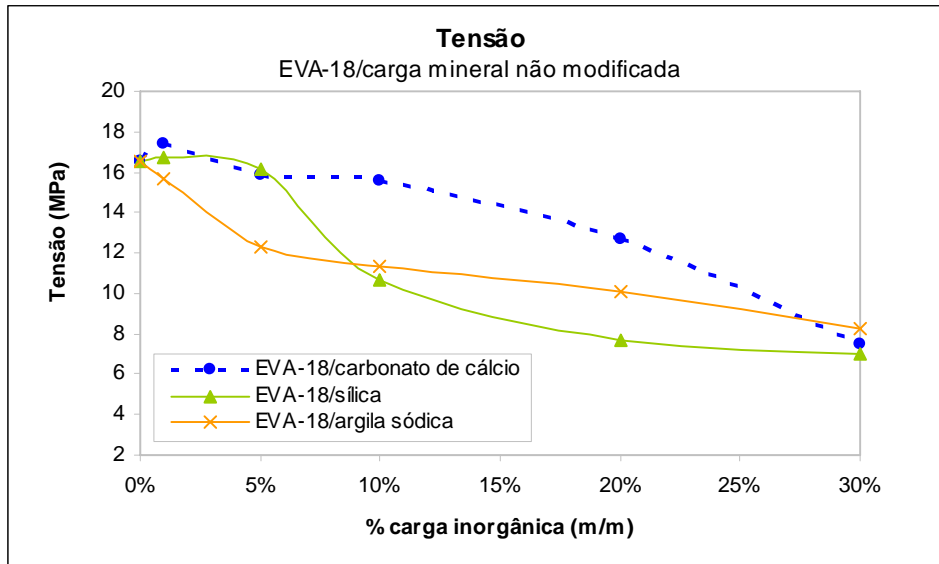


Figura 32: Curva de tensão no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração de carga.

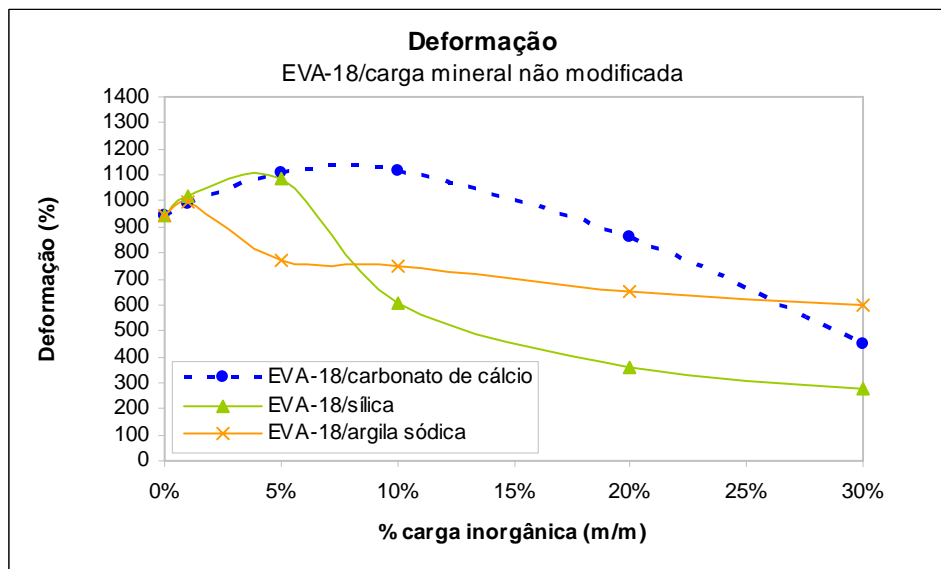


Figura 33: Curva de deformação no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração de carga.

Quando a propriedade em questão é o módulo, neste caso observou-se que os compósitos utilizando carbonato de cálcio ou argila sódica praticamente obtiveram valores semelhantes, porém quando utilizado a sílica como carga o módulo teve um incremento significativo. Isto pode ser observado na Figura 34.

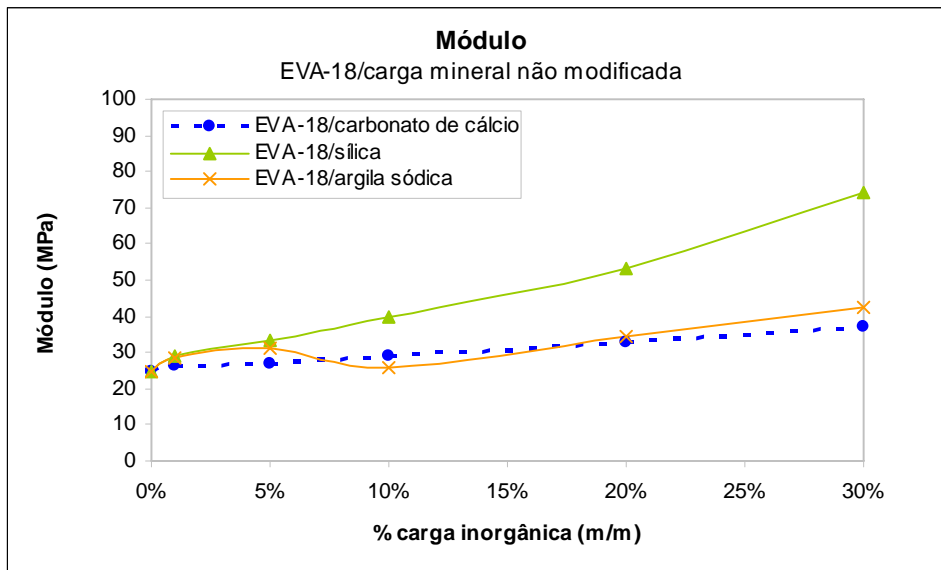


Figura 34: Curva de módulo dos compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração de carga.

5.2.2 Compósitos com carga mineral quimicamente modificada

5.2.2.1 Compósitos EVA-18/xisto calcinado

Na Tabela 7 são apresentados as propriedades mecânicas dos compósitos EVA-18/xisto calcinado.

Tabela 7: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/xisto calcinado.

Compósito		Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro	16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	xisto calcinado	13,4 ± 0,9	27,8 ± 1,1
	5%		14,9 ± 4,4	28,9 ± 0,2
	10%		17,2 ± 1,3	30,9 ± 0,7
	20%		16,9 ± 1,3	31,3 ± 1,8
	30%		10,9 ± 0,2	44,8 ± 1,6

Nos compósitos utilizando como carga inorgânica, o xisto calcinado, constatou-se que também existe um aumento na tensão máxima para concentrações de 10% a 20% da carga. Até 20% de carga, a deformação no ponto de ruptura se manteve praticamente com os mesmos valores. Em relação ao módulo, observou-se que a medida que aumenta a concentração da carga no compósito o módulo tende a aumentar chegando cerca de 80% em relação à matriz polimérica pura.

Comparando com as cargas até aqui ensaiadas observou-se que os valores obtidos em relação ao módulo são aproximadamente os mesmos obtidos quando utilizado carbonato de cálcio e argila sódica. O mesmo incremento não pode ser observado quando comparado com os compósitos EVA-18/sílica. O valor para módulo de aproximadamente 40 MPa foi alcançado com a concentração de 30% de carbonato de cálcio, 30% de argila sódica e 30% de xisto calcinado. O mesmo valor foi obtido com apenas 10% de sílica.

Sendo o carbonato de cálcio utilizado pela indústria, de modo geral, em altas concentrações (maiores do que 30% m/m), com base nos resultados

obtidos e quando a propriedade desejada seja elevado módulo, o xisto calcinado passa a ser uma alternativa.

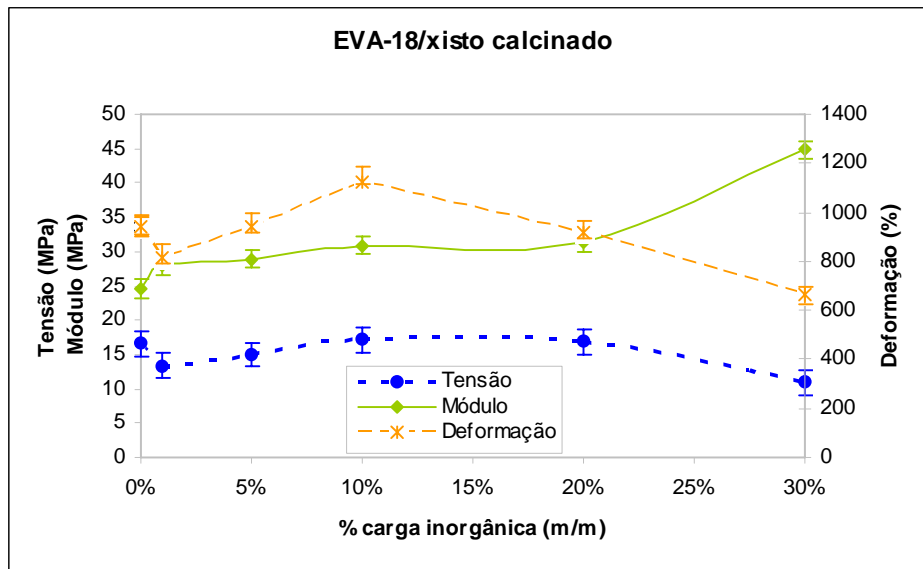


Figura 35: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/xisto calcinado em função da concentração da carga.

5.2.2.2 Compósitos EVA-18/xisto calcinado silanizado

Os resultados obtidos em relação às propriedades mecânicas estudadas para os compósitos EVA-18/xisto calcinado silanizado são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/xisto calcinado sinalizado.

Compósito		Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro	16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	xisto calcinado silanizado	17,3 ± 1,9	1119 ± 16
	5%		17,2 ± 1,7	1089 ± 16
	10%		16,7 ± 1,3	1115 ± 14
	20%		13,6 ± 1,9	825 ± 12
	30%		10,8 ± 2,7	723 ± 12

Utilizando como carga inorgânica xisto calcinado silanizado, com o objetivo de promover uma melhor interação, constatou-se um aumento nas propriedades mecânicas quando comparado com a matriz polimérica pura. O silano é considerado um agente bi-funcional, pois pode reagir com diferentes superfícies, inorgânica e orgânica⁷⁵. Comparando os resultados obtidos com os compósitos com xisto calcinado puro e xisto calcinado silanizado, observou-se que há um aumento significativo tanto da tensão no ponto de ruptura e na deformação no ponto de ruptura, quando foi utilizado 1%, 5% e 10% da carga funcionalizada, em relação ao polímero puro e mesmo quando comparado com os compósitos EVA-18/xisto calcinado (Tabela 7). Porém, quando foi adicionado 20% e 30% (m/m) xisto calcinado silanizado estas propriedades tendem a cair como pode ser observado na Figura 36. Contudo mesmo nestas condições os valores de módulo e de deformação no ponto de ruptura são semelhantes do que aqueles até aqui analisados.

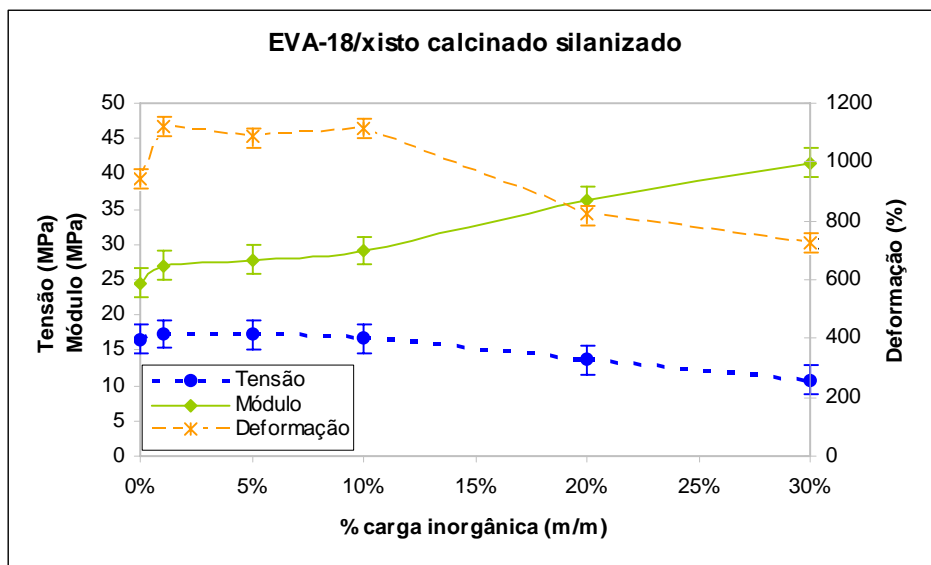


Figura 36: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do composto EVA-18/xisto calcinado silanizado em função da concentração da carga.

5.2.2.3 Compósitos EVA-18/argila sódica silanizada

Os resultados de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo dos compósitos EVA-18 com argila sódica funcionalizada com silano são apresentados na Tabela 9.

Os compósitos EVA-18/argila sódica silanizada (Figura 37) apresentaram um aumento em relação as propriedades de tensão no ponto de ruptura e módulo quando comparados com a matriz polimérica pura. Os valores de deformação no ponto de ruptura mostram um comportamento interessante para aplicação industrial, visto que a perda é mínima se comparado com o EVA-18 puro. Os resultados obtidos com apenas 1% (m/m) de argila sódica silanizada são superiores a todos os demais resultados obtidos com os outros materiais ensaiados com relação à tensão/deformação no ponto de ruptura. Mostrando o

efeito reforçante da argila sódica silanizada nas propriedades mecânicas. O comportamento obtido em relação ao módulo é semelhante aos obtidos com as cargas ensaiadas até então, porém a sílica ainda parece ser mais interessante quando esta propriedade é prioridade.

Tabela 9: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica sinalizada.

Compósito		Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro	16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	18,8 ± 1,0	1214 ± 16	27,2 ± 0,6
	5%	16,7 ± 1,2	1107 ± 14	29,3 ± 1,1
	10%	15,1 ± 2,1	934 ± 13	31,9 ± 1,0
	20%	14,5 ± 0,8	899 ± 6	34,7 ± 1,3
	30%	14,7 ± 0,4	895 ± 4	38,6 ± 0,7

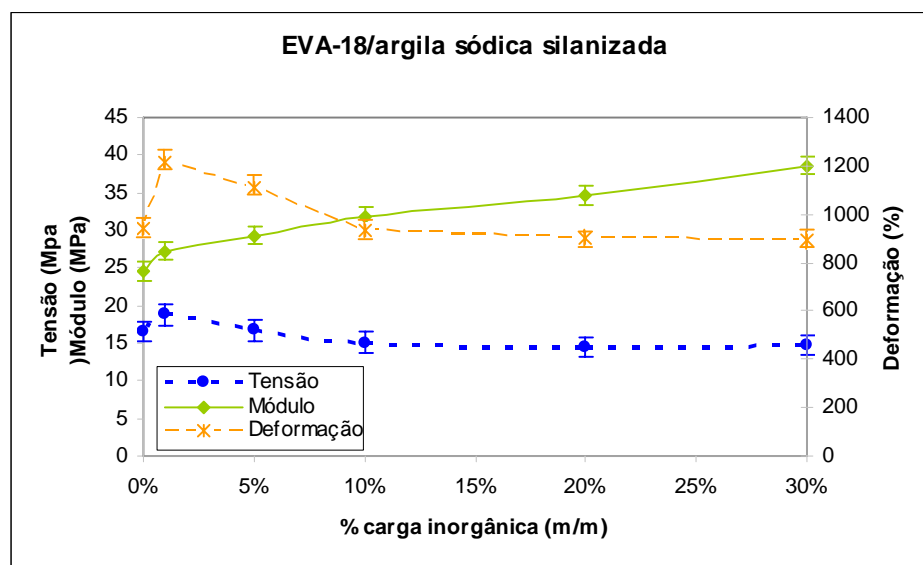


Figura 37: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica silanizada em função da concentração da carga.

5.2.2.4 Compósitos EVA-18/sílica silanizada

Os resultados obtidos em relação ao módulo dos compósitos EVA-18/sílica silanizada são os mais elevados até então. Porém em relação a tensão e deformação no ponto de ruptura, os valores das propriedades mecânicas para os compósitos EVA-18/sílica silanizada são inferiores às propriedades mecânicas dos compósitos com sílica (Tabela 10). O comportamento das propriedades mecânicas é apresentado graficamente na Figura 38.

Tabela 10: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/sílica silanizada.

Compósito		Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)	
EVA-18	EVA-18 Puro	16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6	
	1%	sílica silanizada	15,5 ± 1,9	831 ± 29	28,4 ± 2,2
	5%		9,1 ± 0,4	494 ± 14	32,6 ± 1,5
	10%		8,6 ± 1,5	386 ± 19	39,6 ± 1,5
	20%		7,5 ± 1,0	106 ± 17	60,9 ± 2,6
	30%		6,8 ± 1,2	42 ± 12	90,8 ± 1,8

Observa-se na Figura 38 que à medida que aumenta a concentração de sílica silanizada nos compósitos, tanto a tensão quanto a deformação caem e o módulo aumenta quando comparado com a matriz polimérica pura.

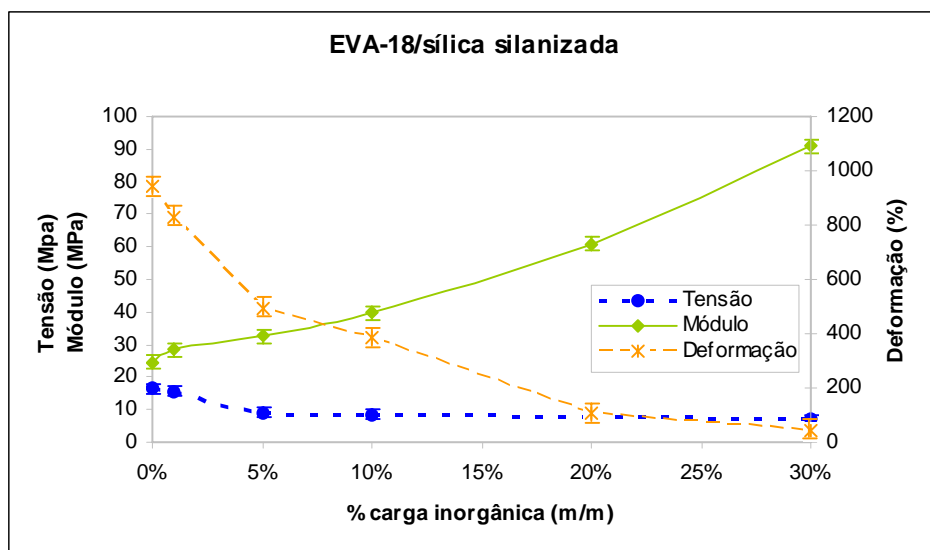


Figura 38: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica silanizada em função da concentração da carga.

Comparando com os compósitos EVA-18/sílica (Figura 30), observou-se que também ocorreu uma queda na tensão e na deformação, porém não é tão acentuado quanto nos compósitos EVA-18/sílica silanizada. A silanização da carga pode ter aumentando a interação entre as fases. Em relação ao módulo, o comportamento obtido foi diferente quando comparado com as demais cargas estudadas. Utilizando 30% de sílica silanizada obteve-se valores de 90,8 MPa quando comparado a 24,6 MPa do EVA-18 puro e 74,2 MPa obtidos com 30% de sílica não modificada. O aumento provocado com a adição de sílica silanizada é maior do que aquele atingido com adição da sílica não modificada.

Com base nos resultados acima, pode-se afirmar que existem modificações com a presença de cargas inorgânicas no processo de adesão entre a matriz polimérica e a fase inorgânica quando esta foi silanizada⁷⁷, resultando em propriedades adequadas para a utilização em processos industriais.

Dentre as cargas modificadas quimicamente, pode-se dizer que em relação a tensão/deformação no ponto de ruptura, a carga que teve o melhor

resultado foi o xisto calcinado. Porém, isto para valores entre 10% e 20%. Ainda em relação a tensão/deformação, a sílica silanizada apresentou os resultados mais baixos como pode ser observado nas Figuras 39 e 40.

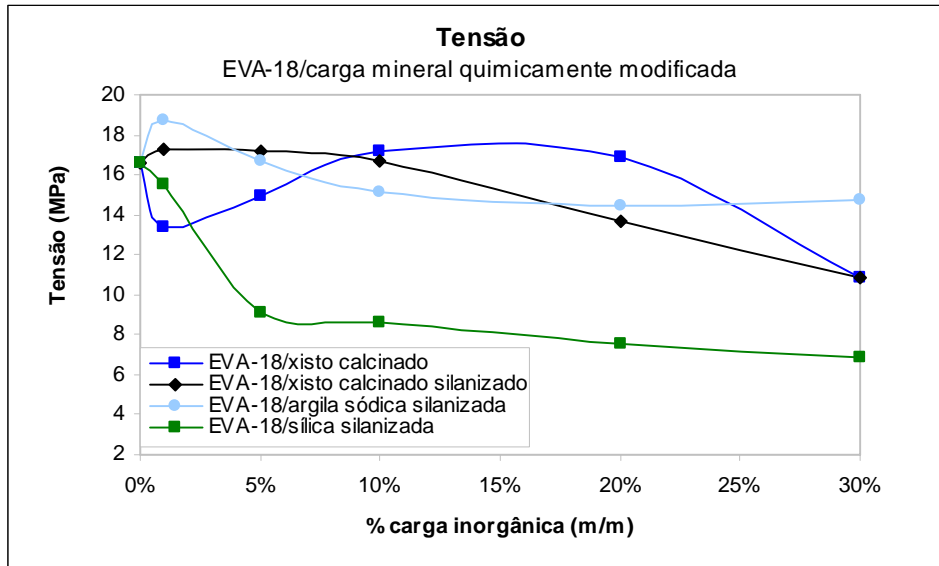


Figura 39: Curvas de tensão no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada em função da concentração de carga.

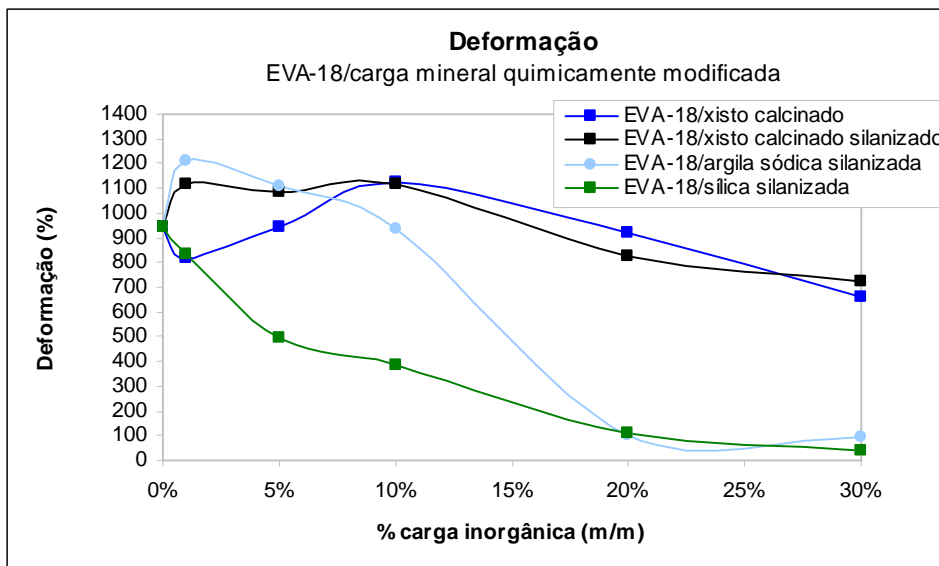


Figura 40: Curvas de deformação no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada em função da concentração de carga.

Conforme apresentado na Figura 41, dentre as cargas modificadas quimicamente, tanto o xisto calcinado quanto o xisto calcinado silanizado e a argila sódica silanizada apresentaram praticamente os mesmos valores para o módulo. A sílica silanizada destacou-se pelo seu elevado módulo conforme pode ser evidenciado abaixo.

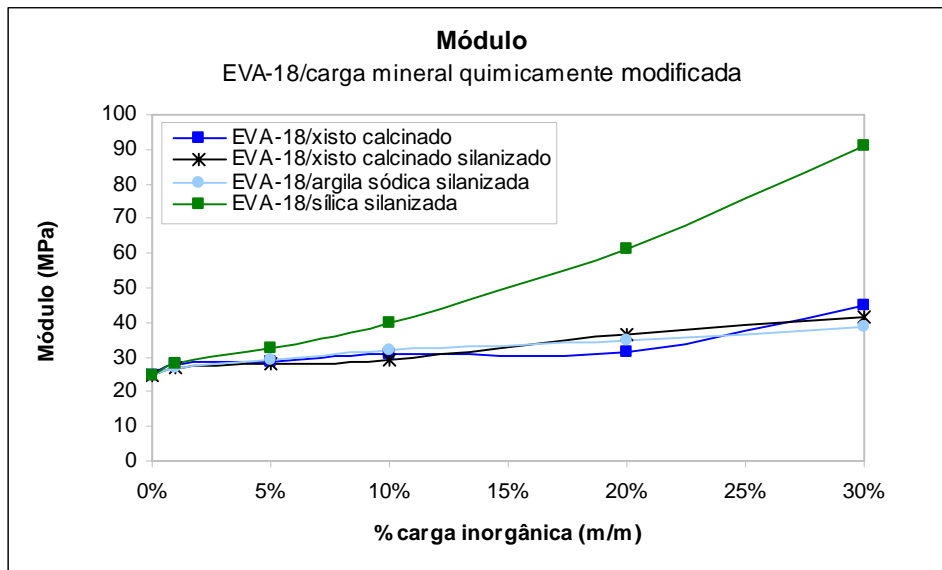


Figura 41: Curvas do módulo dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada em função da concentração de carga.

5.2.3 Compósitos com carga mineral não modificada com adição de EVAL-18

5.2.3.1 Compósitos EVA-18/sílica/EVAL-18

Os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos de EVA-18/sílica/EVAL-18 com 1% e 5%, são mostrados nas Tabelas 11 e 12 e seus comportamentos nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

Pode-se observar que a adição de apenas 1% de EVAL-18 (Tabela 11) ao compósito, produziu um incremento nas propriedades mecânicas em relação ao módulo se comparado com os valores obtidos nos compósitos EVA-18/sílica (Tabela 5). Em termos de propriedades de tensão/deformação, pode-se dizer que os valores praticamente se mantiveram quando comparados a utilização de sílica não modificada (Tabela 5) e inferiores aos valores obtidos quando utilizado sílica silanizada (Tabela 10). Em relação ao módulo, os valores obtidos são maiores do que com sílica pura, porém um pouco menores do que os obtidos com sílica silanizada. Este incremento evidencia a ação do EVAL-18 como um agente de compatibilização, melhorando tal propriedade. Pode-se dizer que o efeito do EVAL-18 em baixa concentração no compósito EVA-18/sílica equivale ao desempenho do compósito silanizado.

Tabela 11: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/sílica/EVAL-18 (1%).

Compósito			Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)	
EVA-18	EVA-18 Puro		16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6	
	1%	sílica	EVAL-18 (1%)	16,3 ± 1,3	935 ± 25	32,3 ± 0,5
	5%			14,0 ± 3,8	775 ± 19	35,5 ± 1,0
	10%			12,6 ± 2,6	687 ± 13	38,4 ± 1,1
	20%			10,3 ± 3,9	578 ± 15	39,7 ± 0,7
	30%			10,0 ± 1,4	232 ± 13	81,8 ± 1,9

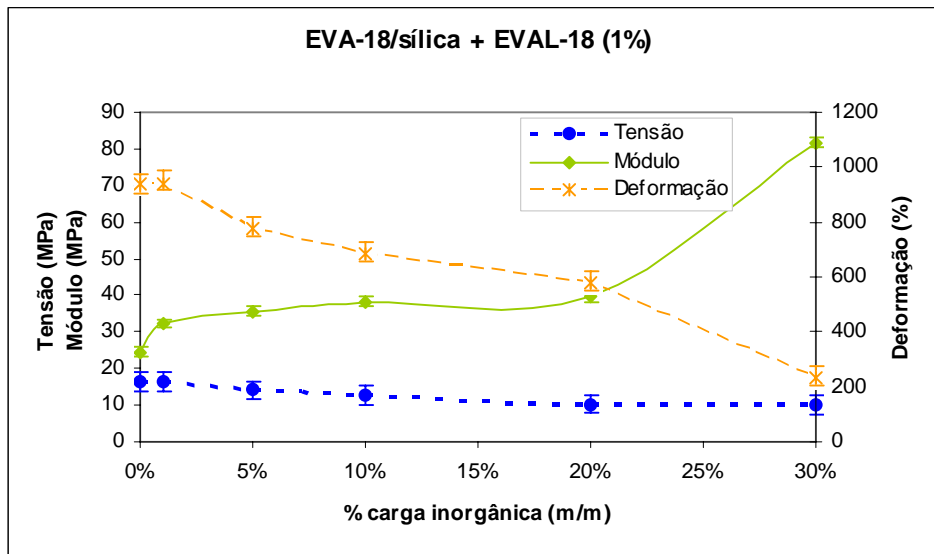


Figura 42: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica/EVAL-18 (1%) em função da concentração da carga.

Os resultados da adição de 5% de EVAL-18 ao compósito EVA-18/sílica pode ser observado na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/sílica/EVAL-18 (5%).

Compósito				Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro			16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	sílica	EVAL-18 (5%)	15,8 ± 1,7	870 ± 14	30,3 ± 2,3
	5%			14,9 ± 1,5	825 ± 10	38,9 ± 2,0
	10%			12,8 ± 3,9	716 ± 14	43,8 ± 1,8
	20%			8,5 ± 1,1	277 ± 17	64,1 ± 1,3
	30%			9,6 ± 0,4	101 ± 4	89,2 ± 2,7

Com base nos dados apresentados na Tabela 12, observou-se que a adição de 5% (m/m) de EVAL-18 ao compósito EVA-18/sílica, aumenta os resultados de tensão no ponto de ruptura quando comparado com os resultados obtidos com a adição de 1% (m/m) de EVAL-18 (Tabela 11). Conforme evidenciado na Figura 43, observou-se que em termos de módulo a adição de 5% de EVAL-18 se mostrou interessante.

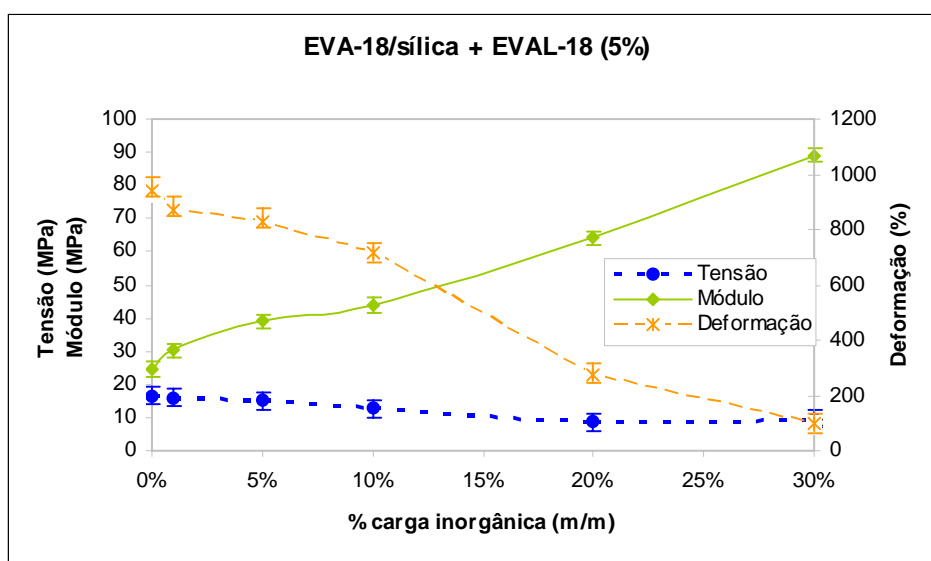


Figura 43: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica/EVAL-18 (5%) em função da concentração da carga.

5.2.3.2 Compósitos EVA-18/argila sódica/EVAL-18

As propriedades mecânicas estudadas dos compósitos EVA-18/argila sódica com a adição de 1% e 5% de EVAL-18 são apresentadas nas Tabelas 13 e 14 e nas Figuras 44 e 45, respectivamente.

A adição de 1% e 5% de EVAL-18 nos compósitos EVA-18 com argila sódica mostrou um comportamento mecânico, em relação às propriedades estudadas, semelhante ao apresentado pelos compósitos EVA-18/argila sódica sem EVAL-18 (Tabela 6). Um pequeno incremento pode ser observado em

relação à tensão no ponto de ruptura quando utilizado 1% de EVAL-18. A utilização desta metodologia permite obter compósitos EVA-18/argila sódica com bom desempenho apenas pela adição de EVAL-18.

Tabela 13: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (1%).

Compósito			Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro		16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	argila sódica EVAL-18 (1%)	17,2 ± 2,4	1112 ± 18	29,8 ± 0,8
	5%		16,5 ± 1,3	1063 ± 13	31,4 ± 0,4
	10%		14,3 ± 1,1	824 ± 19	33,5 ± 1,0
	20%		10,9 ± 0,7	669 ± 19	39,8 ± 0,7
	30%		8,6 ± 1,6	542 ± 18	45,8 ± 0,9

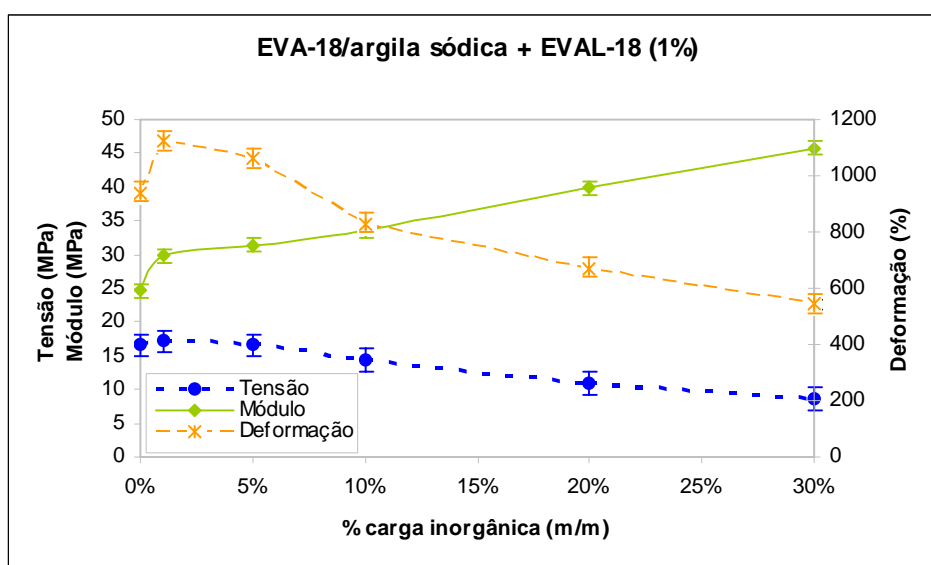


Figura 44: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (1%) em função da concentração da carga.

Tabela 14: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (5%).

Compósito			Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro		16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	argila sódica EVAL-18 (5%)	16,2 ± 0,7	940 ± 12	31,3 ± 1,8
	5%		15,2 ± 0,9	909 ± 15	35,1 ± 1,5
	10%		13,9 ± 1,6	876 ± 15	35,4 ± 1,0
	20%		12,3 ± 1,1	842 ± 12	36,9 ± 1,3
	30%		11,1 ± 1,9	795 ± 14	43,4 ± 0,9

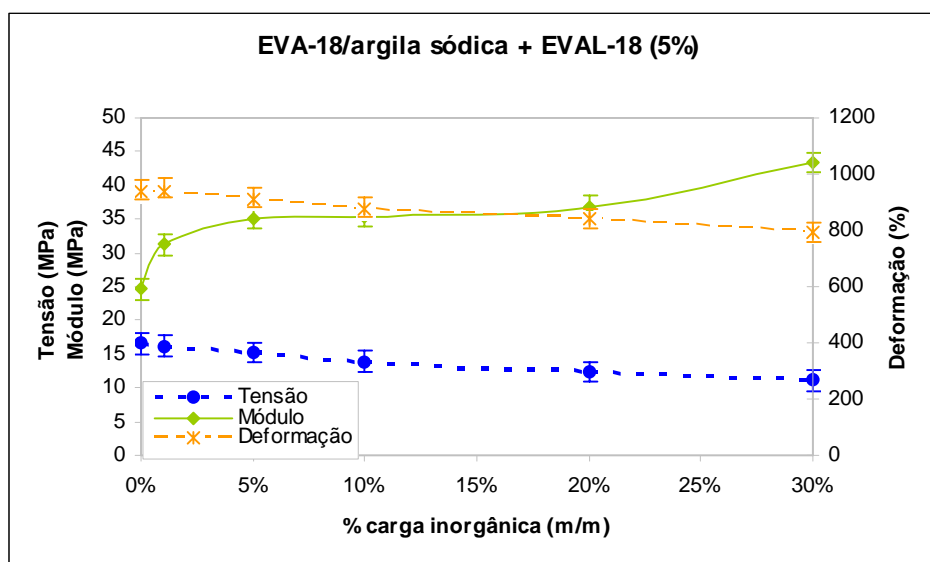


Figura 45: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica/EVAL-18 (5%) em função da concentração da carga.

Comparando a adição de 1% e 5% de EVAL-18 em EVA-18/argila sódica e em EVA-18/sílica, observou-se que em ambas as concentrações, os compósitos de EVA-18/argila sódica apresentaram valores de tensão/deformação mais interessantes do que os apresentados para os compósitos de EVA-18/sílica, como pode ser evidenciado nas Figuras 46 e 47.

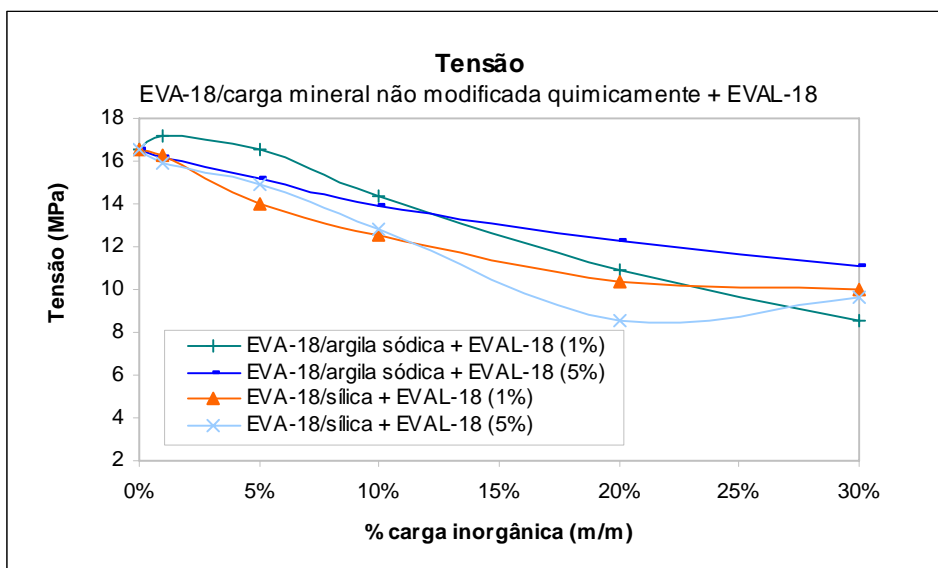


Figura 46: Curvas de tensão no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração de carga.

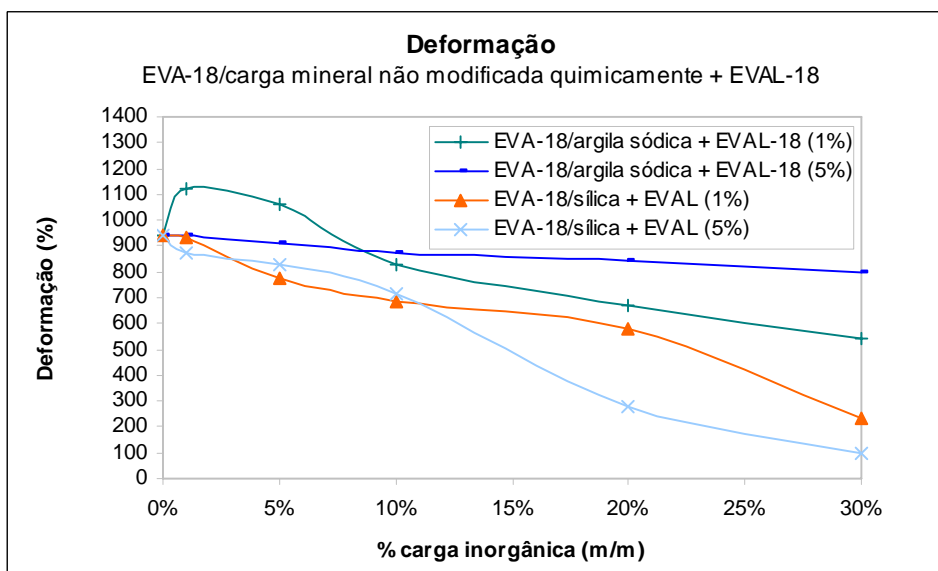


Figura 47: Curvas de deformação no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração de carga.

Até a concentração de 10% (m/m) de argila sódica ou de sílica, o módulo se manteve aproximadamente entre os mesmos valores para ambas as concentrações de EVAL-18. Porém, como pode ser observado na Figura 48, o módulo para os compósitos de EVA-18/sílica a partir de 10% (m/m) e com a adição de 5% de EVAL-18 aumentou significativamente.

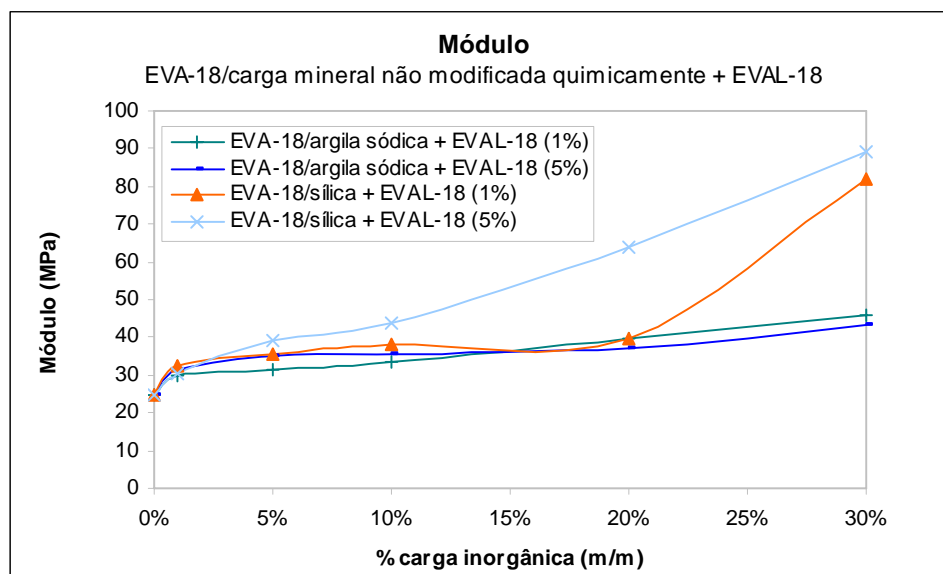


Figura 48: Curvas do módulo dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração de carga.

5.2.4 Compósitos com carga mineral quimicamente modificada com adição de EVAL-18

5.2.4.1 Compósitos EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18

Nas Tabelas 15 e 16 e nas Figuras 49 e 50, respectivamente, são apresentados os resultados quanto ao comportamento mecânico dos compósitos EVA-18/sílica silanizada com a adição de 1% e 5% de EVAL-18.

A adição de EVAL-18, nos quais a carga foi funcionalizada com silano, não produziu melhorias nas propriedades mecânicas em relação à tensão/deformação. Houve, na verdade, perda nestas propriedades quando comparada com os resultados obtidos pelos compósitos de EVA-18/sílica/EVAL-18. Em relação ao módulo, pode-se dizer que os valores se mantiveram os mesmos utilizando carga funcionalizada ou não com EVAL-18. Acredita-se que o EVAL-18 não pôde atuar diretamente na carga por interação polar, neste compósito devido à camada introduzida na superfície da carga pelo processo de silanização. Desta forma o EVAL-18 não atuou como um agente compatibilizante. Porém, o aumento do módulo não pode ser explicado por este processo (Figura 49).

Tabela 15: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (1%).

Compósito				Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro			16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	sílica silanizada	EVAL-18 (1%)	12,0 ± 3,4	636 ± 17	29,8 ± 1,0
	5%			10,4 ± 1,8	603 ± 18	34,2 ± 1,1
	10%			9,6 ± 2,0	585 ± 14	39,3 ± 1,4
	20%			9,4 ± 0,5	217 ± 14	58,9 ± 1,9
	30%			7,6 ± 0,5	216 ± 10	88,9 ± 3,3

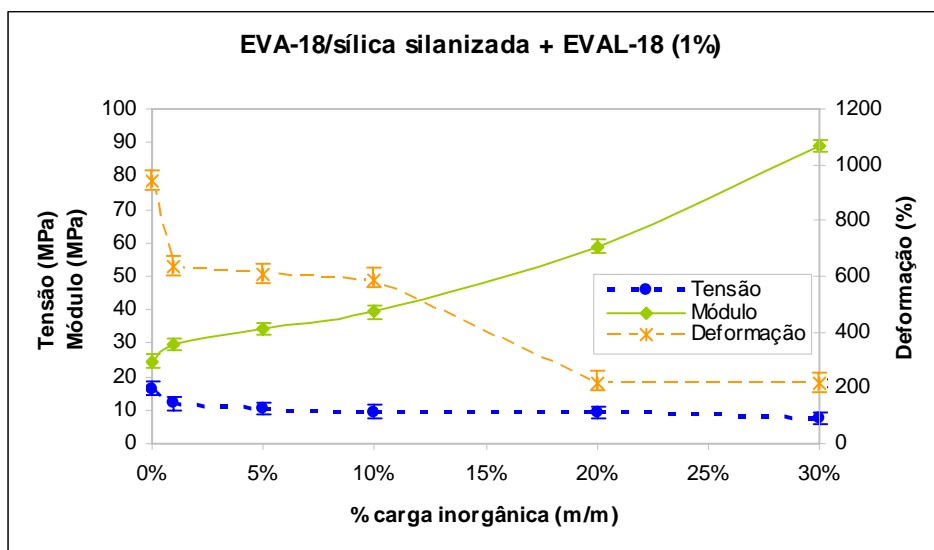


Figura 49: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do composto EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (1%) em função da concentração da carga.

Tabela 16: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (5%).

Compósito				Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro			16,5 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	sílica silanizada	EVAL-18 (5%)	12,0 ± 1,9	699 ± 18	36,9 ± 1,1
	5%			9,5 ± 0,2	558 ± 17	41,0 ± 1,6
	10%			9,3 ± 2,3	479 ± 10	47,6 ± 1,2
	20%			8,3 ± 1,1	477 ± 9	68,5 ± 0,6
	30%			7,7 ± 1,0	353 ± 8	91,1 ± 1,5

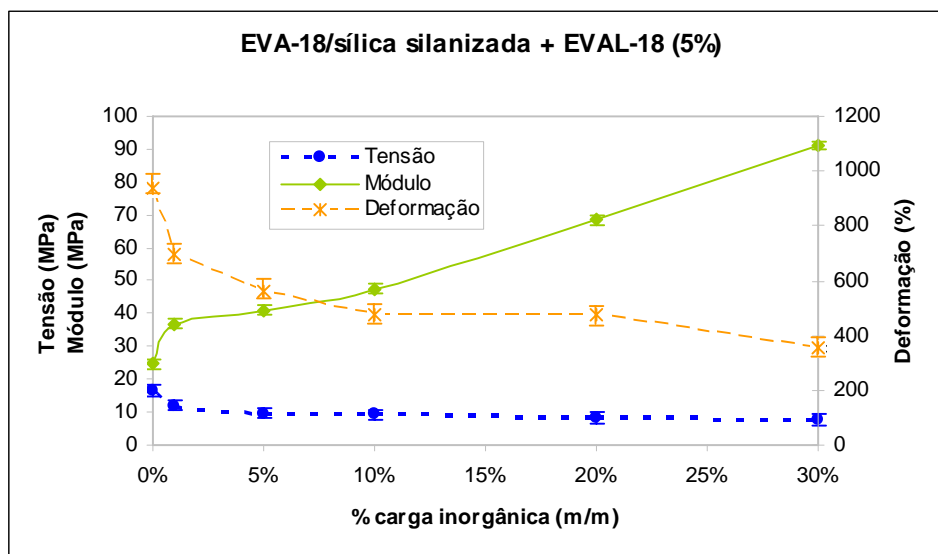


Figura 50: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/sílica silanizada/EVAL-18 (5%) em função da concentração da carga.

5.2.4.2 Compósitos EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18

Os resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e o módulo dos compósitos EVA-18/argila sódica silanizada com EVAL-18 1% e 5%, são apresentados nas Tabelas 17 e 18, respectivamente. O comportamento mecânico dos compósitos também pode ser observado através das Figuras 51 e 52.

Analisando os resultados obtidos com a adição de EVAL-18 em compósitos de EVA-18/argila sódica silanizada observou-se que a introdução do EVAL-18 não produziu melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos em questão. Ocorreu uma perda das propriedades dos compósitos comparando não só com a matriz polimérica, como também os compósitos EVA-18/argila sódica silanizada sem adição de EVAL-18.

Tabela 17: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL (1%).

Compósito			Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro		16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	argila sódica silanizada EVAL-18 (1%)	9,4 ± 2,2	603 ± 15	28,3 ± 0,6
	5%		6,1 ± 1,3	305 ± 19	28,6 ± 1,1
	10%		5,8 ± 0,6	241 ± 9	31,4 ± 0,6
	20%		5,2 ± 0,2	188 ± 4	33,9 ± 0,8
	30%		4,5 ± 0,3	169 ± 2	39,7 ± 1,0

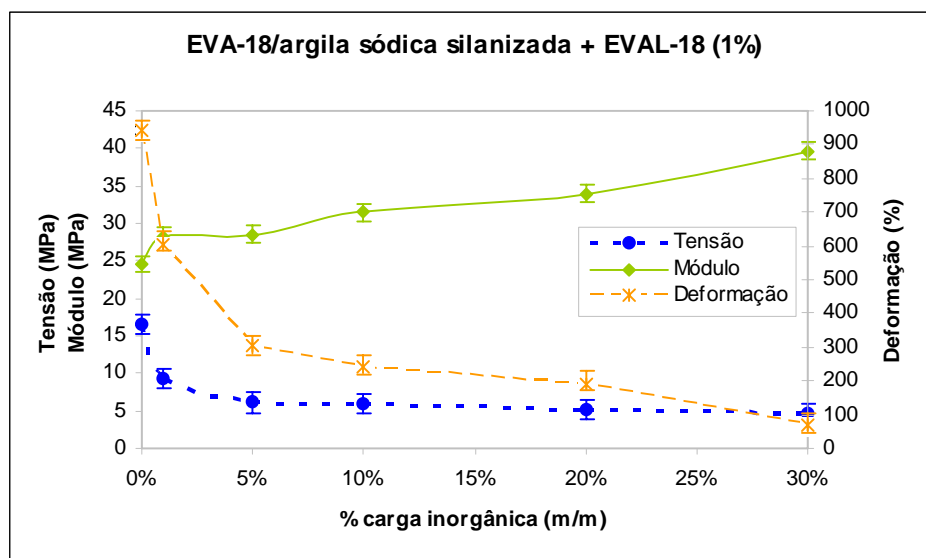


Figura 51: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18(1%) em função da concentração da carga.

Tabela 18: Resultados das análises de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo para os compósitos de EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL (5%).

Compósito			Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
EVA-18	EVA-18 Puro		16,6 ± 2,8	940 ± 16	24,6 ± 2,6
	1%	argila sódica silanizada EVAL-18 (5%)	8,8 ± 2,7	521 ± 23	29,3 ± 0,4
	5%		5,2 ± 0,6	192 ± 8	31,4 ± 1,5
	10%		4,9 ± 0,1	166 ± 6	31,6 ± 1,1
	20%		4,3 ± 0,4	83 ± 6	35,4 ± 0,6
	30%		4,3 ± 0,4	58 ± 2	39,8 ± 2,2

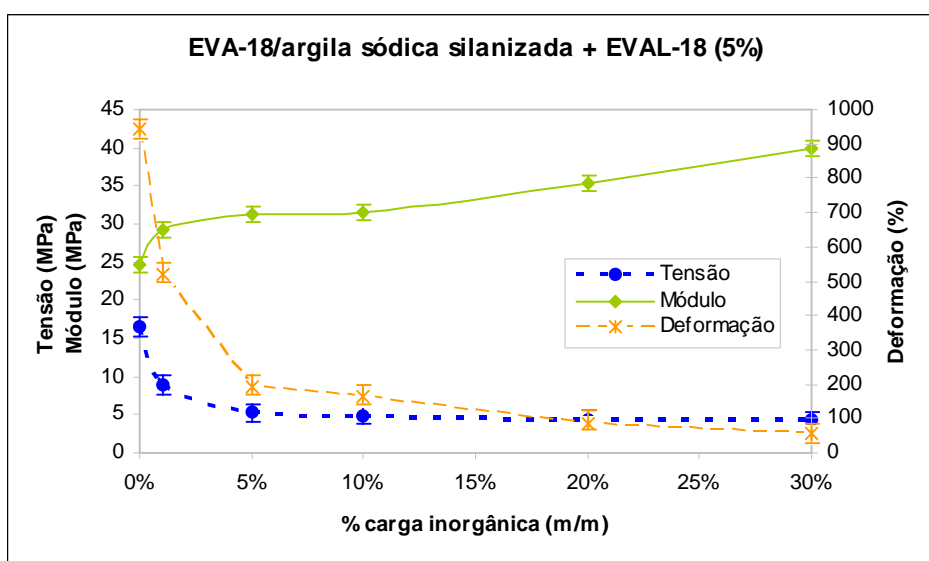


Figura 52: Curvas de tensão/deformação no ponto de ruptura e módulo do compósito EVA-18/argila sódica silanizada/EVAL-18 (5%) em função da concentração da carga.

Dentro do conjunto EVA-18/carga quimicamente modificada com adição de EVAL-18, observou-se que em relação à tensão/deformação, os resultados obtidos pelos compósitos de EVA-18/argila sódica silanizada com 1% e 5% de EVAL-18 são mais satisfatórios do que aqueles obtidos pelos compósitos quando foi utilizada sílica silanizada. O EVAL-18 pode não estar atuando como um agente de compatibilização em função da carga estar silanizada. Este comportamento pode ser evidenciado nas Figuras 53 e 54.

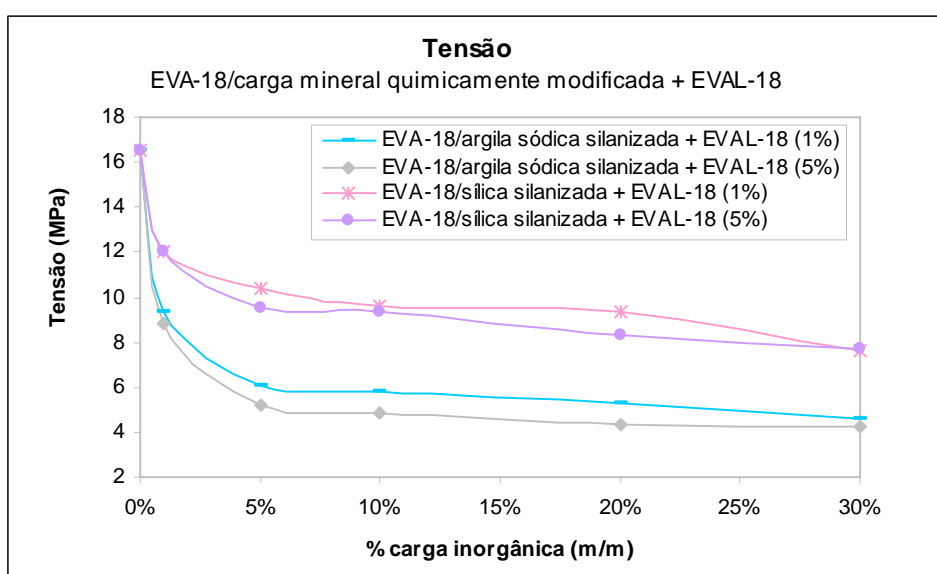


Figura 53: Curvas de tensão no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração de carga.

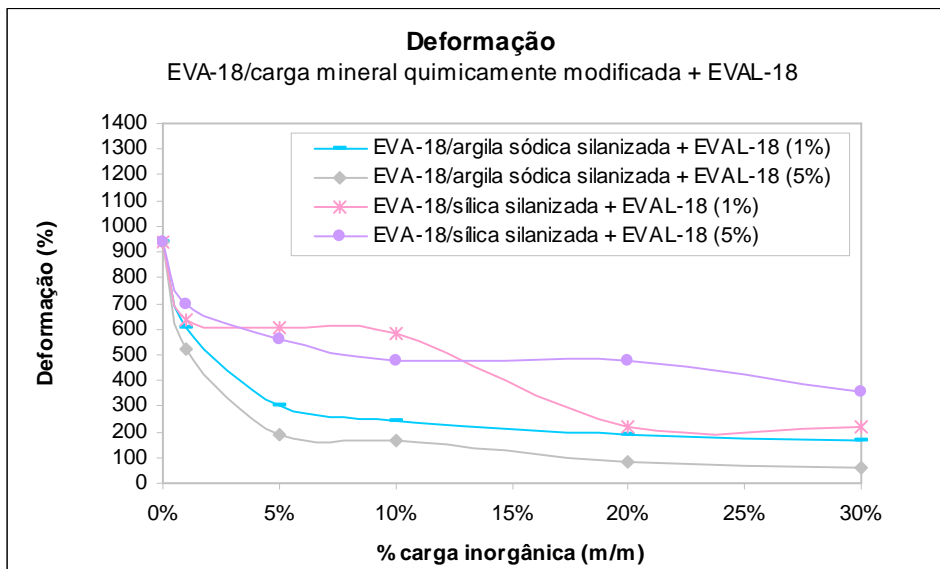


Figura 54: Curvas de deformação no ponto de ruptura dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração de carga.

Em relação ao módulo, constatou-se que os valores obtidos pelos compósitos de EVA-18/sílica silanizada + EVAL-18 são mais elevados do que aqueles obtidos quando utilizado a argila sódica silanizada. À medida que aumentou a concentração sílica silanizada, o módulo aumentou linearmente. Este efeito ficou um pouco mais pronunciado para os compósitos com 5% de EVAL-18 como pode ser mostrado na Figura 55.

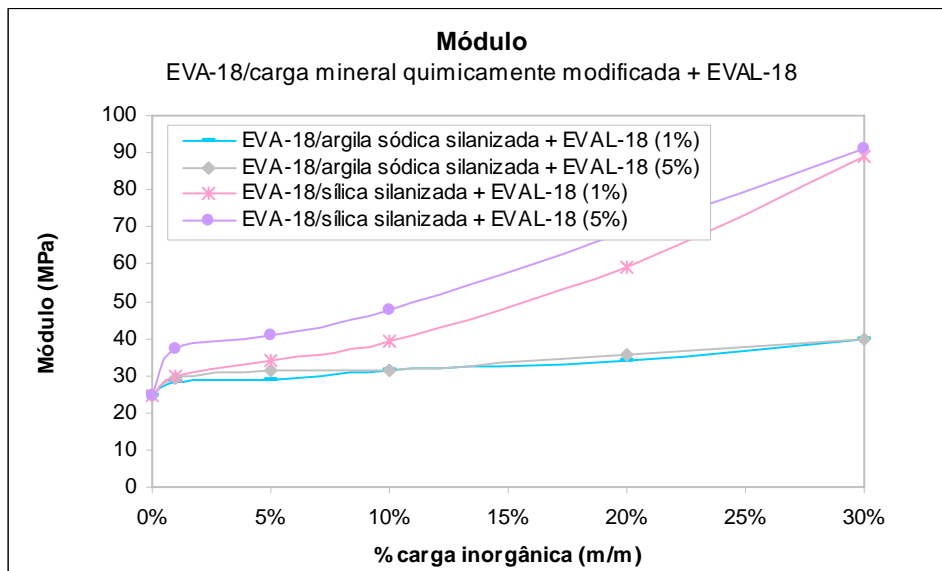


Figura 55: Curvas do módulo dos compósitos EVA-18/carga mineral quimicamente modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração de carga.

5.3 Avaliação das propriedades térmicas

5.3.1 Compósitos com carga mineral não modificada

Os dados das curvas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) do EVA-18 puro e dos compósitos com carga inorgânica são apresentados na Tabela 19, na qual são colocados a temperatura de fusão (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c), dos diferentes compósitos formados com EVA-18/carga inorgânica e suas diferentes concentrações.

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos para a caracterização térmica do EVA-18 puro e os compósitos utilizando carga não modificada (carbonato de cálcio, sílica e argila sódica).

Tabela 19: Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) do EVA-18 puro e compósitos de EVA-18 com carga mineral não modificada (carbonato de cálcio, sílica e argila sódica).

(m/m)	EVA-18/carga inorgânica											
	EVA-18 Puro			carbonato de cálcio			sílica			argila sódica		
	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)
0%	87,9	68,7	13,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1%	-	-	-	86,8	69,3	13,2	86,4	69,3	13,0	87,3	68,8	12,5
5%	-	-	-	87,1	68,8	11,4	86,3	69,2	11,9	86,9	69,0	12,0
10%	-	-	-	86,5	69,1	10,7	87,4	67,5	11,7	86,8	69,1	11,0
20%	-	-	-	86,6	68,8	8,9	86,6	68,1	9,0	86,9	68,8	8,9
30%	-	-	-	87,5	67,6	6,9	86,0	68,4	6,8	86,4	69,0	6,9

Conforme Figura 56, observou-se que a temperatura de fusão para os compósitos de EVA-18/carga mineral não modificada com diferentes concentrações da carga permaneceu entre 86°C e 88°C, não sofrendo variações

significativas. O mesmo comportamento foi evidenciado para a temperatura de cristalização, conforme Figura 57.

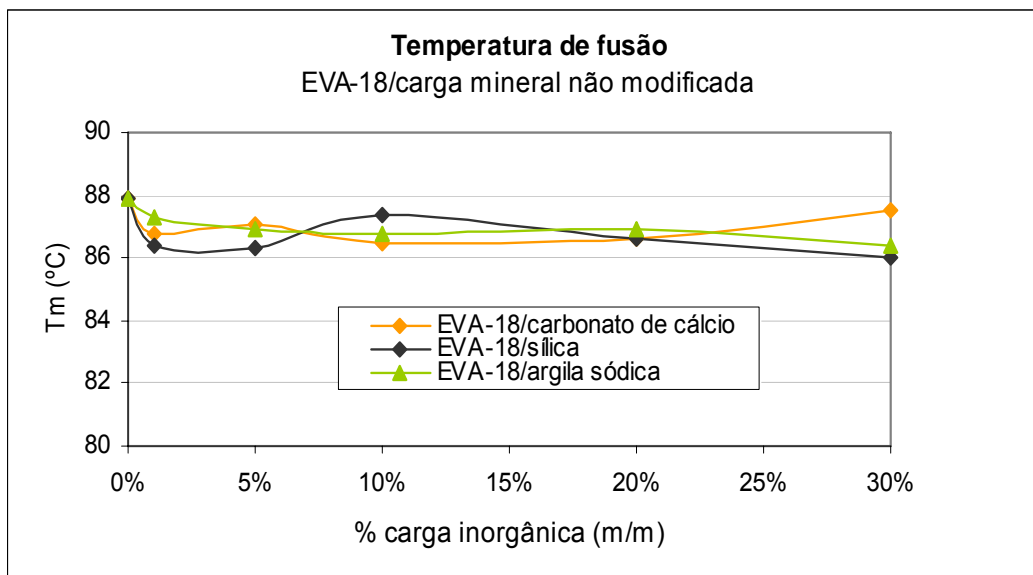


Figura 56: Temperatura de fusão para os compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga.

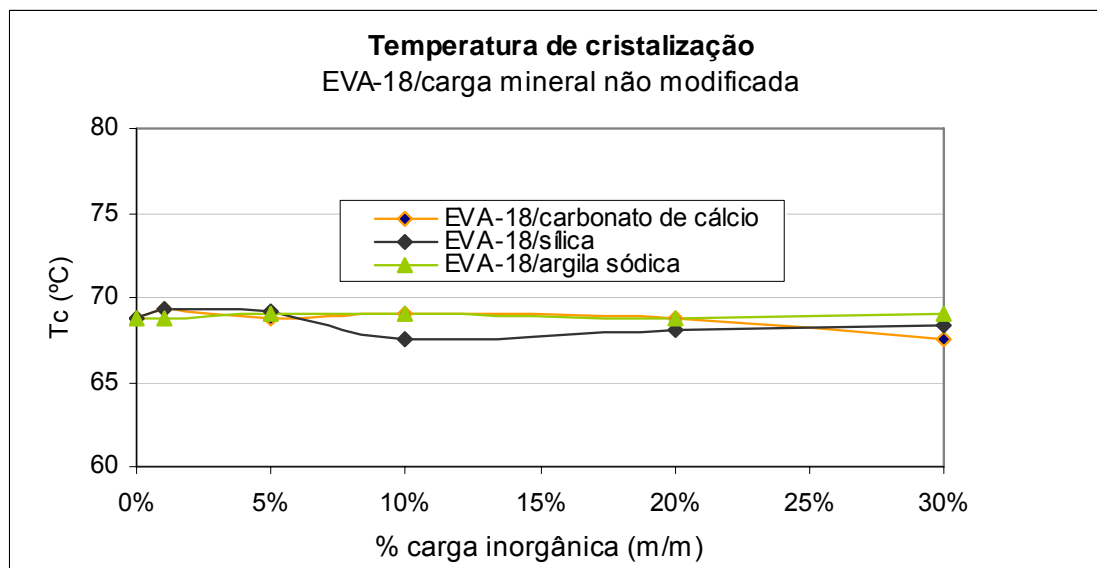


Figura 57: Temperatura de cristalização para os compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga.

Constatou-se que o grau de cristalinidade diminuiu à medida que a concentração da carga foi elevada. Este comportamento linear se mostrou independente da carga mineral não modificada utilizada no compósito como pode ser evidenciado na Figura 58.

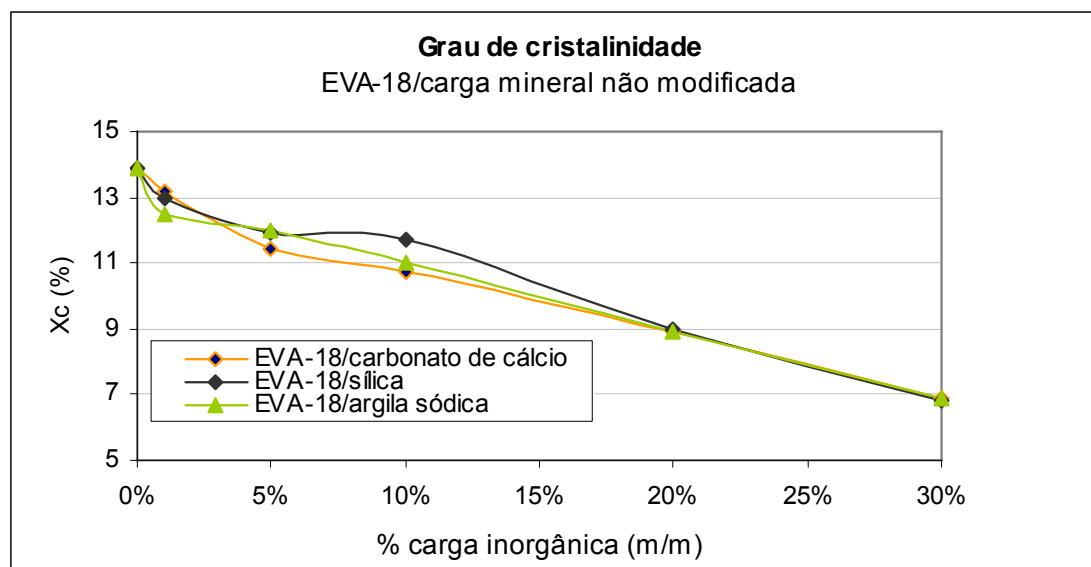


Figura 58: Grau de cristalinidade para os compósitos EVA-18/carga mineral não modificada em função da concentração da carga.

5.3.2 Compósitos com carga mineral modificada quimicamente

O comportamento térmico dos compostos com carga mineral modificada quimicamente pode ser avaliado através dos dados obtidos de T_m , T_c e X_c apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Temperatura de fusão (Tm), temperatura de cristalização (Tc) e grau de cristalinidade (Xc) do EVA-18puro e EVA-18 com carga modificada quimicamente (xisto calcinado, xisto calcinado silanizado, argila sódica silanizada e sílica silanizada).

		EVA-18/carga inorgânica														
		EVA-18 Puro			xisto calcinado			xisto calcinado silanizado			argila sódica silanizada			sílica silanizada		
(m/m)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	
0%	87,4	68,7	13,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1%	-	-	-	86,9	69,0	13,5	86,7	69,2	13,3	86,6	69,4	13,2	86,4	69,3	13,0	
5%	-	-	-	86,6	69,5	12,2	87,4	68,3	12,5	86,4	69,5	12,3	87,2	67,9	12,2	
10%	-	-	-	86,6	68,8	10,0	86,8	69,1	10,4	86,6	69,3	11,0	87,9	66,7	11,2	
20%	-	-	-	87,3	69,6	9,8	86,8	69,3	8,6	86,1	69,5	8,5	86,7	66,8	8,4	
10%	-	-	-	88,0	68,4	6,4	86,8	69,1	7,2	87,1	68,3	6,7	85,7	67,2	6,4	

Da mesma forma que o ocorrido com os compósitos de EVA-18/carga mineral não modificada, tanto a temperatura de fusão quanto a temperatura de cristalização não sofreram variações significativas nos compósitos em que foi utilizado carga mineral modificada quimicamente como pode ser observado nas Figuras 59 e 60.

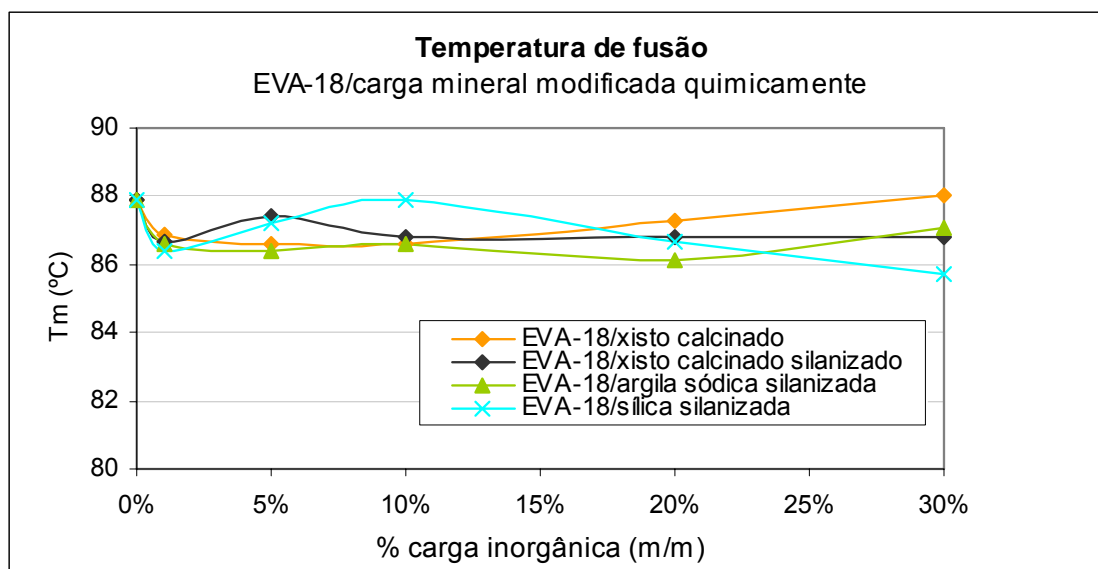


Figura 59: Temperatura de fusão para os compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga.

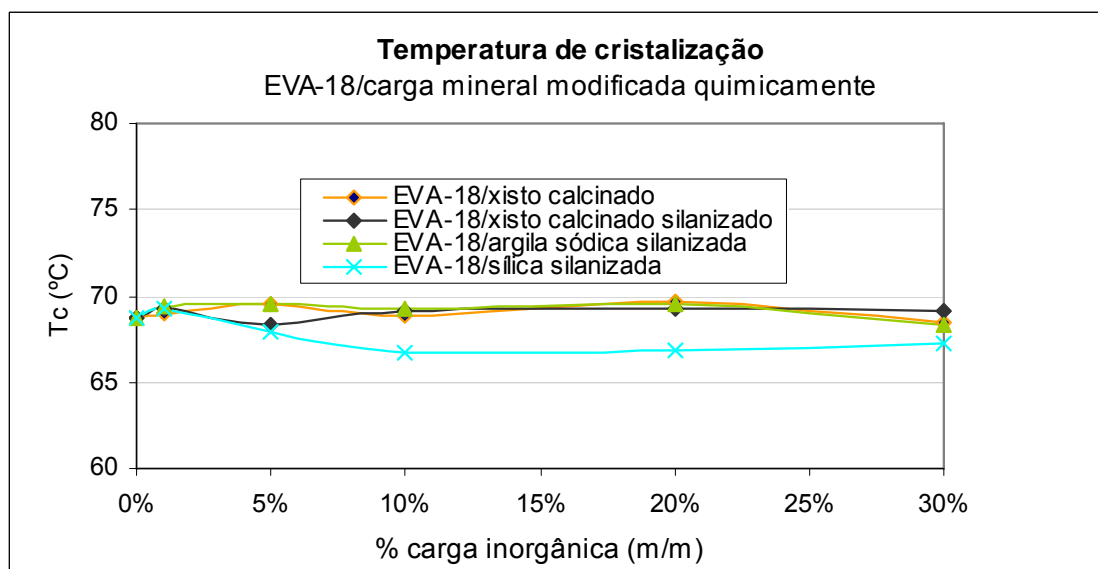


Figura 60: Temperatura de cristalização para os compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga.

Porém, o grau de cristalinidade diminuiu em decorrência da adição de carga à matriz polimérica (Figura 61). Observou-se também que a silanização das cargas não alterou as características térmicas dos compósitos. O grau de cristalinidade apresentou o mesmo comportamento tanto para cargas não modificadas quanto para cargas modificadas quimicamente, além da mesma ordem de grandeza.

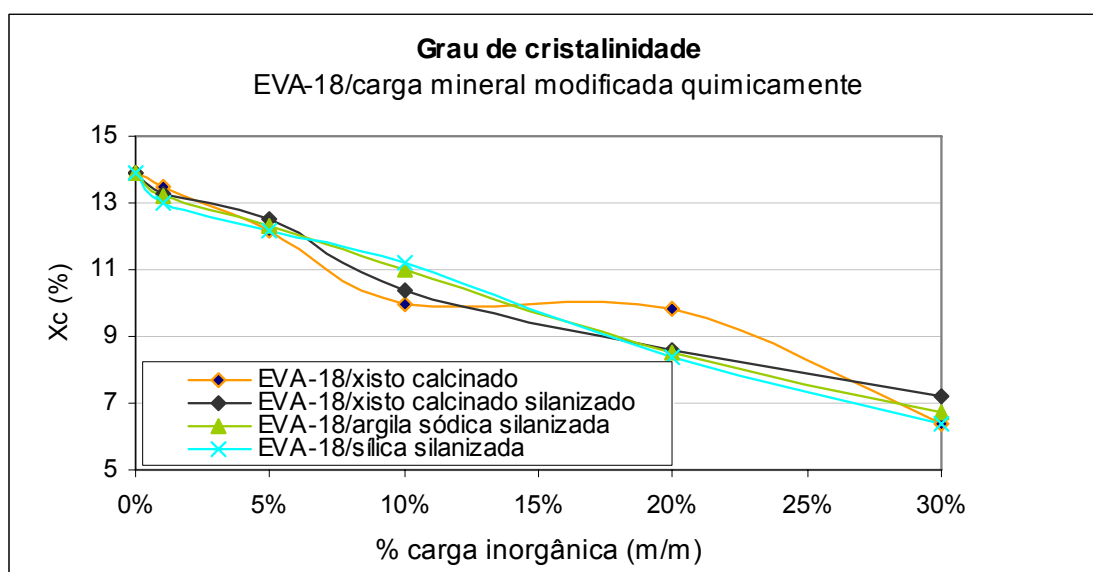


Figura 61: Grau de cristalinidade para os compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente em função da concentração da carga.

5.3.3 Compósitos com adição de EVAL como agente indutor de adesão superficial

Os resultados do efeito da adição de EVAL-18 sobre as propriedades térmicas nos compósitos com carga mineral não modificada e nos compósitos com carga mineral modificada quimicamente são apresentados nas Tabelas 21 e 22, respectivamente.

Tabela 21: Temperatura de fusão (Tm), temperatura de cristalização (Tc) e grau de cristalinidade (Xc) do EVA-18 puro e EVA-18/argila sódica e EVA-18/sílica ambos com a adição de 1% e 5% de EVAL-18.

		EVA-18/carga inorgânica													
		EVA-18 Puro			argila sódica						sílica				
		Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	EVAL-18 (1%)			EVAL-18 (5%)			EVAL-18 (1%)			EVAL-18 (5%)	
Tm (°C)	Tc (°C)				Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	
(m/m)															
0%	87,4	68,7	13,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1%	-	-	-	85,6	70,0	11,8	83,9	72,6	11,2	85,2	70,4	12,1	84,5	71,8	12,6
5%	-	-	-	86,0	69,7	11,4	83,8	73,0	10,5	85,2	70,2	11,2	83,5	73,2	11,3
10%	-	-	-	85,9	69,7	10,0	85,5	70,1	10,2	86,0	69,4	10,0	84,1	72,7	10,3
20%	-	-	-	85,1	70,3	8,0	87,1	68,5	8,7	85,9	69,0	8,2	84,4	72,3	8,3
30%	-	-	-	85,6	70,0	5,6	86,1	69,2	6,4	84,9	69,5	6,2	83,9	72,3	6,4

Comparando a adição de 1% e 5% de EVAL-18, constatou-se que os resultados obtidos para temperatura de fusão e para temperatura de cristalização, nestas concentrações, permaneceram semelhantes, ou seja, sem variações significativas tanto para os compósitos de EVA-18/argila sódica como para os compósitos de EVA-18/silica. Este comportamento pode ser evidenciado nas Figuras 62 e 63.

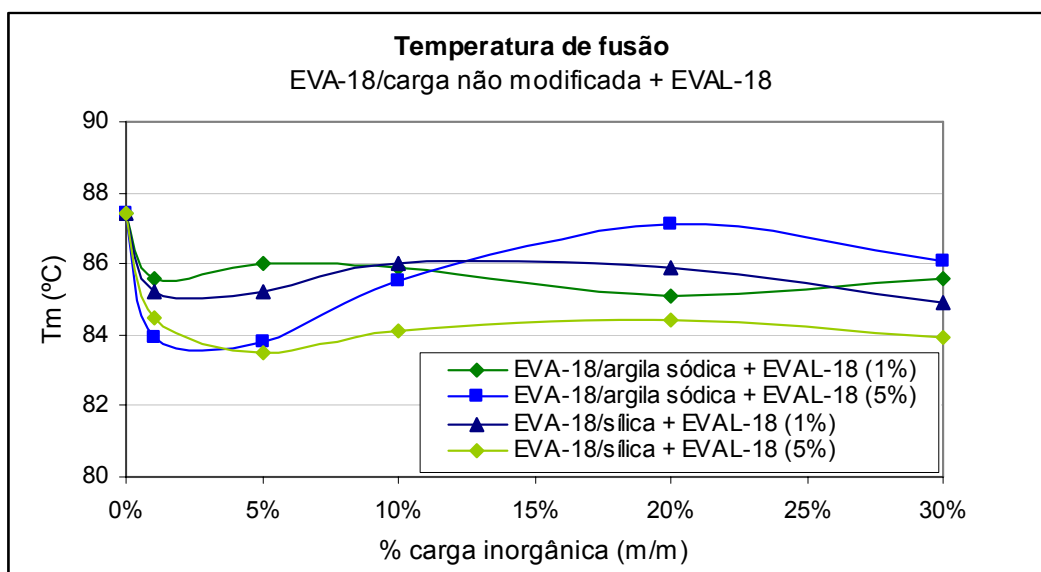


Figura 62: Temperatura de fusão para os compósitos EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga.

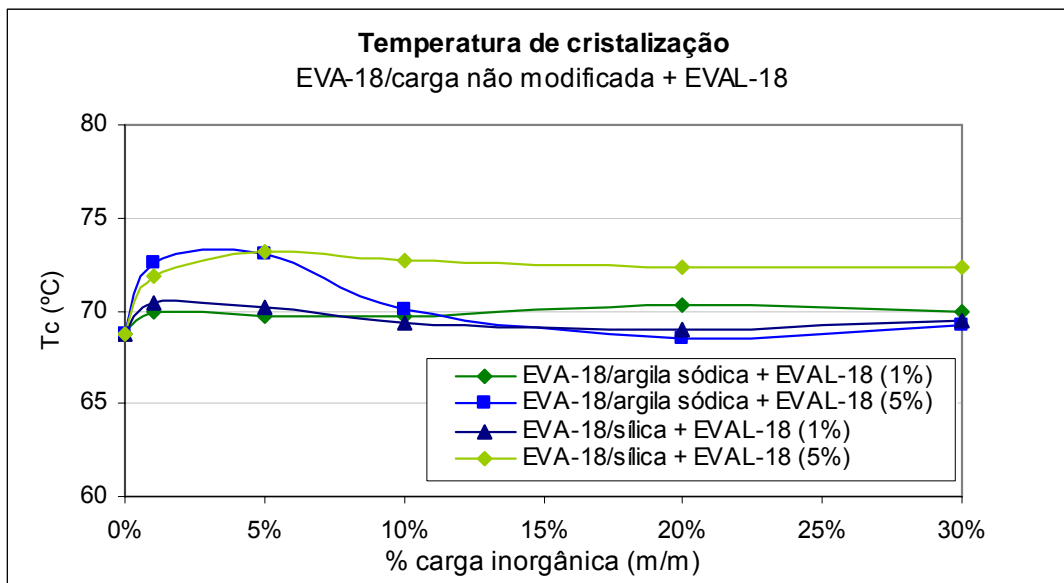


Figura 63: Temperatura de cristalização para os compósitos EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga.

Comparando com os resultados obtidos em relação à temperatura de fusão dos compósitos de EVA-18/argila sódica (Figura 56) com a temperatura dos compósitos de EVA-18/argila sódica com 1% e 5% de EVAL-18 (Figura 62), observou-se que a mesma diminuiu com a presença de EVAL-18. A temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade seguiram o mesmo comportamento. Este comportamento está diretamente ligado a adição do EVAL, que é um polímero que apresenta uma polaridade maior do que a do polímero matriz (EVA-18) e tem uma boa compatibilidade com o mesmo.

Os compósitos de EVA-18/sílica com 1% e 5% de EVAL-18 apresentaram uma diferença quando comparado com os compósitos EVA-18/sílica não modificada e sem adição de EVAL-18. Os resultados mostram uma pequena diminuição somente nas temperaturas de fusão, sendo as temperaturas de cristalização e o grau de cristalinidade aproximadamente os mesmos. A questão

da polaridade do EVAL-18 com a matriz, mais uma vez, pode explicar este comportamento.

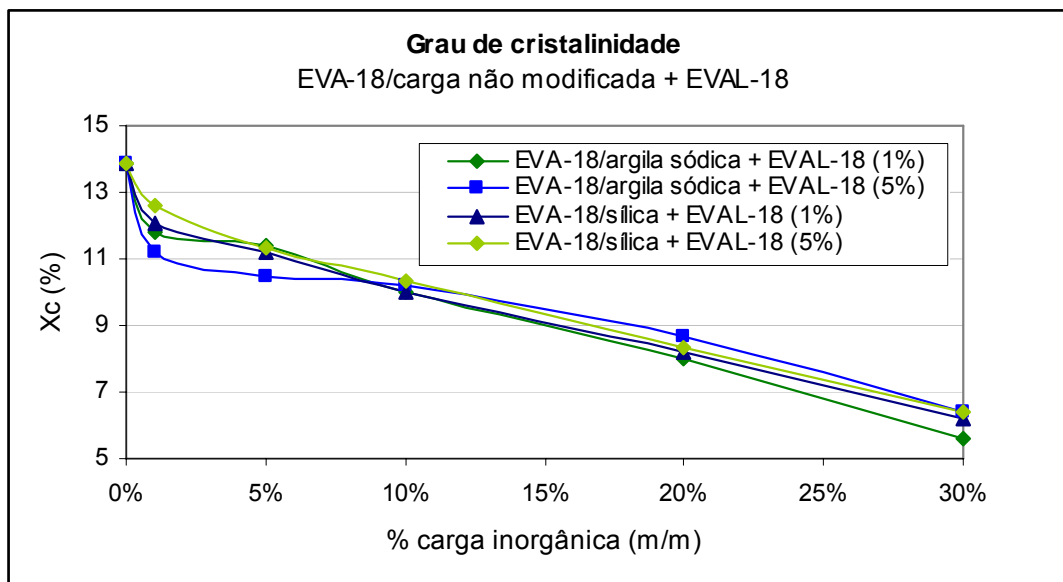


Figura 64: Grau de cristalinidade para os compósitos EVA-18/carga mineral não modificada + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga.

Tabela 22: Temperatura de fusão (Tm), temperatura de cristalização (Tc) e grau de cristalinidade (Xc) do EVA-18 puro e EVA-18/argila sódica e EVA-18/sílica ambos com a adição de 1% e 5% de EVAL-18.

		EVA-18/carga inorgânica														
		EVA-18 Puro			argila sódica silanizada						sílica silanizada					
					EVAL-18 (1%)			EVAL-18 (5%)			EVAL-18 (1%)			EVAL-18 (5%)		
(m/m)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)	
0%	87,4	68,7	13,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1%	-	-	-	86,7	68,9	13,2	87,2	68,4	12,8	86,2	69,4	12,4	83,9	72,9	12,4	
5%	-	-	-	86,5	69,1	12,3	86,5	69,1	11,5	86,0	69,4	11,8	83,5	72,8	11,3	
10%	-	-	-	86,7	68,9	11,4	87,0	68,9	11,3	86,0	68,9	10,4	84,4	72,0	10,4	
20%	-	-	-	87,2	68,2	8,4	87,0	68,7	9,4	85,5	68,9	8,1	83,9	72,5	7,4	
30%	-	-	-	86,9	68,3	6,4	86,7	69,0	6,9	85,2	68,7	6,2	83,9	72,3	6,4	

Observou-se que os compósitos EVA-18/argila sódica silanizada e os compósitos EVA-18/sílica silanizada não apresentaram alterações significativas quanto a temperatura de fusão, temperatura de cristalinidade e o grau de cristalinidade entre as diferentes concentrações de EVAL-18. Ou seja, com adição de 1% e 5% de EVAL-18 se houveram modificações não foram sensíveis a estas concentrações. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 65, 66 e 67 para ambos os compósitos.

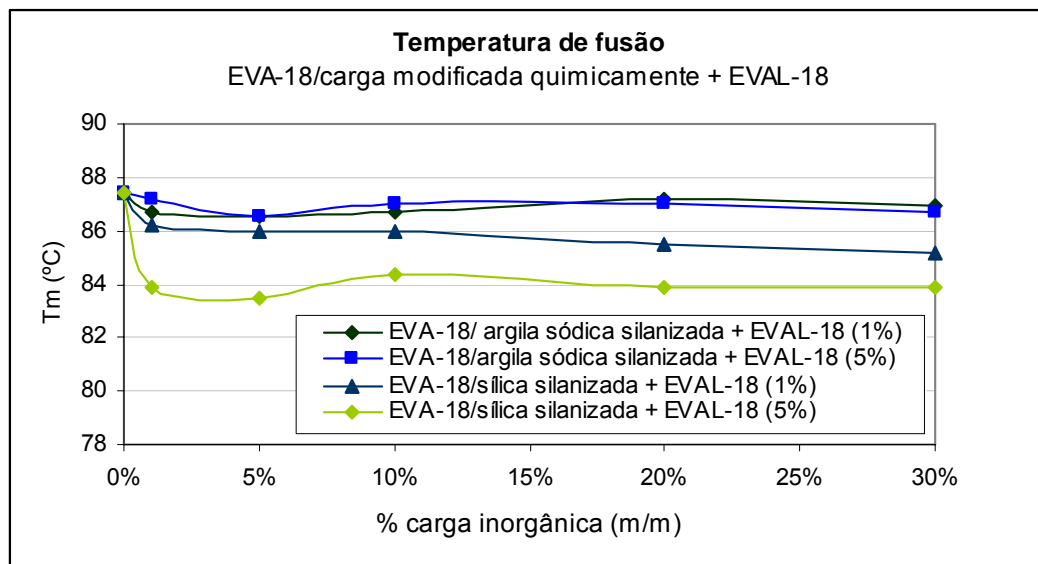


Figura 65: Temperatura de fusão para os compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga.

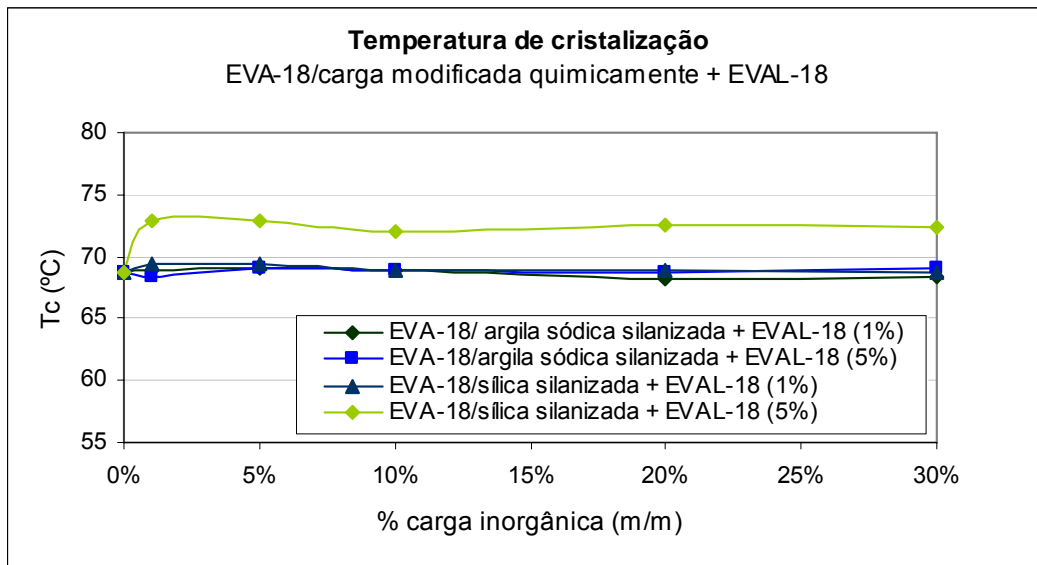


Figura 66: Temperatura de cristalização para os compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga.

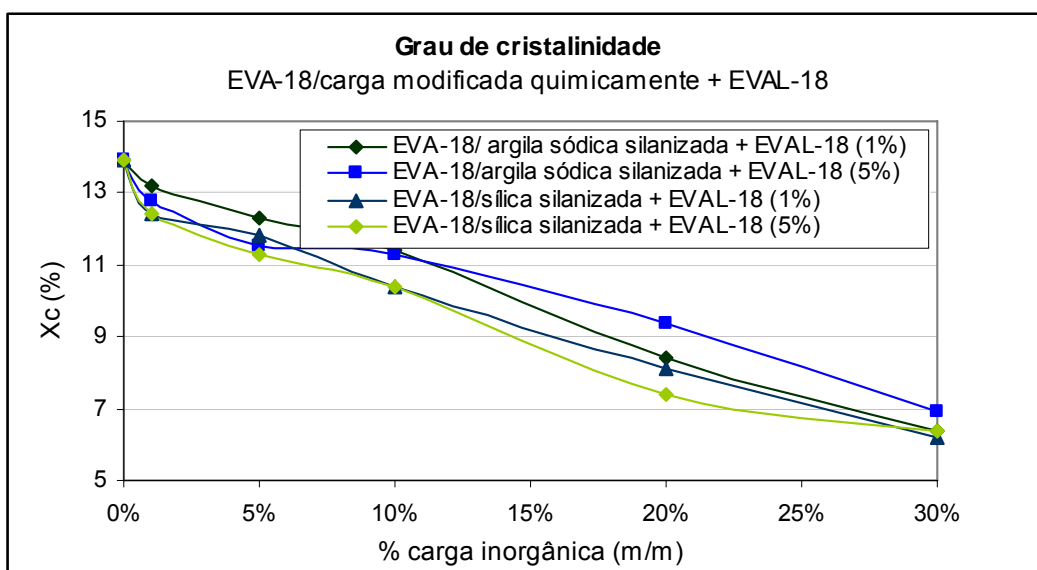


Figura 67: Grau de cristalinidade para os compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente + EVAL-18 (1% e 5%) em função da concentração da carga.

Comparando os compósitos EVA-18/carga mineral não modificada com adição de EVAL-18 com os compósitos EVA-18/carga mineral modificada quimicamente com silano também com adição de EVAL-18, constatou-se que a presença de silano proporcionou uma pequena diferença nos resultados. Isto está ligado com o tratamento realizado na carga para posterior processamento.

Em todos os compósitos ensaiados, a temperatura de fusão e a temperatura de cristalinidade não apresentaram diferenças significativas. No entanto, ficou bem evidenciado que o grau de cristalinidade diminui com a presença de cargas inorgânicas e com o aumento da concentração das mesmas nos compósitos. Isto se deve ao fato de que o grau de cristalinidade é reduzido pela introdução de unidades estruturais não cristalizáveis na cadeia, sendo que as moléculas não conseguem se organizar. Conclui-se que o grau de cristalinidade possui influência significativa sobre as propriedades mecânicas, pois afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares.

5.4 Avaliação da morfologia

A dispersão da carga nos compósitos EVA-18/carga, responsável pela modificação nas propriedades mecânicas dos compósitos é similar a que ocorreu em sistemas analisados por outros autores. Nagata⁷⁸ e colaboradores mostraram, com a ajuda de microscopia eletrônica, que partículas de BaTiO₃ foram mais facilmente dispersas na matriz de EVA (com 7% e 15 mol % de acetato de vinila) do que em LDPE. Foi observado que grupos polares introduzidos dentro do LDPE não polar, melhoram a interação entre o BaTiO₃ e o polímero. Estes resultados sugerem que o grau de dispersão do BaTiO₃ está principalmente baseado na interação por ligação de hidrogênio e/ou interações do tipo dipolo-dipolo entre as superfícies das partículas e os grupos acetato de vinila

do EVA. Supõe-se que um mecanismo similar deverá ocorrer para os compósitos EVA-18/Carga e compósitos EVA-18/carga/EVAL-18.

Na Figura 68 é apresentada a micrografia do xisto calcinado puro. É possível observar na microscopia do xisto calcinado, que a estrutura desta carga é fragmentada, com aspecto de um sistema folicular não uniforme. Esta estrutura no processo de preparação do compósito, pode sofrer decomposição devido às altas tensões e ao calor, aliado ao processo de cisalhamento do polímero, fixando-se na superfície da carga e fragmentando em tamanhos menores. Este processo pode ser, em parte, responsável pelas melhorias das propriedades mecânicas dos compósitos envolvendo EVA-18/xisto calcinado.

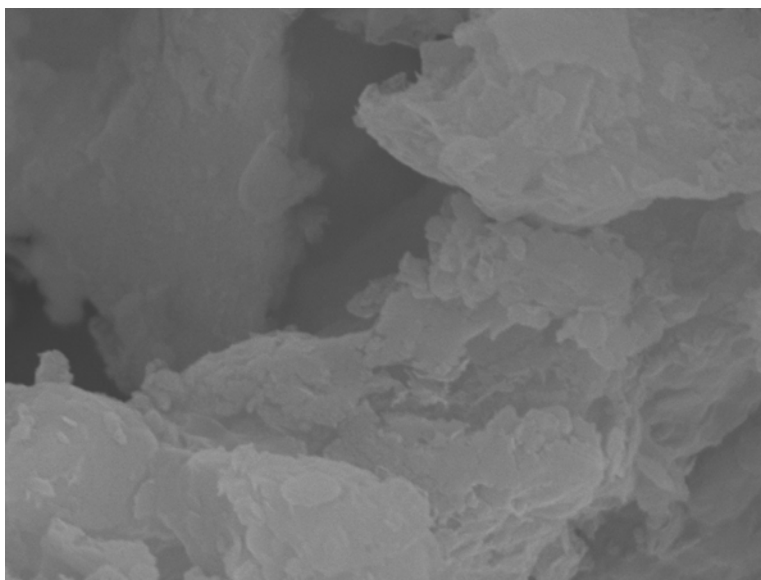


Figura 68: Micrografia do xisto calcinado 44,5 μm . Ampliação 15.000 (1cm/8,8 μm).

Na Figura 69 é apresentada a microscopia eletrônica do compósito EVA-18/sílica (90/10). É possível ver na micrografia que a sílica está presente na superfície, com pouca aderência à matriz polimérica. O tamanho da partícula situa-se por volta de 5 μm . Esta relativa falha na fixação da partícula sólida pode

ser melhor visualizada na Figura 70, em que o mesmo composto é visto em uma ampliação maior.

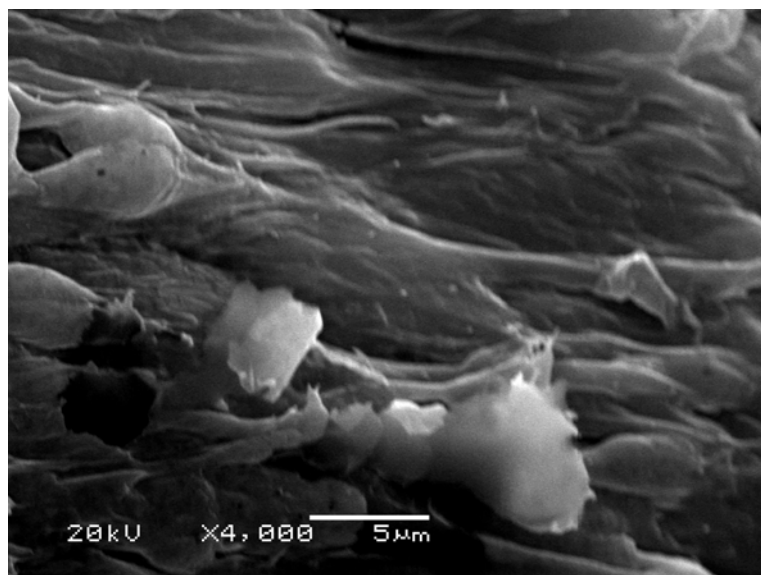


Figura 69: Micrografia do compósito EVA-18/sílica (90/10). Ampliação 4.000 (1cm/2,08μm).

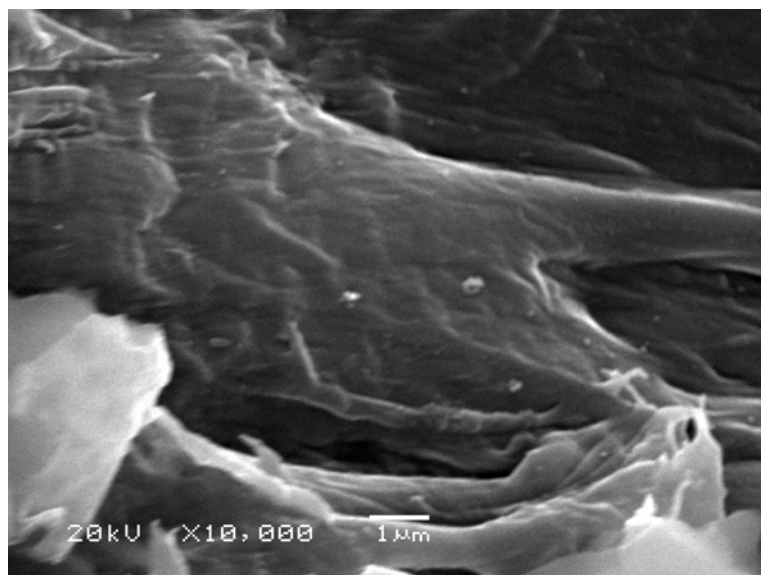


Figura 70: Micrografia do compósito EVA-18/sílica (90/10). Ampliação 10.000 (1cm/0,83μm).

A micrografia do compósito EVA-18/argila sódica silanizada (90/10) é mostrada na Figura 71 (aumento de 4000 vezes). Pode-se constatar que é praticamente impossível observar algum fragmento da carga, levando-se em consideração que a presença da carga corresponde a um teor de 10% (m/m). Esta dispersão ou tamanho reduzido da carga, permite uma melhor interação entre a matriz polimérica e a carga inorgânica, o que reflete nas propriedades mecânicas obtidas com este compósito.

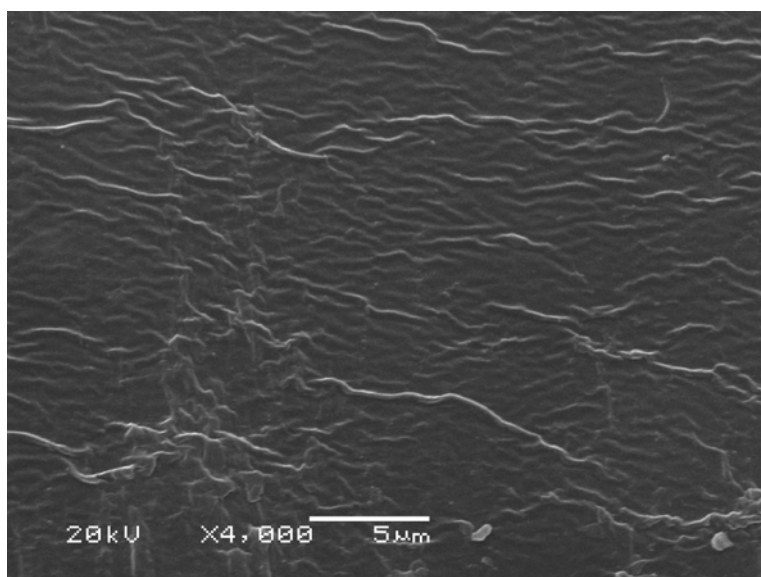


Figura 71: Micrografia do compósito EVA-18/argila sódica silanizada (90/10). Ampliação 4.000 (1cm/2,08 μ m).

A micrografia do compósito EVA-18/carbonato de cálcio (90/10) é apresentada na Figura 72 (aumento de 500 vezes). Pode-se observar facilmente as partículas de carbonato de cálcio na superfície da matriz polimérica. Esta falta de dispersão da carga, ao contrário do que foi observado para o compósito EVA-18/argila sódica silanizada, não permite uma boa interação entre a matriz polimérica com a carga inorgânica, o que prejudica as propriedades mecânicas do compósito.

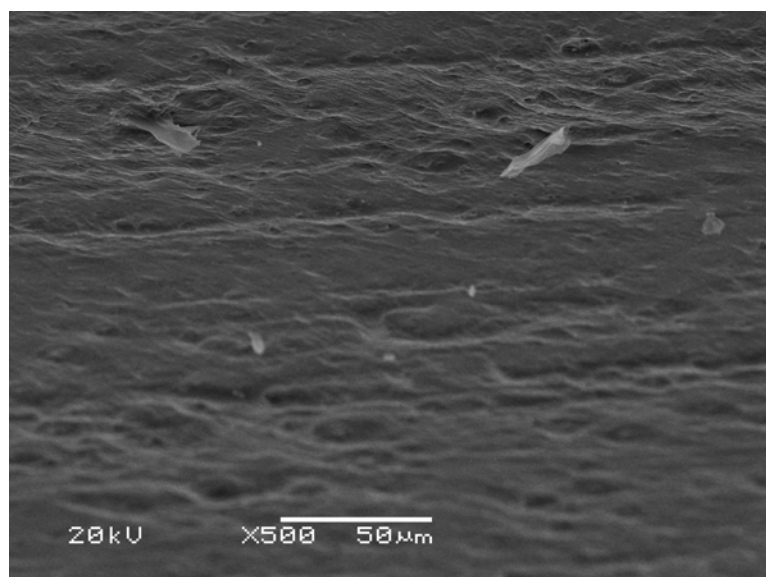


Figura 72: Micrografia do compósito EVA-18/carbonato de cálcio (90/10). Ampliação 500 (1cm/16,12µm).

Nas Figuras 73, 74 e 75 são apresentadas as micrografias dos compósitos EVA-18/xisto calcinado (90/10). É possível observar que as partículas estão soltas na superfície, induzindo pontos de ruptura na matriz polimérica. Contudo, é possível também observar que a estrutura da partícula é envolvida pela matriz polimérica, o que provoca um ganho nas propriedades mecânicas, quando comparado com compósito EVA-18/carbonato de cálcio.

Na Figura 76 é mostrada uma micrografia com menor ampliação do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). É possível observar que a carga não tem uma distribuição adequada na matriz, com a formação de grãos ou bolhas.

Ao se comparar os tamanhos de partícula de xisto calcinado, antes e depois do processamento, pôde-se observar que as partículas foram fragmentadas no momento de processamento, o que explica o resultado alcançado nas propriedades mecânicas dos compósitos.

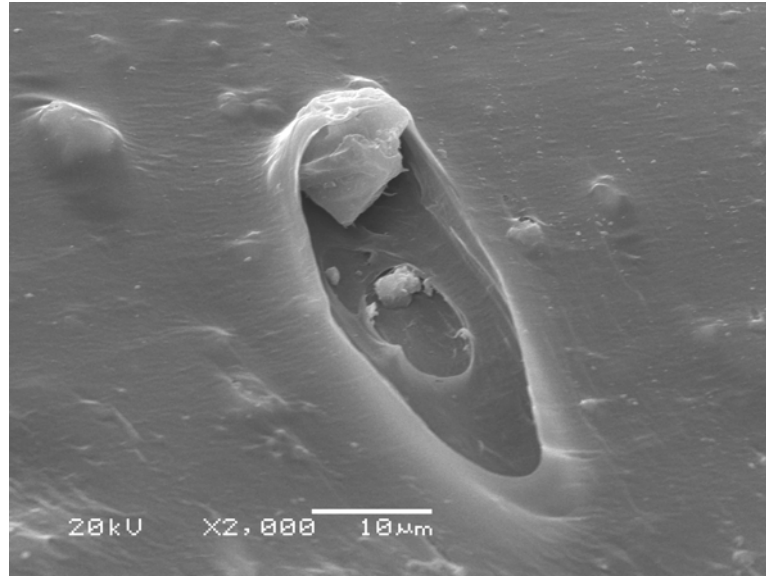


Figura 73: Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 2000 (1cm/4,16µm).

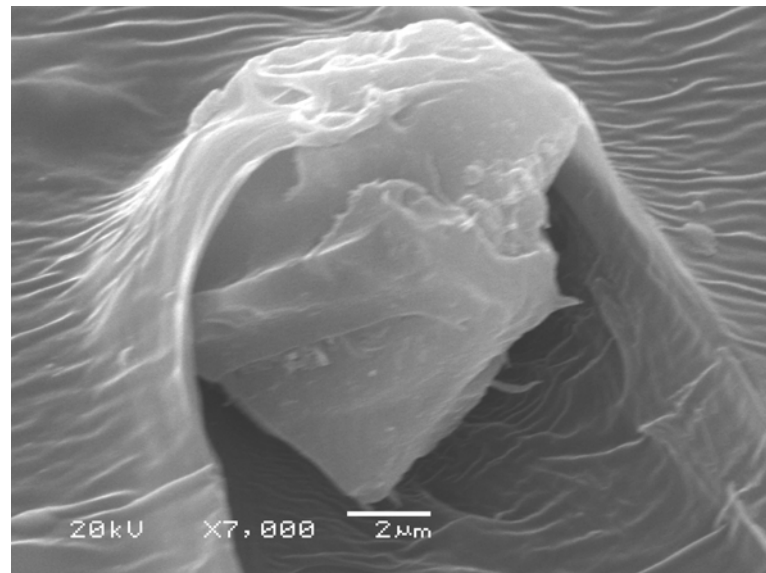


Figura 74: Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 2000 (1cm/0,65µm).

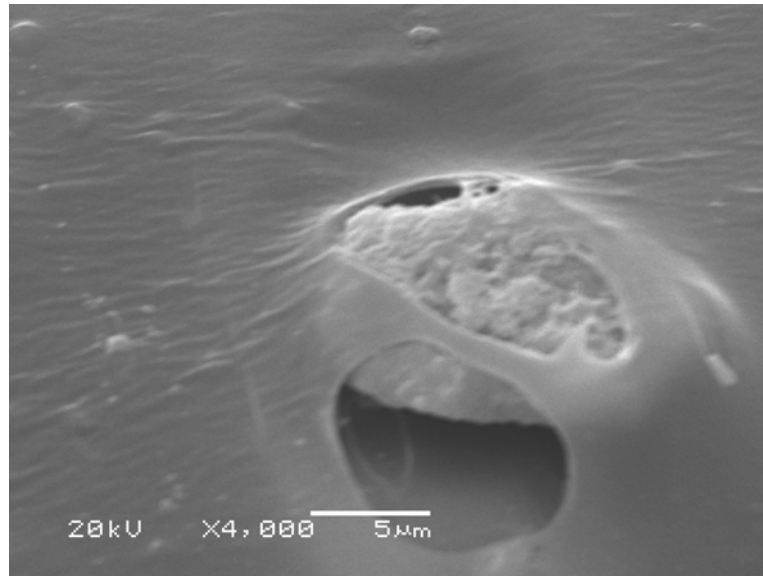


Figura 75: Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 2000 (1cm/2,63µm).

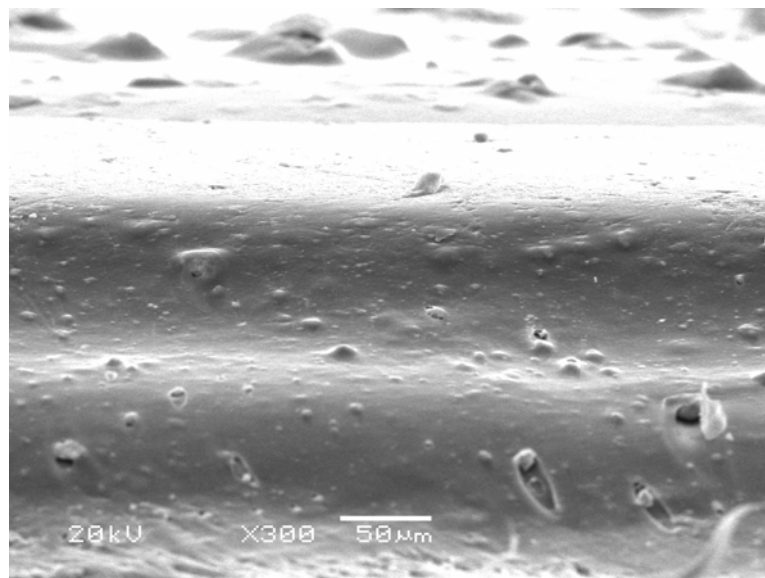


Figura 76: Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado (90/10). Ampliação 300 (1cm/35,71µm).

Quando o xisto calcinado foi tratado com silano, as micrografias mostraram uma morfologia diferente. As partículas ficaram melhor aderidas na superfície da matriz polimérica, como pode ser visto na micrografia representada na Figura 77.

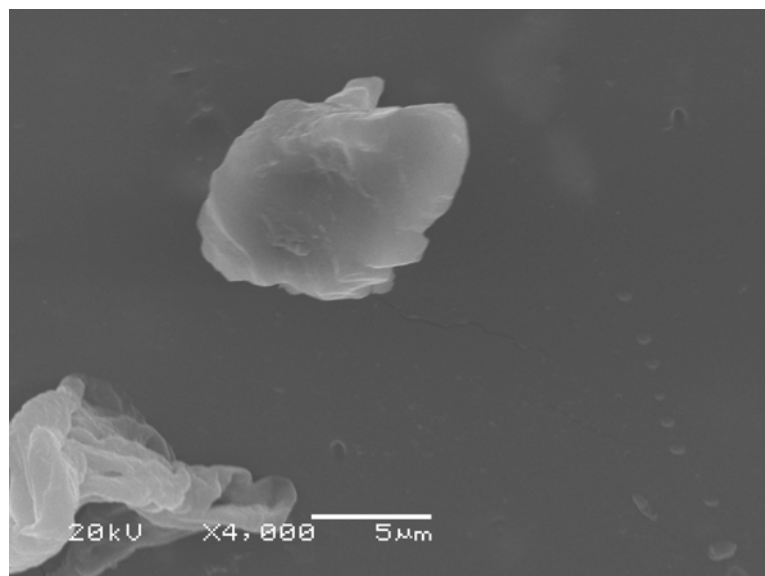


Figura 77: Micrografia do composto EVA-18/xisto calcinado silanizado (90/10). Ampliação 4000 (1cm/2,5µm).

Quando o aumento da imagem é de apenas 300 vezes, é possível observar que a superfície está mais homogênea (Figura 78), quando comparado com a Figura 73 (EVA-18/xisto calcinado 90/10).

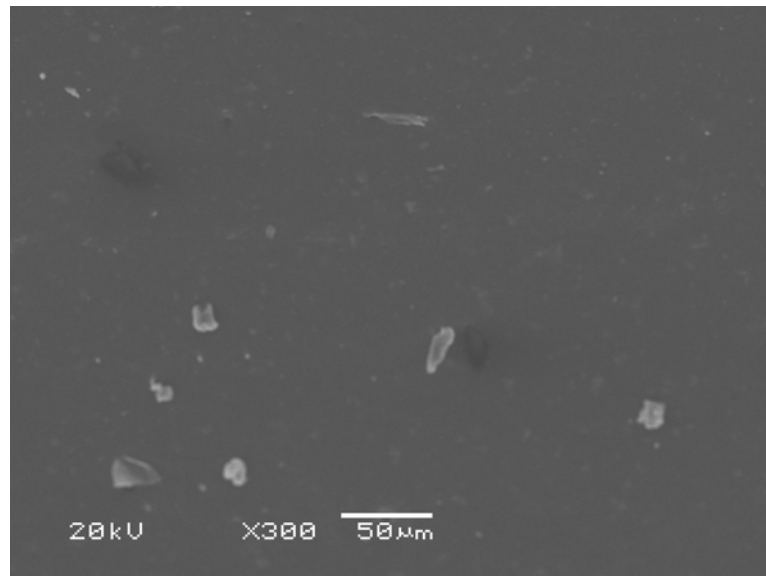


Figura 78: Micrografia do compósito EVA-18/xisto calcinado silanizado (90/10).
Ampliação 300 (1cm/35,7µm).

6. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Alem de uma avaliação técnica fundamentada em experimentos e estudos técnicos para a definição da utilização ou não de determinadas cargas, deslumbrando novas aplicações ou mesmo substituições, deparamos com diferentes aplicações e uma possível substituição de produtos. Na tabela 23 apresenta os dados referentes a custos das cargas ensaiadas.

CARGA	CUSTO
Sílica	R\$ 4,60/kg
Carbonato de cálcio	R\$ 1,15/kg
Xisto calcinado (a)	R\$ 1,00/kg
Argila sódica	R\$ 0,79/kg
Silano (b)	R\$ 50,00/kg
EVAL-18	R\$ 40,00/kg

Tabela 23: Custos das diferentes cargas ensaiadas (preço base dezembro de 2005).

O custo mais elevado permanece com a sílica. E conforme mencionada anteriormente, a sílica é uma das cargas mais utilizadas no setor de transformação em concentrações elevadas. Avaliando somente a questão econômica, o xisto calcinado e a argila sódica apresentam custos atraentes quando comparada com as cargas mais utilizadas, sílica e carbonato de cálcio.

Sendo ainda o xisto calcinado um subproduto. Apesar do elevado custo do silano, a funcionalização, considerando uma concentração de 1% (m/m), não agregaria valores elevados no preço unitário da carga, tornando viável a utilização de uma carga funcionalizada com silano. No caso do EVAL-18, por serem concentrações baixas, 1% e 5% (m/m), os valores a serem somados com o custo unitário da carga também não são expressivos que pudessem inviabilizar sua utilização.

7. CONCLUSÕES

Com base na estabilidade apresentada durante o processamento em câmara de mistura, representado nas curvas de torque em todos os compósitos estudados, no resultado do índice de fluidez do EVA-18 e dos compósitos processados e a não existência gel, não houve reticulação dos compósitos formados para o estudo.

Independentemente da carga utilizada e da concentração aplicada, as curvas de torque sofreram aumento. A elevação maior foi para os compósitos utilizando sílica como carga. Esta elevação se reflete diretamente em um aumento significativo no consumo de energia elétrica necessário para ocorrer à mistura. As demais cargas ensaiadas não apresentaram elevação tão acentuada.

O estudo mostrou que a adição de EVAL-18 na concentração de 1% reduziu os valores de torque dos compósitos EVA-18/sílica quando comparado com os compósitos com sílica sem adição de EVAL-18. Não foi observada alteração significativa no torque quando se adicionou EVAL-18 nos compósitos EVA-18/argila sódica não modificada. O mesmo pode-se dizer para os compósitos EVA-18/sílica silanizada. O EVAL não produziu efeitos no comportamento do torque. Já em presença da argila sódica silanizada, o EVAL-18 comportou-se como um agente compatibilizante.

Analisando os resultados dos compósitos com cargas funcionalizadas com silano foi observado que o torque máximo dos sistemas EVA-18/argila sódica sinalizada foi o menor dentre as demais cargas ensaiadas, ficando muito próximo do torque máximo do sistema EVA-18 puro. Tal comportamento comprova que o silano está atuando como um agente de compatibilização entre as fases orgânica e inorgânica. Acredita-se que o silano, como promotor de adesão, aumentou a adesão entre as partículas da carga e a matriz polimérica pela interpenetração das fases orgânica e inorgânica da resina composta. Conclui-se que a aplicação do silano foi essencial para aumentar a interação entre as diferentes fases dos sistemas.

Através das curvas de DSC constatou-se que, o grau de cristalinidade dos sistemas ensaiados diminuiu com o aumento da concentração de carga nos compósitos, a partir da introdução de unidades estruturais não cristalizáveis na cadeia e à medida que aumenta a concentração das mesmas.

Através das microscopias realizadas em algumas amostras, pudemos comprovar algumas constatações em relação às propriedades mecânicas. A microscopia do compósito EVA-18/argila sódica silanizada mostrou que não se pôde observar fragmentos da carga, o que permite dizer que houve uma dispersão adequada da carga. E ainda, as nanopartículas da argila sódica promoveram uma ótima dispersão no polímero, indo ao encontro das melhorias obtidas quanto às propriedades mecânicas. O mesmo pode ser observado quando analisada a microscopia obtida do compósito utilizando xisto calcinado silanizado além do encapsulamento da carga pela matriz polimérica.

Como a área para aplicação dos resultados estudados é a indústria calçadista e sendo o módulo a propriedade mais interessante, sendo assim, os compósitos EVA-18/sílica silanizada (70/30), EVA-18/sílica (70/30) + EVAL-18 1% e 5% (m/m) e EVA-18/sílica silanizada + EVAL-18 1% e 5% (m/m) poderiam ser alternativas à utilização de sílica pura. Os aumentos variam entre 15% a 23%

quando comparados com o compósito EVA-18/sílica pura (70/30). Esta possível modificação não acarretaria impacto na coloração, permanecendo a mesma obtida com sílica pura e o custo agregado em função da funcionalização da carga não é expressivo por conta do aumento alcançado e do próprio custo do silano.

Ainda em termos de módulo, as demais cargas ensaiadas apresentaram valores semelhantes ao obtido quando utilizado o carbonato de cálcio como carga na concentração de 30% (m/m). Os resultados obtidos com EVA-18/argila sódica (70/30), EVA-18/xisto calcinado (70/30), EVA-18/xisto calcinado silanizado (70/30), EVA-18/argila sódica (70/30) + EVAL-18 1% e 5% (m/m) e EVA-18/argila sódica silanizada (70/30) + EVAL-18 1% e 5% (m/m), alcançaram um aumento em relação à utilização do carbonato de cálcio variando de 8% a 24%. Neste caso, a coloração já sofre alterações por conta da argila sódica e do xisto calcinado. Porém estes materiais poderiam ser empregados em placas expandidas com pigmentação uma vez que seus custos são atrativos à substituição.

Em linhas gerais, pode-se dizer que agregar a sílica o processo de funcionalização com silano a 1% (m/m) para posterior formação do compósito EVA-18, traria benefícios expressivos em termos de módulo. E em relação a uma possível substituição ao carbonato de cálcio o limitante ficou em termos de coloração para aplicações que exijam o branco. Caso contrário, as cargas apontadas no parágrafo acima poderiam ser utilizadas.

8. REFERÊNCIAS

1. Sakai, R. H. *Revista Tecnicouro*, vol. 82 ago/set, p. 39-42 (1991).
2. www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010125050121<15/06/2005>.
3. Boletim Técnico do Produto – Tritheva PN 2021. Copolímero de EVA. Petroquímica Triunfo, dezembro (2004).
4. González, O.; Monóz, M. E.; Santamaria, M.; Garcia-Morales, F.J.; Partal, P. *Europeu Polymer Journal*, vol. 40, p. 2365-2372 (2004).
5. Barbosa, R.V.; Soares, B.G.; Gomes, A.S. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 47, p. 1411 (1993).
6. Barbosa, R.V.; Soares, B.G.; Covas, J.C. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 65, p. 2141 (1997).
7. Katz, H.S., Milewski, J. V.; *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*. Van Nostrand Reinhold Company, London (1978).
8. Natchigall, S.M.B.; Baumhardt Neto, R., Mauler, R.S., *Polymer Engineering & Science*, vol. 39, no. 4, p. 630 (1999).

9. M. Uhniat; M. Sudol; S. Kudla, *Journal Polymer Science: Part A: Polymer Chemical*, vol. 38, p. 2468-2479 (2000).
10. Huang, H.; Liu, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, p. 1957 (1998).
11. Soares, B. G.; Colomabaretti, R. S. C. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 72, p. 1799-1806 (1999).
12. Moad, G. *Polymer Science*, vol. 24, p. 81-142 (1999).
13. C. Clark; W. E. Baker; K. E. Russell; R. A. Whitney, J. *Polymer Science: Part A: Polymer Chemical*, vol. 38, p. 2456-2468 (2000).
14. Barbosa, R. V.; Soares, B. G.; Gomes, A. S. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 47, no. 8, p. 1411-1418 (1993).
15. Moraes, M. A.; Moreira, A. C.; Barbosa, R. V.; Soares, B. G.; Gones, A. S. *Macromolecules*, vol. 29, no. 1, p. 416-422 (1996).
16. Jansen, P.; Gomes, A. S.; Soares, B. G. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, p. 591-598 (1996).
17. Lee, S. Y.; Kim, S. C.; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 68, p. 1245-1256 (1998).
18. A.Bhattacharya, B. N. Misra, *Prog. Polymer Science*, vol. 29, no. 8, p. 767-814 (2004).
19. Xanthos, M. *Reactive Extrusion, Principles and Practice*. Hanser Publishers, New York (1992).

20. Soares, B.G; Colombaretti, R.S.C. *Journal Applied Polymer Science*, vol. 72, no. 14, p. 1799 (1999).
21. Barbosa, R. V., Mauler, R. S., Baumhardt, R., Gazzanna, C. S. *Journal of Applied Polymer Science*, in press (2005).
22. Manual de Operação de EVA. Petroquímica Triunfo S/A. Rev.5. Triunfo (2003).
23. World Speciality PE Copolymer Resins Types, Producers and Consumption Trends. Townsend Polymer Services & Information. Houston (2004).
24. K Kapfer e J Sämman, 4º Curso de Extrusão Dupla Rosca, São Paulo (2003).
25. Nascimento, R. S. V.; *PhD. Thesis, Cranfield Institute of Technology School of Industrial Sciences* (1987).
26. Borschiver, S.; Guimarães, M. J. O. C.; Santos, T. N.; Silva, F. C., Brum, P. R. C. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, no. 4, p. 245-248 (2005).
27. Mano, E. B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*, Edgard Blucher, São Paulo (1991).
28. Benatti, R. *Natural polymers and agrofibers based composites*, E., Frollini, A. L. Leão e L. H. C. Mattoso (ed.), São Carlos (2000).
29. Coutinho, F. M. B. ; Costa, T. H. S.; Suarez, J. C. M. & Melo, D. P. *Polymer Testing*, vol. 19, p. 625 (2000).

30. Joseph, K.; Thomas, S.; Pavithran, C.; Brahmakumar, M. *Journal of Applied Polymer and Science*, vol. 47, p. 1731 (1993).
31. Barbosa, R.V.; Baumhardt Neto, R.; Mauler, R. S., Gorga, C.J.P.; *Journal Applied Polymer Science*, vol. 84, p. 1555 (2002).
32. Nascimento, R. S. V.; *Ph.D. Thesis*, Cranfield Institute of Technology School of Industrial Sciences (1987).
33. Liu, Z.H.; Zhu, X.G.; Li, Q.; Qi, Z.N.; Wang, F.S.; *Polymer*, vol. 39, no.10, p. 1863-1868 (1998).
34. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. ; *Polymer Handbook*; 4^a Edition; John Wiley & Sons, Inc. (1999).
35. Lee, S. Y.; Kim, S. C.; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 68, p. 1245-1256 (1998).
36. I. Hummel, D.O.; *Atlas of polymer and Plastics Analysis*, vol. 2; New York (1988).
37. Badawy. M. *Polymer Testing*, vol. 19, p. 341-348 (2000).
38. Hutley, J.T.; Darlington, M.W. *Polymer Commun*, vol. 26, p. 264-267 (1985).
39. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Vol. 17; Jonh Wiley & Sons; New York, (1989).

40. Fu, Q.; Wang, G.; Shen, J.; *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49 - Li, D. M.; Zheng, W. G.; Qi, Z. N.; *Journal Material Science*, vol. 29, p. 3754 (1994).
41. Unal, H.; Mimaroglu, A. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 23, no. 5, p. 461-469 (2004).
42. Hartikainen, J.; Lindner, M.; Harmia, T.; Friedrich, K. - *Plastics, Rubbers and Composites*, vol. 33, no. 2, p. 77-84 (2004).
43. Karger, J. *Polypropilene: structure, blends and composites*. Chapman & Hall. London (1995).
44. Bokobza, L.; Rapoport, O. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, p. 2301 (2002).
45. Das, N. C.; Chaki, T. K.; Khastgir, D. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, p. 2073-2082 (2003).
46. Das, N. C.; Chaki, T. K.; Khastgir, D.; Chakraborty, A. *Polymers & Polymer Composites*, vol. 8, no. 6, p. 395-402 (2000).
47. Hartikainem, M.; Lindner, M.; Harmia, T.; Friedrich, K. *Plastic, Rubbers and Rubbers*, vol. 33, no. 2, p. 77-84 (2003).
48. Saujanya, C.; Radhakrishman, S. *Polymer*, vol. 42, p. 6723 (2001).
49. Yao, K. J.; Song, M.; Hourston, D. J.; Luo, D. Z. *Polymer*, vol. 43, p. 1017 (2002).

50. Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *Macromolecules*, vol. 30, p. 6333 (1997).
51. Barbosa, R. S.; Baumhardt, R. S.; Mauler, R. S.; Gorga, C. J. P. *Polymer Testing*, vol. 20, p. 357-361 (2001).
52. Schneider, C. G. Dissertação de Mestrado – UFRGS/IQ, Porto Alegre (2004).
53. Larena, A.; Villar, M.A. *Optical Materials*, vol. 17, no. 3, p. 437-442 (2004).
54. Silva, D.; Roman, H. R.; Gleize, P. J. P. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 1383-1390 (2002).
55. Petratu F, Popa M, Tudose R. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 38, no. 4, p.659 (1999).
56. Suwanprateeb J, Tiemprattee S, Kangwantrakool S, Hemachandra K. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 70, no. 9, p. 1717 (1998).
57. Barbosa, R. V.; Neto, R. B.; Mauler, R. S.; Gorga, C. J. P.; Schneider, C. G. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, no. 3, p. 1658-1665 (2004).
58. Othmer, K. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4^a Ed; John Wiley & Sons, Inc. (1997).
59. Susuki, N.; Ito, M.; Ono, S. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 95, p. 74-81 (2005).

- 60.** Ou, Y. C.; Yu, Z. Z. ; Vidal, A. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, p. 1321 (1996).
- 61.** Yan, H.; Tian, G.; Sun, K.; Zhang, Y.; Zhang, Y. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 48, p. 573-684 (2005).
- 62.** Zilg, C.; Reichert, P.; Dietsche, F.; Engelhardt, T.; Mülhaupt, R. *Plástico Industrial*, vol. fevereiro, p. 65-75 (2000).
- 63.** Bielemann, J. Wiley-Verlag Chemie, Weinheim. *Polymer*, vol. 34, p. 16-30 (1998).
- 64.** Akkapeddi, M. K. *Polymer Composites*, vol. 21, p. 576 (2000).
- 65.** Mülhaupt, R.; Striker F. *PP Compounds*, vol.87, p. 482-486 (1997).
- 66.** Pramanik, M.; Acharya, H.; Srivastava, S. K. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 289 , no. 6, p. 562-567 (2005).
- 67.** Ruan, W. H.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Friedrich, K. *Polymers & Polymer Composites*, vol. 12, no. 4, p. 257-267 (2004).
- 68.** Zong, M. Z.; Zhang M. Q.; Zheng, Y. X.; Zheng, H. M.; Walter, R.; Friedrich, K. *Polymer*, vol. 42, 167-183 (2001).
- 69.** Dutra, R. C. L.; Lourenço, V. L.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P.; Barbosa, R. V.; Soares, B. G. *Polymer*, vol. 36, p. 354 (1996).
- 70.** Procedimento Técnico Normativo nº 041. Resistência Mecânica em Tração sobre Filmes. Petroquímica Triunfo. Rev.: 0 (2003).

- 71.** F. Petratu, M. Popa, R. Tudose. *Polymer Plastics Technology Engineering*, vol. 38, no. 4, p. 659 (1999).
- 72.** Moraes, M. A. S.; Oréfice, R. L. *Journal of Applied Polymer Science*, *in press* (2005).
- 73.** Silveira, R. R. Doutorado. Tese, Faculdade de Odontologia de Bauru, USP (2003).
- 74.** Silverstein, M.; Hiltmer, A.; Baer, E. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 52, p. 255-267 (1994).
- 75.** Blass, A. *Processamento de Polímeros*, 2^a Ed; Editora da UFSC, Florianópolis (1988).
- 76.** Anagnostopoulos, T.; Eliades, G.; Palaghias, G. *Dental Materials*, vol. 9, p.182-190 (1993).
- 77.** Gao, Z.; Tsou, A. H. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 37, p. 155-172 (1999).
- 78.** K. Nagata, S. Kodama, H. Kawasaki, S. Deki and M. Mizahata, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 56, p. 1313 (1995).

ANEXO 1: AMOSTRAS DOS COMPÓSITOS EVA-18/CARGA MINERAL

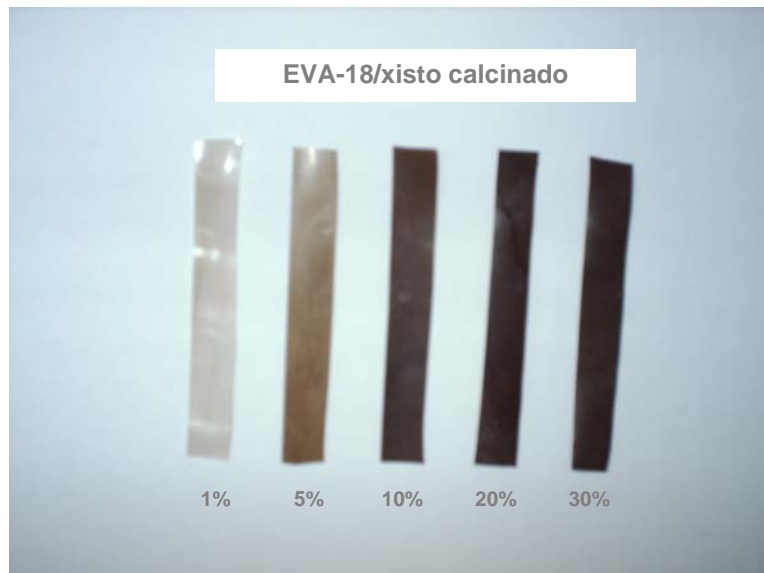


Figura 1: Amostras EVA-18/xisto calcinado 1, 5, 10, 20 e 30%.

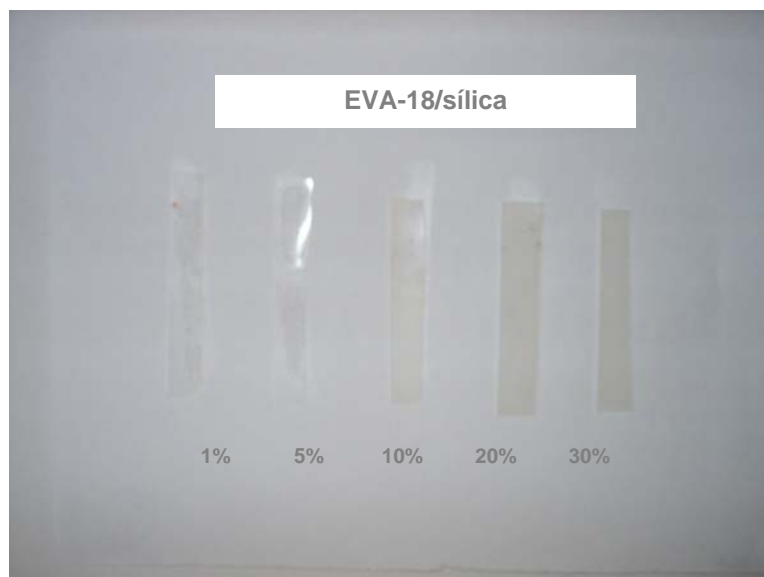


Figura 2: Amostras EVA-18/sílica 1, 5, 10, 20 e 30%.

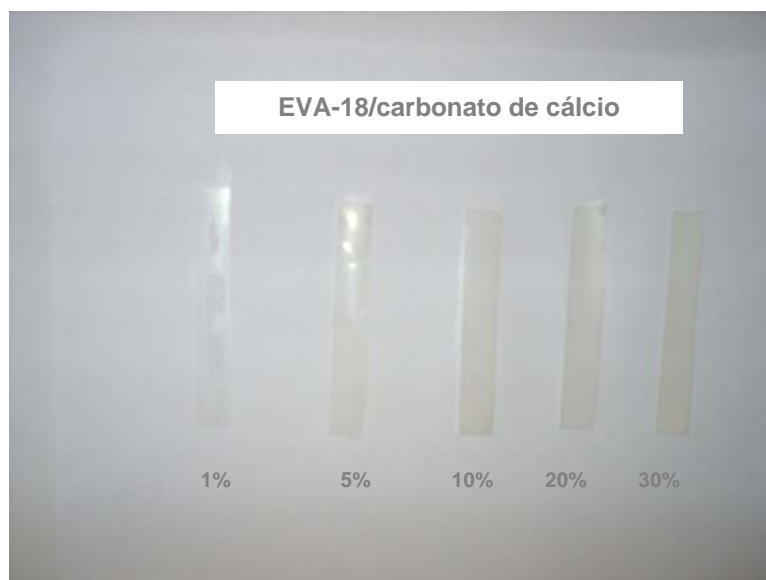


Figura 3: Amostras EVA-18/carbonato de cálcio 1, 5, 10, 20 e 30%.

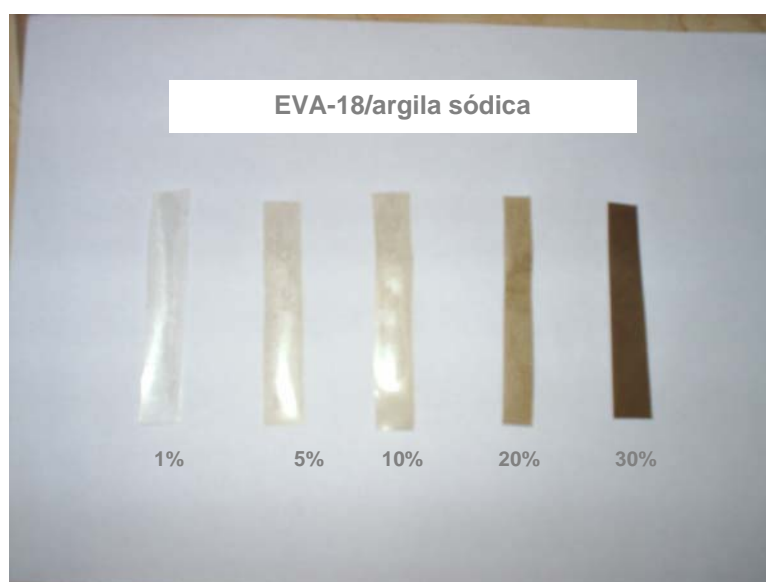


Figura 4: Amostras EVA-18/argila sódica 1, 5, 10, 20 e 30%.

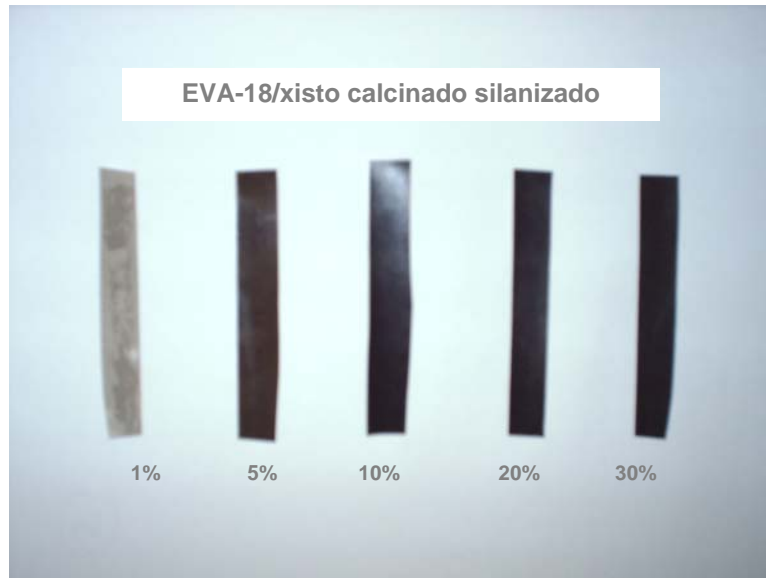


Figura 5: Amostras EVA-18/xisto calcinado silanizado 1, 5, 10, 20 e 30%.

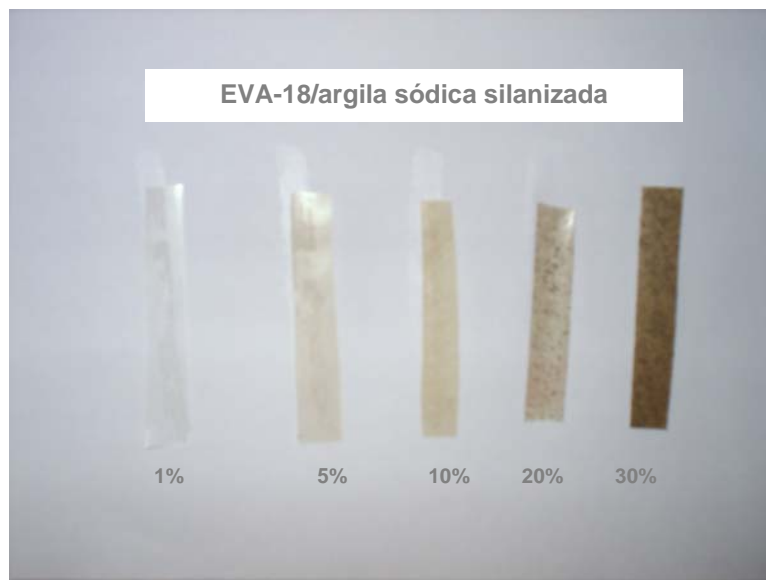


Figura 6: Amostras EVA-18/argila sódica silanizada 1, 5, 10, 20 e 30%.



Figura 7: Amostras EVA-18/silica silanizada 1, 5, 10, 20 e 30%.

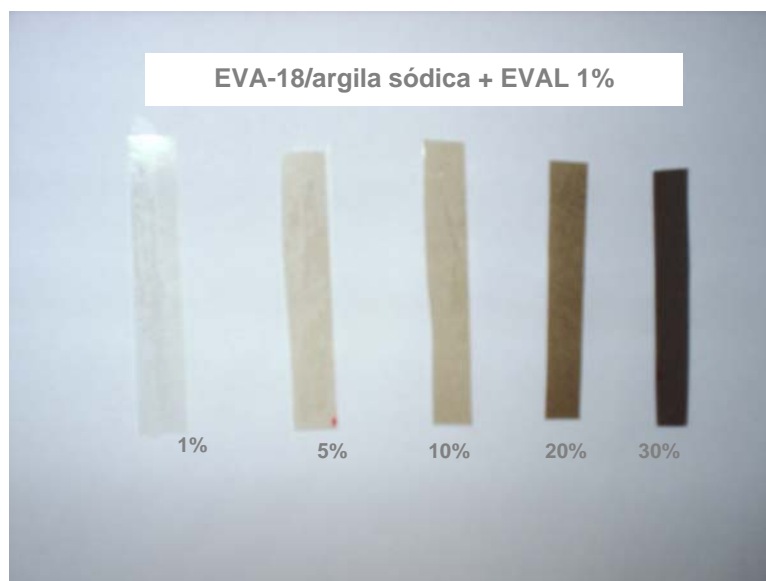


Figura 8: Amostras EVA-18/argila sódica 1, 5, 10, 20 e 30% + EVAL 1%.

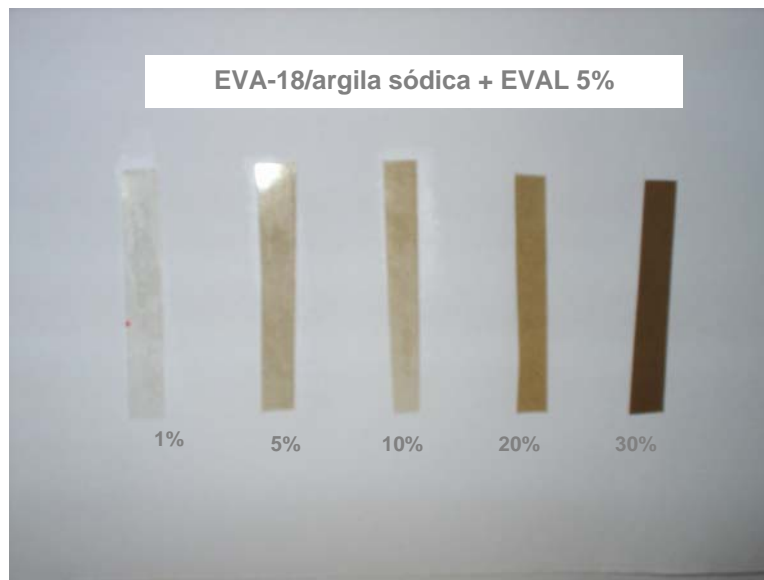


Figura 9: Amostras EVA-18/argila sódica 1, 5, 10, 20 e 30% + EVAL 5%.

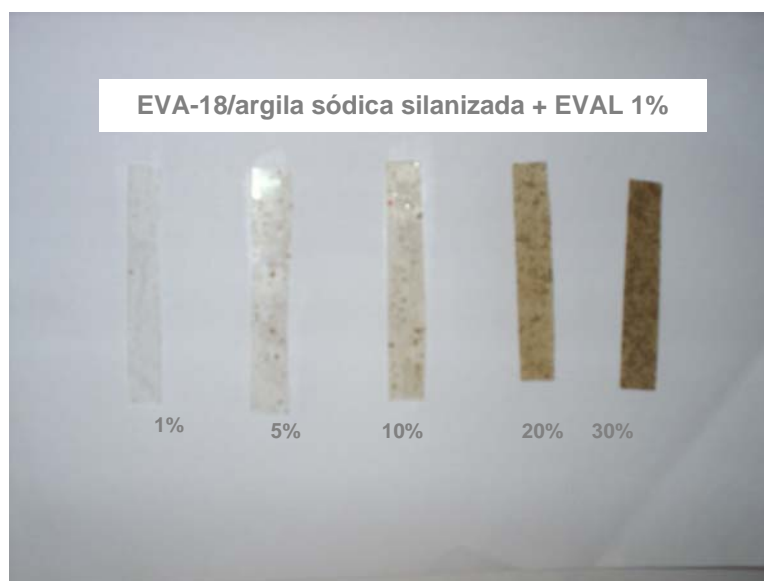


Figura 10: Amostras EVA-18/argila sódica silanizada 1, 5, 10, 20 e 30% + EVAL 1%.

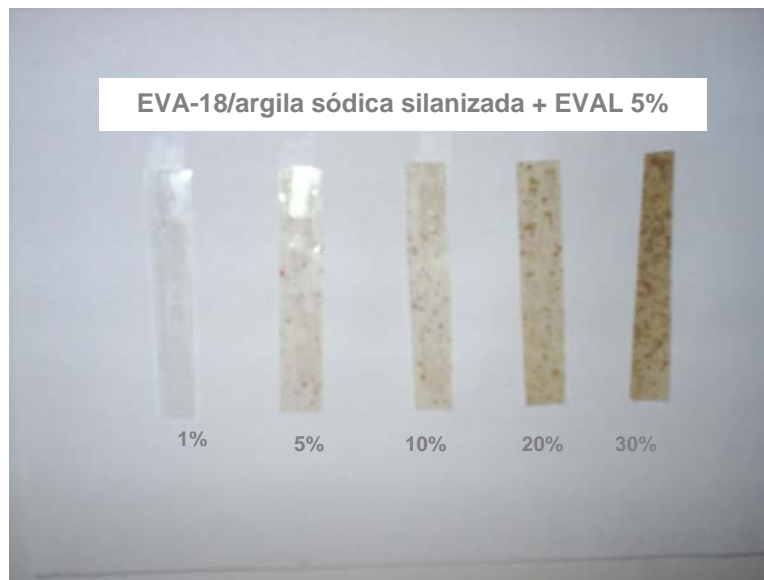


Figura 11: Amostras EVA-18/argila sódica silanizada 1, 5, 10, 20 e 30% + EVAL 5%.

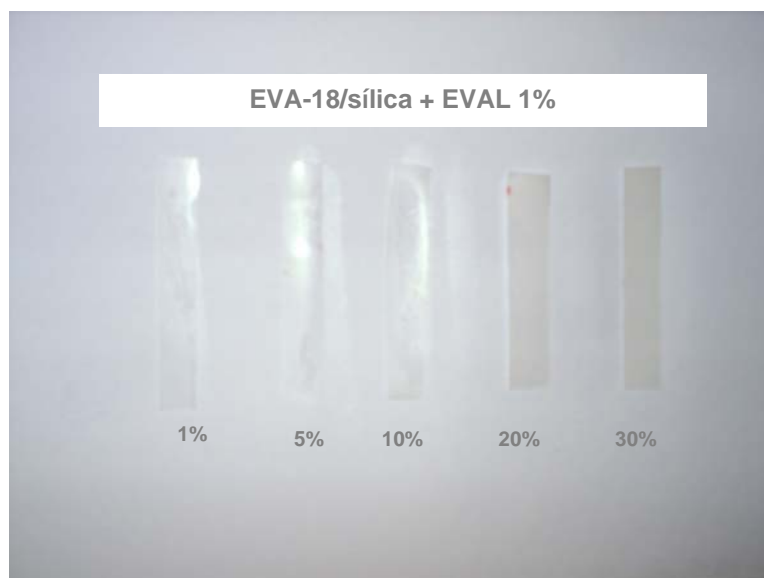


Figura 12: Amostras EVA-18/sílica 1, 5, 10, 20 e 30% + EVAL 1%.

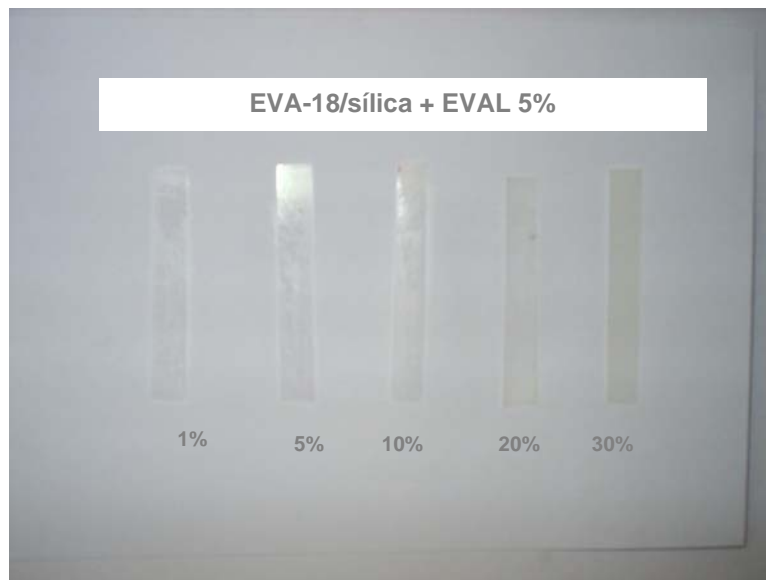


Figura 13: Amostras EVA-18/silica 1, 5, 10, 20 e 30% + EVAL 5%.

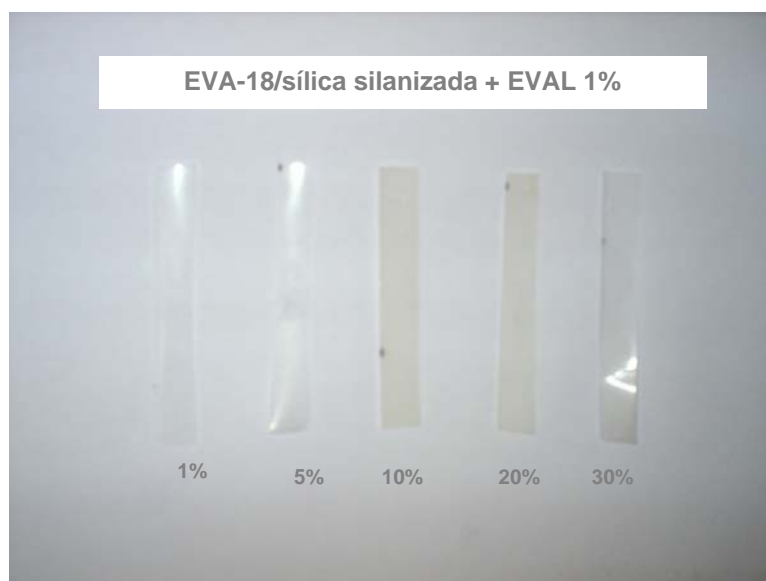


Figura 14: Amostras EVA-18/silica silanizada 1, 5, 10, 20 e 30% + EVAL 1%.

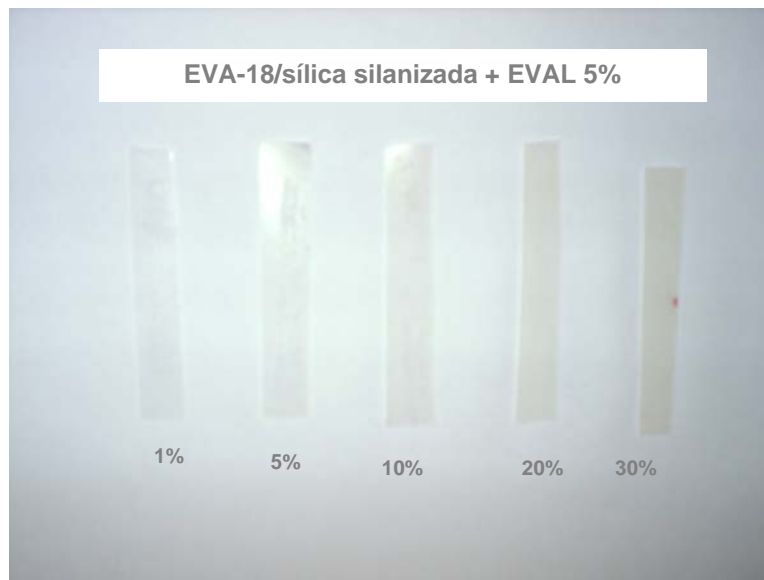


Figura 15: Amostras EVA-18/sílica silanizada 1, 5, 10, 20 e 30% + EVAL 5%.

ANEXO 3: Termograma do EVA-18 puro

