

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Antonio Rodolfo Jr.

Nanocompósitos de PVC, argila organicamente modificada e óxidos metálicos: estudo do processo de preparação e propriedades de combustão e emissão de fumaça

Campinas
2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Nanocompósitos de PVC, argila organicamente modificada e óxidos metálicos: estudo do
processo de preparação e propriedades de combustão e emissão de fumaça**

Autor: Antonio Rodolfo Jr.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Agosto de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R618n Rodolfo Junior, Antonio
Nanocompósitos de PVC, argila organicamente modificada e óxidos metálicos: estudo do processo de preparação e propriedades de combustão e emissão de fumaça / Antonio Rodolfo Junior. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Cloreto de vinila. 2. Cloreto de polivinila. 3. Nanocompósitos. 4. Combustão. 5. Fumaça. I. Mei, Lucia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: PVC, organically modified montmorillonite and metallic oxides nanocomposites: evaluation of the preparation process and fire and smoke behavior

Palavras-chave em Inglês: Vinyl chloride, Polyvinyl chloride, Nanocomposites, Combustion, Smoke

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Elias Hage Junior, Carlos Henrique Scuracchio, Ana Rita Morales, Mauro Alfredo Soto Oviedo

Data da defesa: 06/08/2010

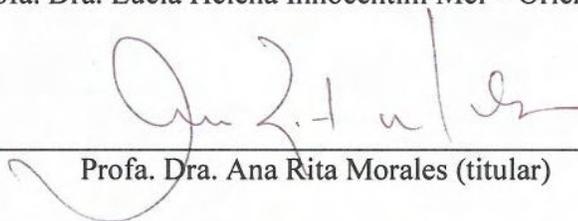
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

Tese de Doutorado defendida por Antonio Rodolfo Jr. e aprovada em 6 de agosto de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei – Orientadora



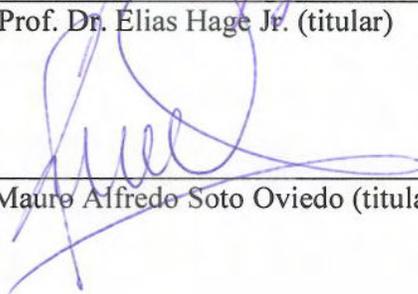
Profa. Dra. Ana Rita Morales (titular)



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (titular)



Prof. Dr. Elias Hage Jr. (titular)



Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized initial 'L' followed by a smaller, less distinct signature.

Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei – Orientadora

*À minha esposa Lisandra e aos meus filhos
Mateus e Vinicius, pelo apoio, carinho e paciência
durante a elaboração deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é fruto da dedicação e esforço de muitos amigos, aos quais desejo os mais sinceros agradecimentos.

Agradeço à minha família, em especial à minha esposa Lisandra e aos meus filhos Mateus e Vinicius, pelo apoio, incentivo e incansável apoio a este meu projeto de vida.

A meus pais, pelo sacrifício de uma vida inteira em formar seus dois filhos engenheiros.

À minha orientadora, Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei, pela saudável troca de ideias, liberdade de atuação e, principalmente, pela confiança e incentivo a um aluno associado à indústria, com tempo escasso mesmo para uma dedicação parcial ao programa de pós-graduação. A receptividade dela, por ocasião de uma visita ao departamento nos idos de 2006, foi incentivadora para que este projeto pudesse ser viabilizado.

Ao Prof. Dr. Marcos Akira D'Ávila, ao Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo, ao Prof. Dr. Sérgio Pérsio Ravagnani e ao Prof. Dr. André Luis Ferrari de Moura Giraldi pelo suporte e valiosas contribuições no processo de qualificação e pré-defesa de minha Tese.

Ao Prof. Dr. Elias Hage Jr., ao Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio, à Profa. Dra. Ana Rita Morales e ao Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo, pelas contribuições valiosas em minha defesa de tese.

À Braskem S/A, especialmente aos Eng^{os} Carlos Eduardo Calmanovici e Luciano Rodrigues Nunes, ambos hoje em outros desafios profissionais, pelo incentivo e apoio, bem como pela infra-estrutura a mim oferecida. Desejo que este meu trabalho experimental possa ser mais um tijolo na base do conhecimento da tecnologia do PVC, e que possa ser aproveitado e complementado por outros.

Aos colegas do Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A, em especial aos engenheiros Rafael Vilela Laurini, Lucas Agostinelli Polito e Max Sakuma, pelo apoio na condução do projeto experimental desenvolvido nesta tese.

A João Mesquita e Richard Lopes, da Netzsch do Brasil Ind. Com. Ltda., pelo inestimá-

vel apoio com as medidas de termogravimetria acoplada com espectroscopia de massa, e a Paul Cusack e Alastair Monk, do ITRI Technologies (Inglaterra), pelas medidas de calorimetria de cone. Sem o apoio destes amigos este trabalho seria inviável, em virtude da escassez destes equipamentos no Brasil.

A Wilman Terçariol, Mariele Stocker, Fernanda Santana e Cristóvão de Lemos, da Braskem S/A, a Andréa Shimojo, do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, a Eduardo Perosa, Maurício França e Miriam Vianna, do CEMM/PUCRS, e a Aline Taís da Rosa e Charles Dal Castel, da UFRGS, pelo apoio nas medidas de DRX e DMA, bem como pelas observações de MEV e MET realizadas.

Às empresas Baerlocher do Brasil Ltda., Bentonisa – Bentonita do Nordeste S/A, Chemson Ltda., Imerys do Brasil Mineração Ltda., Inbra Indústrias Químicas Ltda., Polymer Additives Group/Focus Química e Scandiflex do Brasil S/A Indústrias Químicas pelas amostras dos diferentes aditivos utilizados na produção dos compostos utilizados neste estudo.

A todos os colegas e amigos que direta ou indiretamente contribuíram com ideias, sugestões ou simplesmente com sua amizade.

Feliz é aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.

Cora Coralina

RESUMO

Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) flexível, com óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, e argila organicamente modificada (O-MMT), foram preparados utilizando-se o processo de pré-esfoliação da argila em uma mistura de plastificantes a quente, seguido da intercalação no estado fundido. Nanocompósitos de microestrutura híbrida intercalada/parcialmente esfoliada foram obtidos em todas as situações avaliadas, o que foi demonstrado diretamente pelos resultados de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), bem como indiretamente pelo incremento significativo do módulo de elasticidade das composições estudadas. A modelagem dos resultados de módulo de elasticidade mostrou que o processo de preparação utilizado permitiu o efetivo desenvolvimento da razão de aspecto da argila, que atingiu valores comparáveis com os obtidos por outros pesquisadores, em diferentes matrizes poliméricas e processos de preparação de seus nanocompósitos. As propriedades de combustão e emissão de fumaça, quando estudadas por calorimetria de cone em fluxo radiante de 50 kW m^{-2} , mostraram que os óxidos metálicos possuem efeito bastante significativo, notadamente naquelas propriedades mais importantes quanto aos requisitos de segurança em situação de incêndio, retardando a liberação de calor e a emissão de fumaça das amostras estudadas, além de reduzir suas quantidades absolutas. A presença da O-MMT afeta somente de maneira discreta estas propriedades, e pouca interação foi observada na utilização conjunta destes dois aditivos. Os resultados fornecem ainda indicativos de que a combinação entre CuO e MoO₃ é a que apresenta o melhor balanço de propriedades de combustão, uma vez que reduz o calor liberado e promove a supressão da fumaça de maneira mais eficiente. As formulações contendo ZnO, por conta de seu forte caráter de ácido de Lewis, indicam uma redução menos pronunciada da fumaça emitida durante o processo de combustão, quando em comparação com os óxidos de cobre (II) e molibdênio.

Palavras-chave: poli(cloreto de vinila) (PVC), nanocompósitos polímero-argila, degradação, combustão, fumaça, calorimetria de cone.

ABSTRACT

Poly(vinyl chloride) (PVC), copper (II), molybdenum and zinc oxides, and organically modified montmorillonite nanocomposites were prepared in a melt blending intercalation process. The morphology of the nanocomposites was evaluated using X-ray diffractometry (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), and indirectly by the increment of the Young modulus of the formulations studied. The modeling of the Young modulus showed that the process of nanocomposite preparation allowed the increase of the aspect ratio of the clay particles, whose values were comparable to those nanocomposites obtained by other researchers, using different polymeric matrices and methodologies. Combustion and smoke emission properties, when studied using cone calorimetry at a radiant flux of 50 kW m^{-2} , revealed that the metallic oxides have a significant effect on both combustion and smoke suppression properties, mainly those closely linked with safety in fire situations, retarding heat and smoke release, and lowering their absolute values. The presence of O-MMT only affects these properties discretely, and little interaction was observed in the joint use of these additives. Results also provide indications that the combination of the CuO and MoO₃ present the best balance of combustion properties, as it reduced the heat released and promoted the suppression of smoke more efficiently. The formulations containing ZnO, because of their strong Lewis acid character, indicated a less pronounced reduction of smoke released during the combustion process, when compared with copper (II) and molybdenum oxides.

Keywords: poly(vinyl chloride) (PVC), polymer-clay nanocomposites, degradation, combustion, smoke, cone calorimetry.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Nomenclatura

1.	Introdução.....	1
1.1.	Justificativas e objetivos.....	3
1.2.	Organização desta Tese.....	5
	Referências bibliográficas.....	7
2.	Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC.....	11
2.1.	Resumo.....	11
2.2.	Introdução.....	11
2.3.	Mecanismo de degradação do PVC.....	13
2.3.1.	Processo de degradação térmica.....	13
2.3.2.	Defeitos estruturais e o cloreto termicamente lábil: iniciação do processo de desidrocloração.....	15
2.3.3.	Mecanismo e importância relativa da iniciação da degradação pelo cloreto interno alílico e cloreto terciário.....	20
2.3.4.	Crescimento e terminação das sequências poliênicas.....	22
2.3.5.	Reações secundárias de terminação da propagação de sequências poliênicas.....	24
2.4.	Estabilização térmica do PVC: aditivos utilizados e mecanismos de ação.....	26
2.4.1.	Mecanismos gerais da estabilização térmica do PVC.....	28
2.5.	Conclusões.....	29
	Referências bibliográficas.....	29
3.	Processo de combustão e geração de fumaça.....	33
3.1.	Resumo.....	33
3.2.	Introdução.....	33
3.3.	Considerações sobre riscos de materiais em incêndios.....	36
3.3.1.	Ignitabilidade.....	36
3.3.2.	Facilidade de extinção.....	41
3.3.3.	Propagação de chamas.....	41
3.3.4.	Liberação de calor.....	41
3.3.5.	Obscuração pela fumaça.....	42
3.3.6.	Toxicidade da fumaça.....	42
3.4.	Retardantes de chama e supressores de fumaça.....	43
3.5.	Conclusões.....	45
	Referências bibliográficas.....	45
4.	Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: Efeitos do processamento e do método de incorporação da argila.....	51
4.1.	Resumo.....	51

4.2.	Introdução	51
4.3.	Revisão da literatura	52
4.4.	Materiais	65
4.5.	Métodos	67
4.5.1.	Preparação dos compostos	67
4.5.2.	Caracterização morfológica dos nanocompósitos.....	69
4.5.3.	Propriedades mecânicas	70
4.5.4.	Estabilidade térmica.....	70
4.5.5.	Análise estatística	70
4.6.	Resultados e discussões	70
4.6.1.	Avaliação morfológica dos nanocompósitos obtidos	70
4.6.2.	Propriedades mecânicas	76
4.6.3.	Estabilidade térmica.....	79
4.7.	Conclusões	82
	Referências bibliográficas.....	83
5.	Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)/óxidos metálicos/montmorilonita organicamente modificada: Preparação, caracterização morfológica e modelagem das propriedades mecânicas	91
5.1.	Resumo	91
5.2.	Introdução	91
5.3.	Materiais	92
5.4.	Métodos	94
5.4.1.	Estratégia de trabalho e arranjo experimental.....	94
5.4.2.	Preparação dos compostos	96
5.4.3.	Caracterização morfológica dos nanocompósitos.....	97
5.4.4.	Propriedades mecânicas	97
5.4.5.	Peso específico.....	98
5.4.6.	Análise térmica dinâmico-mecânica	98
5.4.7.	Propriedades elétricas	98
5.4.8.	Estabilidade térmica dinâmica	98
5.4.9.	Análise estatística	98
5.5.	Resultados e discussões	99
5.5.1.	Avaliação morfológica dos nanocompósitos	99
5.5.2.	Propriedades mecânicas	103
5.5.3.	Análise térmica dinâmico-mecânica	116
5.5.4.	Propriedades elétricas	124
5.5.5.	Estabilidade térmica dinâmica	127
5.6.	Conclusões	130
	Referências bibliográficas.....	131
6.	Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)/óxidos metálicos/montmorilonita organicamente modificada: Comportamento de combustão e emissão de fumaça.....	136
6.1.	Resumo	136
6.2.	Introdução	136
6.3.	Materiais	138
6.4.	Métodos	139

6.4.1.	Estratégia de trabalho e arranjo experimental	139
6.4.2.	Preparação dos compostos.....	139
6.4.3.	Propriedades de combustão	140
6.4.4.	Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS).....	141
6.4.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	141
6.4.6.	Análise estatística	141
6.5.	Resultados e discussões.....	142
6.5.1.	Propriedades de combustão e emissão de fumaça.....	142
6.5.2.	Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS).....	162
6.5.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	168
6.6.	Conclusões.....	172
	Referências bibliográficas	172
7.	Óxidos metálicos como retardantes de chama e supressores de fumaça em compostos de poli(cloreto de vinila) (PVC) flexível.....	178
7.1.	Resumo	178
7.2.	Introdução.....	178
7.3.	Materiais	179
7.4.	Métodos	179
7.4.1.	Estratégia de trabalho e arranjo experimental	179
7.4.2.	Preparação dos compostos.....	181
7.4.3.	Propriedades de combustão	182
7.4.4.	Propriedades elétricas.....	183
7.4.5.	Estabilidade térmica dinâmica.....	183
7.4.6.	Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS).....	183
7.4.7.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	183
7.4.8.	Análise estatística	184
7.5.	Resultados e discussões.....	184
7.5.1.	Propriedades de combustão e emissão de fumaça.....	184
7.5.2.	Propriedades elétricas.....	202
7.5.3.	Estabilidade térmica dinâmica.....	205
7.5.4.	Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS).....	207
7.5.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	215
7.5.6.	Conclusões.....	217
7.5.7.	Referências bibliográficas	218
8.	Conclusões e sugestões para próximos trabalhos.....	222
8.1.	Conclusões.....	222
8.2.	Sugestões para próximos trabalhos	224
8.3.	Produção acadêmica resultante deste projeto de pesquisa	225
8.3.1.	Artigos publicados em periódicos nacionais	226
8.3.2.	Artigos publicados em periódicos internacionais.....	226
8.3.3.	Apresentações em congressos nacionais	226
8.3.4.	Apresentações em congressos internacionais.....	226

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da unidade repetitiva do PVC.	12
Figura 2.2 – Representação esquemática simplificada do mecanismo de desidrocloração do PVC (TITOW, 1984).....	14
Figura 2.3 – Principais defeitos estruturais responsáveis pela ocorrência de cloro lábil no PVC: (IA) cloreto alílico interno; (BB) ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butil; (LB) ramificação longa, e (DEB) 1,3-di(2-cloroetil), segundo WITENHAFER (1986). Os átomos de cloro mais lábeis estão marcados nas estruturas.	18
Figura 2.4 – Mecanismo de desidrocloração do PVC segundo TITOW (1984), STARNES JR. (2002).	21
Figura 2.5 – Desidrocloração do PVC catalisada por HCl: (a) mecanismo do par iônico, (b) mecanismo quase iônico, segundo HJERTBERG, SÖRVIK (1984).	22
Figura 2.6 – Condensação do tipo Diels-Alder de sequências poliênicas segundo WITENHAFER, 1986; JENNINGS, STARNES JR., 2005.....	24
Figura 2.7 – Formação de benzeno a partir da desidrocloração do PVC segundo WITENHAFER, 1986; JENNINGS, STARNES JR., 2005.....	26
Figura 3.1 – Ilustração esquemática do processo de combustão de materiais poliméricos segundo BANKSTON et al. (1981).....	35
Figura 3.2 – Calorímetro de cone – visão geral do equipamento (HIRSCHLER, 2006).....	37
Figura 3.3 – Esquema simplificado de um calorímetro de cone – principais componentes (BABRAUSKAS, 1992b).....	38
Figura 4.1 – Difractogramas de raios X para as amostras de nanocompósitos PVC/O-MMT obtidos pela incorporação da argila diretamente no misturador intensivo: F3 (composto em pó); e F4 (composto granulado).....	71
Figura 4.2 – Difractogramas de raios X para as amostras de nanocompósitos PVC/O-MMT obtidos pela incorporação da argila previamente esfoliada em DIDP/OSE a quente: F5 (composto em pó); e F6 (composto granulado).....	72
Figura 4.3 – Mecanismo de dispersão e esfoliação da argila durante o processo de intercalação no estado fundido, segundo FORNES et al. (2001).	74
Figura 4.4 – Fotomicrografias de MET para as amostras de nanocompósitos PVC/O-MMT obtidos pela incorporação da argila diretamente no misturador intensivo: (a) e (b) F3 (composto em pó); (c) e (d) F4 (composto granulado). As barras de referência equivalem a 200 nm (micrografias à esquerda) e 100 nm (micrografias à direita).....	75
Figura 4.5 – Fotomicrografias de MET para as amostras de nanocompósitos PVC/O-MMT obtidos pela incorporação da argila previamente esfoliada em DIDP/OSE a quente: (a) e (b) F5 (composto em pó); (c) e (d) F6 (composto granulado). As barras de referência equivalem a 200 nm (micrografias à esquerda) e 100 nm (micrografias à direita).	76

Figura 4.6 – Módulo de Young das formulações de PVC/O-MMT avaliadas.	78
Figura 4.7 – Tensão de ruptura das formulações de PVC/O-MMT avaliadas.	79
Figura 4.8 – Alongamento na ruptura das formulações de PVC/O-MMT avaliadas.	79
Figura 4.9 – Resultados visuais de estabilidade térmica estática das formulações de PVC/O-MMT: 1 hora a 190°C.	81
Figura 4.10 – Resultados visuais de estabilidade térmica estática das formulações de PVC/O-MMT: 1 hora a 210°C.	81
Figura 4.11 – Resultados visuais de estabilidade térmica estática das formulações de PVC/O-MMT: 1 hora a 230°C.	82
Figura 5.1 – Visão esquemática das formulações de PVC estudadas, para o planejamento fatorial de dois fatores em três níveis.	96
Figura 5.2 – Difratomogramas de raios X para as amostras de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT em função do teor de O-MMT incorporado.	100
Figura 5.3 – Fotomicrografias de MET para as amostras de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT contendo 2,5% de O-MMT. As barras de referência equivalem a 200 nm (micrografias à esquerda) e 50 nm (micrografias à direita).	101
Figura 5.4 – Fotomicrografias de MET para as amostras de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT contendo 5% de O-MMT. As barras de referência equivalem a 200 nm (micrografias à esquerda) e 50 nm (micrografias à direita).	102
Figura 5.5 – Dados experimentais de módulo de Young de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo de Halpin-Tsai.	111
Figura 5.6 – Dados experimentais de módulo de Young de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo de Halpin-Tsai aleatório.	112
Figura 5.7 – Dados experimentais de módulo de Young de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo de Hui-Shia.	112
Figura 5.8 – Dados experimentais de módulo de Young de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo de Lewis-Nielsen.	113
Figura 5.9 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de módulo de Young dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	114
Figura 5.10 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de tensão de ruptura dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	115
Figura 5.11 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de alongamento na ruptura dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	116

Figura 5.12 – Resultados de $\tan\delta$ em função da temperatura para nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	119
Figura 5.13 – Resultados de módulo de perda (E'') em função da temperatura para nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	120
Figura 5.14 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico E'' dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.....	121
Figura 5.15 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico $\tan\delta$ dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.....	122
Figura 5.16 – Resultados de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	123
Figura 5.17 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados E' a 23°C dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.....	124
Figura 5.18 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	126
Figura 5.19 – Demonstração esquemática da localização do ponto considerado como início ou <i>onset</i> de degradação, no ensaio de estabilidade térmica dinâmica no reômetro de torque.....	127
Figura 5.20 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de estabilidade térmica dinâmica (ET Haake) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	129
Figura 6.1 – Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	146
Figura 6.2 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico da taxa de liberação de calor (PHRR) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	147
Figura 6.3 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média de liberação de calor (MHRR) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	148
Figura 6.4 – Curvas de taxa de perda de massa (MLR) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	149
Figura 6.5 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico da taxa média específica de perda de massa (ASMLR) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	150
Figura 6.6 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de calor efetivo de combustão médio (MEHC) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da	

modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.....	151
Figura 6.7 – Curvas de taxa de produção de CO (COP) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.....	152
Figura 6.8 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média de produção de CO (MCO) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.	153
Figura 6.9 – Curvas de taxa de taxa de liberação de fumaça (SPR) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	154
Figura 6.10 – Curvas de quantidade total de fumaça produzida (TSP) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	155
Figura 6.11 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de quantidade total de fumaça produzida (TSP) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.....	156
Figura 6.12 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de quantidade de resíduo carbonáceo normalizado (NCR) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.....	158
Figura 6.13 – Correlação entre a produção total de fumaça (TSP) e o resíduo carbonáceo normalizado (NCR) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.....	159
Figura 6.14 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de LOI dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.....	160
Figura 6.15 – Curvas de TG <i>versus</i> temperatura, para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.....	165
Figura 6.16 – Curvas de dTG <i>versus</i> temperatura, para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.....	166
Figura 6.17 – Curvas de MS <i>versus</i> temperatura, para HCl liberado na pirólise de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	167
Figura 6.18 – Curvas de MS <i>versus</i> temperatura, para benzeno liberado na pirólise de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.	168
Figura 6.19 – Fotomicrografias de MEV para as amostras de cinzas de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT. As barras de referência equivalem a 10 μ m.	170
Figura 6.20 – Espectros de EDS para amostras selecionadas de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.	171
Figura 7.1 – Visão esquemática das formulações estudadas dentro deste projeto experimental, para o desenho de experimentos do tipo simplex-centroide de três componentes.....	181

Figura 7.2 – Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) <i>versus</i> tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	188
Figura 7.3 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico da taxa de liberação de calor (PHRR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.....	189
Figura 7.4 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média de liberação de calor (MHRR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.....	190
Figura 7.5 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de calor total liberado (THR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.....	191
Figura 7.6 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de calor efetivo de combustão médio (MEHC) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.....	192
Figura 7.7 – Curvas de taxa de perda de massa (MLR) <i>versus</i> tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	193
Figura 7.8 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média específica de perda de massa (ASMLR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.....	194
Figura 7.9 – Curvas de taxa de produção de CO (COP) <i>versus</i> tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	196
Figura 7.10 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média de produção de CO (MCO) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.....	197
Figura 7.11 – Curvas de taxa de liberação de fumaça (SPR) <i>versus</i> tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	198
Figura 7.12 – Curvas de produção total de fumaça (TSP) <i>versus</i> tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	199
Figura 7.13 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de produção total de fumaça (TSP) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.....	200

Figura 7.14 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de resíduo carbonáceo normalizado (NCR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.	201
Figura 7.15 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de índice de oxigênio (LOI), para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.	202
Figura 7.16 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.	205
Figura 7.17 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de estabilidade térmica dinâmica (ET Haake) dos compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.	207
Figura 7.18 – Curvas de TG <i>versus</i> temperatura para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos, comparadas com a curva do PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	211
Figura 7.19 – Curvas de dTG <i>versus</i> temperatura para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos, comparadas com a curva do PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	212
Figura 7.20 – Curvas de MS <i>versus</i> temperatura, para HCl liberado na pirólise dos compostos PVC/óxidos metálicos, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos, comparadas com a curva do PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	214
Figura 7.21 – Curvas de MS <i>versus</i> temperatura, para benzeno liberado na pirólise dos compostos PVC/óxidos metálicos, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos, comparadas com a curva do PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.	215
Figura 7.22 – Fotomicrografias de MEV para as cinzas de amostras de compostos PVC/óxidos metálicos. As barras de referência equivalem a 10 μm	217

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Concentração relativa média de diversas irregularidades presentes em resinas comerciais de PVC segundo HJERTBERG, SÖRVIK (1984) e WITENHAFER (1986).	20
Tabela 3.1 – Principais parâmetros medidos no ensaio de calorimetria de cone, de acordo com LI, WANG (1997).	40
Tabela 4.1 – Formulação do composto de PVC, adequada para revestimento de fios e cabos elétricos, tomada como referência e utilizada no experimento.	66
Tabela 4.2 – Sumário dos fatores estudados nas diferentes formulações de PVC/O-MMT preparadas (valores em % m/m).	69
Tabela 4.3 – Resultados das medidas das propriedades de tração, e valores da estatística p dos efeitos das variáveis do projeto experimental, para as formulações de PVC estudadas.	78
Tabela 4.4 – Tempo para início ou <i>onset</i> do processo de degradação do PVC no ensaio de estabilidade térmica estática, e valores da estatística p dos efeitos do processo de incorporação da O-MMT no PVC e morfologia, em função da temperatura de ensaio, para as formulações estudadas.	80
Tabela 5.1 – Formulação do composto de PVC tomada como referência e utilizada no experimento.	92
Tabela 5.2 – Resultados da análise prévia dos óxidos metálicos utilizados neste estudo.	93
Tabela 5.3 – Variáveis abordadas para o estudo deste projeto experimental.	94
Tabela 5.4 – Visão geral das formulações estudadas, para o planejamento fatorial de dois fatores em três níveis (valores em % m/m).	95
Tabela 5.5 – Valores de ϕ_2 , determinado a $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, de acordo com a Equação 5.21, para as diferentes formulações de PVC estudadas.	107
Tabela 5.6 – Propriedades de tração e resultados do ajuste de dados (razão de aspecto aparente $\langle p \rangle$) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, de acordo com os modelos de Halpin-Tsai, Hui-Shia e Lewis-Nielsen.	110
Tabela 5.7 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades de tração dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, analisadas com o aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística p	111
Tabela 5.8 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades térmicas dos nanocompósitos PVC/ óxidos metálicos/O-MMT.	118
Tabela 5.9 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades térmicas dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística p	118
Tabela 5.10 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades elétricas (REV) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.	125

Tabela 5.11 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades elétricas dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística <i>p</i>	126
Tabela 5.12 – Sumário dos resultados experimentais de estabilidade térmica dinâmica dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.....	128
Tabela 5.13 – Sumário dos resultados experimentais da estabilidade térmica dinâmica dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística <i>p</i>	129
Tabela 6.1 – Formulação do composto de PVC tomada como referência e utilizada no experimento.....	139
Tabela 6.2 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas do calorímetro de cone (50 kW m ⁻²) e de índice de oxigênio (LOI), para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.....	144
Tabela 6.3 – Sumário dos resultados experimentais obtidos no calorímetro de cone (50 kW m ⁻²) e de índice de oxigênio (LOI), para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, analisados através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística <i>p</i>	145
Tabela 6.4 – Comparativo de propriedades de combustão e emissão de fumaça de diferentes materiais.....	161
Tabela 6.5 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas de TG/MS para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.....	163
Tabela 6.6 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas de TG/MS para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística <i>p</i>	164
Tabela 7.1 – Formulação do composto de PVC tomada como referência e utilizada no experimento.....	179
Tabela 7.2 – Variáveis abordadas dentro do estudo de modificadores do processo de combustão e emissão de fumaça do PVC.....	180
Tabela 7.3 – Visão geral das formulações estudadas dentro do projeto experimental, para o desenho de experimentos do tipo simplex-centroide de três componentes (valores em % m/m).	180
Tabela 7.4 – Sumário dos resultados experimentais obtidos no calorímetro de cone (50 kW m ⁻²), e de índice de oxigênio (LOI), para os compostos PVC/óxidos metálicos.....	186
Tabela 7.5 – Sumário dos resultados experimentais obtidos no calorímetro de cone (50 kW m ⁻²) e de índice de oxigênio (LOI), para os compostos PVC/óxidos metálicos, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística <i>p</i>	187
Tabela 7.6 – Sumário dos resultados experimentais de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos compostos PVC/óxidos metálicos.....	203
Tabela 7.7 – Sumário dos resultados experimentais de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos compostos PVC/óxidos metálicos, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística <i>p</i>	204

Tabela 7.8 – Sumário dos resultados experimentais de estabilidade térmica dinâmica dos compostos PVC/óxidos metálicos.	206
Tabela 7.9 – Sumário dos resultados experimentais da estabilidade térmica dinâmica dos compostos PVC/óxidos metálicos, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística <i>p</i>	206
Tabela 7.10 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas de TG/MS para os compostos PVC/óxidos metálicos.	209
Tabela 7.11 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas de TG/MS para os compostos PVC/óxidos metálicos, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística <i>p</i>	210

NOMENCLATURA

Abreviaturas:

AFM	–	Microscopia de força atômica
ANOVA	–	Análise de variâncias
ASMLR	–	Taxa média específica de perda de massa no ensaio de calorimetria de cone
BB	–	Ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butil
COP	–	Produção de CO no ensaio de calorimetria de cone
CR	–	Resíduo carbonáceo no ensaio de calorimetria de cone
Cu-MMT	–	Argila montmorilonita cúprica
DEB	–	Estrutura tipo 1,3-di(2-cloroetil)
DIDP	–	Diisodecil ftalato
DMA	–	Análise dinâmico-mecânica
DMTA	–	Análise térmica dinâmico-mecânica
DOE	–	Desenho de experimentos
DOP	–	Diocetil ftalato
DRX ou XRD	–	Difração de raios X
EDS	–	Espectroscópio ou espectroscopia de energia dispersiva
ET	–	Estabilidade térmica
FTIR	–	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HRR	–	Taxa de liberação de calor no ensaio de calorimetria de cone
IA	–	Cloreto alílico interno
ICP-AES	–	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
LB	–	Ramificação longa
LOI	–	Índice de oxigênio (<i>Limiting Oxygen Index</i>)
MEHC	–	Calor efetivo de combustão médio no ensaio de calorimetria de cone
MET ou TEM	–	Microscópio eletrônico de transmissão ou microscopia eletrônica de transmissão
MEV ou SEM	–	Microscópio eletrônico de varredura ou microscopia eletrônica de varredura
MHRR	–	Taxa média de liberação de calor no ensaio de calorimetria de cone

MLR	–	Taxa de perda de massa no ensaio de calorimetria de cone
MMT	–	Argila montmorilonita
MS	–	Espectroscopia de massa
MSEA	–	Área de extinção específica média no ensaio de calorimetria de cone
Na-MMT	–	Montmorilonita sódica
NBR	–	Borracha nitrílica ou copolímero acrilonitrila-butadieno
NCR	–	Resíduo carbonáceo corrigido ou normalizado no ensaio de calorimetria de cone
NMR	–	Ressonância nuclear magnética
O-MMT	–	Argila montmorilonita organicamente modificada
OSE	–	Óleo de soja epoxidado
pcr	–	Partes (em massa) para cada 100 partes (em massa) de resina de PVC
PHRR	–	Pico de taxa de liberação de calor no ensaio de calorimetria de cone
PMMA	–	Poli(metil metacrilato)
PS	–	Poli(estireno)
PVC	–	Poli(cloreto de vinila)
REV	–	Resistividade elétrica volumétrica
SPR	–	Taxa de produção de fumaça no ensaio de calorimetria de cone
T _g	–	Temperatura de transição vítrea
TG ou TGA	–	Termogravimetria
TG/MS	–	Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa
THF	–	Tetraidrofurano
THR	–	Calor total liberado no ensaio de calorimetria de cone
TSP	–	Quantidade total de fumaça produzida no ensaio de calorimetria de cone
TTI	–	Tempo até a ignição no ensaio de calorimetria de cone
XPS	–	Espectroscopia de fotoelétrons por raios X

Siglas:

<i>B</i>	–	Parâmetro da equação de Lewis-Nielsen
<i>d</i>	–	Distância interplanar na equação de Bragg
<i>d</i> ₀₀₁	–	Distância interplanar para o plano cristalino (001)
<i>D</i> ₁₀	–	Tamanho de partícula no acumulado 10%

D_{50}	–	Tamanho mediano de partícula
D_{90}	–	Tamanho de partícula no acumulado 90%
$D[4,3]$	–	Diâmetro volumétrico médio de partícula
E	–	Módulo de Young do compósito
E	–	Quantidade constante de calor que é liberada por unidade de massa de oxigênio consumida no ensaio de calorimetria de cone
E' ou G'	–	Módulo de armazenamento
E'' ou G''	–	Módulo de perda
E_1	–	Módulo de Young da matriz
E_2	–	Módulo de Young do reforço
E_r	–	Módulo de Young reduzido
g	–	Parâmetro da equação de Hui-Shia
M_{seco}	–	Massa molar do ar seco no ensaio de calorimetria de cone
M_{H_2O}	–	Massa molar da H_2O no ensaio de calorimetria de cone
\dot{m}_a	–	Taxa de fluxo mássico de ar no duto de entrada no ensaio de calorimetria de cone
M_{O_2}	–	Massa molar do O_2 no ensaio de calorimetria de cone
M_a	–	Massa molar do ar de entrada no ensaio de calorimetria de cone
n	–	Parâmetro da equação de Bragg correspondente a qualquer número inteiro
p	–	Razão de aspecto do reforço
P_1	–	Fração mássica da matriz
P_2	–	Fração mássica do reforço
$\langle p \rangle$	–	Valor da razão de aspecto p aparente, obtida pela modelagem de dados experimentais
\dot{q}	–	Taxa de liberação de calor no ensaio de calorimetria de cone
R^2	–	Coefficiente de determinação estatística
s	–	Esfericidade de uma dada partícula
$\tan\delta$	–	Relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento no ensaio de DMA
V_1	–	Volume da matriz
V_2	–	Volume do reforço
valor p	–	Probabilidade de uma amostra ser tirada de uma população, sendo testada assumindo que a hipótese nula é verdadeira

x	–	Parâmetro da equação de Sudduth
$X_{O_2}^{A^0}$	–	Fração molar de O_2 no ar de entrada no ensaio de calorimetria de cone
$X_{O_2}^A$	–	Fração molar de O_2 no analisador do duto de saída medida ao longo do ensaio de calorimetria de cone
$X_{H_2O}^0$	–	Fração molar de H_2O no ar de entrada no ensaio de calorimetria de cone
$X_{CO_2}^0$	–	Fração molar de CO_2 no ar de entrada no ensaio de calorimetria de cone
Λ	–	Parâmetro da equação de Hui-Shia
α	–	Inverso da razão de aspecto
ϕ_2	–	Fração volumétrica do reforço
ϕ_{max}	–	Fração máxima de empacotamento do reforço
η	–	Parâmetro da equação de Halpin-Tsai
η_L	–	Parâmetro da equação de Halpin-Tsai aleatória, componente longitudinal
η_T	–	Parâmetro da equação de Halpin-Tsai aleatória, componente transversal
λ	–	Comprimento de onda correspondente à radiação $Cu-K\alpha$, na equação de Bragg
θ	–	Ângulo de difração no ensaio de DRX
ρ	–	Peso específico do compósito
ρ_1	–	Peso específico da matriz
ρ_2	–	Peso específico do reforço
ω	–	Parâmetro da equação de Lewis-Nielsen
ξ	–	Parâmetro da equação de Hui-Shia
ψ	–	Parâmetro da equação de Lewis-Nielsen

1. INTRODUÇÃO

Poucas descobertas tiveram influência tão significativa no desenvolvimento da Humanidade quanto a habilidade em gerar e utilizar o fogo. Esta capacidade foi requisito básico para todas as civilizações, e possibilitou ao Homem reduzir sua dependência de um ambiente muitas vezes hostil. Com o auxílio do fogo aprendemos a preparar alimentos, queimar cerâmica e extrair metais de seus respectivos minérios. Com o passar do tempo, o Homem abandonou o modo de vida nômade e passou a se fixar em assentamentos, que evoluíram para cidades, o que mostrou um outro lado da utilização do fogo: os incêndios. Pode-se dizer que o Homem esteve sob risco do uso do fogo tão cedo o descobriu (INNES, INNES, 2003).

BOURBIGOT, LE BRAS, TROITZSCH (2004) destacam que incêndios, conflitos e epidemias sempre foram considerados os principais ataques à integridade da raça humana. Devido ao desenho urbano das cidades antigas, com forte adensamento das habitações e abundante utilização de materiais altamente inflamáveis, principalmente a madeira e outras fibras naturais, estas tiveram diversos exemplos de destruição por incêndios, tais como Roma no ano 64 DC, Londres em 1666 e mesmo São Francisco em 1906.

Com o desenvolvimento acelerado da Humanidade no século XX passamos a nos confrontar com circunstâncias, no mínimo, interessantes: nossas habitações são cada vez mais luxuosas, contendo em seu interior uma grande quantidade de materiais combustíveis como móveis, carpetes, revestimentos e aparelhos eletrônicos dos mais diversos tipos; na indústria e no comércio, quantidades cada vez maiores de bens são produzidas e armazenadas em uma mesma localização; é cada vez maior a concentração de pessoas em cidades mais e mais verticalizadas; e, finalmente, novas tecnologias são colocadas à disposição do mercado a cada dia, com novos potenciais riscos de incêndio, ou novos materiais sobre os quais ainda não existe domínio pleno dos mesmos.

O desenvolvimento de novos materiais mais resistentes à combustão pode ser destacado como uma importante alternativa no sentido de proteção contra perdas, sendo este uma preocupação importante da indústria, que investe em tecnologias mais eficientes visando a segurança e qualidade dos materiais utilizados na construção civil (QUINALIA, 2007; SHERMAN, 2009).

Todos os polímeros orgânicos, incluindo-se o PVC, ou poli(cloreto de vinila), são com-

bustíveis. Quando uma quantidade suficiente de calor é fornecida a qualquer polímero orgânico este se decompõe termicamente, e os produtos desta decomposição sofrem queima. HIRSCHLER (2005) destaca que um dos principais motivos pelos quais se estudam os processos de decomposição dos polímeros orgânicos é exatamente por conta de sua importância em termos de desempenho dos mesmos frente ao fogo.

Sabe-se que a grande maioria das mortes em situações de incêndio ocorrem não por conta do calor liberado pela combustão, mas sim por asfixia (LE BRAS, PRICE, BOURBIGOT, 2004; HIRSCHLER, 2005). Na verdade, o risco à vida dado por um determinado material, ou componente em condições de incêndio, é função não só da combinação de sua inflamabilidade e da toxicidade dos gases desprendidos durante sua combustão (HULL et al., 2007), mas também da taxa através da qual estes gases tóxicos são desprendidos (NORSK HYDRO, 1995). Outros riscos inerentes a uma situação de incêndio são o calor convectivo e radiante, junto com a baixa concentração de oxigênio na atmosfera do ambiente. Assim, o efeito narcótico resultante da combinação da elevada concentração de monóxido de carbono com a baixa concentração de oxigênio, torna-se o fator incapacitante mais importante para quem tenta escapar de um incêndio (BRITISH PLASTICS FEDERATION, 1996).

A presença do cloro na estrutura química do PVC, ao mesmo tempo que traz os benefícios da baixa inflamabilidade em produtos feitos com este polímero, promove um mecanismo particular de combustão, responsável por gerar grande quantidade de fumaça densa e escura, tornando-se outro fator incapacitante importante quando da análise de uma condição de incêndio em particular (LE BRAS, PRICE, BOURBIGOT, 2004). O controle da fumaça emitida por compostos de PVC, portanto, é muito relevante e é conseguido somente com sua aditivação com agentes supressores de fumaça, incluindo compostos de zinco, boro, estanho, ferro e molibdênio que são disponíveis comercialmente (MORLEY, 1993).

Nanocompósitos de polímeros e argilominerais têm se tornado uma área importante de pesquisa de compósitos poliméricos (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; UTRACKI, 2004). Um dos mais promissores sistemas de compósitos seriam os compostos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos consistindo de silicatos, principalmente montmorilonitas (MMT), desenvolvidos originalmente na segunda metade da década de 1980 por pesquisadores da Toyota no Japão (GIANNELIS, 1992; USUKI et al., 1993a; USUKI et al., 1993b; OKADA,

USUKI, 2006). Esta nova classe de materiais aparenta, inclusive, ter ganho recentemente participação crescente em mercados tais como o automobilístico, biomédico, energia e embalagens (GIORDANO, INMAN, 2010).

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento da nanotecnologia, tem-se observado um interesse crescente no campo dos nanocompósitos devido à suas propriedades especiais: não apenas por estes possibilitarem a obtenção das propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais, mas também por exibirem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas (YANG, OU, YU, 1998). Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas e térmicas geralmente superiores aos compósitos convencionais, mesmo com uma quantidade incorporada de reforço reduzida, devido à área de contato maior entre o polímero e a fase neste dispersa. Ademais, o elevado valor da razão de aspecto dos reforços incorporados propicia em muitos casos importantes propriedades de barreira. A baixa permeabilidade, melhor resistência química e maior retardância de chama são atribuídas às melhores propriedades de barreira dos nanocompósitos. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na habilidade de dispersar, individualmente, partículas com alto fator de forma dentro da matriz polimérica (LAN, KAVIRATNA, PINNAVAIA, 1994; WANG, LAN, PINNAVAIA, 1996).

Apesar dos muitos benefícios que a nanotecnologia aparentemente propicia, ressalta-se que o uso de componentes nanoestruturados, principalmente para contato direto com o ser humano tem sido considerado com cautela, principalmente quanto à sua possível ação toxicológica.

1.1. Justificativas e objetivos

O PVC é um termoplástico de grande importância industrial, notadamente em aplicações ligadas diretamente à construção civil, tais como em perfis de acabamento e revestimento de isolamento de fios e cabos elétricos, somente para citar dois exemplos. Nestas aplicações os produtos, independentemente do tipo de material utilizado em sua fabricação, estão sujeitos a regulamentações e normas técnicas cada vez mais restritivas quanto ao comportamento dos mesmos em situações de incêndio (QUINALIA, 2007; SHERMAN, 2009). As especificações cobrem questões ligadas diretamente à inflamabilidade dos materiais quanto à produção de fumaça e liberação de gases durante a combustão.

Cabos elétricos, em especial, apresentam-se sempre como risco em situações de incên-

dio, tanto pelo fato de estarem quase sempre instalados em locais remotos, de difícil acesso e pouco visitados, além de passarem por canais que muitas vezes atravessam diferentes compartimentos de uma edificação (HULL et al., 2008). Por este motivo, a melhoria do desempenho ao fogo, de materiais utilizados em isolamento de fios e cabos elétricos, é fundamental do ponto de vista da segurança das edificações.

Devido à sua composição química, produtos de PVC estão sujeitos a um comportamento característico durante sua combustão, com liberação de HCl e fumaça densa. A busca de novas formulações e aditivos, que alterem a cinética ou mesmo suprimam a liberação destes compostos, é relevante tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, com aplicações industriais imediatas.

Nos últimos anos a nanotecnologia vem recebendo atenção especial nos meios acadêmico e industrial do Brasil e do mundo, sendo apontada como um agente que promoverá novas conquistas e descobertas que certamente provocarão profundas transformações na nossa sociedade de um modo geral. Aplicações industriais da nanotecnologia cada vez mais ganham mercado (RAMASUBRAMANIAN, 2007; SHERMAN, 2009; GIORDANO, INMAN, 2010), incluindo-se o campo da retardância à chama e supressão de fumaça, onde ela desponta como uma tendência tecnológica muito importante, ainda em processo de exploração (INNES, INNES, 2003; SHERMAN, 2009; LAOUTID et al., 2009). Neste contexto, ganhou uma atenção maior no começo da década de 1990 uma nova família de materiais conhecida como nanocompósitos, onde diversas matrizes poliméricas estão sendo investigadas quanto à incorporação de modificadores com dimensões nanométricas. Esta situação não é diferente com relação ao PVC, uma vez que existem enormes possibilidades de melhoria de propriedades, de desenvolvimento e de aplicações para nanocompósitos deste importante polímero de uso comercial (PAGACZ, PIELICHOWSKI, 2009).

Destaca-se aqui que não foram localizados, tanto na literatura acadêmica (artigos) quanto industrial (patentes), pesquisas referentes ao comportamento ao fogo de nanocompósitos de PVC aditivados com supressores de fumaça. Apesar de compostos de molibdênio e zinco serem utilizados comercialmente como supressores de fumaça em formulações de PVC, normalmente suportados em cargas inertes como carbonato de cálcio ou talco (MORLEY, 1993), a avaliação de compostos de molibdênio e cobre como supressores de fumaça em PVC foi observada em so-

mente um artigo científico (STARNES JR. et al., 2003). Desta forma, a combinação de argilominerais esfoliados/intercalados com óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco como potenciais retardantes de chama e supressores de fumaça, em formulações de PVC, é inédita na academia.

Foram **OBJETIVOS** deste projeto de pesquisa o estudo do processo de desidrocloração, de combustibilidade e de emissão de fumaça de compostos de PVC aditivados com argilomineral e óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco. Para tanto, utilizou-se de várias técnicas de caracterização destes novos materiais, como ensaios de estabilidade térmica, resistência mecânica e determinação de propriedades elétricas, complementares à caracterização por calorimetria de cone e de termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS). A técnica de calorimetria de cone permitiu a determinação precisa de diversos parâmetros de combustão das formulações avaliadas, incluindo calor liberado, quantidade de fumaça evoluída e taxa de liberação de gases tóxicos (no presente caso, CO), enquanto que a técnica de TG/MS permitiu avaliar os mecanismos de decomposição e correlacioná-los com o desempenho frente ao fogo. A morfologia dos nanocompósitos foi estudada através das técnicas de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

1.2. Organização desta Tese

Esta Tese está organizada em diferentes capítulos, conforme especificado a seguir.

- Capítulo 1: Introdução ao tema explorado neste projeto de pesquisa, seguida dos capítulos 2, 3 e 4 que trazem a revisão bibliográfica realizada para o desenvolvimento desta Tese.
- Capítulo 2: “Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC”, traz uma revisão bibliográfica sobre o tema, tendo sido publicada no periódico **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.3, p.263-275, 2007 (RODOLFO JR., MEI, 2007).
- Capítulo 3: Revisão bibliográfica sobre o processo de combustão e geração de fumaça, destacando os mecanismos e os aspectos mais importantes ligados à tecnologia de formulação de polímeros com propriedades controladas.
- Capítulo 4: “Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: Efeitos do processamento e do método de incorporação da argila”. Revisão bibliográfica sobre o estado da arte relativo a nanocompósitos de matriz PVC. É apresentado o estudo experimen-

tal inicial deste projeto, no qual foram determinadas as condições ideais de preparação dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT utilizados no desenvolvimento do projeto experimental principal. Este estudo foi também publicado no periódico **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.1, p.1-9, 2009 (RODOLFO JR., MEI, 2009).

- Capítulo 5: “Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)/óxidos metálicos/montmorilonita organicamente modificada: Preparação, caracterização morfológica e modelagem das propriedades mecânicas”. Contém os resultados iniciais do desenvolvimento dos nanocompósitos propostos neste projeto de pesquisa, utilizando-se um projeto experimental do tipo fatorial de dois fatores em três níveis (BOX, HUNTER, HUNTER, 1978; MONTGOMERY, 1997; CORNELL, 2002). Este estudo foi publicado no periódico **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, n.1, p.422-432, 2010 (RODOLFO JR., MEI, 2010a).
- Capítulo 6: Complementação do estudo apresentado no Capítulo 5, desta vez intitulado “Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)/óxidos metálicos/montmorilonita organicamente modificada: Comportamento de combustão e emissão de fumaça”, onde são detalhados os resultados das medidas experimentais realizadas no calorímetro de cone e TG/MS, e suas correlações com as variáveis composicionais estudadas. Estes resultados foram também publicados no periódico **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, n.2, p.946-958, 2010 (RODOLFO JR., MEI, 2010b).
- Capítulo 7: “Óxidos metálicos como retardantes de chama e supressores de fumaça em compostos de poli(cloreto de vinila) (PVC) flexível”, encerra a apresentação dos resultados experimentais obtidos. Neste estudo, os efeitos individuais dos diferentes óxidos metálicos avaliados no calorímetros de cone e no TG/MS são comparados utilizando-se um projeto experimental do tipo simplex-centroide (BOX, HUNTER, HUNTER, 1978; MONTGOMERY, 1997; CORNELL, 2002). Os resultados deste estudo foram aceitos para publicação no periódico **Journal of Applied Polymer Science**, e no momento o artigo encontra-se em produção editorial (RODOLFO JR., MEI, 2010c).
- Capítulo 8: Encerramento desta Tese, trazendo as conclusões gerais do projeto experimental desenvolvido, sugestões para próximos trabalhos e uma listagem da produção acadêmica resultante deste projeto de pesquisa.

Os artigos publicados nos periódicos foram ajustados para a formatação determinada nas diretrizes e normas da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas e, nos casos dos artigos publicados em Inglês, são apresentadas suas versões em Português, seguidas das respectivas referências bibliográficas. Ao texto original dos artigos foram incorporadas as sugestões realizadas pela banca de defesa.

Referências bibliográficas

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R**, v.28, n.1-2, p.1-63, 2000.

BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., TROITZSCH, J. Introduction. In: TROITZSCH, J. **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval**. 3. ed. Munique: Hanser, 2004. p.3-7.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building**. Nova York: John Wiley & Sons, 1978. 653p.

BRITISH PLASTICS FEDERATION. **PVC in fires**. Londres: The British Plastics Federation, 1996. 39p.

CORNELL, J. **Experiments with mixtures. Designs, models, and the analysis of mixture data**. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2002. 680p.

GIANNELIS, E. P. Polymer-ceramics and metal-ceramic nanocomposites. **Materials and Design**, v.13, n.2, p.100, 1992.

GIORDANO, G., INMAN, H. Thinking small pays big. **Plastics Engineering**, v.66, n.1, p.6-10, 2010.

HIRSCHLER, M. M. Flammability and fire performance. In: WILKES, C. E., SUMMERS, J. W., DANIELS, C. A. **PVC handbook**. Cincinnati: Hanser Gardner Publishers, 2005. p.419-482.

HULL, T. R. et al. Comparison of toxic product yields of burning cables in bench and large scale experiments. **Fire Safety Journal**, v.43, n.2, p.140-150, 2008.

HULL, T. R. et al. Factors affecting the combustion toxicity of polymeric materials. **Polymer**

Degradation and Stability, v.92, n.12, p.2239-2246, 2007.

INNES, J., INNES, A. **Plastic flame retardants: technology and current developments**. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2003. 26p.

LAN, T., KAVIRATNA, P. D., PINNAVAIA, T. J. On the nature of polyimide-clay hybrid composites. **Chemistry of Materials**, v.6, n.5, p.573-575, 1994.

LAOUTID, F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering R**, v.63, n.3, p.100-125, 2009.

LE BRAS, M., PRICE, D., BOURBIGOT, S. Smoke development and suppression. In: TROITZSCH, J. **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval**. 3. ed. Munique: Hanser, 2004. p.189-206.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1997. 720p.

MORLEY, J. C. Flame retardants and smoke suppressants. In: WICKSON, E. J. **Handbook of polyvinyl chloride formulating**. Nova York: Wiley Interscience, 1993. p.551-578.

NORSK HYDRO. **PVC and the environment 96**. Oslo: Norsk Hydro a.s., 1995. p.50-54.

OKADA, A., USUKI, A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.291, n.12, p. 1449-1476, 2006.

PAGACZ, J., PIELICHOWSKI, K. Preparation and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposites – A review. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.15, n.2, p.61-76, 2009.

QUINALIA, E. Segurança certificada. **Construção e Mercado**, n.72, p.60-64, 2007.

RAMASUBRAMANIAN, H. Nanocomposites. Fast track to commercialisation. **Plastics Engineering**, v.63, n.11, p.50-54, 2007.

RODOLFO JR., A., MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: uma revisão. **Polímeros**, v.17, n.3, p.263-275, 2007.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Metallic oxides as fire retardants and smoke suppressants in flexible poly(vinyl chloride) (PVC). **Journal of Applied Polymer Science** (2010c),

doi:10.1002/app.32596.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: Efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímeros**, v.19, n.1, p.1-9, 2009.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Poly(vinyl chloride) (PVC), metallic oxides and organically modified montmorillonite nanocomposites: Preparation, morphological characterization and modeling of the mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, n.1, p.422-432, 2010a.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Poly(vinyl chloride) (PVC), metallic oxides and organically modified montmorillonite nanocomposites: Fire and smoke behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, n.2, p.946-958, 2010b.

SHERMAN, L. The new breeder of fire fighters. **Compounding World**, v.2, n.10, p.14-20, 2009.

STARNES JR., W. H. et al. Cone calorimetric study of copper-promoted smoke suppression and fire retardance of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.82, n.1, p.15-24, 2003.

USUKI, A. et al. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. **Journal of Materials Research**, v.8, n.5, p.1174-1178, 1993a.

USUKI, A. et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v.8, n.5, p.1179-1184, 1993b.

UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2004. v.1. 456p.

WANG, Z., LAN, T., PINNAVAIA, T. J. Hybrid organic-inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and layered silicic acid (magadiite). **Chemistry of Materials**, v.8, n.9, p.2200-2204, 1996.

YANG, F., OU, Y., YU, Z. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by *in situ* polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.69, n.2, p.355-361, 1998.

2. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DO PVC

2.1. Resumo

Este capítulo apresenta uma revisão sobre o tema degradação térmica e estabilização do PVC. Os principais mecanismos de degradação desta resina são apresentados e correlacionados com os defeitos estruturais presentes no polímero, bem como os princípios de estabilização.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinila), degradação, estabilização.

2.2. Introdução

O PVC, ou poli(cloreto de vinila), é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 31 milhões de toneladas no ano 2009, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 43 milhões t/ano (VAFIADIS, 2010).

Desta demanda total, aproximadamente 70% foram consumidos na China, América do Norte e nos países da Europa Ocidental. Na América do Sul foram consumidos cerca de 5% do total, sendo o Brasil responsável pelo consumo de cerca de um milhão de toneladas anuais, ou cerca de pouco mais de 2% da demanda mundial de resinas de PVC. Estes dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo per capita, da ordem de 5 kg/hab./ano, ainda é baixo comparado a outros países (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2006).

O PVC pode ser considerado um dos mais versáteis dentre os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível. A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna sua molécula extremamente polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama maior de aditivos que a de outros termoplásticos, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação. As aplicações diretamente ligadas à construção civil, tais como tubos e conexões, perfis e fios e cabos principalmente, somam aproximadamente 62% da demanda total de PVC no Brasil

(RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2006). Nessas aplicações o PVC é competitivo do ponto de vista da relação custo-benefício, se confrontado com os materiais concorrentes ou sucedâneos como a madeira, metais e cerâmicas. Além disso apresenta vantagens facilmente perceptíveis em quesitos como comportamento antichama, resistência química e ao intemperismo, isolamento térmico e acústico, facilidade de instalação, baixa necessidade de manutenção e excelente acabamento e estética, dentre outras.

Cerca de 80% do PVC consumido no mundo é produzido através da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. Este processo permite a obtenção de resinas de PVC adequadas à produção de tubos e conexões, perfis, isolamentos de fios e cabos elétricos, dentre outros. A morfologia de partícula, definida durante a polimerização, influencia fortemente a processabilidade e as propriedades físicas do produto final (SUMMERS, 1997).

A estrutura química ou unidade repetitiva do PVC pode ser representada, de forma simplificada, tal como mostrado na Figura 2.1. As duas representações são equivalentes, sendo que, na representação à direita, os átomos de carbono e os átomos de hidrogênio são suprimidos, facilitando a representação de estruturas mais complexas; esta forma de representação será adotada preferencialmente ao longo deste texto.

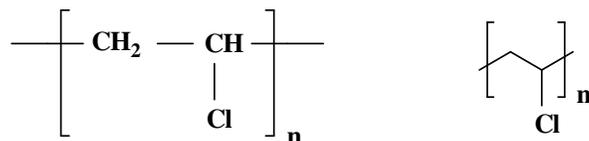


Figura 2.1 – Representação esquemática da unidade repetitiva do PVC.

A partir de dados publicados, WITENHAFER (1986) mostra que a fração de sindiotaticidade do PVC varia entre 52 e 56% para a faixa de temperatura típica de polimerização, que é entre 40 e 70°C, e que temperaturas mais baixas de polimerização aumentam de maneira significativa esta fração para até 68%, no caso da temperatura de polimerização ser de -78°C. Resultados semelhantes também foram publicados por MADDAMS (1984), em sua revisão sobre o tema. Apesar de influenciar fortemente as propriedades térmicas e mecânicas do polímero final, através de alterações em sua cristalinidade, alterações na taticidade não mostraram influência sobre a degradação térmica do PVC em experimentos realizados por TROITSKII, TROITSKAYA (1997).

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que esta varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, enquanto que em condições especiais é possível aumentar significativamente este valor. Polímeros obtidos a 5°C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, enquanto que se a polimerização for realizada a -75°C a cristalinidade é de cerca de 30% (WITENHAFFER, 1986). Uma experiência realizada por White em 1960 e comentada por WITENHAFFER (1986), consistindo da polimerização do monômero cloreto de vinila a -78°C, ou seja, no estado sólido e na presença de complexos de ureia, produziu um polímero altamente sindiotático e com cristalinidade da ordem de 65%. Este polímero mostrou-se insolúvel em todos os solventes, mesmo em cicloexanona (um tradicional solvente do PVC) superaquecida, além de não apresentar fusão abaixo dos 400°C, mostrando-se improcessável. Por sorte, polímeros comerciais apresentam menor grau de sindiotaticidade, o que mantém o grau de cristalinidade em níveis baixos, permitindo assim o processamento do material (WITENHAFFER, 1986). Caso contrário, o PVC comercial se comportaria de maneira similar ao PVC obtido por White, o que implicaria na impossibilidade de processamento.

A cristalinidade presente no PVC não é totalmente descaracterizada durante o processamento; assim, acredita-se que a cristalinidade remanescente atue como ligações cruzadas “virtuais” entre as moléculas, aumentando significativamente a resistência mecânica do material, principalmente nas aplicações flexíveis (WITENHAFFER, 1986).

2.3. Mecanismo de degradação do PVC

2.3.1. Processo de degradação térmica

A exposição do polímero PVC, sem a adição de estabilizantes, ao calor, radiação ultravioleta ou à radiação gama pode, dependendo da intensidade e tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl). Disso resulta a formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, levando a um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para tons de amarelo, até o marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração e a Figura 2.2 apresenta-o de forma simplificada.

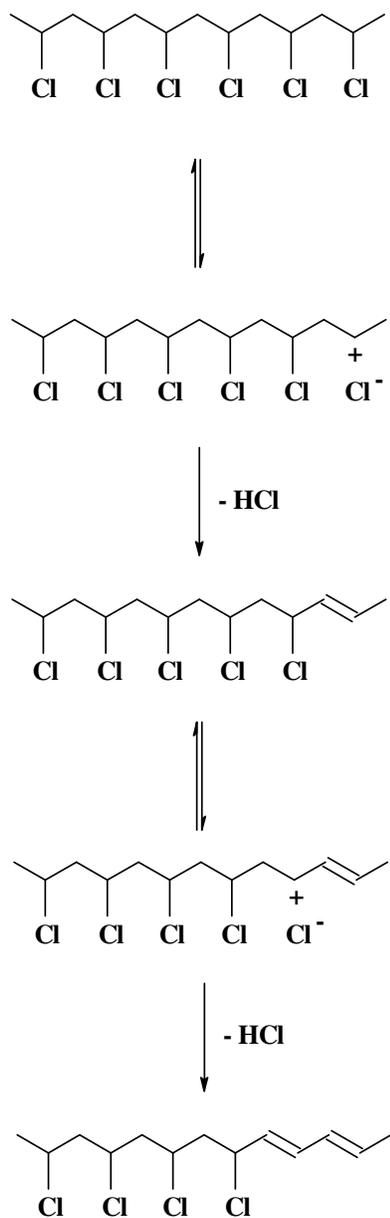


Figura 2.2 – Representação esquemática simplificada do mecanismo de desidrocloreção do PVC (TITOW, 1984).

É amplamente aceito que a desidrocloreção envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos, ao longo da cadeia polimérica, sendo formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono nas posições em que os dois átomos estavam originalmente ligados; forma-se assim uma estrutura de cloro alílico com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica, átomo de cloro este altamente ativado, que dá prosseguimento ao processo de degradação segundo o esquema mostrado anteriormente. Segundo BRAUN, BEZDADEA (1986), o

desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas progressivamente formadas no decorrer deste processo.

Cisão de cadeia e ligações cruzadas também podem ocorrer à medida que o processo de degradação se desenvolve, tanto em ar quanto em atmosfera inerte, com deterioração geral das propriedades do PVC em decorrência da redução progressiva da massa molar.

A estabilidade térmica do PVC e de seus compostos, a uma dada temperatura, é definida em função do tempo necessário para que uma das manifestações de degradação atinja certo nível (certa quantidade de HCl liberado, ou uma certa intensidade de cor desenvolvida). O processo de degradação pode ser considerado uma relação do tipo Arrhenius (TITOW, 1984). A energia de ativação para a degradação térmica do PVC é da ordem de 160 a 180 kJ/mol, a depender da atmosfera na qual se avalia o processo (ŠIMON, 1992).

A susceptibilidade à degradação térmica do PVC também varia com o tipo de processo de polimerização; assim, polímeros obtidos pelo processo de polimerização em massa apresentam maior estabilidade térmica que polímeros obtidos pelo processo de polimerização em suspensão, que por sua vez apresentam maior estabilidade térmica que polímeros de emulsão. Isso é normalmente atribuído à quantidade de impurezas presentes no polímero final, particularmente no caso dos polímeros obtidos pelo processo de polimerização em emulsão, que possuem traços de agentes emulsificantes (TITOW, 1984). Os homopolímeros, quando comparados aos copolímeros, são mais resistentes à degradação, assim como os polímeros de maior massa molar quando comparados aos polímeros de baixa massa molar. Em compostos, a estabilidade da resina de PVC pode ser influenciada de forma adversa por aditivos tais como plastificantes, agentes antiestáticos e alguns pigmentos.

2.3.2. Defeitos estruturais e o cloreto termicamente lábil: iniciação do processo de desidrocloração

Se fosse possível produzir-se uma cadeia de PVC perfeita, a mesma seria totalmente linear, com todas as unidades repetitivas ligadas entre si em uma configuração cabeça-cauda. Desta forma, todos os átomos de cloro estariam ligados a átomos de carbono secundários, e esta macromolécula não possuiria ramificações, insaturações, grupos terminais diferentes das unidades repetitivas, nem mesmo resíduos de catalisadores, iniciadores e outros agentes de polimerização.

JENNINGS, STARNES JR. (2005) comentam que, baseados em estudos com modelos – hidrocarbonetos clorados de baixa massa molar contendo somente cloretos secundários alternados – esta molécula perfeita de PVC seria termicamente estável até temperaturas da ordem de 300°C, muito acima da janela de processamento utilizada para a maioria dos compostos vinílicos na prática.

Os processos de síntese do monômero, polimerização e processamento induzem a formação de defeitos estruturais na cadeia do PVC, ou mesmo deixam ao longo do processo produtivo resíduos diversos, os quais agem como sítios de iniciação do processo de degradação do polímero. Cadeias de PVC produzidas comercialmente possuem, a depender de sua massa molar, entre 500 e 3.500 unidades repetitivas ligadas entre si essencialmente de forma cabeça-cauda. Estas cadeias possuem diversos tipos de defeitos estruturais na forma de ramificações longas e curtas, insaturações de meio e final de cadeia, grupos terminais de cadeia derivados dos iniciadores de polimerização, e mesmo resíduos de iniciadores e outros agentes de polimerização tais como emulsificantes.

Defeitos estruturais podem também ser decorrentes de oxidação, processo ao qual o polímero é susceptível durante a secagem e armazenamento. Estes defeitos surgem na forma de grupos carbonila, carboxila, hidroperóxido e peróxido orgânico nas cadeias do polímero.

Átomos de cloro presentes nestas estruturas defeituosas em geral não são estáveis, sendo na verdade lábeis. JENNINGS, STARNES JR. (2005) comentam que a susceptibilidade à remoção do átomo de cloro lábil é crescente no sentido cloreto secundário → cloreto alílico terminal → cloreto terciário ≈ cloreto alílico interno → cloretos adjacentes a espécies oxigenadas → cloreto cetó-alílico.

Estudos através de compostos modelo (TROITSKII, TROITSKAYA, 1997) fornecem suporte para a proposição de que, na verdade, são importantes para o processo de iniciação da degradação do PVC somente os defeitos estruturais do tipo cloreto alílico interno e cloreto ligado a carbono terciário. Estes pesquisadores conseguiram reproduzir com grande precisão as fases iniciais de curvas cinéticas de desidrocloração térmica, incluindo parâmetros como taxa de desidrocloração, constantes de reação e comprimento médio de sequências de polienos, baseados em compostos organoclorados contendo um ou ambos os tipos de defeitos estruturais. A incidência de átomos de cloro lábeis é de menos de 0,5% do total de átomos de cloro, mas seu efeito na es-

tabilidade do PVC é marcante, pois induz o processo de degradação deste em temperaturas inferiores a 100°C e também na faixa de temperatura de processamento, entre 140 e 220°C, se não utilizados estabilizantes térmicos.

Os finais de cadeia atuam de forma distinta das ramificações e ligações duplas em termos de estabilidade do PVC. A estabilidade térmica aumenta com o aumento da massa molar, ou valor K^* , do polímero (BRAUN, BEZDADEA, 1986). Quanto maior a massa molar, menor a quantidade de finais de cadeia, que são pontos de maior volume livre, mais vulneráveis ao contato e reação com átomos de oxigênio. A presença do oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, peróxidos, carbonilas e carboxilas, que são grupos ativadores da reação de iniciação para a desidrocloração, conforme comentado anteriormente.

Diversos pesquisadores (TITOW, 1984; WITENHAFER, 1986; STARNES JR. 2002), baseados em ampla revisão bibliográfica, comentam que existe um consenso de que são quatro as principais estruturas ou tipos de defeitos estruturais responsáveis por contribuição significativa ao processo de degradação do PVC; isto é, a presença de cloreto alílico interno (IA); de ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butyl (BB); de ramificação longa (LB); e de 1,3-di(2-cloroetil) (DEB), representados esquematicamente na Figura 2.3.

* Medida indireta, através de viscosimetria, da massa molar do polímero PVC. Para maiores detalhes, consultar por exemplo RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI (2006).

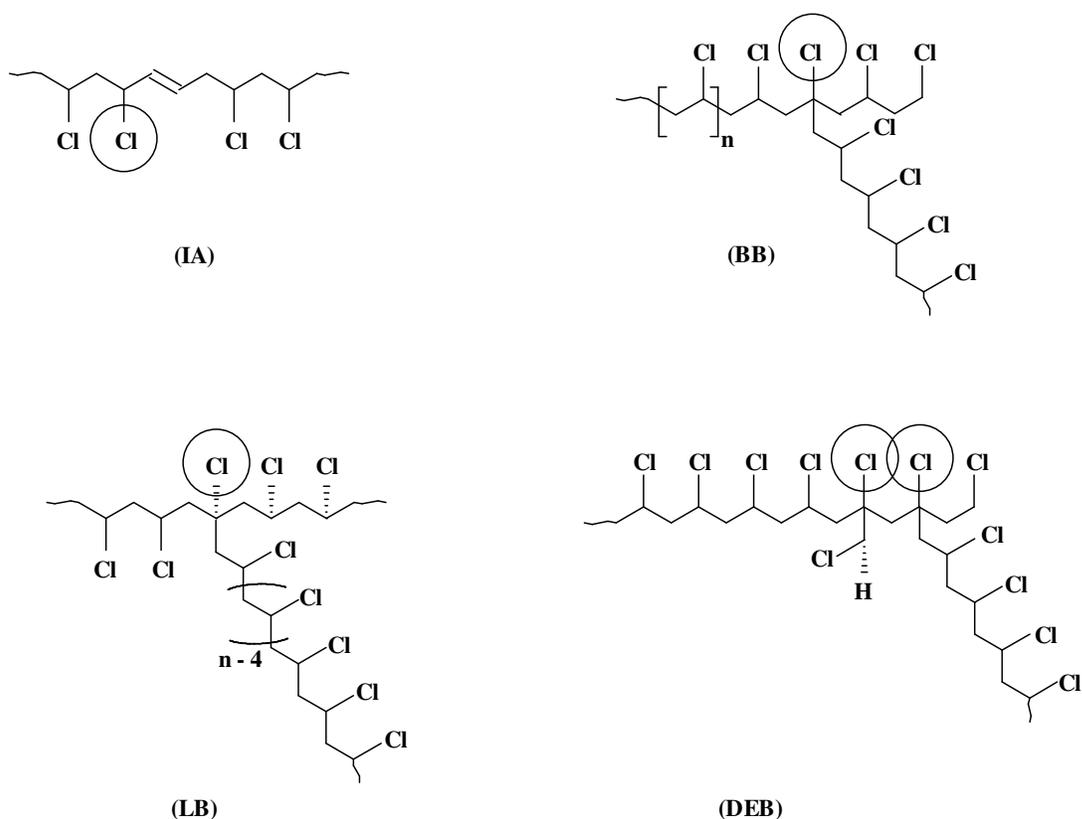


Figura 2.3 – Principais defeitos estruturais responsáveis pela ocorrência de cloro lábil no PVC: (IA) cloreto alílico interno; (BB) ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butil; (LB) ramificação longa, e (DEB) 1,3-di(2-cloroetil), segundo WITENHAFFER (1986). Os átomos de cloro mais lábeis estão marcados nas estruturas.

O mecanismo para formação da estrutura do tipo IA envolve a abstração de um hidrogênio metilênico de uma cadeia qualquer, por um macrorradical em crescimento, seguido da transferência de um átomo de cloro na posição β para uma molécula de cloreto de vinila do meio reacional.

Os macrorradicais ocasionalmente também podem se rearranjar através de transferência intramolecular de hidrogênio em um processo conhecido por *back biting*. Neste processo, o dobramento da cadeia e a transferência de um átomo de hidrogênio, seguida da propagação da reação através do novo sítio ativo, promovem a formação de uma ramificação curta com quatro átomos de carbono (BB). Ramificações longas (defeitos do tipo LB) podem ser formadas de maneira semelhante. Neste caso, porém, um macrorradical em crescimento abstrai um átomo de hidrogênio metilênico de uma cadeia já formada, estabilizando-se. A partir do novo sítio ativo cresce

uma nova cadeia, constituindo-se de uma ramificação longa da cadeia original.

Os defeitos do tipo 1,3-di(2-cloroetil) (DEB) são formados através de um mecanismo semelhante aos defeitos do tipo BB, porém neste caso ocorrem duas transferências de hidrogênio intramoleculares. Na primeira ocorre a adição de uma nova molécula de cloreto de vinila à cadeia, através do novo sítio ativo; enquanto uma segunda transferência de hidrogênio deixa a estrutura DEB formada, e a presença de dois cloretos terciários na cadeia em formação.

STARNES JR. (2002) traz, em sua ampla revisão bibliográfica sobre o tema, uma série de estruturas hipoteticamente lábeis; porém, medidas de ^1H e ^{13}C -NMR realizadas em compostos organoclorados tomados como modelo, mostraram que as mesmas não ocorrem na realidade. HJERTBERG, SÖRVIK (1984), além de WITENHAFER (1986), listaram as concentrações relativas das diversas irregularidades estruturais presentes em resinas de PVC comerciais, que são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Concentração relativa média de diversas irregularidades presentes em resinas comerciais de PVC segundo HJERTBERG, SÖRVIK (1984) e WITENHAFFER (1986).

Estrutura	Concentração
– CH ₂ – CHCl – CH ₂ Cl	0,8 – 0,9/molécula
– CH ₂ – CH = CH – CH ₂ Cl	0,7/molécula
Resíduos de iniciadores	0,2/molécula
Insaturações totais	1/molécula
Duplas ligações internas	0,1 – 0,2/1000 VC [†]
Sequências poliênicas	< 5 x 10 ⁻⁴ /1000 VC
Ramificações	
Clorometil	2 – 4/1000 VC
2-cloroetil	< 0,5/1000 VC
2,4 dicloro-n-butil	1/1000 VC
Longas	< 0,5/1000 VC
Cloretos terciários	0,5 – 1,5/1000 VC
Encadeamento tipo cabeça-cabeça	< 0,2/1000 VC

2.3.3. Mecanismo e importância relativa da iniciação da degradação pelo cloreto interno alílico e cloreto terciário

A literatura contém evidências abundantes da desidrocloreção de cloretos alílicos e terciários de maneira iônica ou, mais adequadamente, denominada *quase* iônica. JENNINGS, STARNES JR. (2005) comentam que essa denominação é adequada tanto do ponto de vista dos efeitos da estrutura e das condições sobre a taxa de reação, quanto da falha ou incapacidade de

[†] Unidade repetitiva de cloreto de vinila.

outros mecanismos em responder pelos resultados experimentais observados.

O processo de desidrocloração envolve a perda de HCl em uma única etapa, de acordo com o mecanismo proposto, através de um estado de transição de quatro centros com grande quantidade de separação de cargas, de forma a permitir a cisão da ligação C–Cl (TITOW, 1984; STARNES JR., 2002), conforme mostrado na Figura 2.4.

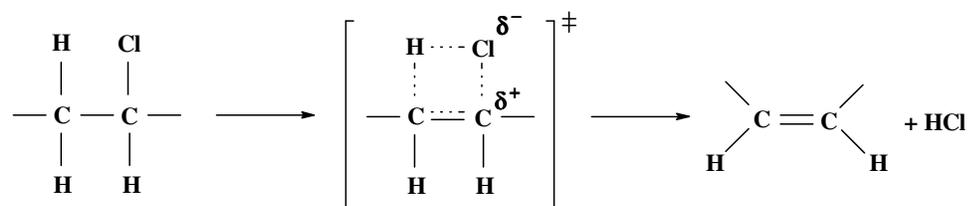


Figura 2.4 – Mecanismo de desidrocloração do PVC segundo TITOW (1984), STARNES JR. (2002).

A catálise do processo de desidrocloração ocorre pela presença de HCl, um processo amplamente aceito pela comunidade acadêmica (HJERTBERG, SÖRVIK, 1984; VARAND, PUDOV, 1987; MARTINSSON, HJERTBERG, SÖRVIK, 1987; ŠIMON, VALKO, 1992; TROISTSKII, TROITSKAYA, 1995). Acredita-se que este processo seja aderente a um dos mecanismos propostos, conforme Figuras 2.5 (a) (mecanismo do par iônico) e (b) (mecanismo *quase* iônico).

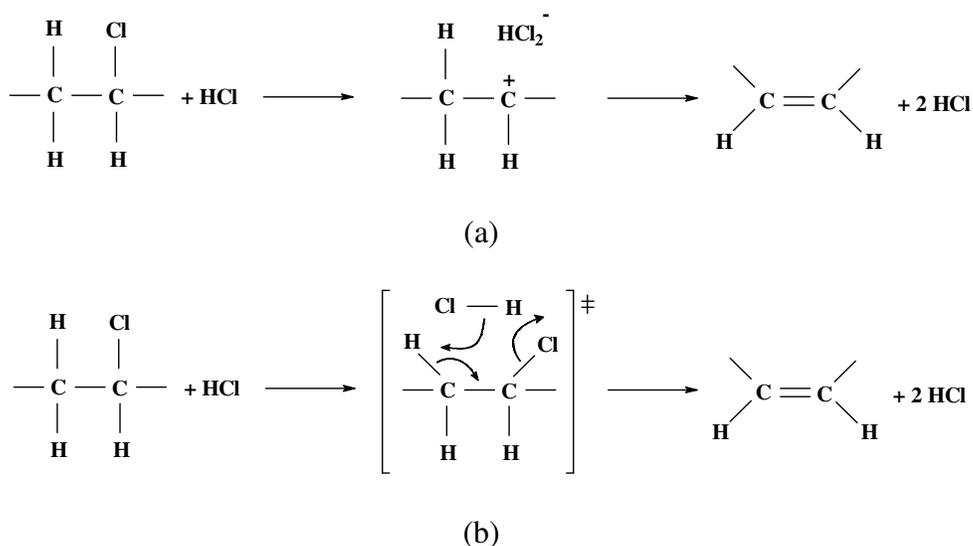


Figura 2.5 – Desidrocloração do PVC catalisada por HCl: (a) mecanismo do par iônico, (b) mecanismo quase iônico, segundo HJERTBERG, SÖRVIK (1984).

Destaca-se ainda que estes mesmos mecanismos são válidos no processo de crescimento das sequências poliênicas, na etapa de propagação da reação de desidrocloração do PVC.

2.3.4. Crescimento e terminação das sequências poliênicas

Independentemente da natureza do sítio de iniciação da reação de desidrocloração, a geração de HCl é a principal questão na propagação das sequências de polienos. Uma característica importante desta reação de propagação destacada por diversos autores (HJERTBERG, SÖRVIK, 1984; TITOW, 1984; STARNES JR., 2002) é que o comprimento máximo das sequências poliênicas é restrito a cerca de trinta unidades, enquanto que o valor médio varia tipicamente entre seis e 14. HJERTBERG, SÖRVIK (1984) destacam ainda que o comprimento médio de uma sequência em específico não aumenta gradualmente ao longo do processo; pelo contrário, sequências longas são formadas logo no início do processo de desidrocloração, e a distribuição de tamanhos é deslocada para médias menores com o progresso da conversão. O rápido desenvolvimento de longas sequências é atribuído a um processo rápido muitas vezes denominado *unzipping*, no qual o HCl produzido pela formação de uma insaturação age imediatamente como catalisador da desidrocloração da unidade repetitiva imediatamente vizinha na cadeia do PVC, tal como mostrado na Figura 2.4 e seguindo o mecanismo proposto nas Figuras 2.6 e 2.7. Infelizmente, o mecanismo real é desconhecido, pois experimentos de diversos pesquisadores, principalmente listados por

STARNES JR. (2002); HJERTBERG, SÖRVIK (1984), confirmam uma das teorias e refutam a outra, e vice-versa.

STARNES JR. (2002) destaca que dois mecanismos são relevantes no processo de propagação: um deles responde pelo crescimento de uma sequência poliênica específica, uma vez que a primeira insaturação tenha sido formada; o outro tem a ver com a criação de novas sequências poliênicas, a partir de radicais livres e abstração de cloretos lábeis. Terminação, neste caso, trata-se de qualquer processo que cesse o crescimento de uma dada sequência poliênica.

Algumas razões são possíveis para a limitação no comprimento total das sequências poliênicas, segundo HJERTBERG, SÖRVIK (1984):

(a) Um mecanismo importante de estabilização do sistema ocorre através de ressonância, uma vez que quanto maior o comprimento da sequência poliênica menos favorável é a abstração de HCl da macromolécula, do ponto de vista termodinâmico, demonstrado por pesquisas com cálculos de orbitais moleculares por Haddon e Starnes na década de 1970;

(b) Outra limitação para o crescimento das sequências poliênicas decorre da incidência de ramificações do tipo clorometil nas cadeias do PVC. Assumindo uma concentração de 4 ramificações deste tipo para cada 1.000 unidades repetitivas, e um comprimento médio das sequências poliênicas igual a 10 unidades, calcula-se que aproximadamente 10% das sequências poliênicas deveriam sofrer este tipo de terminação;

(c) Outras razões possíveis decorrem de reações secundárias de terminação como, por exemplo, reações de ciclização intra ou intermolecular.

Estes autores ainda destacam a importância da taticidade, uma vez que foi observado por diversos pesquisadores que o comprimento médio das sequências poliênicas aumenta com o aumento do percentual de sindiotaticidade de um dado PVC, uma vez que a velocidade de propagação é favorecida pela conformação *trans-trans*. A eliminação de HCl a partir de uma díade sindiotática leva à formação de um alceno do tipo *trans*, o que impede a estabilização da sequência poliênica em crescimento por mecanismos de ciclização. Este fato está em concordância com a observação de que polímeros com maior percentual de sindiotaticidade também eliminam menos benzeno durante, por exemplo, sua combustão.

2.3.5. Reações secundárias de terminação da propagação de seqüências poliênicas

Duas reações têm importância particular dentro do mecanismo global de desidrocloração do PVC, particularmente porque essas reações são amplamente dominadas e promovem alterações estruturais, ou efeitos significativos, na aplicação final do PVC. Um dos mecanismos possíveis de terminação de seqüências poliênicas encontra-se representado na Figura 2.6 e é denominado de condensação de Diels-Alder, segundo WITENHAFER, 1986; JENNINGS, STARNES JR., 2005.

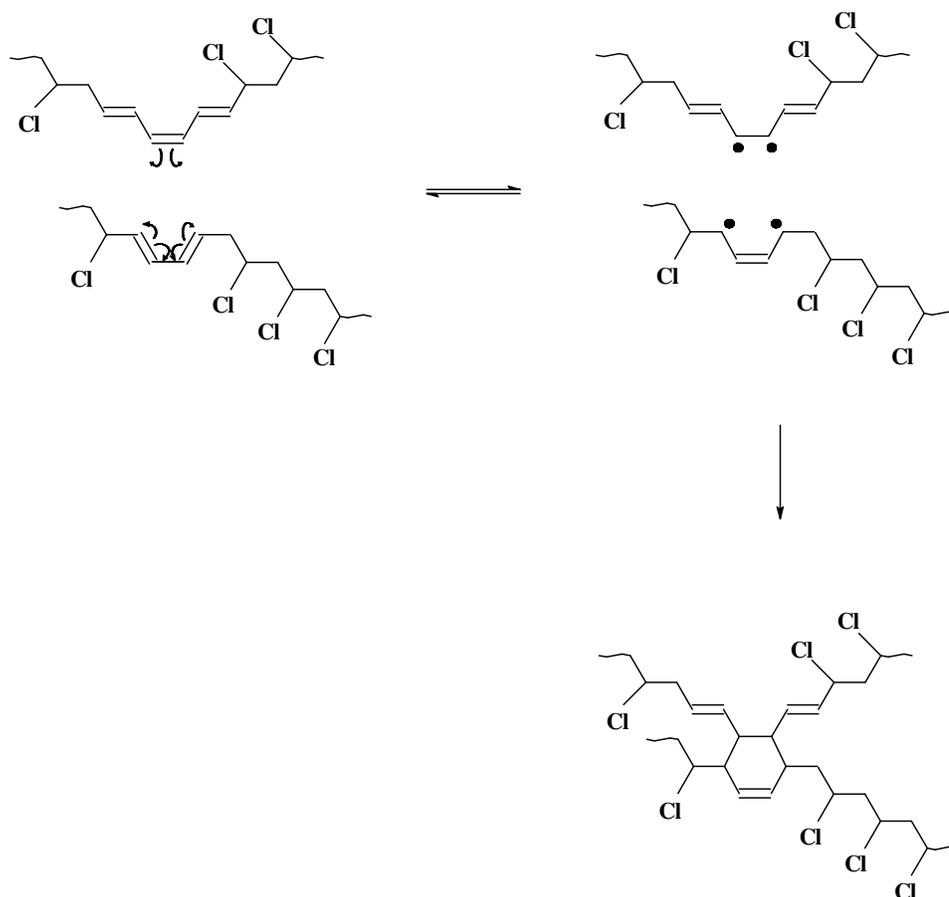


Figura 2.6 – Condensação do tipo Diels-Alder de seqüências poliênicas segundo WITENHAFER, 1986; JENNINGS, STARNES JR., 2005.

Este processo leva à formação de ligações cruzadas entre as cadeias do PVC e explica, em parte, o menor comprimento médio das seqüências poliênicas com o progresso da conversão, uma vez que a probabilidade de duas cadeias sofrerem este tipo de reação é crescente, pelo próprio aumento de concentração de políenos no meio reacional.

As reações de Diels-Alder respondem por 60 – 70% da formação de ligações cruzadas durante o processo de desidrocloração do PVC, segundo HJERTBERG, SÖRVIK (1984), e ocorrem em paralelo a outros mecanismos menos importantes. De qualquer forma, esta formação de ligações cruzadas em quantidade crescente explica o aumento da viscosidade do PVC com o progresso da degradação, observada na prática de seu processamento industrial; ou mesmo, podem indicar um ponto para determinação da estabilidade térmica deste polímero, por exemplo, via ensaio de reometria de torque.

O outro mecanismo importante é o de formação de compostos aromáticos voláteis durante o processo de desidrocloração do PVC. Este mecanismo de formação de benzeno foi identificado por O'Mara em 1977 (HJERTBERG, SÖRVIK, 1984), como sendo predominantemente intramolecular. Misturas de resinas de PVC convencional (PVC-h₃) e PVC produzido a partir de cloreto de vinila deuterado (PVC-d₃), resultaram na formação de benzeno-h₆ e benzeno-d₆, e somente traços de benzeno com teores variáveis de deutério em sua composição.

As reações secundárias de formação de benzeno e outros compostos aromáticos são responsáveis pela grande quantidade de fumaça preta desprendida pelo PVC, em seu processo de combustão. Sua compreensão é o fator chave para a supressão dessa fumaça, através da alteração de seus mecanismos de formação, segundo STARNES JR., EDELSON (1979). A Figura 2.7 mostra uma proposta aceitável para a formação de benzeno através deste mecanismo intramolecular que ocorre no PVC, de acordo com JENNINGS, STARNES JR. (2005); porém, outras possibilidades de reação são apresentadas por diversos outros autores (STARNES JR., EDELSON, 1979; HJERTBERG, SÖRVIK, 1984; TITOW, 1984).

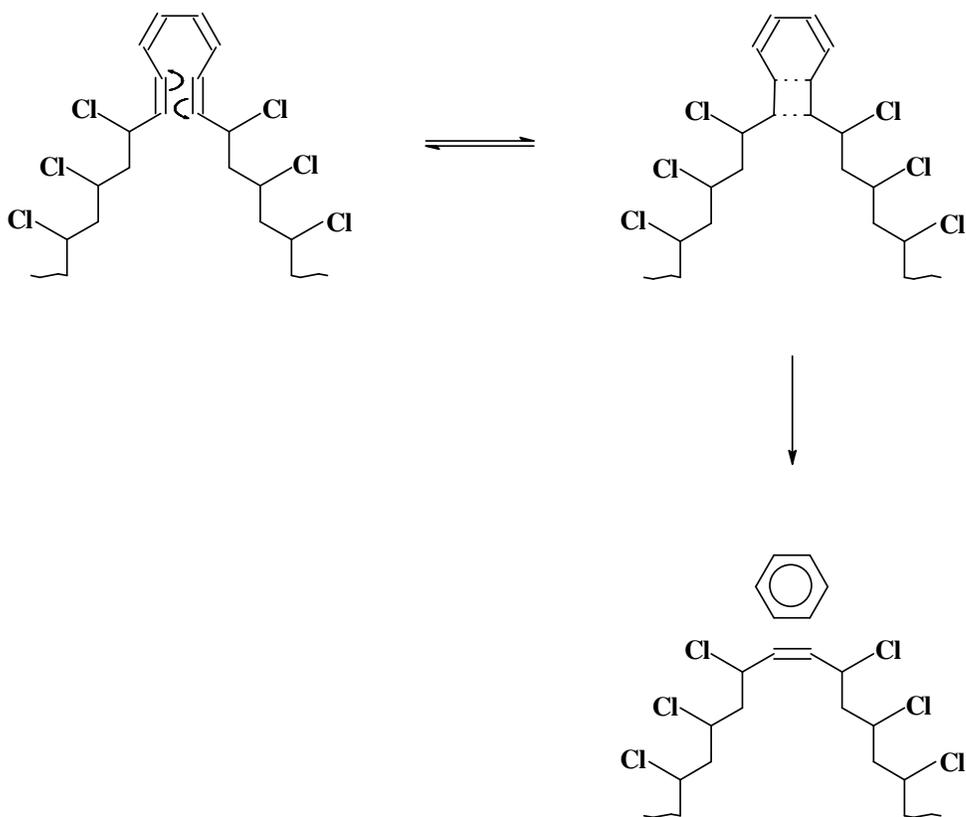


Figura 2.7 – Formação de benzeno a partir da desidrocloração do PVC segundo WITENHAFER, 1986; JENNINGS, STARNES JR., 2005.

2.4. Estabilização térmica do PVC: aditivos utilizados e mecanismos de ação

Conforme foi apresentado anteriormente, o processo de degradação térmica do PVC ocorre por meio de uma série de reações químicas em cadeia, catalisadas pelo HCl formado durante o próprio processo. Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a consequente autocatálise do processo de degradação. Desse modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim no controle da formação do HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final.

Muito da tecnologia de estabilização do PVC foi desenvolvida de forma absolutamente empírica no decorrer de quase um século, desde a década de 1930 com a descoberta do efeito estabilizante de sais alcalinos (BRAUN, 2001), sem o conhecimento pleno da teoria química que

pudesse respaldar os resultados práticos obtidos (JENNINGS, STARNES JR., 2005). Ainda segundo estes autores, os requisitos básicos para que uma substância química possua propriedades de estabilização térmica do PVC são:

- (a) rápida e total dispersão no composto de PVC;
- (b) total compatibilidade com os demais constituintes da formulação do composto de PVC, tanto durante seu processamento quanto no decorrer da vida útil do componente;
- (c) capacidade de rápida captura e coordenação dos radicais cloreto instáveis, estabilizando-os por meio de ligantes de difícil cisão por calor e cisalhamento;
- (d) alta mobilidade em meio à massa polimérica;
- (e) inércia química diante do cisalhamento imposto nos processos de mistura e de processamento;
- (f) não diminuição de seu poder de atuação por outros compostos ou pelo contato com compostos inevitáveis em muitas aplicações, tais como a água;
- (g) ter efeito igualmente eficiente, independentemente do tipo e origem da resina de PVC; e
- (h) custo, odor e toxicidade compatíveis com as aplicações a que se destina.

Todas essas características devem ainda ser acompanhadas pela ausência de tendência de formação de sais derivados de HCl, que são ácidos de Lewis, responsáveis pela aceleração do processo de degradação.

Segundo JENNINGS, STARNES JR. (2005), todos os estabilizantes térmicos atuam no PVC através de um, ou mais, dentre seis mecanismos básicos:

- Efeito primário:
 - Substituição do cloreto lábil por um ligante estável.
- Efeitos secundários:
 - Neutralização do HCl;
 - Adição a duplas ligações;
 - Prevenção da oxidação;
 - Complexação de produtos da degradação; e

- Desativação de radicais livres.

Na prática não existe um estabilizante térmico perfeito; assim, o processo de seleção é sempre no sentido de se obter propriedades consideradas essenciais com o sacrifício de propriedades menos importantes, sempre em uma base que varia de aplicação para aplicação ou caso a caso. Independentemente do tipo de estabilizante térmico escolhido, alguns aspectos devem ser sempre considerados no processo de seleção do aditivo; ou sejam, desenvolvimento de coloração, compatibilidade, transparência, exsudação e migração de componentes da formulação, volatilidade e névoa (fogging), resistência química e manchamento, dentre outros (JENNINGS, FLETCHER, 1988).

Os estabilizantes térmicos podem ser divididos em dois grandes grupos, que englobam os estabilizantes metálicos e estabilizantes orgânicos, devendo ainda se considerar suas combinações.

2.4.1. Mecanismos gerais da estabilização térmica do PVC

Sempre que o PVC é submetido ao calor em condições não-oxidativas, dois tipos de estabilização podem ser identificados. Um destes, denominado “estabilização química”, tende a evitar que a estrutura química do polímero seja alterada. A outra se concentra na recuperação das propriedades do PVC cuja estrutura foi alterada e danificada, exemplificada, segundo JENNINGS, STARNES JR. (2005), pelas reações que destroem grupos cromóforos das sequências poliênicas.

Aditivos, que promovem a chamada estabilização química, possuem grupos funcionais que podem cumprir uma ou mais funções principais. A mais importante destas é, talvez, a substituição do cloreto lábil em defeitos estruturais instáveis, incluindo-se o final cloroalílico de uma sequência poliênica em crescimento, por grupos químicos menos facilmente removidos pela ação do calor. Este modo de ação acabou por ser denominado de “teoria de Frye-Horst” (JENNINGS, STARNES JR., 2005), desenvolvida no final dos anos 1950 e reconhecida em nome de seus proponentes em 1975. Posteriormente, ela foi confirmada e ainda é aceita por praticamente todos os pesquisadores que se dedicam ao estudo dos mecanismos de estabilização do PVC.

Um outro processo que pode levar à estabilização química do PVC é o de neutralização do efeito do HCl formado, ao longo do processo de desidrocloração, através de aditivos com fra-

co caráter básico – aditivos com caráter básico forte promoveriam a desidrocloração do polímero, em um efeito contrário do desejado. A desativação de outros catalisadores pró-degradação (ácidos de Lewis), formados ao longo do processo, é outra alternativa com potencial de estabilização do PVC.

Um detalhamento mais aprofundado, sobre os mecanismos individuais de cada classe de estabilizantes térmicos utilizados na indústria do PVC, pode ser encontrado em TITOW (1984), JENNINGS, FLETCHER (1988) e JENNINGS, STARNES JR. (2005), ou mesmo em RODOLFO JR., MEI (2007), por exemplo.

2.5. Conclusões

Neste capítulo procurou-se apresentar os principais aspectos do processo de degradação e estabilização do PVC. Foram apresentados os principais mecanismos de degradação térmica deste polímero, a partir de seus defeitos estruturais e de seus processos de formação. Foram também apresentados, de maneira resumida, seus diversos mecanismos de estabilização e as características dos principais aditivos atualmente utilizados para este fim.

Referências bibliográficas

BRAUN, D. PVC – Origin, growth, and future. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.7, n.4, p.168-176, 2001.

BRAUN, D., BEZDADEA, E. Theory of degradation and stabilization mechanisms. In: NASS, L. I., HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1986. v.1. p.397-443.

HJERTBERG, T., SÖRVIK, E. Thermal degradation of PVC. In: OWEN, E. D. **Degradation and stabilisation of PVC**. Londres: Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p.21-79.

JENNINGS, T. C., FLETCHER, C. W. Actions and characteristics of stabilizers. In: NASS, L. I., HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1988. v.2. p.45-141.

JENNINGS, T. C., STARNES JR., W. H. PVC stabilizers and lubricants. In: WILKES, C. E., SUMMERS, J. W., DANIELS, C. A. **PVC handbook**. Cincinnati: Hanser Gardner Publishers,

2005. p.95-172.

MADDAMS, W. F. Spectroscopic and chemical investigations of PVC structure. In: OWEN, E. D. **Degradation and stabilisation of PVC**. Londres: Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p.137-196.

MARTINSSON, E., HJERTBERG, T., SÖRVIK, E. Catalytic effect of HCl on the dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v.21, p.136-141, 1988.

RODOLFO JR. A., NUNES, L. R., ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. São Paulo: ProEditores Associados, 2006. 440p.

RODOLFO JR., A., MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: uma revisão. **Polímeros**, v.17, n.3, p.263-275, 2007.

ŠIMON, P. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: Part 7 – Thermooxidative dehydrochlorination of PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v.36, p.85-89, 1992.

ŠIMON, P., VALKO, L. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: Part 6 – Dehydrochlorination of PVC in an atmosphere of HCl. **Polymer Degradation and Stability**, v.35, p.249-253, 1992.

STARNES JR. W. H., EDELSON, D. Mechanistic aspects of the behaviour of molybdenum (VI) oxide as a fire retardant additive for poly(vinyl chloride). An interpretive review. **Macromolecules**, v.12, n.5, p.797-802, 1979.

STARNES JR., W. H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Progress in Polymer Science**, v.27, p.2133-2170, 2002.

SUMMERS, J. A review of vinyl technology. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.3, n.2, p.130-139, 1997.

TITOW, W. V. Stabilizers: General aspects. In: TITOW, W. V. **PVC technology**. 4. ed. Londres: Elsevier Applied Science Publisher, 1984. p.255-334.

TROITSKII, B. B., TROITSKAYA, L. S. Mathematical models of the initial stage of the thermal degradation of poly(vinyl chloride) – IV. Influence of the stereoisomery. **European Polymer**

Journal, v.33, n.8, p.1289-1294, 1997.

TROITSKII, B. B., TROITSKAYA, L. S. Mathematical models of the initial stage of the thermal degradation of poly(vinyl chloride) – 3. The thermal degradation of poly(vinyl chloride) in the presence of HCl. **European Polymer Journal**, v.31, n.6, p.533-539, 1995.

VAFIADIS, N. Global PVC: The road to recovery In: WORLD PETROCHEMICAL CONFERENCE, 2010. **Proceedings...** Houston: Chemical Market Associates, 2010.

VARAND, A. V., PUDOV, V. S. The catalytic action of hydrogen chloride during the thermal dehydrochlorination of polyvinylchloride. **Polymer Science U.S.S.R.**, v.29, n.1, p.107-113, 1987.

WITENHAFER, D. E. Resins structure and properties. In: NASS, L. I., HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1986. v.1. p.309-346.

3. PROCESSO DE COMBUSTÃO E GERAÇÃO DE FUMAÇA

3.1. Resumo

Este capítulo apresenta uma revisão sobre o tema combustão e geração de fumaça por polímeros em combustão, incluindo o PVC. Os principais mecanismos são apresentados e, correlacionados com a aplicação dos polímeros para fins tecnológicos. A técnica de calorimetria de cone, muito importante no desenvolvimento deste projeto experimental, também é apresentada.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinila), combustão, fumaça, calorimetria de cone.

3.2. Introdução

Todos os polímeros orgânicos são combustíveis, uma vez que quando calor em quantidade suficiente lhes é fornecido, sofrem decomposição térmica, cujos produtos desta reação de degradação se queimam.

De acordo com KARLSSON (2004), uma vela em processo de queima exemplifica de maneira simplificada os mecanismos de combustão dos materiais orgânicos, incluindo os polímeros. Uma vela entra em combustão quando é acesa por uma fonte externa de calor ou energia, tal como um palito de fósforo, que induz à combustão a cera ou parafina aderida ao pavio. A fonte de energia inicial funde a parafina do pavio, levando esta à degradação, cujos fragmentos de hidrocarbonetos voláteis gerados migram em direção da chama, onde se comportam como combustível. Estes fragmentos de hidrocarbonetos, ao atingirem a região da chama, reagem com espécies oxigenadas (principalmente $\text{OH}\cdot$ e $\text{O}_2\text{H}\cdot$) na presença do calor e formam CO_2 , água, outros subprodutos de hidrocarbonetos e, principalmente, geram mais calor no sistema. Este calor adicional no sistema promove a fusão de mais parafina, sua decomposição e o ciclo descrito repete-se até que a chama é extinta por algum meio externo (água, por exemplo); enquanto que o oxigênio disponível é totalmente utilizado, ou simplesmente a parafina é totalmente consumida.

De maneira simplificada, o processo de combustão pode ser resumido em dois esquemas básicos, ilustrados pelas Equações 3.1 e 3.2:

Polímero + Calor \rightarrow Produtos de decomposição térmica [3.1]

Produtos de decomposição térmica + Radicais oxigenados \rightarrow Produtos de combustão + Calor [3.2]

BANKSTON et al. (1981) apresentam de forma esquemática o processo de combustão dos materiais poliméricos, mostrado na Figura 3.1. Na configuração mostrada, o combustível fornecido pela fase sólida movimenta-se por convecção e difusão na direção da região da chama, onde mistura-se com o oxidante, e sofre o processo de queima. Os produtos finais desta reação são produtos gasosos e, sob determinadas condições, material particulado, os quais são transportados para longe da região da chama.

O calor gerado na região da chama é retroalimentado por condução e radiação para a fase sólida, o que garante a geração de mais material combustível e a manutenção do processo. A espessura de cada uma das camadas no material polimérico, e mesmo a existência de uma região de resíduo carbonáceo, depende diretamente da natureza do material em questão.

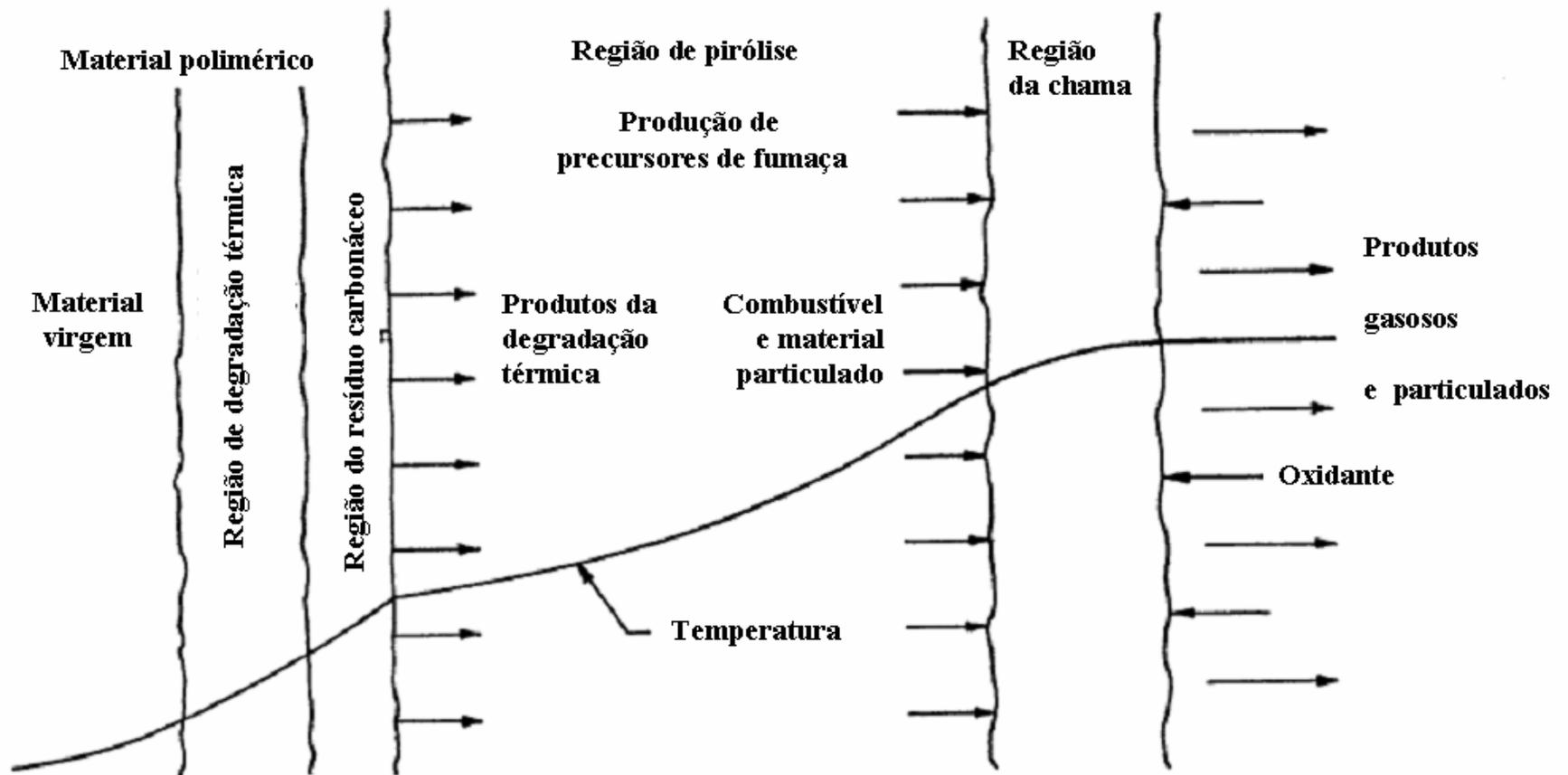


Figura 3.1 – Ilustração esquemática do processo de combustão de materiais poliméricos segundo BANKSTON et al. (1981).

A região entre a fase sólida e a região da chama é caracterizada por um perfil de temperatura variável. Na maior parte das situações, esta região não contém oxidantes e presume-se que os compostos combustíveis, ao passarem por ela, sofram reações de pirólise ao moverem-se da região de temperatura mais baixa para regiões de temperaturas mais elevadas. Acredita-se também que materiais particulados sejam formados inicialmente nesta região.

Três classes de polímeros, de acordo com DI BLASI (2004), podem ser identificados com base em sua resposta frente ao calor:

- Alguns polímeros degradam-se completamente, com a decomposição total de suas macromoléculas;
- Outros polímeros, por sua vez, sofrem a perda de alguns grupos laterais às cadeias, com a formação tanto de voláteis quanto de resíduo carbonáceo;
- Existem ainda polímeros com elevado grau de ligações cruzadas entre suas cadeias, as quais formam quase que exclusivamente um resíduo carbonáceo com sua degradação.

3.3. Considerações sobre riscos de materiais em incêndios

O risco que um dado material oferece, quando se considera o aspecto incêndio, é dependente de uma combinação de diferentes fatores, a saber (HIRSCHLER, 2001): ignitabilidade, facilidade de extinção, propagação de chamas, liberação de calor, obscuração e toxicidade da fumaça liberada.

3.3.1. Ignitabilidade

Só existe incêndio se algum material sofre ignição. Desta forma, garantir baixa ignitabilidade é a primeira linha de defesa frente a incêndios; assim, quanto maior a temperatura, o tempo ou a energia necessários para que o material sofra ignição, melhor será. A ignitabilidade dos materiais pode ser determinada através de diversos tipos de ensaio, incluindo calorimetria de cone.

É opinião de diversos autores (BABRAUSKAS, 1992a; BABRAUSKAS, 1992b; HIRSCHLER, 1992; JANSSENS, PARKER, 1992; LI, WANG, 1997; LI, 2000; LI, 2002; INNES, INNES, 2003; BEYER, 2005; HIRSCHLER, 2005; BEYER, 2007; LAOUTID *et al.*, 2009) que a técnica de calorimetria de cone (ASTM E 1354-04a ou ISO 5660-1:2002) é a mais comple-

ta metodologia disponível atualmente para avaliar as propriedades de combustão e emissão de fumaça, de maneira representativa e em apenas um único ensaio, que além de rápido é relativamente simples. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram como se apresenta um calorímetro de cone, de maneira simplificada, e seus principais componentes.



Figura 3.2 – Calorímetro de cone – visão geral do equipamento (HIRSCHLER, 2006).

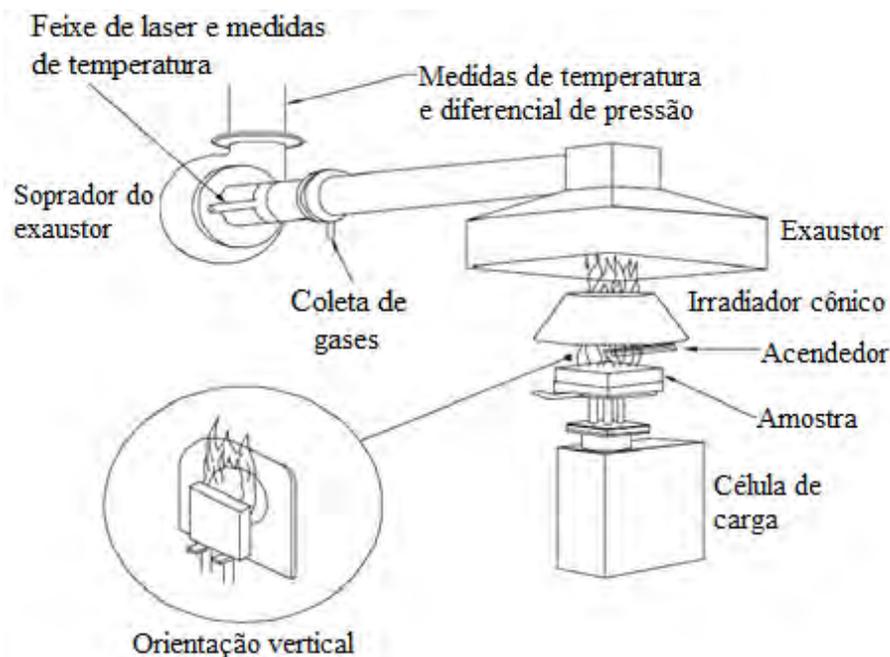


Figura 3.3 – Esquema simplificado de um calorímetro de cone – principais componentes (BABRAUSKAS, 1992b).

O calorímetro de cone foi originalmente desenvolvido no NIST – *National Institute of Standards and Technology* dos EUA, entre o final dos anos 1970 e o início dos anos 1980, por V. Babrauskas, W. J. Parker e D. E. Swanson, com o laboratório ainda sob o nome NBS – *National Bureau of Standards* (BABRAUSKAS, 1992a; JANSSENS, PARKER, 1992). Baseia-se no conceito elaborado em 1917 por Thornton, o qual considera que para um grande número de líquidos e gases orgânicos, uma quantidade constante de calor é liberada por unidade de massa de oxigênio consumida, em sua completa combustão. Hugget, por sua vez, em 1980, descobriu que este valor constante também é válido para sólidos orgânicos e obteve um valor igual a $13,1 \text{ MJ kg}^{-1}$ de O_2 ($\pm 5\%$) (JANSSENS, PARKER, 1992). Desta forma, o princípio de ensaio de calorimetria de cone consiste em medir continuamente a concentração de oxigênio no sistema de exaustão, através do fluxo de ar, e compará-la com a concentração original de oxigênio no fluxo de ar que passa pela amostra em combustão, por exemplo, de acordo com a equação 3.3 (JANSSENS, PARKER, 1992):

$$\dot{q} = E \frac{X_{O_2}^{A^0} - X_{O_2}^A}{1 - X_{O_2}^A} \dot{m}_a \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^0 - X_{CO_2}^0) \quad [3.3]$$

Onde \dot{q} é a taxa de liberação de calor pela amostra, E é uma constante que relaciona a quantidade de calor liberada por unidade de massa de oxigênio consumida ($E = 13,1 \text{ MJ kg}^{-1}$), $X_{O_2}^{A^0}$ é a fração molar de O_2 no ar de entrada, $X_{O_2}^A$ é a fração molar de O_2 no analisador do duto de saída medida ao longo do ensaio, \dot{m}_a é a taxa de fluxo mássico de ar no duto de entrada, M_{O_2} é a massa molar do O_2 ($\sim 32 \text{ kg mol}^{-1}$), M_a é a massa molar do ar de entrada, calculada de acordo com a equação 3.4 abaixo, $X_{H_2O}^0$ é a fração molar de H_2O no ar de entrada e $X_{CO_2}^0$ é a fração molar de CO_2 no ar de entrada.

$$M_a = M_{seco}(1 - X_{H_2O}^0) + M_{H_2O} X_{H_2O}^0 \quad [3.4]$$

Onde M_{seco} é a massa molar do ar seco ($\sim 29 \text{ kg mol}^{-1}$) e M_{H_2O} é a massa molar da H_2O ($\sim 18 \text{ kg mol}^{-1}$).

Conhecer a taxa de liberação de calor de um dado material em condição de incêndio, segundo HIRSCHLER (2005), é a propriedade mais crítica para se determinar ou ponderar o risco deste dado material em iniciar ou sustentar um incêndio real. Além dessa propriedade, pode-se determinar através da calorimetria de cone outros parâmetros importantes na avaliação do risco de incêndio de materiais; tais como, o tempo necessário à ignição dos gases formados a partir do material pirolisado; o calor de combustão médio e instantâneo ao longo do ensaio, além de diversos parâmetros relativos à liberação de fumaça pela amostra. É possível ainda medir continuamente, ao longo do ensaio, parâmetros como a concentração de CO e CO_2 , ou mesmo a corrosividade da fumaça ou dos gases gerados, a depender da configuração do equipamento e seus acessórios.

A Tabela 3.1 apresenta, de maneira resumida, uma listagem dos principais parâmetros medidos, no ensaio de calorimetria de cone, de acordo com LI, WANG (1997). A modelagem matemática utilizada na determinação dos diversos parâmetros medidos no ensaio de calorimetria de cone pode ser encontrada, por exemplo, em BABRAUSKAS (1992a), BABRAUSKAS

(1992b), ou mesmo JANSSENS, PARKER (1992).

Tabela 3.1 – Principais parâmetros medidos no ensaio de calorimetria de cone, de acordo com LI, WANG (1997).

Parâmetro	Abreviatura	Unidade	Descrição
Tempo até a ignição (<i>time to ignition</i>)	TTI	s	Tempo para sustentar a ignição do corpo de prova por pelo menos 10 s, em combustão superficial com chama.
Taxa de liberação de calor (<i>heat release rate</i>)	HRR	kW m ⁻²	Taxa de liberação de energia por unidade de área de corpo de prova.
Pico de taxa de liberação de calor (<i>peak heat release rate</i>)	PHRR	kW m ⁻²	Valor máximo de HRR durante o ensaio.
Taxa média de liberação de calor (<i>mean heat release rate</i>)	MHRR	kW m ⁻²	Valor médio de HRR durante o ensaio.
Calor total liberado (<i>total heat released</i>)	THR	MJ kg ⁻¹	Quantidade total de calor liberado durante o ensaio, por unidade de massa de corpo de prova.
Calor efetivo de combustão médio (<i>mean effective heat of combustion</i>)	MEHC	MJ kg ⁻¹	Quantidade média de calor liberado por unidade de massa de material volatilizado durante a combustão.
Taxa de perda de massa (<i>mass loss rate</i>)	MLR	g s ⁻¹	Taxa de perda de massa do corpo de prova durante a combustão.
Taxa média específica de perda de massa (<i>average specific mass loss rate</i>)	ASMLR	g s ⁻¹ m ⁻²	Valor médio da taxa de perda de massa por unidade de área de corpo de prova, por unidade de massa de material volatilizado.
Área de extinção específica média (<i>mean specific extinction area</i>)	MSEA	m ² kg ⁻¹	Quantidade de fumaça produzida por unidade de massa de material volatilizado.
Taxa de produção de fumaça (<i>smoke production rate</i>)	SPR	m ² kg ⁻¹ s ⁻¹	Taxa na qual a fumaça é produzida, por unidade de tempo.
Quantidade total de fumaça produzida (<i>total smoke produced</i>)	TSP	m ² kg ⁻¹	Quantidade total de fumaça produzida durante o ensaio, por unidade de massa de corpo de prova.
Produção de CO (<i>CO production</i>)	COP	kg kg ⁻¹	Quantidade total de CO produzido durante o ensaio, por unidade de massa de corpo de prova.
Resíduo carbonáceo (<i>char residue</i>)	CR	%	Quantidade de resíduo carbonáceo produzido durante o ensaio, por unidade de massa de corpo de prova.

3.3.2. Facilidade de extinção

Uma vez tendo sofrido ignição, menor será o risco de incêndio de um dado material, quanto mais facilmente sua combustão for extinta. Esta propriedade é determinada, por exemplo, através do ensaio de índice de oxigênio (LOI – *Limiting Oxygen Index*, ASTM D 2863-06a), que consiste na determinação da mínima concentração de oxigênio, numa mistura O₂/N₂, capaz de sustentar uma chama piloto aplicada em um corpo de prova do material em avaliação. Uma vez que a concentração de oxigênio na atmosfera é de aproximadamente 20%, qualquer material que apresente um índice de oxigênio superior a este valor tenderá a apresentar o comportamento denominado “auto-extinguível”, ou seja, incapaz de sustentar a combustão uma vez retirada a fonte de energia térmica. De maneira equivalente, qualquer material que apresente um índice de oxigênio inferior a 20% terá comportamento de elevada combustibilidade. Denomina-se índice de oxigênio esta concentração de oxigênio característica de cada material.

3.3.3. Propagação de chamas

A tendência de um dado material em propagar chamas para pontos distantes é uma característica crítica para o risco de incêndio. Sua determinação é realizada tanto no material em si quanto em produtos finais, por diversas metodologias, tais como previsto na norma UL 94, ou mesmo em ensaios bastante práticos, como o túnel de Steiner (ASTM E 84-01). Ensaios de escala real, tais como os previstos nas normas NFPA 286 e ISO 9705, também têm ganho aceitação crescente na especificação de materiais.

3.3.4. Liberação de calor

Segundo HIRSCHLER (2001), a questão central em qualquer incêndio é “quão grande ele é”, e a propriedade que responde esta questão é a taxa de liberação de calor. Um objeto em combustão propaga o incêndio somente se liberar calor suficiente para promover a combustão de outros objetos vizinhos. Desta forma, a taxa de liberação de calor é a propriedade mais importante na avaliação do risco de incêndio de materiais (BEYER, 2007), mesmo frente a outras propriedades; tais como, ignitabilidade, toxicidade da fumaça liberada ou propagação de chamas, sendo a responsável pelo tempo de escape disponível para as vítimas do incêndio. Sua determinação é realizada via calorimetria de cone, por exemplo.

3.3.5. Obscuração pela fumaça

O decaimento ou perda da visibilidade é um fator crítico em incêndios, uma vez que resulta em menos iluminação disponível tanto para permitir a fuga das vítimas quanto a chegada de socorro. O decréscimo na visibilidade é função de dois fatores principalmente: quanto material está sendo queimado no incêndio, e quanto de fumaça é liberada por unidade de massa do material. Diversos métodos são disponíveis para a medida da quantidade de fumaça emitida por materiais em combustão, com diferenças entre os mesmos no que tange o tamanho da câmara de combustão, o modo de combustão (com chama e/ou por irradiação de calor), o tamanho dos corpos de prova, dentre outras (INNES, COX, 1997; HIRSCHLER, 2005). O fator em comum, entre estes diferentes métodos, é o fato do ensaio ser conduzido em uma câmara fechada, e a quantidade de fumaça evoluída durante a combustão é medida através da atenuação de um feixe de luz, tal como definido nos ensaios prescritos nas normas ASTM E 662-01 ou ASTM D 2843-99. O motivo da câmara ser fechada implica que a quantidade de oxigênio disponível, ao longo do ensaio, é decrescente. Esta concentração decrescente para o O_2 , e eventualmente crescente para outras espécies químicas como CO e CO_2 , pode desencadear mecanismos de formação de fuligem, fumaça ou mesmo outras espécies químicas, totalmente distintas do observado em condições de abundância de O_2 , ao longo do ensaio. Neste ponto, a calorimetria de cone pode levar eventualmente a distorções em relação à realidade prática (HULL *et al.*, 2007; HULL *et al.*, 2008).

3.3.6. Toxicidade da fumaça

Tal como comentado anteriormente, a maior parte das fatalidades em um incêndio decorrem da inalação da fumaça e de produtos da combustão, ao invés do simples efeito do calor ou das chamas. Todo e qualquer material em condições de incêndio gera gases durante sua combustão, podendo esses gases ser divididos em asfixiantes e irritantes/incapacitantes (HULL *et al.*, 2007). Qualquer material de origem orgânica que contenha em sua estrutura carbono e hidrogênio, como é o caso do PVC, gera dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e vapor de água durante o processo de combustão. Tanto o dióxido de carbono quanto, principalmente, o monóxido de carbono, são considerados gases asfixiantes, uma vez que deslocam o oxigênio do ambiente, tornando o ar irrespirável. Esses gases são extremamente perigosos em condições de incêndio uma vez que, devido à ausência de odor, não podem ser detectados. Segundo HIRSCHLER (2005), a concentração de monóxido de carbono na atmosfera de incêndios plenamente

desenvolvidos é determinada por condições geométricas (formato e dimensões do ambiente) e pela disponibilidade de oxigênio, porém é praticamente inafetada pela composição química do material combustível.

O PVC, um hidrocarboneto halogenado, forma de maneira inerente cloreto de hidrogênio (HCl) devido à presença do cloro em sua estrutura química, durante sua combustão. O cloreto de hidrogênio é um gás irritante, sendo facilmente detectado pelo odor, servindo portanto como alarme nas situações iniciais de incêndio. Porém, em condições onde o incêndio encontra-se plenamente desenvolvido, a emissão deste HCl pode trazer problemas sérios de intoxicação e incapacitação de pessoas, em função da inflamação induzida nos pulmões e redução da capacidade respiratória (HULL *et al.*, 2007), em um ambiente já pobre em oxigênio por definição, além de corrosão de equipamentos e estruturas. Apesar de apresentar toxicidade potencial no mesmo nível do CO, a concentração de HCl na atmosfera decai rapidamente por adsorção e reação nas superfícies do ambiente e dos materiais constituintes, reduzindo seus efeitos (GALLOWAY, HIRSCHLER, 1987; WEIL, LEVCHIK, MOY, 2006).

3.4. Retardantes de chama e supressores de fumaça

O entendimento dos processos de combustão, além do comportamento específico do polímero sob interesse, permite o desenvolvimento de alternativas tanto para a redução de sua flamaabilidade quanto da supressão da fumaça produzida durante sua combustão.

Desde a antiguidade o Homem busca formas de controlar o fogo, seja através da formação de brigadas de combate a incêndios no Egito antigo, até mesmo com o desenvolvimento preliminar de sistemas retardantes de chama para proteção dos materiais de construção, tais como o uso de vinagre ou alume (sulfato de alumínio e potássio hidratado, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), ou mesmo misturas de argila com gesso.

Segundo BOURBIGOT, LE BRAS, TROITZSCH (2004), o desenvolvimento de retardantes de chama de forma mais industrial teve início em 1735, com a publicação de uma patente por Obadiah Wyld, que reduziu a flamaabilidade de tecidos e papeis pela utilização de uma mistura de alume, bórax (borato de sódio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) e vitriol (provavelmente sulfato de ferro impuro, $Fe_2(SO_4)_3$). Em 1786 Gay-Lussac, na França, foi designado para estudar meios de reduzir-se a flamaabilidade de tecidos utilizados nos teatros, tendo sugerido o uso de uma mistura de

fosfato de amônio, cloreto de amônio e bórax. Estas misturas mostraram-se efetivas e tiveram amplo uso ao longo do século XIX. O primeiro pesquisador que estudou sistematicamente os mecanismos de retardância de chama em tecidos foi William Perkin, no início do século XX. Atualmente, os modernos retardantes de chama utilizados em tecidos, papel e especialmente plásticos foram baseados originalmente em seus estudos. Entretanto, segundo GREEN (1997), foi nos anos 1960 – 1970 que o desenvolvimento de plásticos retardantes à chama ganhou forte importância industrial.

De acordo com WEIL, LEVCHIK, MOY (2006), o elevado teor de cloro intrínseco à estrutura química do PVC é responsável pelo baixo índice de inflamabilidade e alta taxa de extinção de chamas durante sua combustão. Isso torna este material indicado para aplicações que requeiram alta resistência ao fogo, tais como no isolamento de fios e cabos elétricos, eletrodutos, tubos e conexões, perfis de esquadrias, forros, pisos e outros revestimentos utilizados na construção civil.

As formulações de PVC rígido são muito resistentes à ignição e propagação de chamas, sendo que o processo de combustão ocorre somente quando uma fonte de energia ou chama externa é permanentemente aplicada sobre o material (MORLEY, 1993; HIRSCHLER, 2005; MOY, 2008). Uma vez retirada essa fonte de energia, o processo de combustão encerra-se imediatamente, podendo o PVC ser considerado auto-extinguível. WEIL, LEVCHIK, MOY (2006) destacam o menor valor de calor de combustão do PVC rígido ($16,9 \text{ MJ g}^{-1}$), versus valores entre 24 e 43 MJ kg^{-1} para a maior parte dos polímeros orgânicos. Lembra-se aqui que o menor valor de calor de combustão de um material resulta em menor quantidade de calor desprendida durante o incêndio, reduzindo-se a tendência de propagação do mesmo. Estes autores ainda comentam que o mínimo valor de fluxo de calor radiante para ignição do PVC é cerca de 21 kW m^{-2} , e uma temperatura de auto-ignição de aproximadamente 507°C .

Já as formulações de PVC flexível, devido à presença de teores variados de plastificantes, são menos resistentes à ignição. Essa característica, entretanto, pode ser melhorada por meio da utilização de plastificantes de baixa inflamabilidade ou aditivos retardantes de chama, o que reduz a inflamabilidade do composto.

Os mecanismos de atuação dos principais agentes supressores de fumaça utilizados em PVC baseiam-se na interferência sobre as reações de condensação de Diels-Alder e de formação

de benzeno, mostradas anteriormente no Capítulo 2, devido à sua forte característica de ácido de Lewis, segundo vários autores como STARNES JR., EDELSON (1979); EDELSON et al. (1980); KROENKE (1981); LATTIMER, KROENKE (1981); LATTIMER, KROENKE (1982); LATTIMER, KROENKE, GETTS (1984); WESCOTT et al. (1985); KROENKE, LATTIMER (1986); PIKE et al. (1997); STARNES JR. (2002); e STARNES JR. et al. (2003). Segundo estes autores, aditivos baseados em molibdênio interferem tanto no processo de desidrocloração, antecipando sua ocorrência, quanto na formação das sequências poliênicas, forçando a formação de resíduo carbonáceo e induzindo a formação de estruturas fundamentalmente baseadas em trans-polienos em detrimento de cis-polienos. Deste modo, a formação de benzeno e outras estruturas aromáticas é reduzida pela impossibilidade de rotação das ligações C=C, fazendo com que o modo de terminação preferencial da reação de desidrocloração passe a ser pela condensação de Diels-Alder (formação de ligações cruzadas). Isso vai promover a fixação de carbono e hidrogênio no resíduo carbonáceo, e menor será a tendência de formação de fuligem e fumaça. Aditivos à base de cobre e zinco, de forma semelhante, também aceleram fortemente as reações de desidrocloração, em função do forte caráter de ácido de Lewis. Particularmente, o cobre atua como agente indutor das reações de condensação de Diels-Alder, através de um mecanismo de acoplamento redutivo, favorecendo ainda mais a fixação de carbono e hidrogênio na forma de resíduo carbonáceo; desta forma, ele atua em sinergia com os compostos de molibdênio.

3.5. Conclusões

Neste capítulo procurou-se apresentar os principais aspectos do processo de combustão e geração de fumaça, por polímeros em combustão, incluindo o PVC. Os principais mecanismos e aditivos foram apresentados, bem como a técnica de calorimetria de cone.

Referências bibliográficas

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM E 1354-04a**: Standard test method for heat and visible smoke release for materials and products using an oxygen consumption calorimeter. West Conshohocken, 2004. 18p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 2863-06a**: Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support

candle-like combustion of plastics (oxygen index). West Conshohocken, 2006. 14p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM E 84-01**: Standard test method for surface burning characteristics of building materials. West Conshohocken, 2001. 18p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM E 662-01**: Standard test method for specific optical density of smoke generated by solid materials. West Conshohocken, 2001. 23p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 2843-99**: Standard test method for density of smoke from the burning or decomposition of plastics. West Conshohocken, 1999. 9p.

BABRAUSKAS, V. From Bunsen burner to heat release rate calorimeter. In: BABRAUSKAS, V., GRAYSON, S. J. **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, 1992a. p.7-30.

BABRAUSKAS, V. The cone calorimeter. In: BABRAUSKAS, V., GRAYSON, S. J. **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, 1992b. p.61-92.

BANKSTON, C. P. et al. Aspects of the mechanisms of smoke generation by burning materials. **Combustion and Flame**, v.41, p.273-292, 1981.

BEYER, G. Flame retardancy of nanocomposites – from research to technical products. **Journal of Fire Sciences**, v.23, n.1, p.75-87, 2005.

BEYER, G. Flame retardancy of thermoplastic polyurethane and polyvinyl chloride by organoclay. **Journal of Fire Sciences**, v.25, n.1, p.65-78, 2007.

BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., TROITZSCH, J. Introduction. In: TROITZSCH, J. **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval**. 3. ed. Munique: Hanser, 2004. p.3-7.

DI BLASI, C. The burning of plastics. The combustion process. In: TROITZSCH, J. **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval**. 3. ed. Munique: Hanser, 2004. p.47-57.

EDELSON, D. et al. Anomalous behaviour of molybdenum oxide as a fire retardant for polyvinyl

- chloride. **Combustion and Flame**, v.38, p.271-283, 1980.
- GALLOWAY, F. M., HIRSCHLER, M. M. Hydrogen chloride release from poly(vinyl chloride): model for its decay. **European Polymer Journal**, v.23, n.9, p.667-676, 1987.
- GREEN, J. 25 years of flame retarding plastics. **Journal of Fire Sciences**, v. 15, n.1, p.52-67, 1997.
- HIRSCHLER, M. M. (2006). Correspondência particular ao autor, cotação de diversos equipamentos para determinação de propriedades de combustão.
- HIRSCHLER, M. M. Fire performance of organic polymers, thermal decomposition, and chemical composition. In: NELSON, G. L., WILKIE, C. A. **Fire and polymers. Materials and solutions for hazard prevention**. Washington: American Chemical Society, 2001. p.293-306.
- HIRSCHLER, M. M. Flammability and fire performance. In: WILKES, C. E., SUMMERS, J. W., DANIELS, C. A. **PVC handbook**. Cincinnati: Hanser Gardner Publishers, 2005. p.419-482.
- HIRSCHLER, M. M. Heat release from plastic materials. In: BABRAUSKAS, V., GRAYSON, S. J. **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, 1992. p.375-446.
- HULL, T. R. et al. Comparison of toxic product yields of burning cables in bench and large scale experiments. **Fire Safety Journal**, v.43, n.2, p.140-150, 2008.
- HULL, T. R. et al. Factors affecting the combustion toxicity of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, n.12, p.2239-2246, 2007.
- INNES, J. D., COX, A. W. Smoke: test standards, mechanisms, suppressants. **Journal of Fire Sciences**, v.15, n.3, p.227-239, 1997.
- INNES, J., INNES, A. **Plastic flame retardants: technology and current developments**. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2003. 26p.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Genebra. **ISO 5660-1:2002**: Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). Genebra, 2002. 39p.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Genebra. **ISO 9705:1993**: Fire tests – Full-scale room test for surface products. Genebra, 1993. 31p.

JANSSENS, M., PARKER, W. J. Oxygen consumption calorimetry. In: BABRAUSKAS, V., GRAYSON, S. J. **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, 1992. p.31-60.

KARLSSON, B. The burning process and enclosure fires. In: TROITZSCH, J. **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval**. 3. ed. Munique: Hanser, 2004. p.33-46.

KROENKE, W. J. Metal smoke retarders for poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.26, n.4, p.1167-1190, 1981.

KROENKE, W. J., LATTIMER, R. P. The effects of a synergistic molybdenum-copper smoke retarder additive during the pyrolysis and combustion of rigid poly(vinyl chloride) compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v.32, n.2, p.3737-3747, 1986.

LAOUTID, F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering R**, v.63, n.3, p.100-125, 2009.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J. Mechanisms of formation of volatile aromatic pyrolyzates from poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, n.4, p.1355-1366, 1982.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J. The functional role of molybdenum trioxide as a smoke retarder additive in rigid poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.26, n.4, p.1191-1210, 1981.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J., GETTS, R. G. Effects of copper and molybdenum oxides on the pyrolysis of model compounds of poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.29, n.12, p.3783-3794, 1984.

LI, B. A study of the thermal decomposition and smoke suppression of poly(vinyl chloride) treated with metal oxides using a cone calorimeter at high incident heat flux. **Polymer Degradation and Stability**, v.78, n.2, p.349-356, 2002.

LI, B. A study of the thermal degradation and decomposition of rigid poly(vinyl chloride) with metal oxides using thermogravimetry and cone calorimetry. **Polymer Degradation and Stability**, v.68, n.2, p.197-204, 2000.

LI, B., WANG, J. A cone calorimetric study of flame retardance and smoke emission of PVC. I.

The effect of cuprous and molybdc oxides. **Journal of Fire Sciences**, v. 15, n.5, p.341-357, 1997.

MORLEY, J. C. Flame retardants and smoke suppressants. In: WICKSON, E. J. **Handbook of polyvinyl chloride formulating**. Nova York: Wiley Interscience, 1993. p.551-578.

MOY, P. Y. Formulating vinyl for flame resistance. In: GROSSMAN, R. F. **Handbook of vinyl formulating**. 2. ed. Nova Jersey: Wiley Interscience, 2008. p.287-304.

NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION, Quincy. **NFPA 286**: Standard methods of fire tests for evaluating contribution of wall and ceiling interior finish to room fire growths. Quincy, 2006. 28p.

PIKE, R. D. et al. Low-valent metals as reductive cross-linking agents: a new strategy for smoke suppression of poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v.30, n.22, p.6957-6965, 1997.

STARNE JR. W. H., EDELSON, D. Mechanistic aspects of the behaviour of molybdenum (VI) oxide as a fire retardant additive for poly(vinyl chloride). An interpretive review. **Macromolecules**, v.12, n.5, p.797-802, 1979.

STARNE JR., W. H. et al. Cone calorimetric study of copper-promoted smoke suppression and fire retardance of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.82, n.1, p.15-24, 2003.

STARNE JR., W. H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Progress in Polymer Science**, v.27, p.2133-2170, 2002.

UNDERWRITERS LABORATORIES, Camas. **UL 94**: Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances. 5. ed. Camas, 1996. 42p.

WEIL, E. D., LEVCHIK, S., MOY, P. Flame and smoke retardants in vinyl chloride polymers – commercial usage and current developments. **Journal of Fire Sciences**, v.24, n.3, p.211-236, 2006.

WESCOTT, L. D. et al. Mechanistic studies on the role of copper- and molybdenum-containing species as flame and smoke suppressants for poly(vinyl chloride). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.8, p.163-172, 1985.

4. NANOCOMPÓSITOS DE PVC COM ARGILA ORGANICAMENTE MODIFICADA: EFEITOS DO PROCESSAMENTO E DO MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DA ARGILA

4.1. Resumo

Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) flexível com argila organicamente modificada (O-MMT) foram preparados, utilizando-se diferentes metodologias de produção, de forma a estudar seus efeitos sobre o grau de intercalação/esfoliação da argila. A morfologia dos nanocompósitos obtidos foi avaliada através de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foram também avaliadas propriedades de tração e estabilidade térmica estática das formulações preparadas. Nanocompósitos de microestrutura híbrida intercalada/parcialmente esfoliada foram obtidos, independentemente do composto de PVC ter sido processado a partir do pó ou granulado (extrudado previamente), e do método de incorporação da O-MMT à resina de PVC (diretamente no misturador intensivo ou pré-esfoliada em plastificantes a quente). Os plastificantes, presentes na formulação do composto de PVC flexível, exerceram um papel importante no processo de intercalação e esfoliação da argila, facilitando a formação dos nanocompósitos.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinila), nanocompósito polímero-argila.

4.2. Introdução

A maior concentração de artigos publicados a respeito de nanocompósitos de PVC focam a intercalação de argilas, fundamentalmente montmorilonita (MMT), de fórmula química $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$, onde M denota um cátion monovalente (Na, tipicamente) e x é o grau de substituição isomórfica do Al pelo Mg na estrutura das lamelas, variando entre 0,5 e 1,3 tipicamente (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000). Entretanto, diversos trabalhos utilizando o PVC como matriz polimérica e uma gama variada de reforços nanométricos, encontram-se disponíveis na literatura. Por exemplo, podem ser citados trabalhos envolvendo nanocompósitos de PVC/nano- CaCO_3 (XIE et al., 2004a; WU et al., 2004; CHEN et al., 2004; ZHANG, CHEN, LI, 2005; SUN et al., 2006a; FERNANDO, THOMAS, 2007; WANG et al., 2007; KEMAL et al., 2009; WANG et al., 2010), PVC/hidróxidos lamelares (BAO, HUANG, WENG, 2006), PVC/nanotubos de carbono (GUOJIAN et al., 2008; BROZA et al., 2007; STERZYŃSKI et al.,

2010), PVC/nano-TiO₂ (GESENHUES, 2000; KIM, KWAK, SUZUKI, 2006), PVC/nano-SiO₂ (SUN et al., 2006b), PVC/nano-Sb₂O₃ (XIE et al., 2004b), PVC/nano-Co₈₀Ni₂₀ (SANZ et al., 2005), PVC/nano-magnetita (YÁÑEZ-FLÓRES et al., 2007), ou mesmo PVC/*whiskers* de celulose (CHAZEAU, CAVAILLÉ, TERECH, 1999).

Os artigos que fazem uso em sua parte de materiais e métodos de processos de intercalação ou mistura no estado fundido são também mais frequentes, o que é compreensível do ponto de vista experimental. A polimerização do cloreto de vinila, que é um gás à temperatura e pressão ambientes, é complexa na prática, sendo limitada a um número reduzido de laboratórios acadêmicos, particularmente em virtude de sua toxicidade. Já o processo de intercalação ou mistura no estado fundido, por requerer equipamentos mais simples e acessíveis como extrusoras, reômetros de torque ou moinhos de rolos, não exige preocupação com o processo de polimerização, nem sempre disponível a todos os grupos de pesquisa.

O objetivo principal deste estudo foi a avaliação dos efeitos de diferentes metodologias de produção sobre a morfologia e propriedades de nanocompósitos de PVC flexível com O-MMT, especialmente sobre o grau de intercalação/esfoliação da argila.

4.3. Revisão da literatura

HAIYAN et al. (2004) compararam as propriedades de nanocompósitos PVC/argila, obtidos pelo processo de polimerização em suspensão *in situ*, com os obtidos por intercalação no estado fundido. Os autores utilizaram neste estudo três tipos comerciais de MMT (Southern Clay Products Inc., EUA), modificadas com diferentes sais quaternários de amônio (O-MMT ou montmorilonita organicamente modificada). Os pesquisadores tiveram sucesso na obtenção de nanocompósitos esfoliados, fato evidenciado tanto através de DRX quanto MET. Os autores, porém, não comentam com relação aos efeitos dos sais de alquilamônio na estabilidade térmica do PVC, nem exploram as propriedades mecânicas ou térmicas obtidas.

Este mesmo grupo de pesquisa, em um outro estudo (PAN et al., 2004), avaliou a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de PVC com uma O-MMT, obtidos por polimerização *in situ*, desta vez pela técnica de emulsão, com a qual também tiveram sucesso na esfoliação completa da argila. Os autores avaliaram diferentes propriedades nos nanocompósitos obtidos. Foram observados aumento no módulo de Young e na resistência ao impacto

Charpy, para teores de até 3,2% de argila na matriz de PVC; porém, para teores maiores, o efeito da presença de alguns aglomerados de argila promoveram a fragilização do nanocompósito. A presença da argila aumentou somente discretamente a temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos, mas de maneira bastante significativa a temperatura de amolecimento Vicat, em parte decorrente da maior capacidade de isolamento térmico, segundo os autores.

Um outro grupo de pesquisa chinês (GONG et al., 2004a; GONG et al., 2004b; GONG et al., 2004c) produziu nanocompósitos de PVC com O-MMT (dimetil dialquilamônio) utilizando-se de um procedimento semelhante ao utilizado por HAIYAN et al. (2004). Evidências da formação de nanocompósitos foram obtidas por DRX e MET.

Um exame cuidadoso realizado por estes autores (GONG *et al.*, 2004a) demonstrou que a incorporação da O-MMT no sistema de polimerização afeta discretamente as características dos grãos de PVC obtidos, reduzindo seu tamanho médio de partícula de cerca de 120 μm no caso do PVC puro, para aproximadamente 80 μm com a incorporação de 5% de O-MMT. Este efeito, de acordo com os autores, é decorrente do aumento da proteção coloidal e da redução da tendência de coalescência das gotas de monômero trazidas pela O-MMT, em adição aos agentes de suspensão utilizados no processo de polimerização. Outro efeito observado, parte decorrente do menor tamanho médio de partícula, mas parte decorrente da mudança da estrutura interna das partículas, é o aumento da porosidade dos grãos de PVC, evidenciado pela maior capacidade de absorção de plastificantes a frio, de 27 pcr para 29 pcr no caso da resina contendo 5% de O-MMT. A presença da argila também alterou de maneira positiva as propriedades mecânicas do PVC. A resistência à tração aumentou de 63,7 MPa para 83,5 MPa (5% O-MMT), enquanto que o módulo de Young aumentou de 1,17 GPa para 1,80 MPa, ao mesmo tempo que a energia dispendida para fratura aumentou de 2,249 kJ m^{-2} para 3,041 kJ m^{-2} .

O mesmo grupo ainda avaliou, em um outro estudo (GONG *et al.*, 2004b), as propriedades térmicas destes nanocompósitos através de termogravimetria. Suas conclusões foram de que, apesar da presença da O-MMT acelerar a degradação inicial do PVC, devido à presença do sal de alquilamônio, a presença da argila esfoliada na matriz de PVC formou uma capa protetora na superfície do material durante o processo de degradação. Isso acabou impedindo a decomposição do PVC em condições de maiores temperaturas, o que pode ser um indicativo interessante de alteração das propriedades de flamabilidade ou combustão destes materiais, em comparação com

materiais tradicionais. A temperatura de transição vítrea do PVC, por sua vez, foi alterada somente de maneira muitíssimo discreta segundo os autores, ao menos dentro da faixa de dosagem da O-MMT no nanocompósito.

WANG *et al.* (2001) realizaram estudos de intercalação de uma O-MMT (Cloisite 30B, Southern Clay Products Inc.) em PVC, com e sem a presença de dioctilftalato (DOP) como plastificante. A intercalação do estado fundido foi realizada em um reômetro de torque Brabender, o que possibilitou a obtenção de nanocompósitos de PVC/O-MMT intercalados e parcialmente esfoliados, conforme indicativos de DRX. As propriedades mecânicas e térmicas foram muito discretamente alteradas, indicando que a argila pode ter agido na verdade como carga e não como reforço da matriz polimérica. Uma suspeita deste autor é de que os resultados, infelizmente apresentados somente com as médias das propriedades sem os devidos desvios podem ser estatisticamente insignificantes, uma vez que as fotomicrografias de MET, apresentadas no trabalho, mostram aglomerados de argila, reconhecidamente fragilizadores em compósitos poliméricos (SCHAEFER, JUSTICE, 2007).

O mesmo grupo de pesquisadores (WANG *et al.*, 2002) publicou, em outro trabalho, o estudo da formação de nanocompósitos de PVC com montmorilonita sódica (Na-MMT). A metodologia experimental foi a mesma que o artigo anteriormente comentado, excetuando-se que neste presente caso foram utilizadas três condições de tempo de cisalhamento diferentes, durante ensaio de reometria de torque. Os autores observaram que o PVC pode ser intercalado nas galerias da Na-MMT; porém, os resultados de propriedades mecânicas e térmicas indicaram uma maior probabilidade de terem sido obtidos microcompósitos, ao invés de nanocompósitos propriamente ditos, uma vez que o desempenho mecânico e térmico foi somente marginalmente alterado em comparação ao PVC puro, independentemente do cisalhamento imposto ao material.

WANG, WILKIE (2002) obtiveram nanocompósitos de PVC com dois tipos de argila (Na-MMT e O-MMT), através do processo de intercalação em solução de tetraidrofurano. Estes autores estudaram os efeitos do tratamento térmico dos nanocompósitos assim obtidos, no grau de intercalação do polímero nas galerias da argila, mostrando que o processo de recozimento levou a um aumento da presença de PVC em meio às galerias da argila. Seus resultados para propriedades mecânicas foram infelizmente inconclusivos.

WAN *et al.* (2003a) avaliaram nanocompósitos de PVC/O-MMT contendo, como alter-

nativa, uma resina epóxi líquida no papel de agente de pré-tratamento da O-MMT. Os nanocompósitos foram obtidos por intercalação no estado fundido, em um reômetro de torque Haake, em diferentes condições de mistura (PVC/O-MMT, PVC/Epóxi/O-MMT e PVC/Epóxi-O-MMT, sendo esta última O-MMT pré-tratada com a resina epóxi). Segundo estes autores, a resina epóxi facilitou a intercalação do PVC na O-MMT, tal como demonstrado via DRX. Verificou-se que o aumento do teor de resina epóxi utilizada no pré-tratamento da argila aumenta progressivamente a distância interplanar, indicando maior intercalação. Uma observação destes autores é o fato de que a presença da resina epóxi também favoreceu a estabilidade térmica do nanocompósito, reduzindo o efeito negativo do sal de alquilamônio sobre a cor da matriz de PVC: maiores teores de resina epóxi reduziram o amarelamento. Apesar desta constatação, os efeitos sobre as propriedades mecânicas foram bastante marginais, com aumento bastante discreto da resistência à tração e da resistência ao impacto Izod frente a matriz de PVC pura.

DU et al. (2003) avaliaram o comportamento de nanocompósitos de PVC/O-MMT (Cloisite 30B) através de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). Os nanocompósitos foram obtidos por intercalação no estado fundido através das mesmas técnicas utilizadas por WANG et al. (2001) e WANG et al. (2002), em um reômetro de torque Brabender. Os estudos de XPS foram realizados em comparação com nanocompósitos de PS/O-MMT e PMMA/O-MMT. Estes autores concluíram que os resultados de XPS para o nanocompósito de PVC foram completamente distinto dos resultados para o PS e o PMMA; enquanto que para estes dois polímeros o resíduo superficial após a degradação mostrou-se fundamentalmente formado de argila, pois o polímero degrada-se totalmente, perdendo-se, no caso do PVC este resíduo foi carbonáceo. Segundo os autores, o resíduo carbonáceo é decorrente da estabilização das espécies alílicas, formadas ao longo do processo de degradação do PVC.

WAN et al. (2003b) avaliaram, em um outro trabalho, nanocompósitos de PVC preparados com Na-MMT e dois tipos de O-MMT (trimetiloctadecilamônio e dimetildioctadecilamônio) em um reômetro de torque Haake. Os pesquisadores obtiveram nanocompósitos parcialmente intercalados no caso da Na-MMT e intercalados/parcialmente esfoliados no caso das O-MMT. O fato mais relevante observado pelos autores foi que, no caso das O-MMT, a degradação da matriz de PVC foi bastante severa, consequência da perda de estabilidade térmica. Mesmo assim, os nanocompósitos resultantes apresentaram algum aumento, mesmo que bastante discreto, na resis-

tência à tração, ao impacto Izod e à flexão, bem como um pequeno aumento na temperatura de transição vítrea (Tg).

XU et al. (2004) prepararam nanocompósitos de PVC/O-MMT em um moinho de rolos de laboratório. Deve-se destacar as condições de processamento utilizadas, bastante severas para o PVC em função dos tempos prolongados de exposição à temperatura e ao processamento; porém, infelizmente, os autores não forneceram detalhes da cor final do nanocompósito obtido. Como resultado deste trabalho os pesquisadores observaram que teores crescentes de O-MMT reduziram a Tg do nanocompósito obtido, conclusão diametralmente oposta à obtida pelo trabalho anteriormente comentado, e em contraposição à teoria usualmente aceita para o reforçamento de polímeros (NIELSEN, LANDEL, 1994). A explicação dos autores para esta discordância foi o fato de que, no presente trabalho, os nanocompósitos foram completamente esfoliados (não apresentam micrografias neste sentido), enquanto que WAN et al. (2003b) obtiveram nanocompósitos com intercalação das cadeias do PVC, o que efetivamente limitou o movimento destas e aumentou a Tg; no presente caso, pelo fato da estrutura ser supostamente esfoliada, as folhas da argila poderiam agir como um plastificante, afastando as cadeias do PVC e reduzindo assim a Tg. De qualquer maneira, a conclusão é complexa e demanda mais pesquisa sobre o tema.

YALCIN, CAKMAK (2004), por sua vez, avaliaram os efeitos do dioctilftalato (DOP) como auxiliar no processo de esfoliação de uma O-MMT (Cloisite 30B) na matriz de PVC. Os nanocompósitos foram obtidos em duas etapas; na primeira, a O-MMT foi misturada ao DOP e ao estabilizante térmico líquido à base de estanho, à temperatura ambiente. Na segunda etapa, foi incorporada a um composto de PVC comercial em um reômetro de torque Brabender. Os resultados obtidos por estes dois pesquisadores são interessantes e mostram que foram conseguidos nanocompósitos de estruturas intercalada e parcialmente esfoliada, demonstradas tanto por DRX quanto por MET. O aumento do teor de plastificante, segundo os autores, foi um dos fatores chave deste processo, uma vez que foi observado por microscopia de força atômica (AFM) que maiores teores de DOP facilitaram o processo de intercalação; porém, reduziram a dispersão dos aglomerados pela menor eficiência de transferência de tensões durante o cisalhamento devido a menor viscosidade do sistema.

Desta forma, um balanço entre as duas características deve ser buscado, de forma a otimizar as propriedades finais do nanocompósito. Infelizmente, YALCIN, CAKMAK (2004) não

apresentam resultados de propriedades mecânicas ou térmicas dos nanocompósitos obtidos, nem discutem sobre os efeitos da O-MMT (contendo sal de alquilamônio) na estabilidade térmica ou coloração do produto final.

Em um outro artigo, YALCIN, CAKMAK (2005) estudaram os efeitos da presença da O-MMT parcialmente esfoliada, nas propriedades de estiramento de filmes de PVC. Neste artigo, concluíram que a presença da argila permitiu um maior nível de estiramento da matriz de PVC, sem destruição da rede de macromoléculas; porém, não exploraram os resultados práticos destas conclusões.

LIANG *et al.* (2004) compararam nanocompósitos de PVC/O-MMT obtidos por intercalação no estado fundido, utilizando-se de dois tipos de argila sintetizadas por eles. Uma argila convencional (O-MMT, modificada com 1-hexadecilamina), e uma argila modificada com uma amina aromática rígida e termicamente estável (N-[4-(4'-aminofenil)]-fenilftalamida). Os nanocompósitos foram preparados em um reômetro de torque Haake, apresentando-se esfoliados no caso da argila modificada com a amina aromática, para teores de até 5% em massa de argila; enquanto que a argila modificada com o sal de alquilamônio convencional, exibiu esfoliação até 1% em massa, e intercalação em teores acima de 3% em massa, conforme DRX e MET. Os efeitos da esfoliação obtida foram bastante pronunciados; o módulo de rigidez sofreu aumento de 3,18 GPa, no PVC puro, para até 5,35 GPa no caso do nanocompósito contendo 5% em massa da argila modificada com a amina aromática. Nesta mesma comparação, o aumento da resistência ao impacto Izod foi também relevante, passando de 21 para 32 J/m, e o aumento da Tg foi de mais de 13°C. Os pesquisadores ainda observaram efeitos benéficos da incorporação da argila no comportamento do nanocompósito em situação de incêndio, em um calorímetro de cone, uma vez que o pico da taxa de liberação de calor foi reduzido em mais de 40%, bem como a liberação de fumaça, CO e CO₂. Os autores justificaram este efeito como decorrência da boa dispersão e esfoliação da argila, na matriz de PVC, e os efeitos de barreira do mineral.

YOO *et al.* (2004) utilizaram uma abordagem diferente, avaliando nanocompósitos de PVC reciclado e O-MMT (Cloisite 30B). Os nanocompósitos foram produzidos por intercalação no estado fundido, em um reômetro de torque Haake. Estes autores obtiveram nanocompósitos intercalados/parcialmente esfoliados, conforme indicativos de DRX e MET. Como resultado, os nanocompósitos de PVC/O-MMT apresentaram aumento do módulo de armazenamento e redu-

ção do coeficiente de expansão térmica linear, indicativos do efeito de reforçamento da argila em meio à matriz de PVC. Reportaram ainda melhoria do comportamento térmico dos nanocompósitos frente ao PVC reciclado puro, através de TGA; porém, nada comentaram sobre efeitos na estabilidade térmica/cor inicial dos nanocompósitos, em decorrência da presença do sal de alquilamônio na argila.

KOVAROVA *et al.* (2005) utilizaram também o DOP como agente intercalador de dois tipos de argila (Na-MMT e O-MMT Cloisite 30B), preparando as misturas desses componentes por 30 min a 80°C. Em seguida, essas misturas foram incorporadas à resina de PVC e demais aditivos da formulação, e processadas em uma extrusora com forte poder de malaxação (Buss Co-Kneader). Os nanocompósitos foram passados até duas vezes pela extrusora de forma a permitir a avaliação dos efeitos do processamento na qualidade do nanocompósito obtido. Os pesquisadores limitaram-se a avaliar a dispersão, intercalação e possível esfoliação das argilas na matriz de PVC, e destacaram os benefícios de seu processo de pré-tratamento da argila; porém, o trabalho não ofereceu subsídios comparativos de formulações para averiguação dos seus reais efeitos. De qualquer forma, foram obtidos nanocompósitos desordenados e parcialmente intercalados no caso da Na-MMT; e, intercalados e parcialmente esfoliados no caso da O-MMT, nas condições de processamento utilizadas. O estudo também destacou que as misturas prévias protegeram a matriz de PVC dos efeitos deletérios do sal de alquilamônio, pela barreira formada pelo DOP decorrente do pré-tratamento.

CHEN, TENG, YANG (2005) estudaram os efeitos de duas argilas (Na-MMT e O-MMT) na processabilidade de uma matriz de PVC rígido. A intercalação aqui também foi realizada em um reômetro de torque Haake. Estes pesquisadores observaram que a presença do sal de alquilamônio interfere sobremaneira nas características de processamento do PVC, ou seja, nanocompósitos PVC/Na-MMT processaram de maneira bastante diferente de nanocompósitos PVC/O-MMT. O sal de alquilamônio, devido à sua lubrificidade, dificultou a gelificação dos grãos de PVC durante o processamento, fazendo com que maiores tempos e temperaturas fossem necessários à gelificação e plastificação da resina de PVC.

Além do mais, o aumento da fração mássica da O-MMT no nanocompósito implicou em uma maior quantidade de sal de alquilamônio no sistema. Com isso aumentou a lubrificidade, fazendo com que nanocompósitos com menores teores de argila, possivelmente pelo menor efeito

deletério do excesso de lubrificação no sistema, exibissem estruturas preponderantemente esfoliadas. Por sua vez, maiores teores de argila implicaram em estruturas híbridas intercaladas/parcialmente esfoliadas, possivelmente pela falta de transferência de tensões entre a matriz e a argila.

Independente disto, somente os nanocompósitos PVC/O-MMT exibiram parte da argila esfoliada, uma vez que a Na-MMT limitou-se a um estrutura parcialmente intercalada. Os autores, em suas conclusões, destacaram o forte efeito deletério do sal de alquilamônio na estabilidade térmica do PVC, principalmente quando a O-MMT foi dosada em teores acima de 3 pcr. Apesar deste efeito, foram observados incrementos significativos na resistência à tração (28%) e ao escoamento (31%), com a incorporação de somente 2 pcr de O-MMT frente ao composto de PVC puro.

Um outro artigo publicado por CHEN et al. (2006) complementou este estudo, basicamente com o uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura, reforçando suas recomendações de que um teor máximo de 3 pcr seria o recomendado para nanocompósitos de PVC/O-MMT.

REN *et al.* (2005), apresentaram uma alternativa diferente das até agora conhecidas para a produção de nanocompósitos de PVC/O-MMT. Estes pesquisadores prepararam uma pré-mistura ou *masterbatch* de O-MMT, aditivos de processamento de PVC e um poli(cloreto de vinila-co-acetato de vinila) em um moinho de rolos de laboratório. Esta pré-mistura foi resfriada, cortada em pequenos pedaços e misturada à resina de PVC e estabilizante térmico, e a mistura resultante foi novamente processada em um moinho de rolos de laboratório. Estes pesquisadores observaram que, com a utilização do copolímero, foi possível obter estruturas completamente esfoliadas para teores de O-MMT de até 5 pcr. Por outro lado, os nanocompósitos obtidos por intercalação no estado fundido, porém sem esta etapa inicial de pré-mistura, apresentaram estruturas híbridas intercaladas/esfoliadas para teores acima de 3 pcr de O-MMT, evidenciado tanto por DRX quanto MET. Apesar do excelente grau de esfoliação obtido, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos apresentaram redução na resistência à tração e alongamento na ruptura, e aumento significativo da resistência ao impacto somente para os nanocompósitos contendo 10 pcr de copolímero, e entre 1 e 4 pcr de O-MMT.

Em um outro artigo, REN *et al.*(2006) complementaram este estudo com outros ensaios.

Os autores concluíram que, independentemente do processo utilizado para intercalação no estado fundido, a O-MMT afetou de maneira negativa a estabilidade térmica do PVC. O tempo para início da degradação dos nanocompósitos de PVC/O-MMT decresceu com o aumento do teor de O-MMT incorporado. Foi constatado que o processo de pré-mistura da argila com o copolímero, de alguma forma, isolou a matriz de PVC do contato com o sal de alquilamônio, indicado pelo tempo maior de estabilidade térmica a uma mesma concentração de argila. A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) dos nanocompósitos mostrou, por sua vez, que a incorporação da O-MMT, mesmo a 1 pcr de dosagem, aumentou significativamente o módulo de armazenamento, porém no presente caso não foi observado aumento da Tg.

PEPRNICEK *et al.* (2006a e 2006b) publicaram recentemente dois estudos sobre nanocompósitos PVC/O-MMT, obtidos por intercalação no estado fundido. No primeiro estudo foram avaliados os efeitos do cisalhamento e da temperatura de pré-intercalação de três argilas comercialmente disponíveis (Na-MMT e O-MMT Cloisite 30B e Cloisite 93A). A preparação dos nanocompósitos seguiu o seguinte processo: inicialmente a argila, na concentração de 5%, foi dispersa em DOP em um misturador intensivo por 15 min à temperatura ambiente; alternativamente, além do efeito deste cisalhamento, foi também incorporado o efeito da temperatura a esta etapa de pré-esfoliação da argila, através do aquecimento da mistura DOP/argila a 130°C simultaneamente ao cisalhamento no misturador intensivo. Neste estudo o grupo utilizou uma resina de PVC do tipo micro suspensão; portanto, com a adição da mistura DOP/argila e demais aditivos foi formada uma pasta de PVC (plastissol), que foi gelificada/fundida a 170°C por 8 min, sem cisalhamento adicional. Resultados de DRX, segundo os autores, forneceram indicativos de que o processo envolvendo temperatura e cisalhamento foi mais eficiente na dispersão e intercalação/esfoliação das argilas na matriz de PVC; porém, um exame cuidadoso dos difratogramas apresentados na publicação permitem somente esta conclusão para o caso da Na-MMT. Nos casos das O-MMT, essa conclusão não foi tão evidente, e o artigo não apresentou micrografias de MET para suportar as conclusões dos autores.

Os efeitos do tipo de MMT utilizado, entretanto, foram bastante evidentes. Um dos efeitos foi no módulo de armazenamento G' dos nanocompósitos a 40°C, com uma diferença de aproximadamente 4 vezes na comparação entre a argila Cloisite 93A; tratada sob cisalhamento e temperatura (7,9 GPa), versus a argila sódica, tratada somente sob cisalhamento (1,9 GPa). Outro

efeito bastante pronunciado ocorreu na estabilidade térmica dos nanocompósitos, medida em estufa com circulação de ar. A presença e o tipo de sal de alquilamônio influenciaram fortemente na estabilidade térmica da matriz de PVC, com efeito bastante negativo no caso da argila Cloisite 93A.

Num segundo estudo, PEPRNICEK *et al.* (2006b) complementa o primeiro, apresentando outros resultados de estabilidade térmica (ensaio de vermelho de Congo, de acordo com ISO 182-1, e medidas de FTIR), que confirmaram a pior estabilidade térmica da alternativa Cloisite 93A; além disso, apresentou micrografias de MET confirmando a obtenção de uma estrutura intercalada/parcialmente esfoliada, com melhor qualidade no sentido Na-MMT < Cloisite 30B < Cloisite 93A. Porém, segundo os autores, maiores níveis de esfoliação foram obtidas na argila com pior efeito sobre a estabilidade térmica do PVC, reforçando a necessidade de aprofundamento no desenvolvimento de argilas organofílicas específicas para o PVC.

WANG *et al.* (2006) desenvolveram nanocompósitos híbridos de PVC/Na-MMT contendo partículas nanométricas (90 nm) de NBR vulcanizada com radiação gama. Através de um processo especial desenvolvido pelos autores, um látex de NBR foi vulcanizado totalmente utilizando um agente sensível à radiação gama (trimetilolpropanotrimetacrilato), o que garantiu a permanência de suas partículas primárias sem sofrer coalescência. Na-MMT foi adicionada a este látex pré-vulcanizado, na forma de suspensão aquosa, na concentração de 1% em massa, pré-esfoliada sob fortíssimo cisalhamento (13.000 rpm), em um misturador intensivo. A mistura aquosa final de borracha com a argila foi homogeneizada e seca posteriormente em um *spray dryer*. Resina de PVC e demais aditivos (estabilizante térmico, auxiliar de processamento acrílico e lubrificantes) foram adicionados a esta pré-mistura, e processados em um misturador interno de um reômetro de torque Brabender. A pré-esfoliação da Na-MMT em água garantiu um excelente grau de esfoliação da argila no nanocompósito, evidenciado por DRX e MET, e o processo desenvolvido pelos autores levou a um excelente grau de dispersão das partículas de borracha na matriz de PVC. Os resultados do excelente grau de esfoliação e dispersão obtidos, resultaram na melhoria de diversas propriedades, como o aumento da Tg (+ 5°C) e da resistência ao impacto (+ 51%); porém, não foram observadas melhorias na propriedade de combustão, avaliada através de calorimetria de cone. A técnica desenvolvida foi eficiente, mas deixa ainda a possibilidade de desenvolvimentos futuros visando aperfeiçoamento e melhoria de outras propriedades.

ZHAO *et al.* (2006) avaliaram nanocompósitos de PVC/O-MMT com farinha de madeira (70 pcr) tratada com organosilano, preparados em uma extrusora dupla-rosca cônica. As conclusões dos autores deixaram a desejar, uma vez que confundiram os efeitos da adição da O-MMT com o tratamento da farinha de madeira com o organosilano. Na prática, a presença das fibras de madeira provocou redução das propriedades da matriz de PVC (tal como observado por RODOLFO JR., 2005), e a incorporação da O-MMT não foi capaz de compensar esta redução de desempenho. Somente melhorias marginais no desempenho à combustão foram observados.

PAGÉ *et al.* (2007) estudaram nanocompósitos ternários de PVC/PMMA/MMT com dois tipos de argila (Na-MMT e O-MMT Nanocor I44PA, Nanocor Inc.). Os nanocompósitos foram produzidos por intercalação no estado fundido, em um misturador intensivo Werner Pfliegerer Gelimat, a 2.000 rpm de cisalhamento. Estes autores observaram que as amostras de nanocompósitos contendo O-MMT sofreram degradação bastante severa durante o processamento, levando-os a descartá-lo para qualquer análise posterior. As amostras contendo Na-MMT mostraram somente discreto aumento em algumas propriedades, possivelmente em função do processamento inadequado, em um equipamento não destinado ao PVC.

YANG, LI, TANG (2007) desenvolveram uma abordagem relativamente diferente. Estes pesquisadores modificaram uma Na-MMT com agentes organosilanos e intercalaram em suas galerias íons de cobre. Os nanocompósitos de PVC/Cu-MMT foram obtidos por intercalação no estado fundido em uma extrusora dupla-rosca, seguido de cisalhamento em moinho de rolos de laboratório. O processo proposto produziu nanocompósitos intercalados/parcialmente esfoliados, e seu estudo concentrou-se na avaliação das propriedades de combustão dos mesmos. A utilização da Cu-MMT nestes nanocompósitos provou ser uma excelente alternativa para a redução da flamabilidade e da emissão de fumaça, durante a combustão do PVC, com redução de 45 – 50% na fumaça emitida durante a queima do composto.

ISMAIL, MUNUSAMY (2007), por sua vez, produziram nanocompósitos de PVC com O-MMT (Nanocor I.30T) em um reômetro de torque Haake, avaliando os efeitos da incorporação de anidrido maleico como compatibilizante entre a argila e o polímero. Os resultados obtidos foram discretos, uma vez que a melhoria observada nas propriedades mecânicas como módulo de rigidez e resistência à tração, foram marginais.

BEYER (2007) avaliou as propriedades de combustão de nanocompósitos de PVC com

O-MMT, utilizando uma formulação típica da indústria de fios e cabos elétricos europeia. Os nanocompósitos foram obtidos por intercalação no estado fundido, em moinho de rolos de laboratório. Entretanto, os resultados obtidos foram desanimadores, uma vez que foi observada a degradação do PVC pela presença do sal de amônio quaternário na O-MMT, sem melhoria das propriedades de combustão quando medidas através de calorimetria de cone.

Entretanto, outro grupo de pesquisadores (KALEDOVA *et al.*, 2002) avaliou a incorporação de Na-MMT e O-MMT (Cloisite 30B) em um composto de PVC flexível. As argilas foram pré-esfoliadas em plastificante a 80°C, seguido de incorporação ao composto de PVC e intercalação no estado fundido, num malaxador Buss de alto cisalhamento. Corpos de prova foram obtidos por calandragem em um moinho de rolos de laboratório. Neste estudo foi possível observar melhoria das propriedades de combustão das amostras contendo 5% de MMT versus o composto de PVC tomado como referência, justificado pelos autores como sendo decorrente da formação de um resíduo carbonáceo-silicoso na superfície das amostras durante a combustão.

BENDERLY, OSORIO, IJDO (2008) utilizaram em seu estudo a técnica de pré-dispersão de duas argilas, bentonita e hectorita (EA-3287 e EA-3300, ambas desenvolvidas pela Elementis Specialties Inc.), no plastificante diisodeciltalato (DIDP), através do cisalhamento em misturador intensivo por 5 min a 4000 rpm, à temperatura ambiente. As argilas avaliadas foram modificadas com um sal de trietanolamônio, ao invés da modificação convencional com sal amônio quaternário, e conferiram melhorias na estabilidade térmica e na coloração dos nanocompósitos obtidos, notadamente no caso da hectorita, além de aumento das propriedades térmicas e de barreira ao oxigênio.

MOHGRI, AKBARIAN (2009) estudaram, por sua vez, os efeitos de diversos aditivos, incluindo uma O-MMT (Nanofil 9, Southern Clay Products Inc.) no comportamento de fusão e na estabilidade térmica de compostos de PVC rígido. Estes autores observaram que teores crescentes de O-MMT aceleraram o processo de fusão do composto de PVC, bem como aumentaram os valores de torque no reômetro de torque, em um comportamento semelhante ao apresentado por modificadores de fluxo acrílicos. A estabilidade térmica, por sua vez, foi severamente afetada de maneira negativa pela presença da O-MMT.

MATUANA (2009) também estudou os efeitos do processamento sobre o processo de intercalação/esfoliação de nanocompósitos de PVC com Na-MMT (Cloisite Na) e O-MMT (Cloi-

site 30B). Para isso, avaliou os efeitos da incorporação da argila em diferentes momentos da curva de processamento do composto de PVC, em um reômetro de torque Brabender. Os resultados obtidos mostraram que um melhor grau de dispersão e intercalação das argilas foi conseguido, com a incorporação das mesmas durante o processo de fusão do composto de PVC, possivelmente em decorrência da estrutura de grãos da resina de PVC já estar parcialmente desfeita devido ao cisalhamento. Em comparação com a incorporação da argila em outros momentos, incluindo durante a preparação do composto de PVC, esta alternativa apresentou melhores propriedades mecânicas e térmicas.

AWAD *et al.* (2009), em uma continuação do estudo anteriormente apresentado e publicado por BENDERLY, OSORIO, IJDO (2008), avaliaram as propriedades de flamabilidade de nanocompósitos de PVC/O-MMT utilizando as mesmas argilas desenvolvidas pela Elementis Specialties Inc. Os nanocompósitos foram preparados em um reômetro de toque Brabender, e foi possível observar redução significativa da geração de fumaça nas medidas realizadas em calorímetro de cone.

STERKY, HJERTBERG, JACOBSEN (2009) estudaram os efeitos de diferentes tipos de tratamento superficial (agentes intercalantes iônicos e não-iônicos) na formação de nanocompósitos de PVC/O-MMT em um moinho de rolos de laboratório, bem como em sua estabilidade térmica. Segundo os autores, todos os agentes intercalantes avaliados promoveram a intercalação da argila, sendo que os tipos iônicos aceleraram o processo de degradação. Os agentes intercalantes não-iônicos, entretanto, nem sempre promoveram um grau adequado de dispersão da argila na matriz de PVC. Os autores não apresentaram resultados de DRX ou MET que pudessem mostrar a presença de intercalação/esfoliação do PVC na argila, nem resultados de medidas de propriedades mecânicas, os quais ficaram para publicação futura, ainda não disponível.

YARAHMADI, JAKUBOWICZ, HJERTBERG (2010), deste mesmo grupo de pesquisa, avaliaram diferentes agentes quelantes na preparação de argilas para incorporação ao PVC. Os nanocompósitos de PVC/O-MMT foram preparados num *microcompounder* Xplore 15, após a pré-esfoliação da argila nos agentes quelantes. Apesar de terem obtido sucesso na intercalação da argila, as fotomicrografias de MEV de alta resolução apresentadas pelos autores mostram a baixa compatibilidade desta com a matriz de PVC.

MADALENO, SCHJØDT-THOMSEN, PINTO (2010) fizeram um estudo dos efeitos de

dois processos de incorporação de argilas (Na-MMT Cloisite Na e O-MMT Cloisite 30B) em nanocompósitos PVC/argila. Os autores avaliaram a produção de nanocompósitos através da mistura sob forte cisalhamento, em solução de tetraidrofurano (THF), do composto de PVC com as argilas avaliadas. Os corpos de prova para as medidas realizadas foram obtidos tanto pela prensagem de placas, formadas após a evaporação do solvente, quanto pelo pós-processamento das formulações assim preparadas numa injetora. Todas as alternativas avaliadas, em função dos processos de produção, resultaram em nanocompósitos intercalados/fortemente esfoliados, conforme avaliação de DRX. As propriedades mecânicas foram significativamente alteradas, notadamente o módulo de Young; porém, é interessante salientar que os autores detectaram redução no ponto de amolecimento Vicat das amostras, o que pode ser um indicador de alguma irregularidade na produção dos corpos de prova, tal como remanescência do solvente em meio às cadeias.

Finalmente, GE, JIA (2010) produziram nanocompósitos PVC/MMT, e compararam os efeitos da modificação da argila com dois tipos de agentes organossilanos (γ -aminopropil-trietoxissilano e γ -glicidoxipropil-trimetoxi-silano) em adição à organofilização mais tradicional com sal quaternário de amônio (C_{16}). Os resultados morfológicos mostraram maior tendência à esfoliação no caso da utilização do aminosilano, porém resultados bastante marginais de incremento de propriedades mecânicas e térmicas.

4.4. Materiais

A formulação do composto de PVC, tomada como referência e resumida na Tabela 4.1, baseou-se nas práticas comuns utilizadas nos transformadores de fios e cabos de PVC. Resina de PVC com valor $K 65 \pm 1^{\ddagger}$ (Norvic SP 1000, fornecida pela Braskem S/A, Camaçari, BA) foi utilizada como matriz polimérica principal. A estabilização térmica da formulação, sob ação da temperatura e cisalhamento presentes no processamento, foi efetuada através da incorporação de um estabilizante térmico, baseado em um coprecipitado de Ca/Zn (Naftomix XC-1202, fornecido pela Chemson Ltda., Rio Claro, SP). A utilização de estabilizantes térmicos baseados em Ca/Zn já é uma realidade como alternativa de substituição dos antigos sistemas baseados em metais pesados como o chumbo (MARKARIAN, 2005).

[‡] Equivalente a uma moesa molar numérica média da ordem de 55.000 dáltons, segundo TITOW (1984)

A flexibilização da formulação foi conseguida pelo uso tanto de diisodeciltalato (DIDP) (Scandiflex do Brasil S/A Indústrias Químicas, Mauá, SP), quanto óleo de soja epoxidado (OSE) (Drapex 6.8, Inbra Indústrias Químicas Ltda., Diadema, SP), respectivamente, plastificantes primário e secundário. O OSE possui efeito sinérgico com os carboxilatos de Ca e Zn do estabilizante térmico, atuando portanto como um co-estabilizante (RODOLFO JR., MEI, 2007).

Para manter coerência com as formulações tipicamente utilizadas pela indústria de compostos de PVC na área de isolamento de fios e cabos elétricos, foi incorporado um carbonato de cálcio precipitado (Barralev C, Imerys do Brasil Mineração Ltda., Barra do Piraí, RJ), de tamanho mediano de partícula (D_{50}) da ordem de 4 μm . Um lubrificante externo (ácido esteárico, Chemson Ltda., Rio Claro, SP), necessário ao adequado processamento da formulação nos diversos equipamentos utilizados, também foi incorporado.

Tabela 4.1 – Formulação do composto de PVC, adequada para revestimento de fios e cabos elétricos, tomada como referência e utilizada no experimento.

Ingrediente	Teor (pct)	Função na formulação
Norvic SP 1000	100	Homopolímero de PVC de valor K 65 (matriz polimérica), de uso geral
Naftomix XC-1202	3,5	Estabilizante térmico base Ca/Zn
Diisodeciltalato (DIDP)	45	Plastificante primário
Óleo de soja epoxidado (OSE)	5	Plastificante secundário, co-estabilizante
Barralev C	40	Carbonato de cálcio precipitado
Ácido esteárico	0,2	Lubrificante externo

A O-MMT utilizada neste estudo foi a Cloisite 30B, fornecida pela Southern Clay Products Inc. (Gonzales, EUA), e amplamente utilizada em diversos outros estudos envolvendo a obtenção de nanocompósitos de PVC, tais como os conduzidos por WANG et al., 2001; DU et al., 2003; HAIYAN et al., 2004; PAN et al., 2004; YALCIN, CAKMAK, 2004; YOO et al., 2004; YALCIN, CAKMAK, 2005; KOVAROVA et al., 2005; PEPRNICEK et al., 2006a; PEPRNICEK et al., 2006b; BENDERLY, OSORIO, IJDO, 2008; MATUANA, 2009.

Esta argila é uma montmorilonita natural modificada com um sal de amônio quaternário, baseado em metil-2-hidroxietil, acoplado a uma cadeia graxa de origem animal (sebo) contendo

aproximadamente 65% C₁₈, 30% C₁₆ e 5% C₁₄ (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC., 2008). Ainda segundo o fabricante, esta argila possui tamanho mediano de partícula (D₅₀) da ordem de 6 μm, *top cut* (avaliado pelo D₉₀) inferior a 13 μm e, como referência, uma distância basal ou interplanar (d₀₀₁) igual a 1,85 nm (DRX), determinada através da Equação de Bragg [4.1] (CALLISTER JR., 2002).

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \Rightarrow d = \frac{n \lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad [4.1]$$

Onde λ é o comprimento de onda do raios X utilizado (por exemplo, Cu-K α), n é um número inteiro qualquer, d é a distância interplanar considerada (por exemplo, d₀₀₁) e θ é o ângulo de difração do pico associado ao plano considerado. A Equação 4.1 mostra que o aumento da distância interplanar é refletido no difratograma correspondente pela redução progressiva do ângulo de difração (redução do denominador da Equação). Desta forma, o progresso da intercalação/esfoliação de uma dada argila em um nanocompósito é observado na forma do deslocamento dos picos de DRX na direção de menores ângulos, até o completo desaparecimento destes picos, indicando a perda total da organização cristalina da argila ou sua completa esfoliação; ou ainda, a perda de sensibilidade do difratômetro de raios X, em ângulos de difração mais reduzidos.

4.5. Métodos

4.5.1. Preparação dos compostos

Diferentes abordagens experimentais foram adotadas na preparação de seis compostos de PVC, de forma a permitir a avaliação de seus efeitos na morfologia dos nanocompósitos resultantes.

Todas as formulações foram homogeneizadas, utilizando-se um misturador intensivo Mecanoplast ML-9 (Rio Claro, SP). Inicialmente a resina, o estabilizante térmico, o carbonato de cálcio e o ácido esteárico foram adicionados ao misturador, à temperatura ambiente, e após cisalhamento sob temperatura de 80°C, foram incorporados os plastificantes DIDP e OSE, bem como a argila nos casos aplicáveis. A descarga da composição final foi realizada a 110°C, seguida de

resfriamento entre 35 e 40°C para evitar a formação de aglomerados.

Um dos efeitos avaliados neste estudo foi a pré-intercalação/esfoliação da argila em DIDP/OSE. Para isto, a quantidade de plastificante necessária à cada formulação do composto, foi aquecida entre 90 e 100°C em um béquer, utilizando-se de uma placa de aquecimento. A argila necessária para compor a formulação foi cisalhada à quente, na presença dos plastificantes, utilizando-se de um agitador Fisatom 7137 (70W) (São Paulo, SP), a 1200 – 1300 rpm, por 20 min, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Esta alternativa de processo de produção dos nanocompósitos foi comparada com a opção de incorporação da argila diretamente no misturador intensivo, na temperatura de 100°C, e pouco antes da descarga da mistura.

Outro efeito avaliado neste estudo foi a influência da granulação do composto obtido na forma de pó, ou *dry blend*, ao final do ciclo de mistura descrito anteriormente. Algumas das formulações foram processadas em uma extrusora de rosca simples Miotto, modelo LM 03/30 (30 mm, L/D 25) (São Bernardo do Campo, SP), usando-se o perfil de temperatura de 140-145-150°C e 80 rpm, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. A Tabela 4.2 apresenta de maneira resumida os diferentes fatores estudados.

Em todos os casos, independentemente do processo de produção escolhido, Corpos-de-prova foram obtidos após a plastificação das composições, em uma calandra de laboratório Mecanoplast (Rio Claro, SP). A temperatura, o tempo e a rotação de operação, para preparar as placas de cerca de 3 mm de espessura, com as quais se confeccionou os corpos-de-prova, foram 160°C, por 3 min a 20 rpm, respectivamente. A prensagem das chapas foi feita entre placas de aço inoxidável, em uma prensa Luxor a 175°C (São Paulo, SP).

Tabela 4.2 – Sumário dos fatores estudados nas diferentes formulações de PVC/O-MMT preparadas (valores em % m/m).

Formulação	Teor de O-MMT	Pré-esfoliação a quente	Granulação
F1	0%	-	Não
F2	0%	-	Sim
F3	5%	Não	Não
F4	5%	Não	Sim
F5	5%	Sim	Não
F6	5%	Sim	Sim

4.5.2. Caracterização morfológica dos nanocompósitos

A formação dos nanocompósitos foi avaliada através de técnicas consideradas complementares (PAUL, ROBESON, 2008; PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008): difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Difrátogramas de raios X foram obtidos em amostras retiradas das placas prensadas, em um difratômetro Siemens D500 (Karlsruhe, Alemanha), no modo de reflexão, utilizando-se de um feixe de raios X incidente de Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), e operado a 40 kV e 40 mA. As medidas de DRX foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foram realizadas varreduras entre $2\theta = 1$ e 45° , com passo de $0,05^\circ$. Amostras finas (cerca de 70 nm de espessura) de cada formulação foram obtidas em um ultramicrotomo Leica EM FC6 (Wetzlar, Alemanha), com faca de diamante Drukker 3 mm/ 45° , na temperatura de -140°C , no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. As observações de MET destas amostras finas foram realizadas em um equipamento Jeol JEM-1200 EX II (Tóquio, Japão), a 80 kV, no CME/UFRGS.

A utilização conjunta destas duas técnicas permitiu a inferência mais precisa a respeito sobre o real estado de mistura dos diversos aditivos e grau de esfoliação/intercalação da argila, no corpo da matriz polimérica, bem como a identificação das formulações nas quais se conseguiu efetivamente a formação de nanocompósitos PVC/argila.

4.5.3. Propriedades mecânicas

Propriedades de tração (módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura) da série de nanocompósitos foram determinadas em dez corpos de prova ASTM D638-08 tipo IV, para cada formulação, em uma máquina universal de ensaios MTS modelo Alliance 5/RT (Eden Prairie, EUA), na velocidade de 50 mm min^{-1} , no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Os ensaios foram realizados na temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

4.5.4. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica estática das diferentes formulações foi determinada em um forno Metrastat IR 400 (Dr. Stapfler GmbH, Düsseldorf, Alemanha), em atmosfera de ar ambiente, de acordo com a AFNOR T51-224-1:1999, com exposição de 1 h nas temperaturas de 190, 210 e 230°C , no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Os corpos de prova para este ensaio foram retirados diretamente das formulações, após o processamento na calandra. As fitas resultantes da exposição à temperatura no forno Metrastat foram analisadas quanto à variação de cor ($\Delta E L^*a^*b^*$), usando-se *scanner* e *software* FluoScan (Dr. Stapfler GmbH, Düsseldorf, Alemanha).

4.5.5. Análise estatística

As análises estatísticas triviais foram realizadas utilizando-se os recursos do Microsoft Excel. Análises mais sofisticadas, tais como a avaliação dos efeitos das diferentes variáveis estudadas neste projeto experimental (método de incorporação da O-MMT e efeito da granulação em extrusora), foram realizadas com o suporte do aplicativo Minitab 15 (Minitab, Inc., State College, EUA), pelo fato das formulações F2 a F6 constituírem um projeto de experimentos de dois fatores em dois níveis.

4.6. Resultados e discussões

4.6.1. Avaliação morfológica dos nanocompósitos obtidos

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados de DRX das formulações contendo O-MMT em sua composição. É possível verificar que, independentemente do processo de produção

escolhido, ocorreu formação de nanocompósitos de PVC/O-MMT. Em todos os casos ocorreu deslocamento e atenuação do pico d_{001} da O-MMT, originalmente a $2\theta = 4,70^\circ$ [$d_{001} = 1,88$ nm, em linha com os dados do fornecedor (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC., 2008)], para valores da ordem de $2\theta = 2,10$ a $2,15^\circ$ ($d_{001} = 4,10$ a $4,20$ nm). Este deslocamento do pico de difração principal da O-MMT, para valores menores de ângulo 2θ , é um importante indicativo do aumento do espaçamento entre as lamelas do silicato, resultante da intercalação de moléculas dos plastificantes e/ou de cadeias do PVC nas galerias da argila. Resultados de outros autores (WANG et al., 2001; KALEDOVA et al., 2002; YALCIN, CAKMAK, 2004; KOVAROVA et al., 2005; PEPRNICEK et al., 2006a; PEPRNICEK et al., 2006b; BENDERLY, OSORIO, IJDO, 2008; FRANCIS, SCHMIDT, 2008), sempre utilizando DOP como plastificante, indicam valores diversos para d_{001} , variando entre 3,1 até 4,9 nm; ou seja, da mesma ordem de grandeza que os obtidos neste estudo.

Examinando-se o difratograma de raios X para a argila Cloisite 30B pura, é possível verificar a presença de um pico discreto, em ângulos 2θ entre 8 e 9° ($d_{001} = 0,98$ a $1,10$ nm), correspondente provavelmente à argila montmorilonita sódica residual (JANG, WANG, WILKIE, 2005).

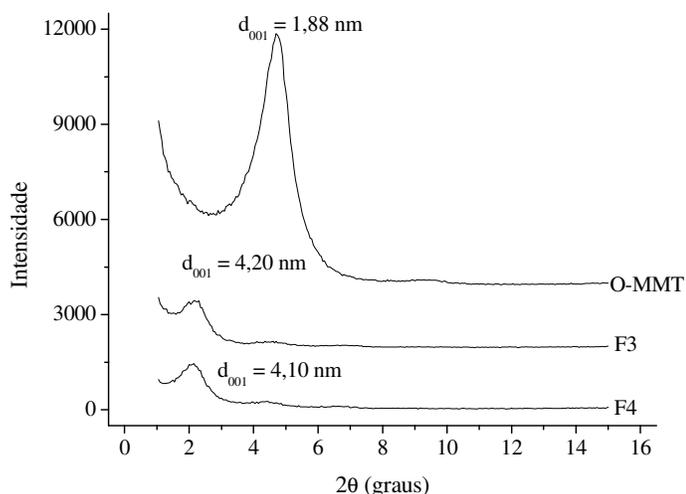


Figura 4.1 – Difratogramas de raios X para as amostras de nanocompósitos PVC/O-MMT obtidos pela incorporação da argila diretamente no misturador intensivo: F3 (composto em pó); e F4 (composto granulado).

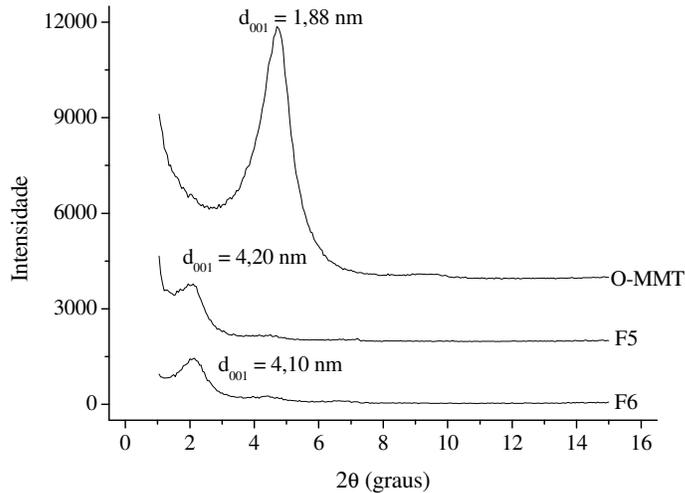


Figura 4.2 – Difratomogramas de raios X para as amostras de nanocompósitos PVC/O-MMT obtidos pela incorporação da argila previamente esfoliada em DIDP/OSE a quente: F5 (composto em pó); e F6 (composto granulado).

O processo de gelificação e fusão das resinas de PVC durante o processamento é um fenômeno bastante complexo, do ponto de vista de sua cinética, e foi amplamente estudado (FAULKNER, 1975; RABINOVITCH, SUMMERS, 1980; MARQUES, COVAS, 2003; FILLOT et al., 2006; ALVES, RODOLFO JR., 2006). De maneira resumida, trata-se da destruição dos grãos de PVC (120 – 150 μm de diâmetro) originários do processo de polimerização em suspensão, por conta de cisalhamento. Como consequência, ocorre a formação de um gel de partículas primárias ($\sim 1 \mu\text{m}$ de diâmetro), fundido pela interdifusão de macromoléculas decorrente dos efeitos do cisalhamento e da temperatura. Neste contexto, uma hipótese a ser considerada é que a intercalação de macromoléculas de PVC nas galerias do silicato pode ser pouco eficiente, uma vez que seria termodinamicamente mais favorável a intercalação de moléculas orgânicas de menor massa molar, tal como as do plastificante, que estariam promovendo o observado aumento do espaçamento interlamelar identificado nas medidas de DRX. Reforça esta hipótese o fato de que o valor do parâmetro de solubilidade da argila Cloisite 30B $[(16,8 \text{ J cm}^{-3})^{1/2}]$, segundo JANG, WANG, WILKIE, 2005] é idêntico ao valor médio estimado para os plastificantes ftálicos (WYPYCH, 2004), enquanto que o valor para o polímero PVC $[(18,7 \text{ J cm}^{-3})^{1/2}]$ é relativamente superior (SENICHEV, TERESHATOV, 2004). Ou seja, além da própria questão da massa molar,

a maior compatibilidade química do DIDP com o sal de amônio quaternário presente na Cloisite 30B, leva a crer na hipótese de sua intercalação nas galerias da argila, no lugar das cadeias do polímero PVC.

Os difratogramas apresentados sugerem ainda que, mesmo após o processamento, existem evidências da presença de tactoides (aglomerados não esfoliados) remanescentes de intercalação/esfoliação da O-MMT, demonstrado pela presença de picos bastante discretos e largos ao redor de $2\theta = 4,70^\circ$.

PAUL, ROBESON (2008) citam que este tipo de coexistência de diferentes níveis de esfoliação, desde o totalmente não esfoliado (tactoides) até a esfoliação total (lamelas de silicato dispersas na matriz polimérica), é comum em nanocompósitos obtidos pelo processo de intercalação no estado fundido. Isto ocorre em função do próprio mecanismo de dispersão e esfoliação da argila. Um mecanismo proposto por FORNES et al. (2001), apresentado na Figura 4.3, sugere que o processo de esfoliação da argila inicia-se com a divisão das partículas originais da O-MMT em tactoides. Tais aglomerados são posteriormente deformados por conta da taxa e tensão de cisalhamento incidentes, durante o processamento no estado fundido. Finalmente, por conta de um processo combinado de difusão de cadeias e de outros componentes orgânicos da formulação, tais como plastificantes, e do cisalhamento resultante do processamento, as folhas ou lamelas de silicato sofrem a intercalação nas galerias, podendo até atingir a esfoliação completa.

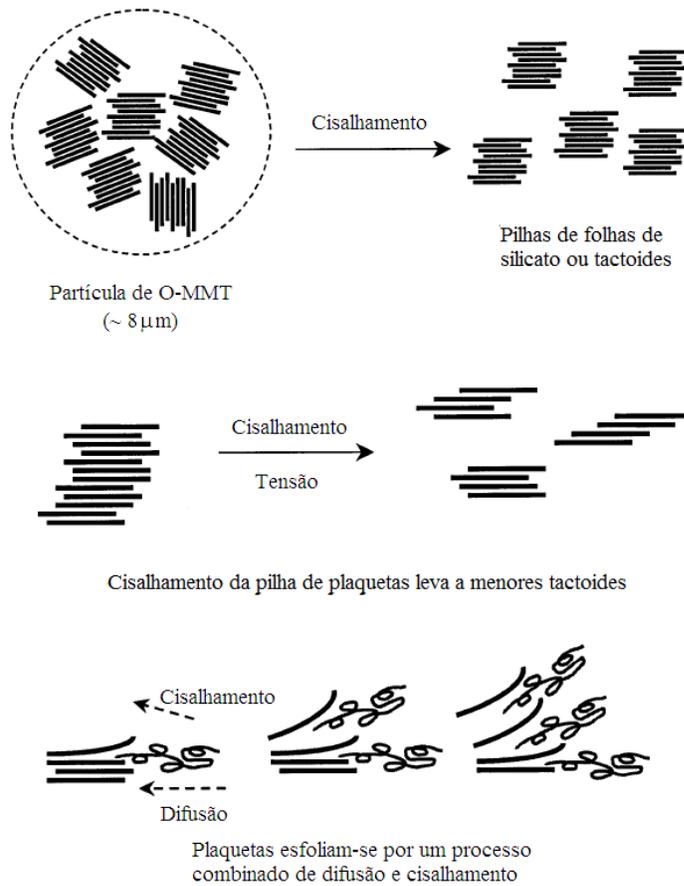


Figura 4.3 – Mecanismo de dispersão e esfoliação da argila durante o processo de intercalação no estado fundido, segundo FORNES et al. (2001).

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam fotomicrografias de MET e complementam as constatações da análise de DRX. As observações de MET permitem visualizar, em todas as amostras, a presença de folhas de silicato esfoliadas, coexistindo com estruturas intercaladas e mesmo alguns tactoides, confirmando as evidências demonstradas na análise de DRX.

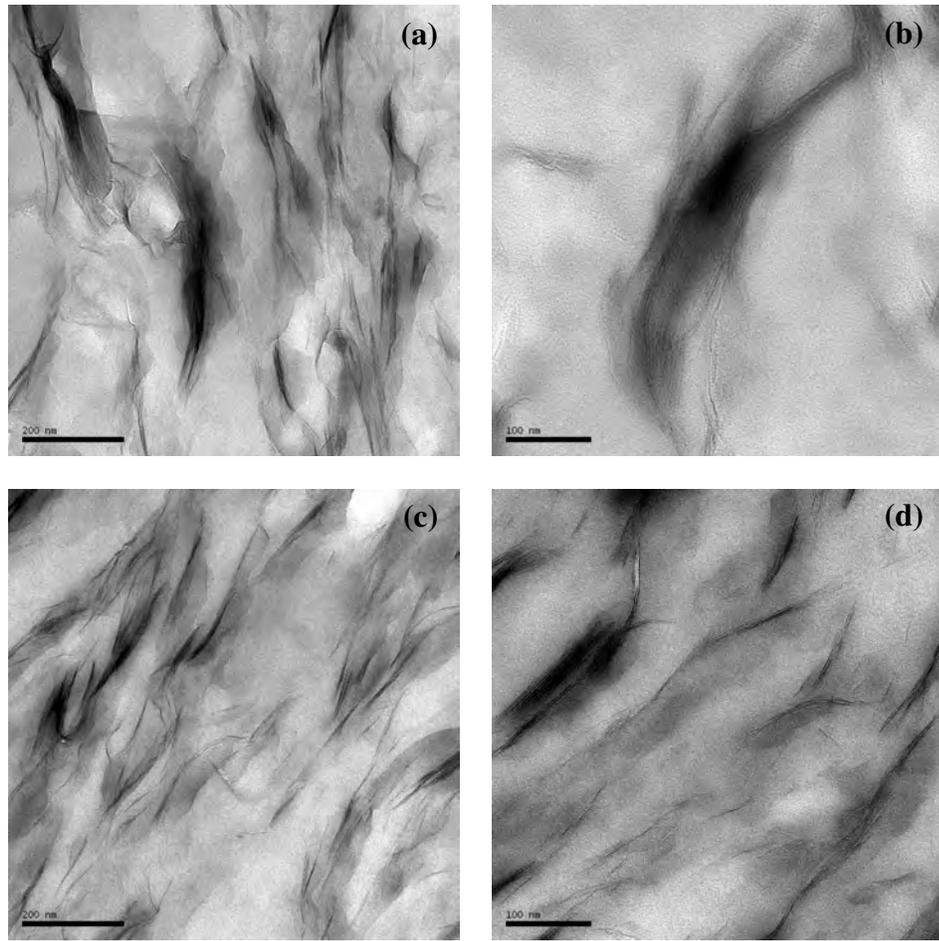


Figura 4.4 – Fotomicrografias de MET para as amostras de nanocompósitos PVC/O-MMT obtidos pela incorporação da argila diretamente no misturador intensivo: (a) e (b) F3 (composto em pó); (c) e (d) F4 (composto granulado). As barras de referência equivalem a 200 nm (micrografias à esquerda) e 100 nm (micrografias à direita).

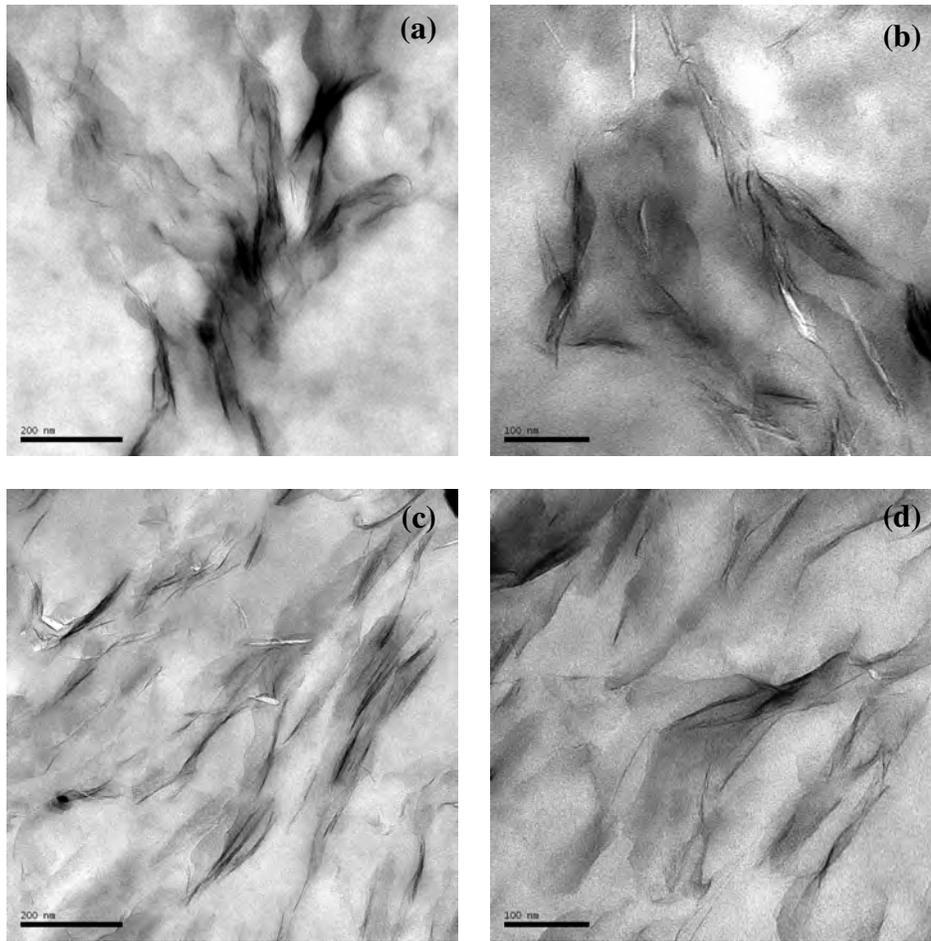


Figura 4.5 – Fotomicrografias de MET para as amostras de nanocompósitos PVC/O-MMT obtidos pela incorporação da argila previamente esfoliada em DIDP/OSE a quente: (a) e (b) F5 (composto em pó); (c) e (d) F6 (composto granulado). As barras de referência equivalem a 200 nm (micrografias à esquerda) e 100 nm (micrografias à direita).

4.6.2. Propriedades mecânicas

A Tabela 4.3 e as Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam, respectivamente, os resultados de módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura, das diferentes formulações estudadas. É possível verificar que, em todas estas propriedades, houve um efeito significativo com a incorporação da O-MMT, em comparação com as formulações F1 e F2 tomadas como referência. A incorporação da argila promove aumento do módulo de Young, por conta do efeito de reforço, e redução da tensão de ruptura e alongamento na ruptura, indicativos de fragilização por

conta da presença de inclusões na matriz polimérica.

Uma análise detalhada dos resultados experimentais, de forma a identificar a significância estatística dos efeitos dos fatores processo de incorporação da O-MMT (direto no misturador e pré-esfoliado a quente) e morfologia final do composto (em pó ou granulado), foi realizada com o auxílio do software Minitab 15, e também é apresentada na Tabela 4.3. A análise de variância (ANOVA) dos resultados, em função dos fatores, mostrou que os efeitos do processo de incorporação da O-MMT não são estatisticamente significativos para nenhuma das propriedades de tração avaliadas, com valores da estatística p variando entre 0,230 e 0,515. No entanto, os efeitos da granulação do composto, como seria de se esperar, são bastante significativos para todas as propriedades medidas (valor $p < 0,001$, ou seja, mais de 99,9% de significância estatística para a diferença entre as médias), particularmente para a tensão de ruptura e alongamento na ruptura, indicativos de uma menor incidência de inclusões fragilizadoras na microestrutura dos nanocompósitos, que foram melhor processados e/ou homogeneizados.

A granulação dos compostos promove uma redução estatisticamente significativa no valor do módulo de Young das formulações granuladas, em comparação àquelas processadas diretamente do composto de PVC na forma de pó. Isto pode ser devido a uma maior interação entre a argila, melhor esfoliada, e a matriz polimérica, através da interface do sal de amônio quaternário. Uma vez que as formulações granuladas possuem maior área de interface com a O-MMT exposta, é possível que a lubricidade conferida pela cadeia alifática do sal de amônio quaternário reduza discretamente o valor do módulo de Young, em função da menor mobilização das cadeias do polímero quando em contato com a argila.

Tabela 4.3 – Resultados das medidas das propriedades de tração, e valores da estatística *p* dos efeitos das variáveis do projeto experimental, para as formulações de PVC estudadas.

Formulação	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
F1	10,6 ± 0,8	13,9 ± 0,4	384 ± 22
F2	10,0 ± 0,5	15,2 ± 0,5	406 ± 14
F3	27,8 ± 1,5	7,6 ± 0,4	78 ± 10
F4	23,0 ± 1,3	10,9 ± 0,5	251 ± 47
F5	28,8 ± 2,1	9,4 ± 0,4	119 ± 9
F6	21,4 ± 1,4	10,2 ± 0,7	233 ± 27
Efeito da pré-esfoliação	0,515	0,230	0,510
Efeito da granulação	0,000	0,000	0,000

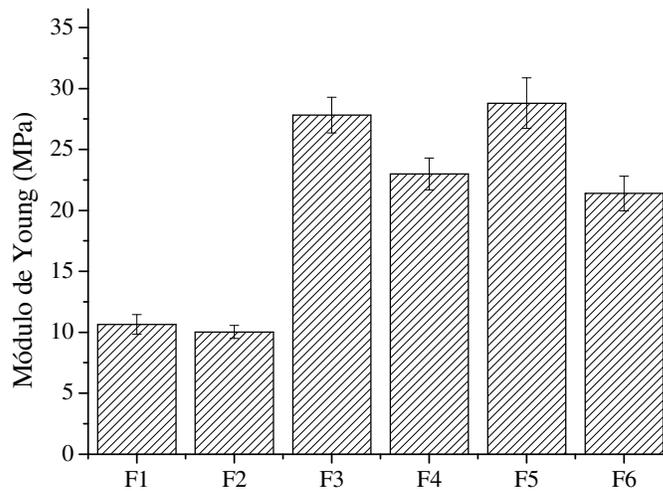


Figura 4.6 – Módulo de Young das formulações de PVC/O-MMT avaliadas.

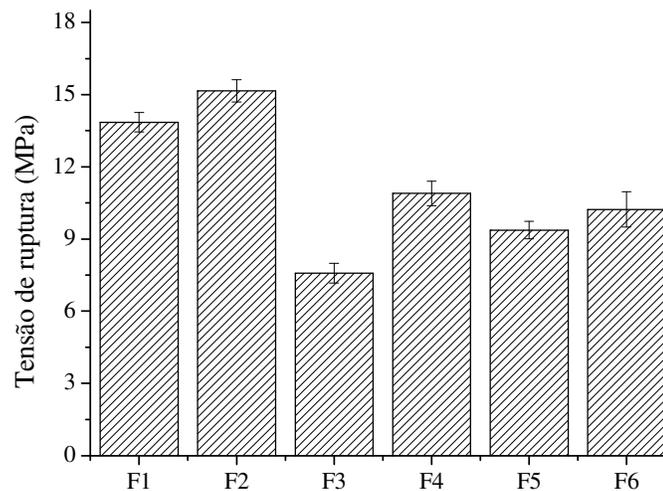


Figura 4.7 – Tensão de ruptura das formulações de PVC/O-MMT avaliadas.

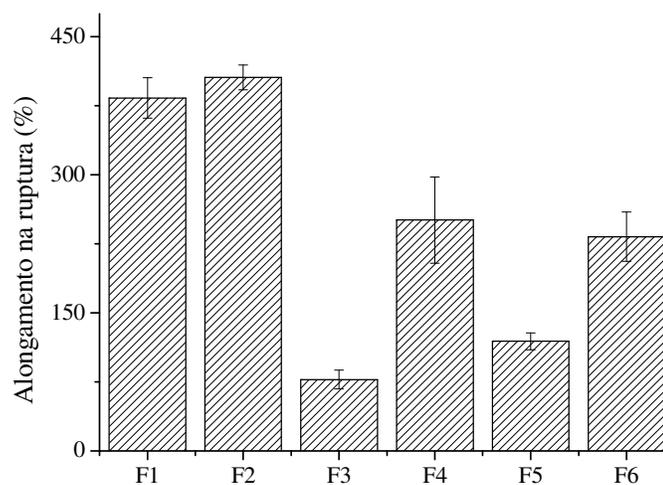


Figura 4.8 – Alongamento na ruptura das formulações de PVC/O-MMT avaliadas.

4.6.3. Estabilidade térmica

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os resultados do ensaio de estabilidade térmica estática em forno Metrastat a 190, 210 e 230°C. É possível verificar o mesmo padrão de comportamento nas três temperaturas avaliadas; ou seja, a incorporação da O-MMT afeta negativamente e de maneira significativa, a estabilidade térmica dos compostos de PVC, corroborando os efeitos

deletérios do sal de amônio quaternário no processo de desidrocloração, já observados por outros pesquisadores (PEPRNICEK et al., 2006a; PEPRNICEK et al., 2006b).

Os dados da análise colorimétrica das fitas provenientes do forno Metrastat, apresentados na Tabela 4.4, permitiu a determinação do início da degradação, indicado através da mudança do patamar de $\Delta E L^*a^*b^*$ em relação à cor original de cada formulação, antes da exposição à temperatura de ensaio (vide Figuras 4.9 a 4.11). Os dados de tempo de degradação foram tratados quanto à análise de variância, utilizando-se o software Minitab 15. Assim foi confirmado que os efeitos dos fatores processo de incorporação da O-MMT e morfologia final do composto, não são significativos do ponto de vista estatístico, uma vez que apresentam valores da estatística $p = 0,840$ e $0,704$, respectivamente.

Tabela 4.4 – Tempo para início ou *onset* do processo de degradação do PVC no ensaio de estabilidade térmica estática, e valores da estatística p dos efeitos do processo de incorporação da O-MMT no PVC e morfologia, em função da temperatura de ensaio, para as formulações estudadas.

Formulação	<i>Onset</i> (min) 190°C	<i>Onset</i> (min) 210°C	<i>Onset</i> (min) 230°C
F1	> 60,0	37,3	25,4
F2	> 60,0	37,5	26,1
F3	21,8	11,6	11,2
F4	18,4	13,0	10,1
F5	20,8	14,6	10,7
F6	19,0	13,5	10,7
Efeito da pré-esfoliação	0,840		
Efeito da granulação	0,704		



Figura 4.9 – Resultados visuais de estabilidade térmica estática das formulações de PVC/O-MMT: 1 hora a 190°C.



Figura 4.10 – Resultados visuais de estabilidade térmica estática das formulações de PVC/O-MMT: 1 hora a 210°C.



Figura 4.11 – Resultados visuais de estabilidade térmica estática das formulações de PVC/O-MMT: 1 hora a 230°C.

4.7. Conclusões

Nanocompósitos de PVC/O-MMT com microestrutura híbrida intercalada/parcialmente esfoliada foram obtidos, independentemente da forma de apresentação do composto de partida; ou seja, pó ou granulado, e do método de incorporação da O-MMT à resina de PVC, diretamente no misturador intensivo ou pré-esfoliada em DIDP/OSE a quente.

Medidas de DRX e observações de MET confirmam a microestrutura híbrida; a formação dos nanocompósitos foi também evidenciada pela alteração significativa das propriedades de tração das formulações, particularmente aumento do módulo de Young. Ainda, foi possível verificar que a granulação dos compostos beneficia a qualidade da microestrutura do nanocompósito, uma vez que foi observada menor sensibilidade à fratura do mesmo.

Com relação à estabilidade térmica, confirmaram-se as conclusões de outros pesquisadores já citados anteriormente, que observaram piora da resistência à desidrocloração com a incorporação da O-MMT, devido à presença do sal de amônio quaternário. Este estudo permitiu ainda evidenciar que a granulação dos compostos não induz piora adicional nesta característica do composto, uma vez que não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre formulações processadas a partir do pó em comparação com os compostos granulados.

Referências bibliográficas

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R**, v.28, n.1-2, p.1-63, 2000.

ALVES, J. P. D., RODOLFO JR., A. Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão. **Polímeros**, v.16, n.2, p.165-173, 2006.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 638-08**: Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken, 2008. 16p.

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION, Paris. **T51-224-1:1999**: Plastiques – Détermination de la stabilité thermique par étuvage (enceinte à plateau mobile) – Partie 1: Généralités. Paris, 1999. 8p.

AWAD, W. H. et al. Material properties of nanoclay PVC composites. **Polymer**, v. 50, n.8, p.1857-1867, 2009.

BAO, Y.-Z., HUANG, Z.-M., WENG, Z.-X. Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/layered double hydroxides nanocomposite via *in situ* suspension polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, n.2, p.1471-1477, 2006.

BENDERLY, D.; OSORIO, F.; IJDO, W. L. PVC nanocomposites – Nanoclay chemistry and performance. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.14, n.4, p.155-162, 2008.

BEYER, G. Flame retardancy of thermoplastic polyurethane and polyvinyl chloride by organoclays. **Journal of Fire Sciences**, v.25, n.1, p.65-78, 2007.

BROZA, G. et al. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). **Composites Science and Technology**, v.67, n.5, p.890-894, 2007.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais. Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 408p.

CHAZEAU, L., CAVAILLÉ, J. Y., TERECH, P. Mechanical behaviour above T_g of a plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers; a SANS structural study. **Polymer**, v.40, n.19, p.5333-5344, 1999.

CHEN, C.-H. et al. Preparation and characterization of rigid poly(vinyl chloride)/MMT nanocomposites. II. XRD, morphological and mechanical characteristics. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.44, n.15, p.2145-2154, 2006.

CHEN, C.-H., TENG, C.-C., YANG, C.-H. Preparation and characterization of rigid poly(vinyl chloride)/MMT nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.43, n.12, p.1465-1474, 2005.

CHEN, N. et al. Effect of nano-CaCO₃ on mechanical properties of PVC and PVC/Blendex blend. **Polymer Testing**, v.23, n.2, p.169-174, 2004.

DU, J. et al. An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly(vinyl chloride)-clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.79, n.22, p.319-324, 2003.

FAULKNER, P. G. The use of a programmable Brabender mixer head for the evaluation of the processing characteristics of poly(vinyl chloride). **Journal of Macromolecular Science – Physics B**, v.11, n.2, p.251-279, 1975.

FERNANDO, N. A. S., THOMAS, N. L. Effect of precipitated calcium carbonate on the mechanical properties of poly(vinyl chloride). **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.13, n.2, p.98-102, 2007.

FILLOT, L.-A., et al. U-PVC gelation level assessment, part 1: Comparison of different techniques. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.12, n.3, p.98-107, 2006.

FORNES, T. D. et al. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v.42, n.25, p.9929-9940, 2001.

FRANCIS, N., SCHMIDT, D. F. PVC/layered silicate nanocomposites: preparation, characterization and properties. In ANTEC, 2007, Cincinnati. **Proceedings...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 2008.

GE, M., JIA, D. Influence of coupling agent on the properties and structures of poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials** (2010), doi:10.1177/0892705710369074.

GESENHUES, U. Influence of titanium dioxide pigments in the photodegradation of poly(vinyl

- chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.68, n.2, p.185-196, 2000.
- GONG, F. et al. Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via *in situ* suspension polymerization. **Polymer Testing**, v.23, n.7, p.847-853, 2004a.
- GONG, F. et al. Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.84, n.2, p.289-294, 2004b.
- GONG, F. L. et al. Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite. **Journal of Materials Science**, v.39, n.1, p.293-294, 2004c.
- GUOJIAN, W. et al. Study of SMA graft modified MWNT/PVC composite materials. **Materials Science and Engineering: A**, v.472, n.1-2, p.136-139, 2008.
- HAIYAN, H. et al. Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/organoclay nanocomposites by *in situ* intercalation. **Polymer International**, v.53, n.2, p.225-231, 2004.
- ISMAIL, H., MUNUSAMY, Y. Poly(vinyl chloride)/organoclay nanocomposites: Effects of filler loading and maleic anhydride. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.26, n.16, p.1681-1694, 2007.
- JANG, B. N.; WANG, D.; WILKIE, C. A. Relationship between the solubility parameter of polymers and the clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant. **Macromolecules**, v.38, n.15, p.6533-6543, 2005.
- KALENDOVA, A. et al. Modified clay in polyvinyl chloride (PVC). In: ANTEC, 2002, São Francisco. **Proceedings...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 2002.
- KEMAL, I. et al. Toughening of unmodified polyvinylchloride through the addition of nanoparticulate calcium carbonate. **Polymer**, v.50, n.16, p. 4066-4079, 2009.
- KIM, S. H., KWAK, S.-Y., SUZUKI, T. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂ nano-hybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC. **Polymer**, v.47, n.9, p.3005-3016, 2006.
- KOVAROVA, L. et al. Structure analysis of PVC nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v.221, n.1, p.105-114, 2005.

LIANG, Z.-M. et al. PVC/montmorillonite nanocomposites based on a thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifier. **Journal of Applied Polymer Science**, v.92, n.1, p.567-575, 2004.

MADALENO, L., SCHJØDT-THOMSEN, J., PINTO, J. C. Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding. **Composites Science and Technology**, v.70, n.5, p.804-814, 2010.

MARKARIAN, J. Environmental concerns push wire and cable forward. **Plastics Additives & Compounding**, v.7, n.4, p.24-27, 2005.

MARQUES, R. P., COVAS, J. A. **Processing characteristics of U-PVC compounds**. Estarreja: Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, 2003. 32p.

MATUANA, L. M. Rigid PVC/(layered silicate) nanocomposites produced through a novel melt-blending approach. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.15, n.2, p.77-86, 2009.

MOHGRI, M., AKBARIAN, M. Effects of nanoclay and additives on the fusion characteristics and thermal stability of poly(vinyl chloride) nanocompounds. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.15, n.2, p.92-98, 2009.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1994. 580p.

PAGÉ, D. J. Y. S. et al. Mechanical and heat deflection properties of PVC/PMMA/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.13, n.2, p.91-97, 2007.

PAN, M. et al. Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via *in situ* emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.94, n.1, p.277-286, 2004.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v.49, n.15, p. 3187-3204, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.33, n.12, p.1119-1198, 2008.

PEPRNICEK, T. et al. Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, n.8, p.1855-1860, 2006a.

PEPRNICEK, T. et al. Poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, n.12, p.3322-3329, 2006b.

RABINOVITCH, E. B., SUMMERS, J. Poly(vinyl chloride) processing morphology. **Journal of Vinyl Technology**, v.2, n.3, p.165-168, 1980.

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of poly(vinyl chloride)/compatibilizer/organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation. **Polymer Testing**, v.24, n.3, p.316-323, 2005.

REN, T. et al. Preparation, characterization, and properties of poly(vinyl chloride)/organophilic-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Composites**, v.27, n.1, p.55-64, 2006.

RODOLFO JR., A. **Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus**. 2005. 222 f. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

RODOLFO JR., A., MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: uma revisão. **Polímeros**, v.17, n.3, p.263-275, 2007.

SANZ, R. et al. A magnetopolymeric nanocomposite: Co₈₀Ni₂₀ nanoparticles in a PVC matrix. **Nanotechnology**, v.16, n.5, p.S278-S281, 2005.

SCHAEFER, D. W., JUSTICE, R. S. How nano are nanocomposites? **Macromolecules**, v.40, n.24, p.8501-8517, 2007.

SENICHEV, V. Y.; TERESHATOV, V. V. Theories of compatibility. In: WYPYCH, G. **Handbook of plasticizers**. Toronto: Chemtech Publishing, 2004. p.121-150.

SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC. **Cloisite 30B – Typical physical properties bulletin**. Disponível em www.scprod.com. Acesso em 4 fev. 2008.

STERKY, K., HJERTBERG, T.; JACOBSEN, H. Effect of montmorillonite treatment on the thermal stability of poly(vinyl chloride) nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.94, n.9, p. 1564-1570, 2009.

STERZYŃSKI, T., et al. The influence of carbon nanotubes on the PVC glass transition tempera-

ture. **Composites Science and Technology**, v.70, n.6, p.966-969, 2010.

SUN, S. et al. Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites. **European Polymer Journal**, v.42, n.7, p.1643-1652, 2006b.

SUN, S. et al. Interfacial structures and mechanical properties of PVC composites reinforced by CaCO₃ with different particle sizes and surface treatments. **Polymer International**, v.55, n.2, p.158-164, 2006a.

TITOW, W. V. Stabilizers: General aspects. In: TITOW, W. V. **PVC technology**. 4. ed. Londres: Elsevier Applied Science Publisher, 1984. p.255-334.

WAN, C. et al. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v.22, n.4, p.453-461, 2003b.

WAN, C. et al. Effect of epoxy resin on morphology and physical properties of PVC/organophilic montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.89, n.8, p.2184-2191, 2003a.

WANG, D. et al. Melt blending preparation of PVC-sodium clay nanocomposites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.8, n.2, p.139-150, 2002.

WANG, D. et al. PVC-clay nanocomposites: Preparation, thermal and mechanical properties. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.7, n.4, p.203-213, 2001.

WANG, D., WILKIE, C. A. Preparation of PVC-clay nanocomposites by solution blending. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.8, n.4, p.238-245, 2002.

WANG, N. Y. et al. Preparation and characterization of nano-CaCO₃ encapsulated with polyacrylic and its application in PVC toughness. **Journal of Applied Polymer Science**, v.115, n.3, p.1336-1346, 2010.

WANG, Q. et al. Novel rigid poly(vinyl chloride) ternary nanocomposites containing ultrafine full-vulcanized powdered rubber and untreated nano-sized calcium carbonate. **Materials Letters**, v.61, n.4-5, p.1174-1177, 2007.

WANG, Q. et al. Preparation and properties of PVC ternary nanocomposites containing elasto-

meric nanoscale particles and exfoliated sodium-montmorillonite. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.291, n.6, p.655-660, 2006.

WU, D. et al. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: Effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology and rheology. **Journal of Applied Polymer Science**, v.92, n.4, p.2714-2723, 2004.

WYPYCH, G. Plasticizer types. In: WYPYCH, G. **Handbook of plasticizers**. Toronto: Chemtech Publishing, 2004. p.8-71.

XIE, X.-L. et al. Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by *in situ* polymerization. **Polymer**, v.45, n.19, p.6665-6673, 2004a.

XIE, X.-L. et al. Structure-property relationships of an in-situ PMMA modified nano-sized antimony trioxide filled poly(vinyl chloride) nanocomposites. **Polymer**, v.45, n.8, p.2793-2802, 2004b.

XU, W. B. et al. Polyvinyl chloride/ montmorillonite nanocomposites. Glass transition temperature and mechanical properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.78, n.1, p.91-99, 2004.

YALCIN, B., CAKMAK, M. Molecular orientation behaviour of poly(vinyl chloride) as influenced by the nanoparticles and plasticizer during uniaxial film stretching in the rubbery stage. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.43, n.6, p.724-742, 2005.

YALCIN, B., CAKMAK, M. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. **Polymer**, v.45, n.19, p.6623-6638, 2004.

YÁÑEZ-FLORES, I. G. et al. Preparation and characterization of magnetic PVC nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.353, n.8-10, p.7899-801, 2007.

YANG, Z., LI, B., TANG, F. Influence of Cu²⁺-organic montmorillonites on thermal decomposition and smoke emission of poly(vinyl chloride) by cone calorimetric study. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.13, n.1, p.31-39, 2007.

YARAHMADI, N., JAKUBOWICZ, I, HJERTBERG, T. Development of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites using chelating agents. **Polymer Degradation and Stabil-**

ity, v.95, n.2, p. 132-137, 2010.

YOO, Y. et al. Enhancement of the thermal stability, mechanical properties and morphologies of recycled PVC/clay nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v.52, n.5, p.373-380, 2004.

ZHANG, L., CHEN, X., LI, C. Mechanical properties of PVC/nano-CaCO₃ composites. **Journal of Materials Science Letters**, v.40, n.8, p.2097-2098, 2005.

ZHAO, Y. et al. Properties of poly(vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite nanocomposites: Effects of coupling agents and layered silicate. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, n.12, p.2874-2883, 2006.

5. NANOCOMPÓSITOS DE POLI(CLORETO DE VINILA)/ÓXIDOS METÁLICOS/MONTMORILONITA ORGANICAMENTE MODIFICADA: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E MODELAGEM DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.1. Resumo

Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) flexível com óxidos metálicos (cobre (II), molibdênio e zinco) e argila organicamente modificada (O-MMT), foram preparados utilizando-se o processo de pré-esfoliação da argila em plastificantes a quente e posterior intercalação no estado fundido. A morfologia dos nanocompósitos obtidos foi avaliada através de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foram também avaliadas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas das formulações preparadas, bem como a estabilidade térmica dinâmica. Nanocompósitos de microestrutura híbrida intercalada/parcialmente esfoliada foram obtidos em todas as condições estudadas, tal como demonstrado pelos resultados de DRX e de MET; e, indiretamente, pelo incremento do módulo de Young das formulações, com o aumento do teor de O-MMT incorporado. A modelagem dos resultados de módulo de Young pelas teorias de Halpin-Tsai, Hui-Shia e Lewis–Nielsen mostraram que o processo de preparação dos nanocompósitos levou a um incremento da razão de aspecto da argila, sendo os valores obtidos comparáveis àqueles conseguidos por outros pesquisadores, utilizando matrizes poliméricas distintas.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinila), nanocompósitos, argila, propriedades mecânicas, microestrutura.

5.2. Introdução

A maior concentração de artigos publicados a respeito de nanocompósitos à base de PVC tem por objetivo a intercalação de argilas, fundamentalmente montmorilonita (MMT). Os artigos, que relatam processos de intercalação ou mistura no estado fundido, são também mais frequentes. Isto é compreensível, sob o ponto de vista experimental, uma vez que a polimerização do cloreto de vinila, que é um gás à temperatura e pressão ambientes, é complexa do ponto de vista prático. Tal fato tem sido o responsável pelo número reduzido de laboratórios acadêmicos

que trabalham neste campo, particularmente em virtude do fator toxicidade do monômero. Por sua vez, o processo de intercalação ou mistura no estado fundido requer equipamentos mais simples e acessíveis como extrusoras, reômetros de torque ou moinhos de rolos. Tal procedimento não necessita tanta preocupação com o processo de polimerização, o qual nem sempre está disponível a todos os grupos de pesquisa, além da escala de bancada.

O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de nanocompósitos de PVC, utilizando-se argila organicamente modificada, aqui denominada O-MMT. Óxidos metálicos de Cu (II), Mo e Zn foram incorporados ao nanocompósito com o objetivo de avaliar seus efeitos nas propriedades básicas do material, visando o estudo de propriedades de combustão e supressão de fumaça a serem detalhadas no Capítulo 6. A formação dos nanocompósitos foi avaliada através de técnicas complementares como DRX e MET. Os resultados de módulo de elasticidade das formulações preparadas, são modelados através das teorias de reforçamento mecânico desenvolvidas por Halpin-Tsai, Hui-Shia e Lewis-Nielsen, permitindo a comparação dos resultados experimentais com a teoria, bem como inferências sobre o estado de intercalação/esfoliação em cada caso estudado.

5.3. Materiais

A formulação do composto de PVC, tomada como referência, apresentada na Tabela 5.1, foi detalhada anteriormente no Capítulo 4, e baseou-se nas práticas comuns utilizadas nos transformadores de fios e cabos de PVC.

Tabela 5.1 – Formulação do composto de PVC tomada como referência e utilizada no experimento.

Ingrediente	Teor (pcr)	Função na formulação
Norvic SP 1000	100	Homopolímero de PVC de valor K 65 (matriz polimérica), de uso geral
Naftomix XC-1202	3,5	Estabilizante térmico base Ca/Zn
Diisodeciltalato (DIDP)	45	Plastificante primário
Óleo de soja epoxidado (OSE)	5	Plastificante secundário, co-estabilizante
Barralev C	40	Carbonato de cálcio precipitado
Ácido esteárico	0,2	Lubrificante externo

A O-MMT utilizada neste estudo foi novamente a Cloisite 30B, também detalhada no Capítulo 4, item 4.4. Óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados tal como supridos. Foram avaliados previamente quanto à pureza por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry* ou ICP-AES), em um equipamento Perkin Elmer 3000 DV (Waltham, EUA), na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. Foram também avaliados por difratometria de raios X (DRX), para determinação do hábito cristalográfico, em um equipamento X'Pert Philips (PANalytical B.V., Almelo, Holanda), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Quanto ao tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas, estes foram avaliados através de difração de laser, em um equipamento Malvern Instruments Ltd. (Malvern, Reino Unido), modelo Mastersizer S-MAM 5005, ambos do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Os resultados de pureza foram utilizados na correção dos teores dos óxidos metálicos, incorporados às formulações dos compostos de PVC, de forma a ter o teor correto de óxidos metálicos previstos no projeto experimental. Os resultados da avaliação prévia dos óxidos metálicos encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados da análise prévia dos óxidos metálicos utilizados neste estudo.

Amostra	Pureza (% m/m)	D ₁₀ [§] (μm)	D ₅₀ ^{**} (μm)	D ₉₀ ^{††} (μm)	D[4,3] ^{‡‡} (μm)
CuO	98,1 ± 1,7	2,85 ± 0,05	4,75 ± 0,02	6,97 ± 0,07	4,83 ± 0,03
MoO ₃	98,8 ± 1,1	0,17 ± 0,07	0,48 ± 0,00	4,19 ± 0,10	1,36 ± 0,02
ZnO	99,3 ± 0,7	0,19 ± 0,00	0,60 ± 0,02	6,55 ± 0,27	2,77 ± 0,16

§ Tamanho de partícula no acumulado 10%

** Tamanho mediano de partícula

†† Tamanho de partícula no acumulado 90%

‡‡ Tamanho volumétrico médio de partícula

5.4. Métodos

5.4.1. Estratégia de trabalho e arranjo experimental

O experimento consistiu da avaliação dos efeitos da incorporação de diferentes teores de O-MMT e óxidos metálicos, a um composto de PVC flexível tomado como referência.

De forma a permitir a avaliação dos diversos componentes como possíveis modificadores do processo de combustão e emissão de fumaça, do composto de PVC tomado como base, diferentes estratégias de desenhos de experimentos foram utilizadas simultaneamente, tais como as apresentadas por BOX, HUNTER, HUNTER (1978), MONTGOMERY (1997) e CORNELL (2002). Desta forma, o número de experimentos necessários foi reduzido, sem prejuízo à avaliação dos efeitos individuais e de suas respectivas interações. A Tabela 5.3 traz um resumo das variáveis abordadas neste estudo, enquanto a Tabela 5.4 apresenta uma visão geral das formulações estudadas.

Tabela 5.3 – Variáveis abordadas para o estudo deste projeto experimental.

Variável	Níveis
Teor de mistura ternária de óxidos metálicos	0%, 5% e 10% m/m, sempre de mistura ternária 1:1:1 CuO/MoO ₃ /ZnO.
Teor de O-MMT	0%, 2,5% e 5% m/m de O-MMT.
Interações entre mistura ternária de óxidos metálicos e O-MMT	0%, 5% e 10% m/m para mistura ternária de óxidos metálicos, 0%, 2,5% e 5% m/m de O-MMT, em desenho de experimento do tipo fatorial em três níveis.

Tabela 5.4 – Visão geral das formulações estudadas, para o planejamento fatorial de dois fatores em três níveis (valores em % m/m).

Identificação	Composto base	Óxidos metálicos	O-MMT
PVC-0-0	100%	0%	0%
PVC-0-2,5	97,5%	0%	2,5%
PVC-0-5	95%	0%	5%
PVC-5-0	95%	5%	0%
PVC-5-2,5	92,5%	5%	2,5%
PVC-5-5	90%	5%	5%
PVC-10-0	90%	10%	0%
PVC-10-2,5	87,5%	10%	2,5%
PVC-10-5	85%	10%	5%

A Figura 5.1 apresenta, de forma esquemática, o projeto experimental proposto na Tabela 5.4. As formulações apresentadas nesta Tabela constituem-se em um desenho de experimentos (DOE), do tipo planejamento fatorial de dois fatores (teor de mistura ternária de óxidos metálicos e teor de O-MMT) em três níveis, de forma a avaliar os efeitos dos teores destes dois componentes e suas respectivas interações. Esta estratégia de planejamento fatorial, em função do número de pontos experimentais disponibilizados pelo desenho do experimento, e conseqüentemente do número de graus de liberdade, permite o modelamento matemático das propriedades analisadas através de polinômios de segundo grau (MONTGOMERY, 1997). Isso possibilita a avaliação dos efeitos de primeira e segunda ordem de cada um dos fatores, bem como suas possíveis interações, tal como representado na Equação 5.1:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \quad [5.1]$$

Onde y é uma medida qualquer que se deseja modelar, β_0 é o coeficiente da constante, β_1 e β_2 são coeficientes de primeira ordem, respectivamente, dos fatores x_1 e x_2 , enquanto β_{11} e β_{22} são coeficientes de segunda ordem, respectivamente, dos fatores x_1 e x_2 ; e, finalmente, β_{12} é o coeficiente da interação entre os fatores x_1 e x_2 .

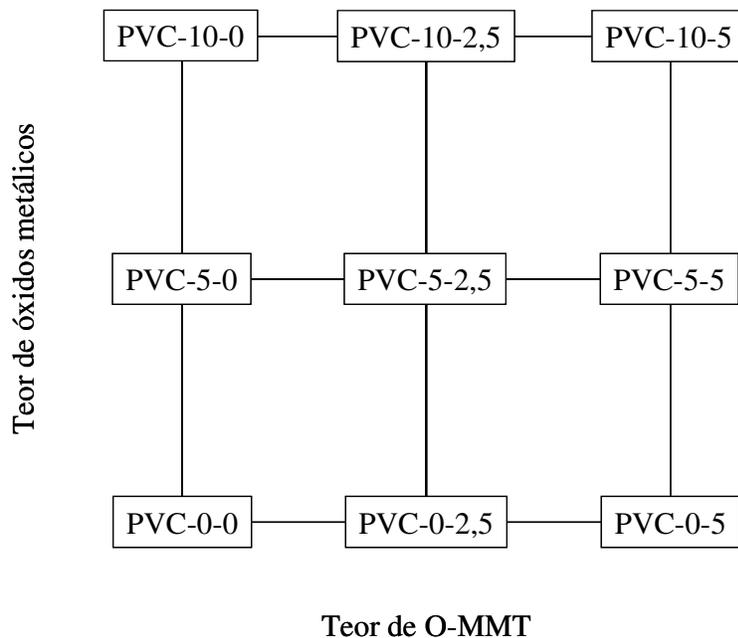


Figura 5.1 – Visão esquemática das formulações de PVC estudadas, para o planejamento fatorial de dois fatores em três níveis.

5.4.2. Preparação dos compostos

A preparação dos nanocompósitos foi realizada seguindo-se os procedimentos descritos no Capítulo 4, especificamente pré-esfoliação da argila em DIDP/OSE a quente, seguido de granação do composto.

A quantidade de plastificante necessária à cada formulação do composto foi aquecida entre 90 e 100°C em um béquer, utilizando-se de uma placa de aquecimento. A argila necessária para compor a formulação foi cisalhada à quente, na presença dos plastificantes, utilizando-se de um agitador Fisatom 7137 (70W) (São Paulo, SP), a 1200 – 1300 rpm, por 20 min, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A.

Todas as formulações foram homogeneizadas, utilizando-se um misturador intensivo Mecanoplast ML-9 (Rio Claro, SP). Inicialmente a resina, o estabilizante térmico, o carbonato de cálcio, os óxidos metálicos e o ácido esteárico foram adicionados ao misturador, à temperatura ambiente, e após cisalhamento sob temperatura de 80°C, foram incorporados os plastificantes DIDP e OSE, bem como a argila pré-esfoliada nos casos em que esta se encontrava presente na formulação. A descarga da composição final foi realizada a 110°C, seguida de resfriamento entre

35 e 40°C para evitar a formação de aglomerados.

As formulações foram processadas em uma extrusora de rosca simples Miotto, modelo LM 03/30 (30 mm, L/D 25) (São Bernardo do Campo, SP), usando-se o perfil de temperatura de 140-145-150°C e 80 rpm, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Corpos-de-prova foram obtidos após a plastificação das composições, em uma calandra de laboratório Mecanoplast (Rio Claro, SP). A temperatura, o tempo e a rotação de operação, para preparar as placas de cerca de 3 mm de espessura, com as quais se confeccionou os corpos-de-prova, foram 160°C, por 3 min a 20 rpm, respectivamente. A prensagem das chapas foi feita entre placas de aço inoxidável, em uma prensa Luxor a 175°C (São Paulo, SP).

5.4.3. Caracterização morfológica dos nanocompósitos

Difratogramas de raios X foram obtidos em amostras retiradas das placas prensadas, em um difratômetro Siemens D500 (Karlsruhe, Alemanha), no modo de reflexão, utilizando-se de um feixe de raios X incidente de Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), e operado a 40 kV e 40 mA. As medidas de DRX foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foram realizadas varreduras entre $2\theta = 1$ e 45° , com passo de $0,05^\circ$. Amostras finas (cerca de 70 nm de espessura) de cada formulação foram obtidas em um ultramicrótomo Leica EM FC6 (Wetzlar, Alemanha), com faca de diamante Drukker 3 mm/ 45° , na temperatura de -140°C , no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. As observações de MET destas amostras finas foram realizadas em um equipamento Jeol JEM-1200 EX II (Tóquio, Japão), a 80 kV, no CME/UFRGS.

5.4.4. Propriedades mecânicas

Propriedades de tração (módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura) da série de nanocompósitos foram determinadas em dez corpos de prova ASTM D638-08 tipo IV, para cada formulação, em uma máquina universal de ensaios MTS modelo Alliance 5/RT (Eden Prairie, EUA), na velocidade de 50 mm min^{-1} , no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Os ensaios foram realizados na temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

5.4.5. Peso específico

O peso específico das amostras foi determinado utilizando-se o método da pesagem hidrostática, em uma balança analítica com precisão de 0,0001 g, na temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A.

5.4.6. Análise térmica dinâmico-mecânica

Análise dinâmico-mecânica (DMA) da série de nanocompósitos foi realizada em um equipamento TA Instruments (New Castle, EUA), modelo Q800, no modo *cantilever* e frequência de 1 Hz. A varredura das amostras foi realizada na faixa de -150 a 150°C , a uma taxa de aquecimento de 2°C min^{-1} , no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A.

5.4.7. Propriedades elétricas

A resistividade elétrica volumétrica das amostras foi avaliada em um medidor de elevada resistência Agilent 4339B (Santa Clara, EUA), equipado com uma célula de resistividade 16008B, segundo a norma ASTM D 257-07, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Três corpos de prova de cada formulação foram avaliados, na temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, após condicionamento dos mesmos por 40 h em água destilada.

5.4.8. Estabilidade térmica dinâmica

A estabilidade térmica dinâmica (sob cisalhamento) dos compostos foi avaliada em um reômetro de torque ThermoHaake (Karlsruhe, Alemanha) modelo PolyLab System Rheocord 300p, dotado de uma câmara de mistura Rheomix 610P e rotores tipo Roller, e software Polyview versão 2.1.1, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Os ensaios foram realizados em duplicata e de acordo com a norma ASTM D 2538-02, na temperatura de 200°C , 90 rpm e massa de 62 g.

5.4.9. Análise estatística

As análises estatísticas triviais foram realizadas utilizando-se os recursos do Microsoft Excel, bem como a modelagem dos dados de módulo de elasticidade pelo método dos mínimos quadrados. Análises mais sofisticadas, tais como a avaliação dos efeitos das diferentes variáveis

estudadas neste projeto experimental (teor de óxidos metálicos e teor de O-MMT), foram realizadas com o suporte do aplicativo Minitab 15 (Minitab, Inc., State College, EUA), por se tratar de um projeto de experimentos de dois fatores em três níveis.

5.5. Resultados e discussões

5.5.1. Avaliação morfológica dos nanocompósitos

A Figura 5.2 apresenta os resultados de DRX das formulações estudadas. É possível verificar que em todas as situações avaliadas ocorreu a formação de nanocompósitos de PVC/O-MMT, com estrutura híbrida intercalada/parcialmente esfoliada, tal como observado no estudo apresentado anteriormente no Capítulo 4. Em todos os casos ocorreu deslocamento e atenuação do pico d_{001} da O-MMT, originalmente a $2\theta = 4,70^\circ$, equivalente a um $d_{001} = 1,88$ nm, em concordância com os dados do fornecedor (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC., 2008), para valores de 2θ na faixa de $2,05$ a $2,20^\circ$ ($d_{001} = 4,01$ a $4,30$ nm). Conforme comentado anteriormente, este deslocamento do pico de difração principal da O-MMT, para valores menores de ângulo 2θ , é um importante indicativo do aumento do espaçamento entre as lamelas do silicato, provavelmente resultante da intercalação de moléculas dos plastificantes e/ou de cadeias do PVC nas galerias da argila. Os picos a 2θ entre $12,7^\circ$ e $12,8^\circ$, quando presentes, correspondem ao pico (020) do MoO_3 (DHAGE, HASSAN, YANG, 2009).

Tal como observado nos resultados apresentados anteriormente no Capítulo 4, é possível verificar a presença de um pico discreto, em ângulos 2θ entre 8 e 9° ($d_{001} = 0,98$ a $1,10$ nm), correspondente à argila montmorilonita sódica residual, conforme descrito por JANG, WANG, WILKIE (2005).

Novamente, os difratogramas apresentados sugerem que, mesmo após o processamento, existem evidências da presença de tactoides (aglomerados não esfoliados) remanescentes de intercalação/esfoliação da O-MMT, demonstrado pela presença de picos bastante discretos e largos ao redor de $2\theta = 4,70^\circ$.

As Figuras 5.3 e 5.4 complementam as constatações da análise de DRX. Por sua vez, as observações de MET permitem visualizar em todas as amostras a presença de folhas de silicato esfoliadas, coexistindo com estruturas intercaladas, e mesmo alguns tactoides, confirmando as

evidências demonstradas na análise de DRX.

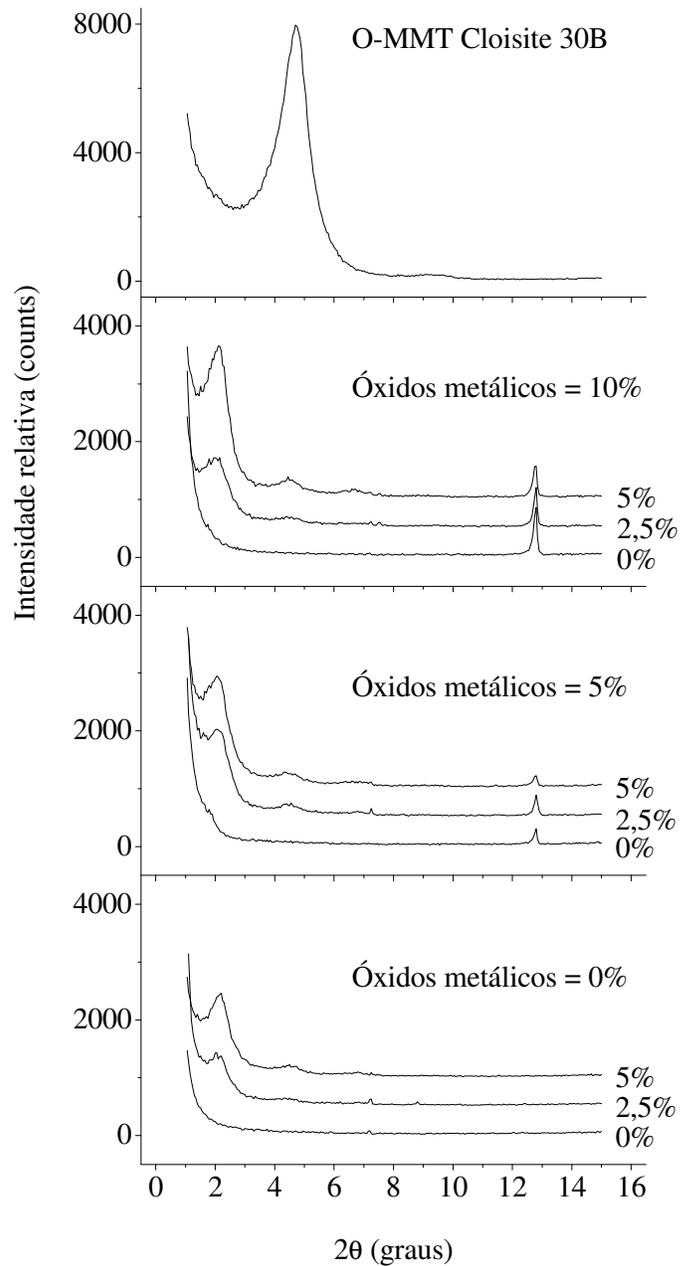


Figura 5.2 – Difractogramas de raios X para as amostras de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT em função do teor de O-MMT incorporado.

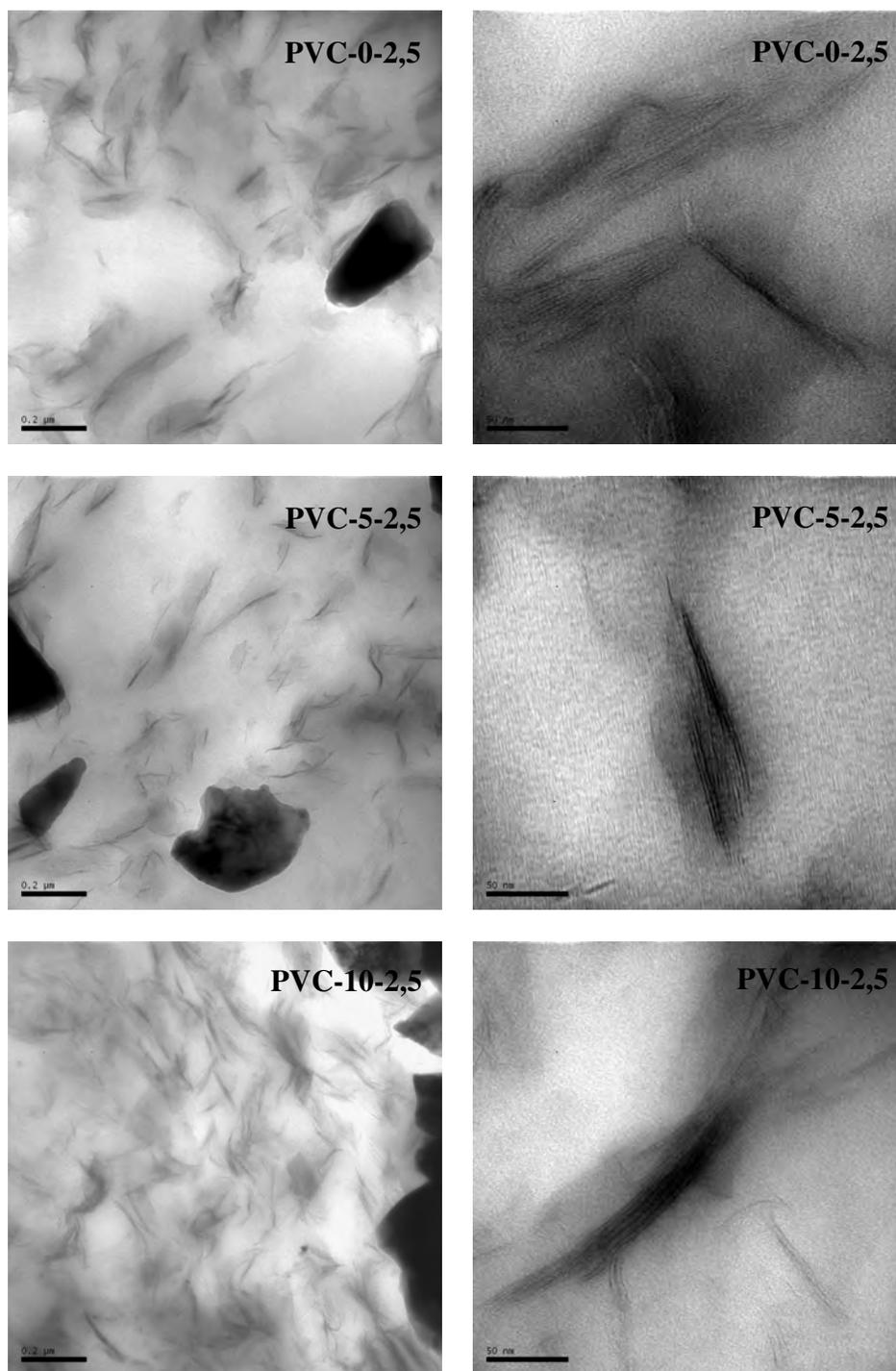


Figura 5.3 – Fotomicrografias de MET para as amostras de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT contendo 2,5% de O-MMT. As barras de referência equivalem a 200 nm (micrografias à esquerda) e 50 nm (micrografias à direita).

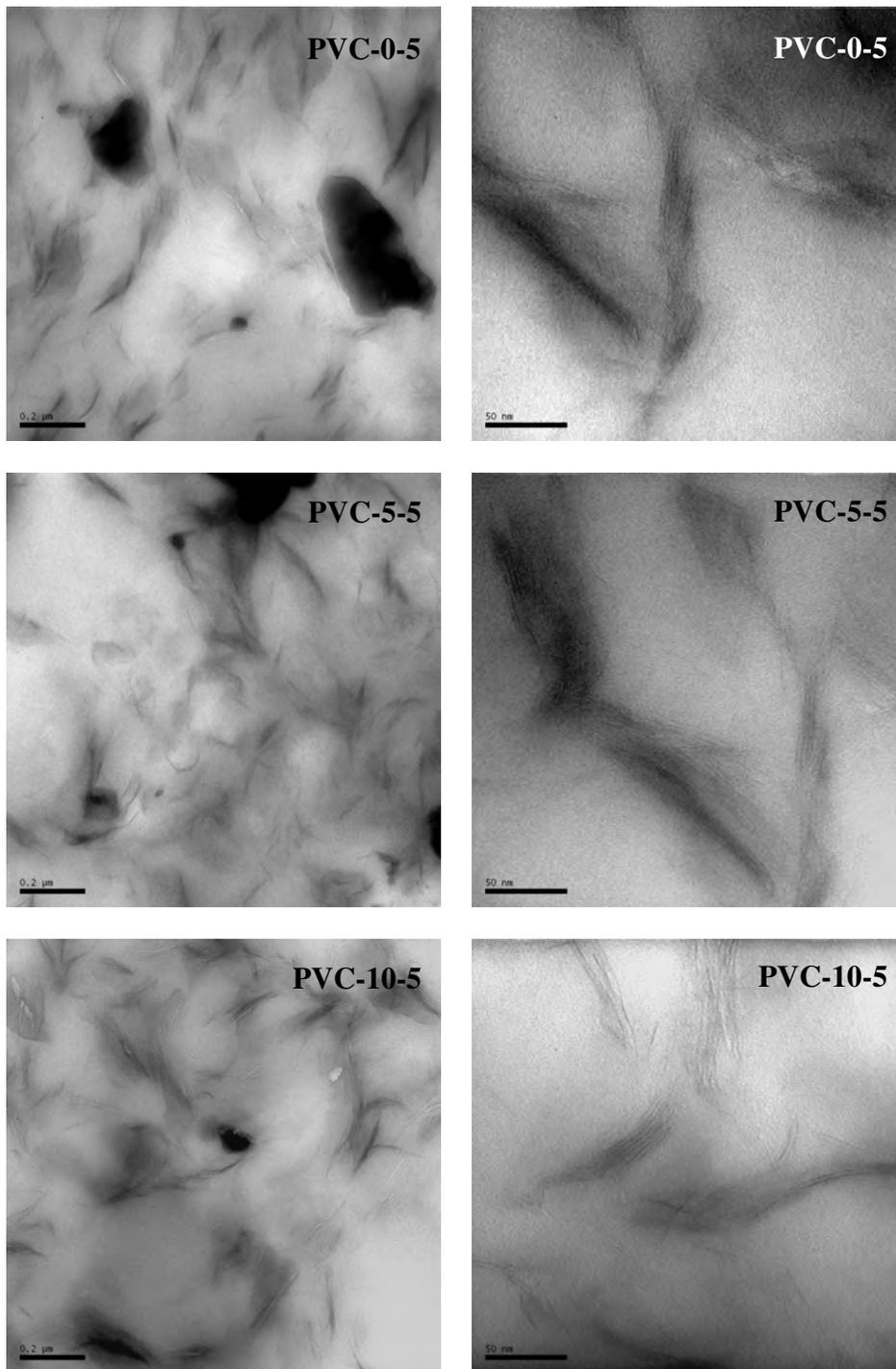


Figura 5.4 – Fotomicrografias de MET para as amostras de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT contendo 5% de O-MMT. As barras de referência equivalem a 200 nm (micrografias à esquerda) e 50 nm (micrografias à direita).

5.5.2. Propriedades mecânicas

O mecanismo de reforçamento de matrizes poliméricas, através de inclusões de partículas, é um tópico da Ciência dos Polímeros amplamente estudado há vários anos. É consenso entre diversos autores que a presença de partículas, dispersas numa matriz polimérica, interfere nas propriedades mecânicas desta. Assim, diversos modelos foram sendo desenvolvidos ao longo dos anos, buscando correlacionar as propriedades mecânicas de matrizes e reforços puros, e a morfologia dos compósitos obtidos. Apesar do objetivo destes modelos seja inicialmente prever as propriedades de um dado compósito, a partir de seus componentes, estas teorias permitem a avaliação da contribuição de propriedades dos componentes, tais como módulo do reforço, fração volumétrica, razão de aspecto, grau de orientação, etc., nas propriedades finais do compósito.

A razão de aspecto é um importante fator em nanocompósitos poliméricos e, para o caso de nanocompósitos polímero-argila, pode ser definida como a razão entre o comprimento de uma plaqueta do reforço e sua espessura.

Segundo a teoria desenvolvida por Halpin e Tsai, o módulo de Young de um material compósito pode ser estimado através do seguinte modelo (HALPIN, KARDOS, 1976; BORSE, KAMAL, 2006):

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 + 2p\eta\phi_2}{1 - \eta\phi_2} \quad [5.2]$$

$$\eta = \frac{E_r - 1}{E_r + 2p} \quad [5.3]$$

$$E_r = \frac{E_2}{E_1} \quad [5.4]$$

Onde E , E_1 e E_2 correspondem aos módulos de Young do compósito, matriz e reforço, respectivamente; p é a razão de aspecto do reforço, e ϕ_2 é a fração volumétrica do reforço.

O modelo apresentado na Equação 5.2 é válido para o caso no qual as partículas do reforço estão alinhadas na direção da aplicação do esforço. No caso de alinhamento aleatório das partículas de reforço, um modelo alternativo para a Equação de Halpin-Tsai foi desenvolvido (KIM, HAN, HONG, 2008):

$$\frac{E}{E_1} = \left(\frac{3}{8}\right) \left(\frac{1+2p\eta_L\phi_2}{1-\eta_L\phi_2}\right) + \left(\frac{5}{8}\right) \left(\frac{1+2\eta_T\phi_2}{1-\eta_T\phi_2}\right) \quad [5.5]$$

Onde:

$$\eta_L = \frac{E_r - 1}{E_r + 2p} \quad [5.6]$$

$$\eta_T = \frac{E_r - 1}{E_r + 2} \quad [5.7]$$

HUI, SHIA (1998), por sua vez, desenvolveram a Equação 5.8, para a modelagem do módulo de Young de compósitos poliméricos reforçados com partículas lamelares:

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1}{1 - \frac{\phi_2}{4} \left(\frac{1}{\xi} + \frac{3}{\xi + \Lambda} \right)} \quad [5.8]$$

Onde:

$$\xi = \phi_2 + \left(\frac{E_1}{E_2 - E_1} \right) + 3(1 - \phi_2) \left[\frac{(1-g)\alpha^2 - (g/2)}{\alpha^2 - 1} \right] \quad [5.9]$$

$$\Lambda = (1 - \phi_2) \left[\frac{3(\alpha^2 + 0,25)g - 2\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right] \quad [5.10]$$

$$g = \frac{\pi}{2} \alpha \quad [5.11]$$

$$\alpha = \frac{1}{p} \quad [5.12]$$

Lewis e Nielsen contribuíram com um outro modelo, apresentado na Equação 5.13, no qual o módulo de Young do compósito é função da fração máxima de empacotamento ϕ_{max} do

reforço (NIELSEN, LANDEL, 1994; MENEGHETTI, 2005):

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 + \omega B \phi_2}{1 - \psi B \phi_2} \quad [5.13]$$

Onde:

$$\omega = 1,33 p^{0,645} \quad [5.14]$$

$$B = \frac{(E/E_1) - 1}{(E/E_1) + \omega} \quad [5.15]$$

$$\psi = 1 + \frac{1 - \phi_{max}}{\phi_{max}^2} \phi_2 \quad [5.16]$$

Valores para a fração máxima de empacotamento ϕ_{max} , para diferentes morfologias de partícula, podem ser encontradas em diversas referências bibliográficas. Entretanto, para o caso de partículas de elevada razão de aspecto, SUDDUTH (2003) desenvolveu um modelo matemático para a determinação de ϕ_{max} baseado no conceito de esfericidade s das partículas:

$$\phi_{max} = \left(\frac{0,639}{x-1} \right) \exp(-0,1334x^4 + 0,9367x^3 - 2,1099x^2 + 0,8507x) \quad [5.17]$$

Onde:

$$x = s - 1 \quad [5.18]$$

$$s = \left(\frac{2\alpha + 1}{3\alpha^{2/3}} \right) \quad [5.19]$$

Os valores de ϕ_2 foram determinados, para cada uma das formulações, a partir dos valores de peso específico dos nanocompósitos, das matrizes poliméricas e da O-MMT ($\rho_2 = 2,83 \text{ g cm}^{-3}$ [FORNES, PAUL, 2003]), através de uma metodologia apresentada por FERRIGNO (1987) e RODOLFO JR. (2005), utilizando-se de um processo de estimativa pelo peso específico da ma-

triz e do reforço, conforme segue.

Considere um compósito ou material constituído por dois componentes quaisquer. Se os volumes individuais de cada um dos componentes individuais é mantido, o que implica na não interpenetração das fases, o peso específico do material compósito será função da composição do mesmo; ou melhor, será função das frações mássicas dos dois componentes incorporados, tal como mostrado na Equação 5.20:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{P_1}{\rho_1} + \frac{P_2}{\rho_2} \quad [5.20]$$

Onde ρ é o peso específico do compósito, P_1 e P_2 são as frações mássicas da matriz e do reforço, respectivamente, enquanto ρ_1 é peso específico da matriz e ρ_2 do reforço. Uma vez conhecido o peso específico do reforço, pode-se estimar sua fração volumétrica ϕ_2 , aplicando-se a Equação 5.21:

$$\phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{\frac{P_2}{\rho_2}}{\frac{P_1}{\rho_1} + \frac{P_2}{\rho_2}} = \frac{\frac{P_2}{\rho_2}}{\frac{1}{\rho}} = P_2 \frac{\rho}{\rho_2} \quad [5.21]$$

A Tabela 5.5 apresenta, de maneira resumida, os valores de ϕ_2 para cada uma das formulações estudadas.

Tabela 5.5 – Valores de ϕ_2 , determinado a $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, de acordo com a Equação 5.21, para as diferentes formulações de PVC estudadas.

Identificação	P ₂ (% m/m)	ρ (g cm ⁻³)	ϕ_2
PVC-0-0	0,0%	1,3720 ± 0,0085	0,000
PVC-0-2,5	2,5%	1,3976 ± 0,0009	0,012
PVC-0-5	5,0%	1,4038 ± 0,0015	0,025
PVC-5-0	0,0%	1,3720 ± 0,0085	0,000
PVC-5-2,5	2,5%	1,4498 ± 0,0019	0,013
PVC-5-5	5,0%	1,4600 ± 0,0011	0,026
PVC-10-0	0,0%	1,3720 ± 0,0085	0,000
PVC-10-2,5	2,5%	1,5090 ± 0,0009	0,013
PVC-10-5	5,0%	1,5185 ± 0,0008	0,027

A Tabela 5.6 apresenta um resumo dos resultados das propriedades de tração dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, agrupados em função do teor de CuO/MoO₃/ZnO na matriz de PVC. Para cada situação, os modelos foram calculados considerando-se $E_2 = 178$ GPa (FORNES, PAUL, 2003), e os valores da razão de aspecto aparente $\langle p \rangle$ foram aproximados, utilizando-se o método dos mínimos quadrados, para cada um dos modelos selecionados.

As Figuras 5.5 a 5.8 apresentam o ajuste dos resultados experimentais de módulo de Young para os diferentes modelos avaliados. Observa-se que os dados ajustam-se bem aos modelos de Halpin-Tsai (Equação 5.2, Figura 5.5), Halpin-Tsai aleatório (Equação 5.5, Figura 5.6) e Hui-Shia (Equação 5.8, Figura 5.7), o que é demonstrado tanto pelo ajuste dos pontos nos gráficos das Figuras 5.5 a 5.7, quanto pelos elevados valores para o coeficiente de correlação R^2 da Tabela 5.7. Já o modelo de Lewis-Nielsen (Equação 5.13, Figura 5.8) não ajusta adequadamente os pontos em nenhuma das três situações estudadas, pelo menos com o número de pontos experimentais disponíveis. Outra explicação plausível para a falta de ajuste, no caso do modelo de Lewis-Nielsen, pode ser decorrente da própria aproximação do valor de ϕ_{max} necessária, o que incentiva sua determinação experimental no futuro.

Os resultados demonstram um efeito significativo do teor de O-MMT no módulo de Young dos nanocompósitos, o que era esperado em se tratando da incorporação de partículas de

reforço, de elevada razão de aspecto, à matriz polimérica (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; RAY, OKAMOTO, 2003; PAUL, ROBESON, 2008; PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008). Ao comparar-se nanocompósitos de mesmo teor de O-MMT, porém diferentes teores de óxidos metálicos na matriz polimérica, observa-se que os nanocompósitos com teores crescentes de óxidos metálicos apresentam maiores valores de módulo de Young, mesmo desconsiderando-se o efeito das partículas dos óxidos metálicos. Sabe-se que partículas possuem efeito reforçante em uma matriz polimérica, em função da limitação do movimento de cadeias poliméricas na interface entre a matriz e a fase dispersa. Um exame dos resultados da Tabela 5.7 mostra que, independentemente do modelo selecionado, o valor de $\langle p \rangle$ aumenta com o aumento do teor de óxidos metálicos existente na matriz polimérica. Uma explicação para este efeito seria a possível contribuição das partículas dos óxidos metálicos no processo de esfoliação da O-MMT durante o processamento; ou seja, as partículas dos óxidos metálicos promovem um efeito de “moagem” ou esfoliação adicional dos tactoides do silicato, em complementação ao efeito do cisalhamento conferido pelo processamento.

A análise dos resultados experimentais sumarizados na Tabela 5.6, obtidos através do aplicativo Minitab, mostra que os efeitos do teor de O-MMT sobre todas as propriedades de tração avaliadas, são bastante significativos do ponto de vista estatístico, com valores de $p = 0,000$ em todos os casos. O teor de óxidos metálicos tem efeito estatisticamente significativo somente sobre o alongamento na ruptura (valor $p = 0,003$). A interação entre os dois fatores é significativa somente nos casos do módulo de Young e tensão de ruptura. As Figuras 5.9 a 5.11 apresentam as superfícies de resposta, resultantes da análise do planejamento fatorial no aplicativo Minitab, respectivamente para o módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura.

Os resultados determinados para o valor de $\langle p \rangle$ dos nanocompósitos obtidos neste estudo, através da modelagem das medidas experimentais pelas equações de Halpin-Tsai e Hui-Shia, são da mesma ordem de grandeza que os valores obtidos por outros pesquisadores. O próprio valor esperado para a razão de aspecto da O-MMT é motivo de bastante controvérsia no meio acadêmico. Alguns autores (LUO, DANIEL, 2003; UTRACKI, 2004; PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008) consideram que as argilas podem apresentar valores de fator de forma maiores que 1000 quando devidamente esfoliadas; outros, porém, baseados em análise de imagens de MET (FORNES, PAUL, 2003; GOETTLER, 2005; BORSE, KAMAL, 2006; PAUL, ROBE-

SON, 2008), de microscopia de força atômica (AFM) (PLOEHN, LIU, 2006) e de medidas reológicas (JEON *et al.*, 2003; RODLERT *et al.*, 2004), consideram valores da ordem de 50 a 500 para a razão de aspecto máxima a ser desenvolvida pela argila, valores estes mais conservadores que os apontados pelos autores anteriormente citados. Deve-se destacar o trabalho desenvolvido por PLOEHN, LIU (2006) que, através de medidas de AFM em uma amostra de Na-MMT (Cloisite Na), determinaram a razão de aspecto efetiva como sendo $p = 166 \pm 86$. BORSE, KAMAL (2006) obtiveram através da modelagem do módulo de Young, valores de $\langle p \rangle$ variando entre 10 e 16 (Halpin-Tsai) e entre 29 e 47 (Hui-Shia), para nanocompósitos de poliamida 6 com O-MMT (Cloisite 30B), obtidos por intercalação no estado fundido, em uma extrusora dupla-rosca Berson Z 25 (diâmetro das roscas 25 mm, relação L/D 30). FORNES, PAUL (2003), por sua vez, obtiveram valores de $\langle p \rangle$ entre 49 e 57 (análise de imagens de MET) para nanocompósitos de poliamida 6 com O-MMT (modificada com cloreto de amônio quaternário-bis-hidroxi-*etil*-metil-*oleo* de canola), também se utilizando da técnica de intercalação no estado fundido, em uma extrusora dupla-rosca acoplada a um reômetro de torque Haake. Mesmo os autores que pesquisaram nanocompósitos de poliamida 6, preparados através de polimerização *in situ*, obtiveram valores semelhantes para os valores de $\langle p \rangle$ aqui determinados; isto é, a modelagem dos resultados de módulo de Young, publicados por KOJIMA *et al.* (1993) (citado por PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008), resulta em valores de $\langle p \rangle$ iguais a 23 (Halpin-Tsai), 109 (Halpin-Tsai aleatório) e 65 (Hui-Shia), com R^2 variando entre 0,9957 e 0,9959.

De qualquer maneira, os resultados de $\langle p \rangle$ aqui obtidos reforçam as conclusões comentadas anteriormente neste Capítulo, de que nanocompósitos de estrutura intercalada/parcialmente esfoliada foram obtidos em todas as situações estudadas, corroborando os resultados de DRX e observações de MET.

Tabela 5.6 – Propriedades de tração e resultados do ajuste de dados (razão de aspecto aparente $\langle p \rangle$) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, de acordo com os modelos de Halpin-Tsai, Hui-Shia e Lewis-Nielsen.

CuO/MoO₃/ZnO = 0%

Formulação	ϕ_2	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Halpin-Tsai (eq. 5.2)	Halpin-Tsai aleatório (eq. 5.5)	Hui-Shia (eq. 5.8)	Lewis-Nielsen (eq. 5.13)
PVC-0-0	0,000	21,9 ± 1,3	14,0 ± 0,6	48,3 ± 8,8	$\langle p \rangle = 26$ $R^2 = 0,9850$	$\langle p \rangle = 68$ $R^2 = 0,9849$	$\langle p \rangle = 73$ $R^2 = 0,9828$	$\langle p \rangle = 30$ $R^2 = 0,9673$
PVC-0-2,5	0,012	33,5 ± 1,3	12,9 ± 0,8	48,8 ± 4,3				
PVC-0-5	0,025	52,4 ± 3,9	10,1 ± 0,4	32,7 ± 9,9				

CuO/MoO₃/ZnO = 5%

Formulação	ϕ_2	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Halpin-Tsai (eq. 5.2)	Halpin-Tsai aleatório (eq. 5.5)	Hui-Shia (eq. 5.8)	Lewis-Nielsen (eq. 5.13)
PVC-5-0	0,000	20,6 ± 0,8	13,6 ± 0,3	54,5 ± 4,4	$\langle p \rangle = 33$ $R^2 = 0,9978$	$\langle p \rangle = 87$ $R^2 = 0,9978$	$\langle p \rangle = 94$ $R^2 = 0,9970$	$\langle p \rangle = 31$ $R^2 = 0,9195$
PVC-5-2,5	0,013	37,2 ± 1,6	12,3 ± 0,4	48,5 ± 4,2				
PVC-5-5	0,026	57,8 ± 3,9	11,7 ± 0,4	38,7 ± 7,3				

CuO/MoO₃/ZnO = 10%

Formulação	ϕ_2	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Halpin-Tsai (eq. 5.2)	Halpin-Tsai aleatório (eq. 5.5)	Hui-Shia (eq. 5.8)	Lewis-Nielsen (eq. 5.13)
PVC-10-0	0,000	21,6 ± 0,8	12,8 ± 0,4	53,6 ± 5,0	$\langle p \rangle = 39$ $R^2 = 0,9970$	$\langle p \rangle = 103$ $R^2 = 0,9970$	$\langle p \rangle = 112$ $R^2 = 0,9960$	$\langle p \rangle = 31$ $R^2 = 0,9130$
PVC-10-2,5	0,013	42,5 ± 2,4	12,2 ± 0,2	41,7 ± 1,2				
PVC-10-5	0,027	69,0 ± 4,9	10,6 ± 0,6	35,5 ± 7,5				

Tabela 5.7 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades de tração dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, analisadas com o aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística p .

Parâmetro	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Constante	+ 19,6 (0,000)	+ 14,7 (0,000)	+ 225 (0,000)
O-MMT	+ 5,2 (0,000)	- 0,6 (0,000)	- 20 (0,000)
Óxidos metálicos	- 0,05 (0,898)	- 0,08 (0,215)	7 (0,003)
Interação	+ 0,3 (0,000)	+ 0,04 (0,000)	- 0,3 (0,358)
R^2 ajustado	0,9659	0,8413	0,6978
Valor p do modelo	0,000	0,000	0,000

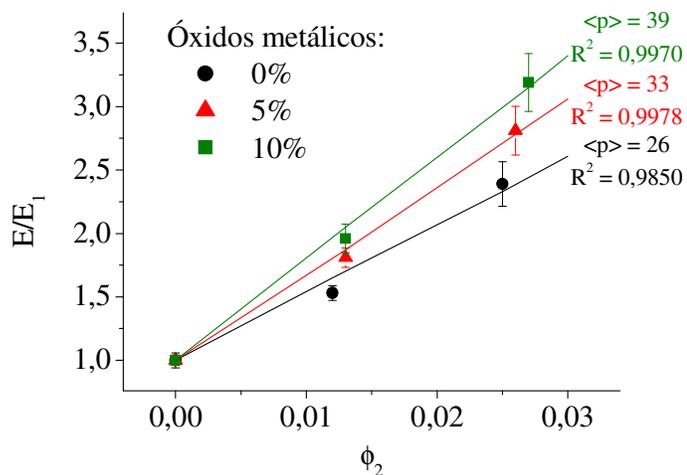


Figura 5.5 – Dados experimentais de módulo de Young de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo de Halpin-Tsai.

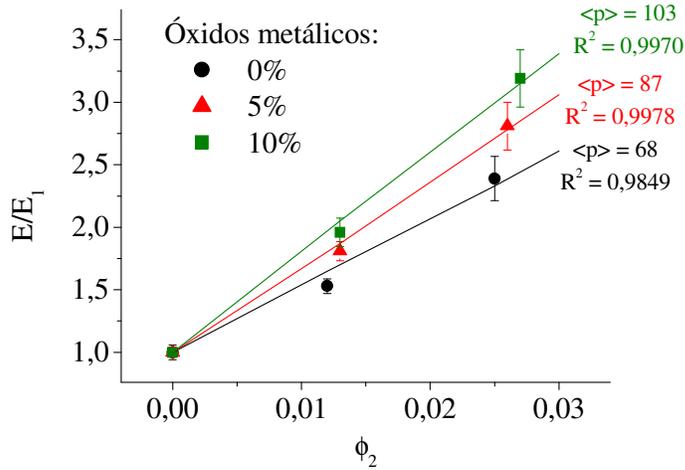


Figura 5.6 – Dados experimentais de módulo de Young de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo de Halpin-Tsai aleatório.

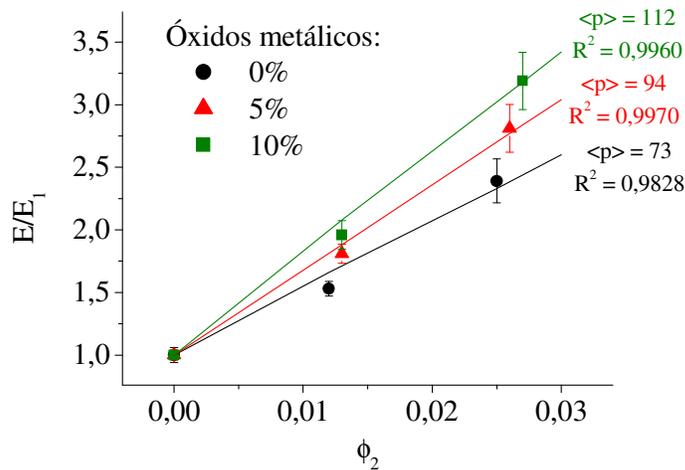


Figura 5.7 – Dados experimentais de módulo de Young de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo de Hui-Shia.

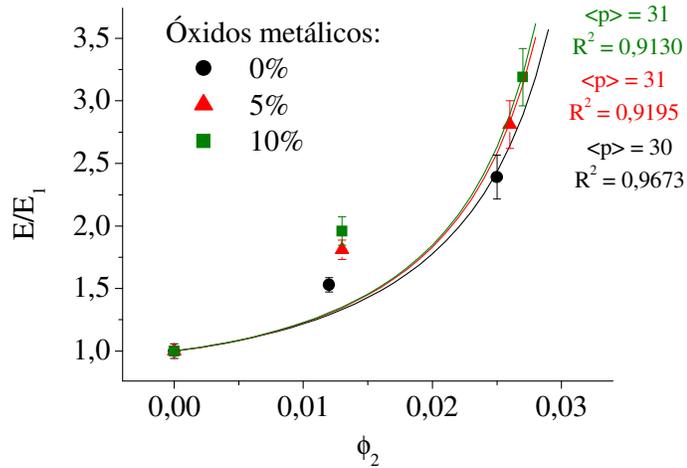


Figura 5.8 – Dados experimentais de módulo de Young de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo de Lewis-Nielsen.

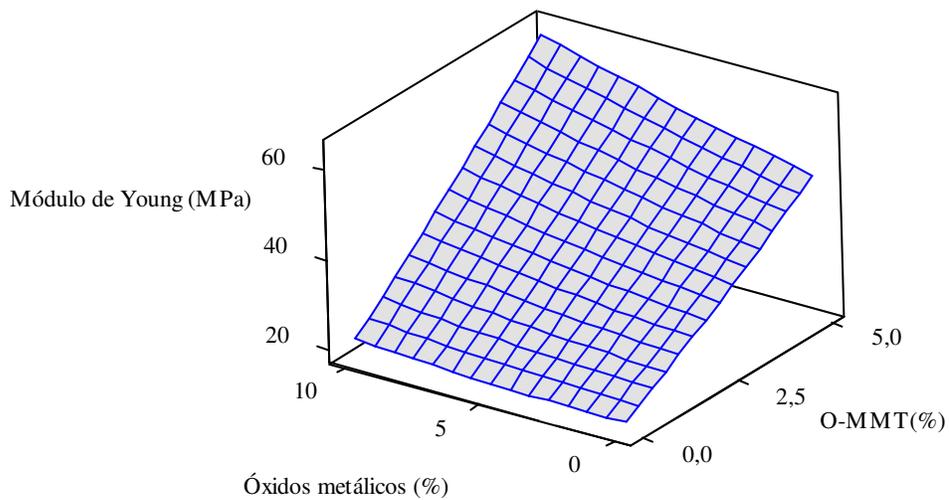


Figura 5.9 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de módulo de Young dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

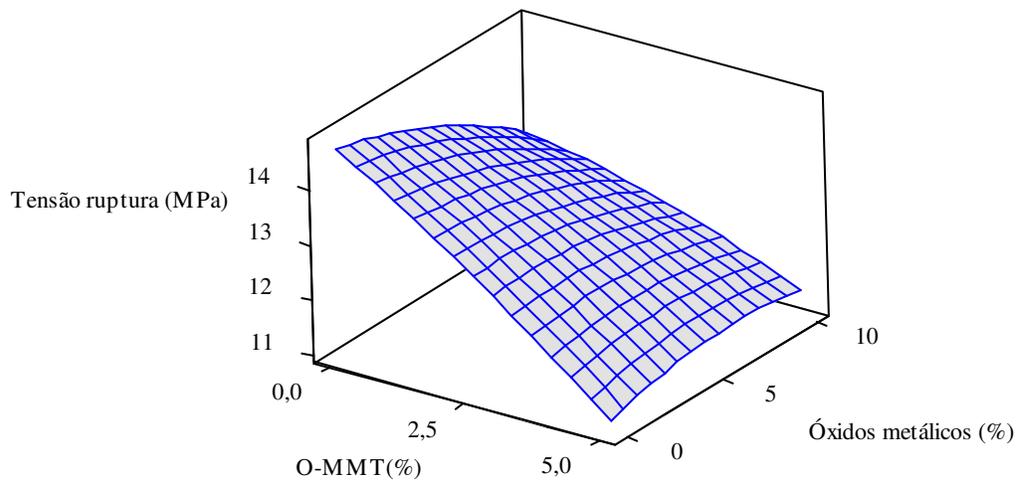


Figura 5.10 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de tensão de ruptura dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

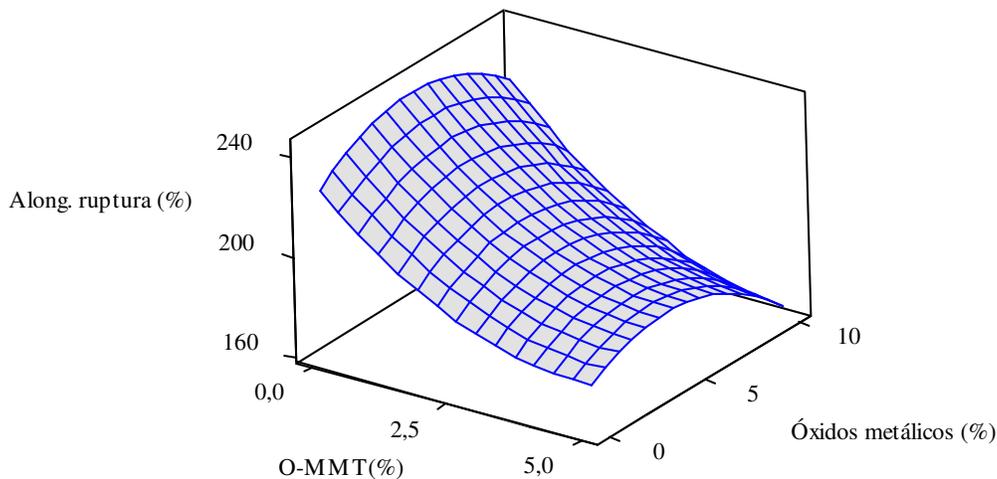


Figura 5.11 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de alongamento na ruptura dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

5.5.3. Análise térmica dinâmico-mecânica

A Tabela 5.8 apresenta os resultados para as propriedades termo-mecânicas, com solicitação dinâmica, dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, determinadas através de DMA, e agrupadas em função do teor de CuO/MoO₃/ZnO na matriz de PVC. A análise dos resultados experimentais através do aplicativo Minitab é, por sua vez, resumida na Tabela 5.9.

Observa-se, de maneira geral, que o efeito da incorporação da O-MMT na matriz de PVC promove o aumento discreto nos valores das transições térmicas dos nanocompósitos, uma vez que os valores de $\tan\delta$ são discretamente incrementados independentemente do teor de óxidos metálicos presentes no nanocompósito, tal como pode ser observado na Figura 5.12. Os valores de T_g, representados pelo valor da temperatura no pico do módulo de perda E'', também mostram discreto incremento com o aumento do teor de O-MMT presente no nanocompósito, o que pode ser observado na Figura 5.13. Uma exceção é a série de formulações contendo 5% de óxidos me-

tálicos, que não apresentou alteração significativa no valor de T_g , determinada através do pico de E'' , com o aumento do teor de O-MMT. A análise dos resultados experimentais mostrou que o efeito do teor de O-MMT, tanto no pico de E'' quanto no pico de $\tan\delta$, reflete um incremento da ordem de 5 a 6°C nas temperaturas de transição dos nanocompósitos. Por sua vez, o efeito do teor de óxidos metálicos é praticamente negligenciável, sendo imperceptível no caso do pico de E'' , e da ordem de 2°C no caso do pico de $\tan\delta$. Os valores obtidos para o incremento da T_g com a formação dos nanocompósitos foi da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por outros pesquisadores, utilizando O-MMT e PVC como matriz polimérica (WAN *et al.*, 2003; GONG *et al.*, 2004; AWAD *et al.*, 2009). Pela impossibilidade de replicação dos ensaios, o número de graus de liberdade na modelagem do planejamento fatorial, pelo aplicativo Minitab, foi limitado. Isso resultou na falta de significância estatística de ambos os fatores, tanto sobre o pico de $\tan\delta$ quanto sobre o pico de E'' , bem como reduzidos valores de R^2 . As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam, respectivamente, as superfícies de resposta para o pico de $\tan\delta$ e o pico de E'' .

Com relação ao módulo de armazenamento E' , os valores confirmam as observações da modelagem realizada para os dados de módulo de Young determinados pelos ensaios de tração. Isto é, eles consistem em mais um indicativo da formação de nanocompósitos de estrutura intercalada/parcialmente esfoliada, e o decorrente efeito de reforçamento da matriz polimérica pela diminuição da mobilidade molecular devido à presença de plaquetas de elevada razão de aspecto. Os resultados para E' são apresentados na Figura 5.16. Estas medidas, ao contrário das duas anteriores, apresentam significância estatística tanto para o efeito do teor de O-MMT quanto para a interação entre os fatores, reforçando os indicativos de que a presença dos óxidos metálicos nas formulações favorece, de alguma maneira, a esfoliação da O-MMT durante a preparação dos nanocompósitos, tal como sugerido pela superfície de resposta apresentada na Figura 5.17.

Tabela 5.8 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades térmicas dos nanocompósitos PVC/ óxidos metálicos/O-MMT.

CuO/MoO₃/ZnO = 0%

Formulação	ϕ_2	Pico E'' (°C)	Pico tan δ (°C)	E' a 23°C (MPa)
PVC-0-0	0,000	-17,61	34,96	224,4
PVC-0-2,5	0,012	-16,84	38,23	283,8
PVC-0-5	0,025	-12,89	38,58	341,3

CuO/MoO₃/ZnO = 5%

Formulação	ϕ_2	Pico E'' (°C)	Pico tan δ (°C)	E' a 23°C (MPa)
PVC-5-0	0,000	-17,21	36,97	225,6
PVC-5-2,5	0,013	-18,38	38,34	312,8
PVC-5-5	0,026	-18,37	44,81	414,3

CuO/MoO₃/ZnO = 10%

Formulação	ϕ_2	Pico E'' (°C)	Pico tan δ (°C)	E' a 23°C (MPa)
PVC-10-0	0,000	-19,85	35,59	234,1
PVC-10-2,5	0,013	-17,91	39,77	358,8
PVC-10-5	0,027	-8,50	42,02	442,8

Tabela 5.9 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades térmicas dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística *p*.

Parâmetro	Pico E'' (°C)	Pico tan δ (°C)	E' a 23°C (MPa)
Constante	- 15,9 (0,012)	+ 35,0 (0,000)	+ 219 (0,000)
O-MMT	- 1,2 (0,581)	+ 0,9 (0,475)	+ 29 (0,036)
Óxidos metálicos	- 1,2 (0,304)	+ 0,8 (0,241)	+ 3 (0,510)
Interação	0,1 (0,382)	+ 0,06 (0,477)	+ 1,8 (0,037)
R ² ajustado	0,1484	0,6854	0,9751
Valor <i>p</i> do modelo	0,447	0,123	0,003

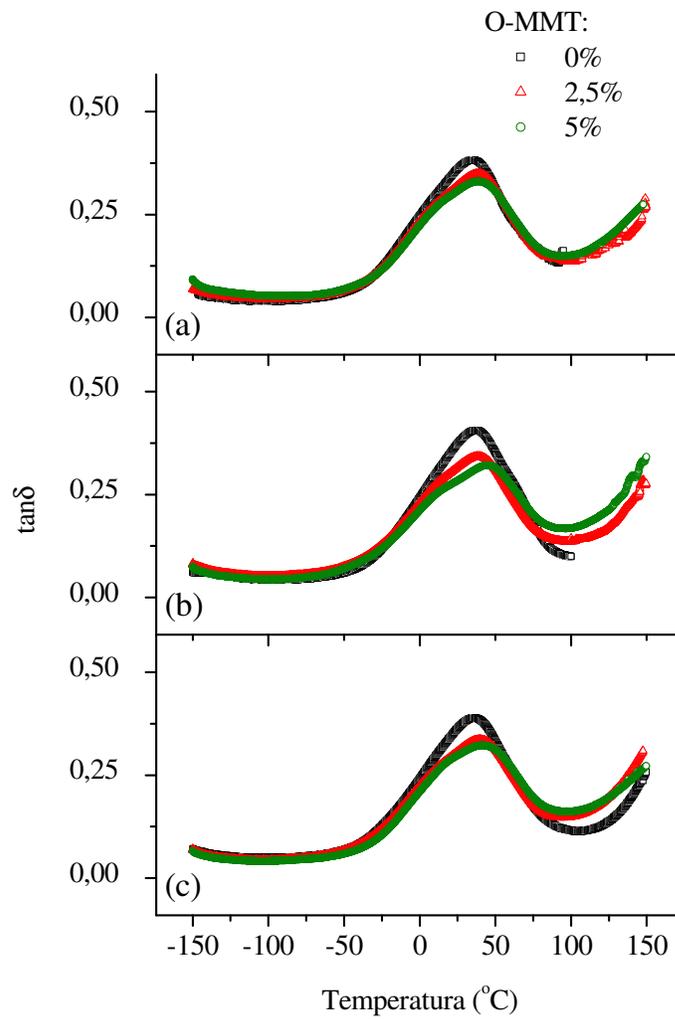


Figura 5.12 – Resultados de $\tan\delta$ em função da temperatura para nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

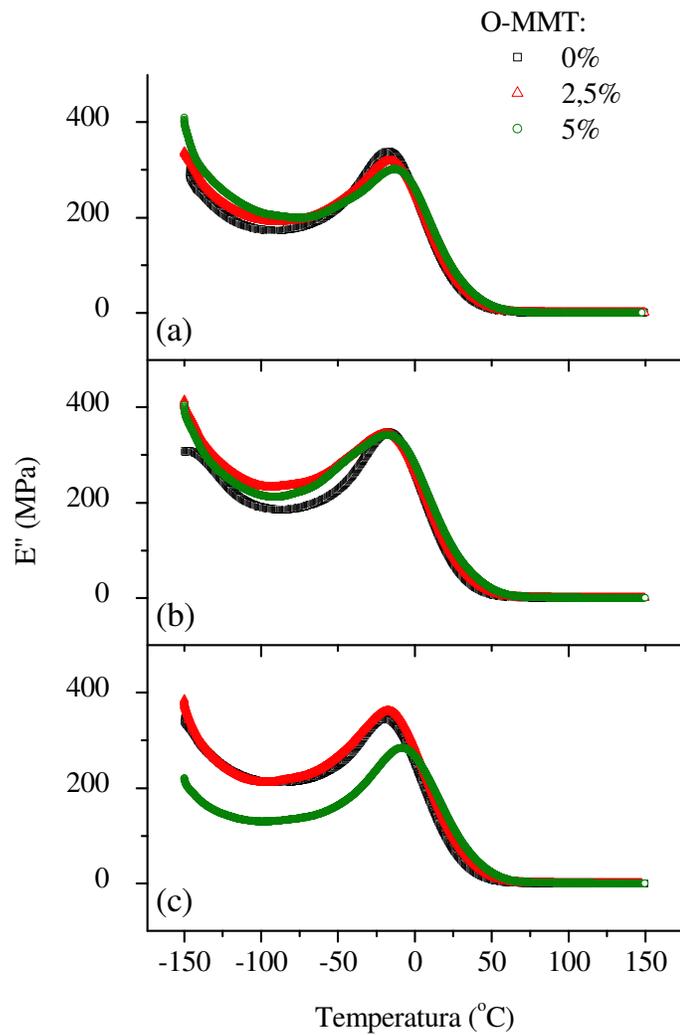


Figura 5.13 – Resultados de módulo de perda (E'') em função da temperatura para nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

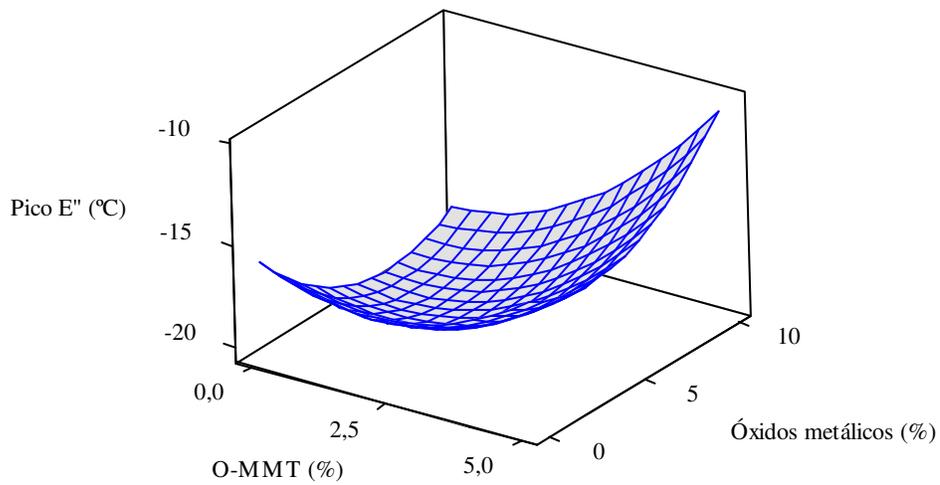


Figura 5.14 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico E'' dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

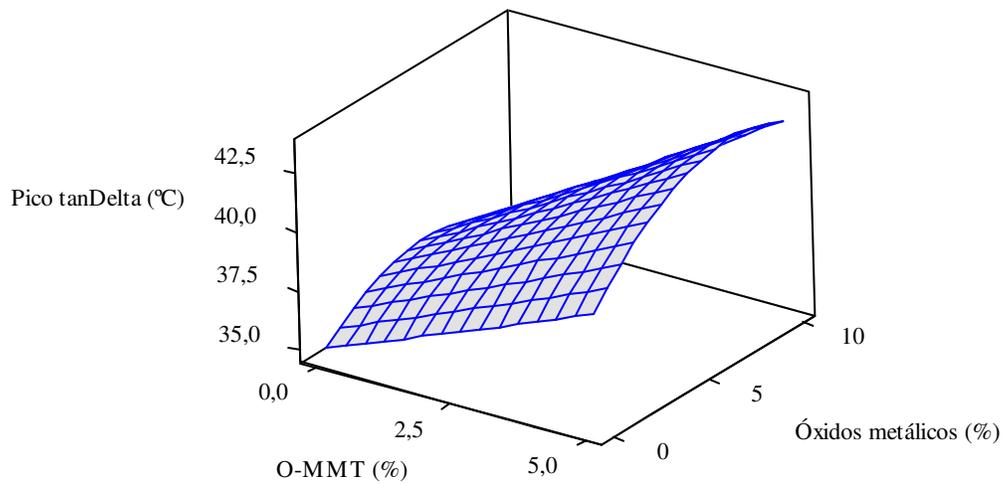


Figura 5.15 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico $\tan\delta$ dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

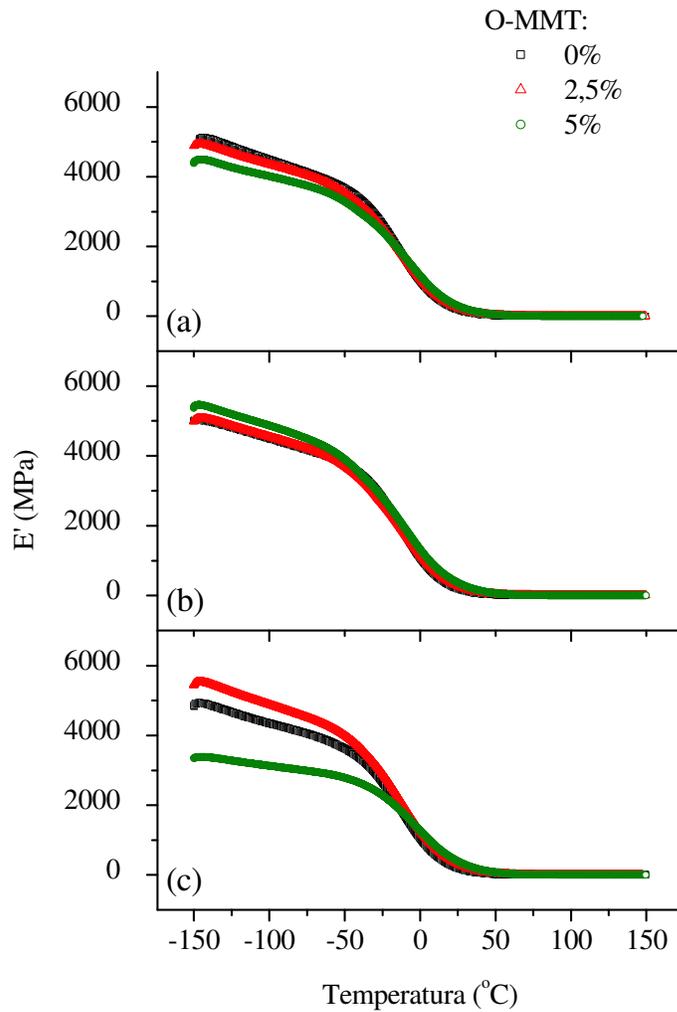


Figura 5.16 – Resultados de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

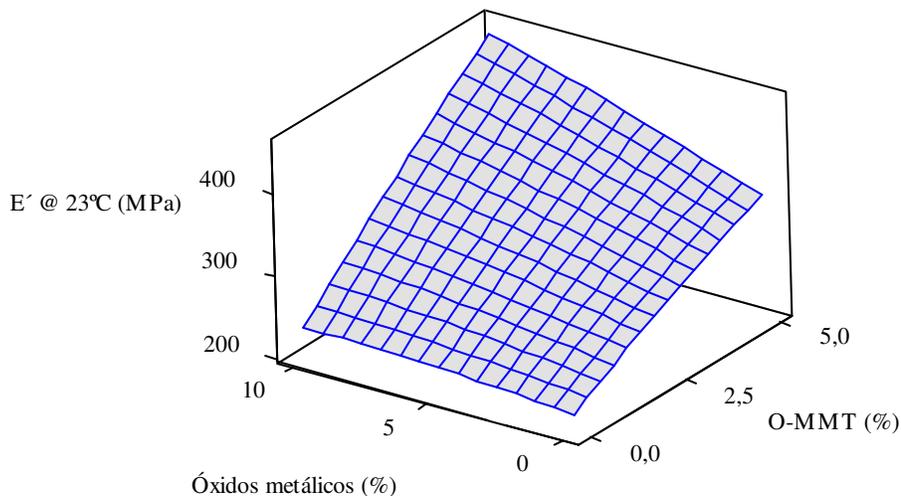


Figura 5.17 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados E' a 23°C dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

5.5.4. Propriedades elétricas

A Tabela 5.10 apresenta os resultados de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, agrupados em função do teor de Cu-O/MoO₃/ZnO na matriz de PVC. Verifica-se que o aumento do teor de O-MMT possui efeito significativo na redução dos valores de resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos. O valor da resistividade da O-MMT, entre $2,0 \times 10^7$ e $3,0 \times 10^7$ ohm cm (MANORATNE, RAJAPAKSE, DISSANAYAKE, 2006; RANAWEERA, BANDARA, RAJAPAKSE, 2007) é, por si só, menor que o valor da resistividade do composto de PVC referência ($2,63 \times 10^{13}$ ohm cm). Portanto, é de se esperar que teores crescentes de O-MMT na matriz de PVC reduzam o valor da resistividade elétrica volumétrica do nanocompósito final, mesmo se considerado um simples efeito aditivo. A análise dos resultados experimentais através do aplicativo Minitab, apresentados na Tabela 5.11, mostra que o efeito do teor de O-MMT é bastante significativo do ponto

de vista estatístico, com valor da estatística $p = 0,000$. Já o efeito do teor de óxidos metálicos mostra-se pouco significativo, com valor da estatística $p = 0,483$. A Figura 5.18 apresenta a superfície de resposta, resultante da análise dos dados no aplicativo Minitab. Avaliando-se os dados apresentados na Tabela 5.10 e a Figura 5.18, pode-se verificar que os efeitos da O-MMT são mais deletérios às propriedades de isolamento elétrico que o teor de óxidos metálicos. Este fato deve ser levado em conta, no caso de um eventual uso futuro destes diferentes tipos de aditivos, em formulações de compostos para isolamento de fios e cabos elétricos.

Outro fator importante, que também deve ser levado em conta, é o fato de que o sal quaternário de amônio, presente na O-MMT, induz algum grau de desidrocloração na matriz de PVC (RODOLFO JR., MEI, 2009), sendo deletério para as propriedades de isolamento elétrica do nanocompósito obtido.

Tabela 5.10 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades elétricas (REV) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.

CuO/MoO₃/ZnO = 0%

Formulação	O-MMT (%)	REV (10 ¹³ ohm cm)
PVC-0-0	0,0%	2,63 ± 0,87
PVC-0-2,5	2,5%	0,120 ± 0,037
PVC-0-5	5,0%	0,0966 ± 0,0022

CuO/MoO₃/ZnO = 5%

Formulação	O-MMT (%)	REV (10 ¹³ ohm cm)
PVC-5-0	0,0%	2,50 ± 0,73
PVC-5-2,5	2,5%	0,107 ± 0,027
PVC-5-5	5,0%	0,129 ± 0,022

CuO/MoO₃/ZnO = 10%

Formulação	O-MMT (%)	REV (10 ¹³ ohm cm)
PVC-10-0	0,0%	1,70 ± 0,46
PVC-10-2,5	2,5%	0,120 ± 0,022
PVC-10-5	5,0%	0,0312 ± 0,0032

Tabela 5.11 – Sumário dos resultados experimentais das propriedades elétricas dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística p .

Parâmetro	REV (10^{13} ohm cm)
Constante	+ 2,43 (0,000)
O-MMT	- 1,4 (0,000)
Óxidos metálicos	+ 0,06 (0,483)
Interação	+ 0,07 (0,498)
R ² ajustado	0,9009
Valor p do modelo	0,000

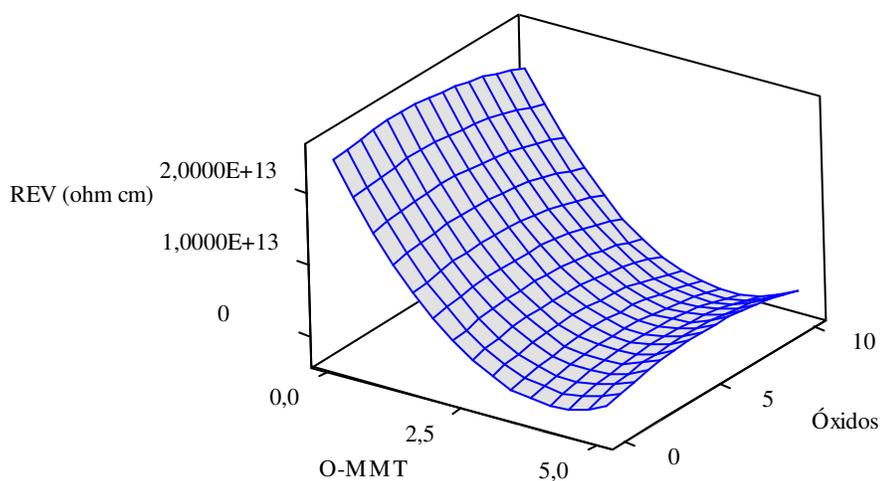


Figura 5.18 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

5.5.5. Estabilidade térmica dinâmica

A Tabela 5.12 apresenta os resultados de estabilidade térmica dinâmica dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, agrupadas em função do teor de CuO/MoO₃/ZnO na matriz de PVC. Os resultados de estabilidade térmica dinâmica foram determinados no *onset* de degradação, através do aplicativo do próprio reômetro de torque. A Figura 5.19 demonstra, de maneira esquemática, a localização do ponto de *onset* considerado na avaliação de cada uma das formulações avaliadas.

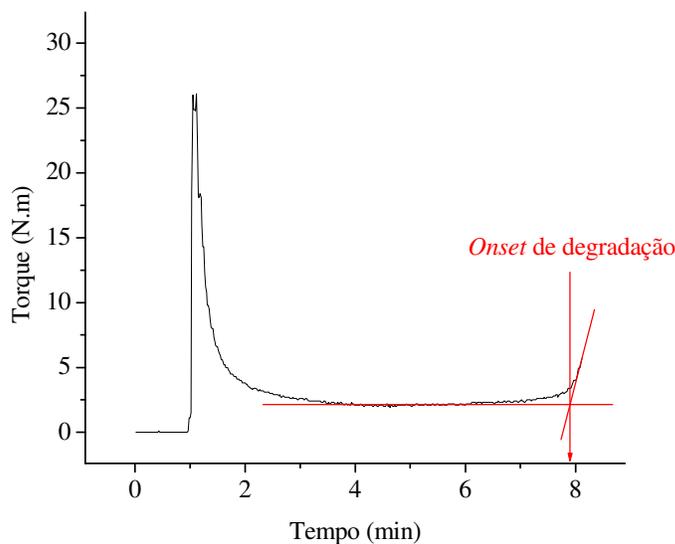


Figura 5.19 – Demonstração esquemática da localização do ponto considerado como início ou *onset* de degradação, no ensaio de estabilidade térmica dinâmica no reômetro de torque.

Verifica-se que tanto o aumento do teor de O-MMT quanto da mistura de óxidos metálicos exercem efeito significativo nos valores de estabilidade térmica dinâmica dos nanocompósitos. A análise dos resultados experimentais pelo aplicativo Minitab, apresentados na Tabela 5.13, mostra que os efeitos do teor de O-MMT são bastante significativos do ponto de vista estatístico, com valor da estatística $p = 0,002$. O efeito do teor de óxidos metálicos mostra-se também significativo, com valor da estatística $p = 0,002$. Avaliando-se os dados apresentados na Tabela 5.12 e a Figura 5.20, pode-se verificar que os efeitos de ambos os aditivos são bastante deletérios para a estabilidade térmica dinâmica, sendo relativamente os efeitos da O-MMT mais severos que os efeitos do teor de óxidos metálicos. A interação entre os aditivos não é estatisticamente significa-

tiva (valor $p = 0,081$).

Os efeitos deletérios do sal quaternário de amônio, presente na O-MMT, na coloração e na estabilidade térmica de nanocompósitos de PVC, já foram amplamente estudados (WAN et al., 2003; BENDERLY, OSORIO, IJDO, 2008; AWAD et al., 2009). Entretanto, em todos os casos estudados, a coloração e a processabilidade dos nanocompósitos obtidos foram plenamente satisfatórios do ponto de vista da aplicação prática dos mesmos. O mesmo pode ser afirmado com relação aos efeitos dos óxidos metálicos, particularmente nos casos do CuO e do ZnO, cujos princípios de atuação no caso da supressão de fumaça baseiam-se na aceleração do processo de desidrocloração do PVC (PIKE et al., 1997).

Tabela 5.12 – Sumário dos resultados experimentais de estabilidade térmica dinâmica dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.

CuO/MoO₃/ZnO = 0%

Formulação	O-MMT (%)	Estabilidade térmica (onset) (min)
PVC-0-0	0,0%	90,4 ± 3,0
PVC-0-2,5	2,5%	8,8 ± 0,8
PVC-0-5	5,0%	6,6 ± 0,1

CuO/MoO₃/ZnO = 5%

Formulação	O-MMT (%)	Estabilidade térmica (onset) (min)
PVC-5-0	0,0%	7,8 ± 0,6
PVC-5-2,5	2,5%	6,9 ± 0,2
PVC-5-5	5,0%	6,0 ± 0,1

CuO/MoO₃/ZnO = 10%

Formulação	O-MMT (%)	Estabilidade térmica (onset) (min)
PVC-10-0	0,0%	6,9 ± 0,3
PVC-10-2,5	2,5%	6,5 ± 0,3
PVC-10-5	5,0%	5,3 ± 0,2

Tabela 5.13 – Sumário dos resultados experimentais da estabilidade térmica dinâmica dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística *p*.

Parâmetro	Estabilidade térmica (<i>onset</i>) (min)
Constante	+ 74 (0,000)
O-MMT	- 25 (0,002)
Óxidos metálicos	- 13 (0,002)
Interação	+ 2 (0,081)
R ² ajustado	0,7117
Valor <i>p</i> do modelo	0,001

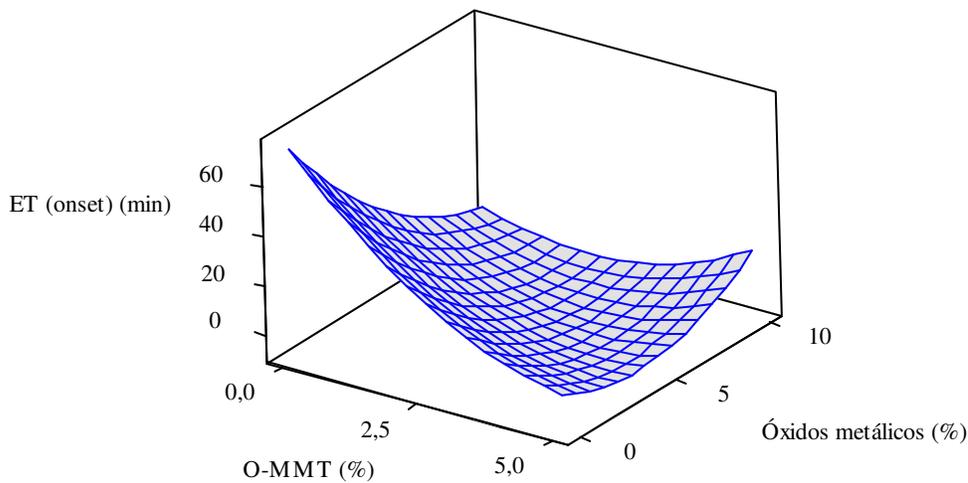


Figura 5.20 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de estabilidade térmica dinâmica (ET Haake) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

5.6. Conclusões

Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) flexível, com óxidos metálicos de cobre (II), de molibdênio e de zinco, e também argila organicamente modificada (O-MMT), foram preparados pelo processo de pré-esfoliação da argila em uma mistura de plastificantes a quente, seguido da intercalação no estado fundido. Nanocompósitos de microestrutura híbrida intercalada/parcialmente esfoliada, foram obtidos em todas as situações avaliadas, como comprovado diretamente pelos resultados de DRX e MET, bem como indiretamente pelo incremento significativo do módulo de elasticidade das composições estudadas. A modelagem dos resultados de módulo de elasticidade mostrou que o processo de preparação utilizado permitiu o efetivo desenvolvimento da razão de aspecto da argila. Esta atingiu valores comparáveis com os obtidos por outros pesquisadores, em diferentes matrizes poliméricas e processos de preparação de seus nanocompósitos. Os dados obtidos nas medidas de propriedades mecânicas ajustam-se bem aos modelos de Halpin-Tsai, Halpin-Tsai aleatório e Hui-Shia; porém, o modelo de Lewis-Nielsen não ajusta adequadamente os pontos em nenhuma das três situações estudadas. Os efeitos do teor de O-MMT mostraram-se estatisticamente significativos para o módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura das diferentes situações observadas, podendo-se creditar aos óxidos metálicos um efeito de “moagem” ou esfoliação adicional da O-MMT, facilitando a separação das lamelas da argila durante o processamento. O teor de óxidos metálicos não mostrou efeito estatisticamente significativo, tanto na tensão de ruptura quanto no alongamento na ruptura.

O incremento observado nas propriedades térmicas dos nanocompósitos foi marginal, em concordância com os resultados observados por diversos outros pesquisadores que utilizaram o PVC como matriz polimérica em seus estudos. Neste caso, mostrou-se significativo somente o efeito do teor de O-MMT.

Medidas de resistividade elétrica volumétrica mostraram um efeito significativo do teor de O-MMT, o qual provocou redução importante das propriedades de isolamento elétrico dos nanocompósitos obtidos. Tal fato deve ser considerado um dos mais importantes quando da utilização desta nova classe de materiais, onde estas propriedades sejam exigidas ou fundamentais. Tanto o teor de O-MMT, quanto de óxidos metálicos, mostraram-se significativos na redução da estabilidade térmica dinâmica dos nanocompósitos, conforme demonstrado pela redução do tempo necessário para o início da degradação no reômetro de torque. É importante se destacar que,

apesar desta redução no tempo necessário à degradação dos nanocompósitos, todas as formulações puderam ser perfeitamente processadas, apresentando aspecto muito pouco alterado em comparação com a formulação tomada como referência.

Referências bibliográficas

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R**, v.28, n.1-2, p.1-63, 2000.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 638-08**: Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken, 2008. 16p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 257-07**: Standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials. West Conshohocken, 2007. 18p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 2538-02**: Standard practice for fusion of poly(vinyl chloride) (PVC) compounds using a torque rheometer. West Conshohocken, 2002. 6p.

AWAD, W. H. et al. Material properties of nanoclay PVC composites. **Polymer**, v. 50, n.8, p.1857-1867, 2009.

BENDERLY, D.; OSORIO, F.; IJDO, W. L. PVC nanocomposites – Nanoclay chemistry and performance. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.14, n.4, p.155-162, 2008.

BORSE, N. K.; KAMAL, M. R. Melt processing effects on the structure and mechanical properties of PA-6/clay nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v.46, n.8, p.1094-1103, 2006.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building**. Nova York: John Wiley & Sons, 1978. 653p.

CORNELL, J. **Experiments with mixtures. Designs, models, and the analysis of mixture data**. 3a. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2002. 680p.

DHAGE, S. R.; HASSAN, M. S.; YANG, O. B. Low temperature fabrication of hexagon shaped

h-MoO₃ nanorods and its phase transformation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n.2-3, p.511-514, 2009.

FERRIGNO, T. H. Principles of filler selection and use. In: KATZ, H. S., MILEWSKI, J. V. **Handbook of fillers for plastics**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1987. p.8-61.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer**, v.44, n.17, p. 4993-5013, 2003.

GOETTLER, L. A. Overview of property development in layered silicate polymer nanocomposites. In: ANTEC, Boston. **Proceedings...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 2005.

GONG, F. et al. Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.84, n.2, p.289-294, 2004.

HALPIN, J. C., KARDOS, J. L. The Halpin-Tsai Equations: A review. **Polymer Engineering and Science**, v.16, n.5, p.344-352, 1976.

HUI, C. Y.; SHIA, D. Simple formulae for the effective moduli of unidirectional aligned composites. **Polymer Engineering & Science**, v.38, n.5, p.774-782, 1998.

JANG, B. N.; WANG, D.; WILKIE, C. A. Relationship between the solubility parameter of polymers and the clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant. **Macromolecules**, v.38, n.15, p.6533-6543, 2005.

JEON, H. S. et al. Characterization of polyisoprene–clay nanocomposites prepared by solution blending. **Polymer**, v.44, n.19, p.5749-5758, 2003.

KIM, J. Y.; HAN, S. I.; HONG, S. Effect of modified carbon nanotube on the properties of aromatic polyester nanocomposites. **Polymer**, v.49, n.15, p.3335-3345, 2008.

KOJIMA, Y. et al. Sorption of water in nylon 6-clay hybrid. **Journal of Applied Polymer Science**, v.49, n.7, p.1259-1264, 1993.

LUO, J.-J. ; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.63, n.11, p.1607-1616, 2003.

MANORATNE, C. H.; RAJAPAKSE, R. M. G.; DISSANAYAKE, M. A. K. L. Ionic conductivity of poly(ethylene oxide) (PEO)-montmorillonite(MMT) nanocomposites prepared by

intercalation from aqueous medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v.1, n.1, p.32-46, 2006.

MENEGHETTI, P. C. **Synthesis and properties of rubber-clay nanocomposites**. 2005. 203 f. Tese (Doutorado), Case Western Reserve University, Cleveland, 2005.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4a. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1997. 720p.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1994. 580p.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v.49, n.15, p. 3187-3204, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.33, n.12, p.1119-1198, 2008.

PIKE, R. D. et al. Low-valent metals as reductive cross-linking agents: a new strategy for smoke suppression of poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v.30, n.22, p.6957-6965, 1997.

PLOEHN, H. J.; LIU, C. Quantitative analysis of montmorillonite platelet size by atomic force microscopy. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.45, n.21, p.7025-7034, 2006.

RANAWEERA, A. U.; BANDARA, H. M. N.; RAJAPAKSE, R. M. G. Electronically conducting montmorillonite-Cu₂S and montmorillonite-Cu₂S-polypyrrole nanocomposites. **Electrochimica Acta**, v.52, n.25, p.7203-7209, 2007.

RAY, S. S., OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, n.11, p.1539-1641, 2003.

RODLERT, M. et al. Rheological behavior of hyperbranched polymer/montmorillonite clay nanocomposites. **Journal of Rheology**, v.48, n.5, p.1049-1065, 2004.

RODOLFO JR., A. **Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus**. 2005. 222 f. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

RODOLFO JR., A., MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC:

uma revisão. **Polímeros**, v.17, n.3, p.263-275, 2007.

SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC. **Cloisite 30B – Typical physical properties bulletin**. Disponível em www.scprod.com. Acesso em 4 fev. 2008.

SUDDUTH, R. D. Influence of nanoscale fibres and discs on intrinsic modulus and packing fraction of polymeric particulate composites and suspensions. **Materials Science and Technology**, v.19, n.9, p.1181-1190, 2003.

UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2004. v.1. 456p.

WAN, C. et al. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v.22, n.4, p.453-461, 2003.

6. NANOCOMPÓSITOS DE POLI(CLORETO DE VINILA)/ÓXIDOS METÁLICOS/MONTMORILONITA ORGANICAMENTE MODIFICADA: COMPORTAMENTO DE COMBUSTÃO E EMISSÃO DE FUMAÇA

6.1. Resumo

Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) flexível com óxidos metálicos [cobre (II), molibdênio e zinco] e argila organicamente modificada (O-MMT) foram preparados utilizando-se o processo de intercalação no estado fundido. A morfologia dos nanocompósitos obtidos foi avaliada através de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Nanocompósitos de microestrutura híbrida intercalada/parcialmente esfoliada foram obtidos em todas as condições estudadas. As propriedades de combustão e emissão de fumaça foram estudadas através de calorimetria de cone, índice de oxigênio (LOI) e termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS). Os resultados obtidos mostram que os óxidos metálicos têm efeito significativo tanto nas propriedades de combustão quanto emissão de fumaça, enquanto que a O-MMT afeta estas propriedades somente de maneira discreta. Pouca interação foi observada na utilização conjunta destes dois aditivos. Os resultados das medidas de TG/MS confirmam a antecipação do processo de desidrocloração, bem como mecanismos indicados na literatura e decorrentes da presença dos óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, neste caso indicado tanto pelo aumento da quantidade de resíduo carbonáceo, quanto da significativa redução da formação de benzeno.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinila), nanocompósitos, argila, retardância à chama.

6.2. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais mais resistentes à combustão se destaca como uma importante alternativa no sentido de proteção contra perdas, levando as indústrias a investirem em tecnologias mais eficientes, com foco na segurança e qualidade dos materiais utilizados na construção civil (QUINALIA, 2007).

Todos os polímeros orgânicos, incluindo-se o PVC, são combustíveis. Quando uma quantidade suficiente de calor é fornecida a qualquer polímero orgânico, este se decompõe termicamente, e os produtos desta decomposição sofrem queima. HIRSCHER (2005) destaca que um

dos principais motivos pelos quais se estudam os processos de decomposição dos polímeros orgânicos, é exatamente por conta de sua importância em termos de desempenho dos mesmos frente ao fogo.

Sabe-se que a grande maioria das mortes em situações de incêndio ocorrem não por queima, mas por asfixia (HIRSCHLER, 2005; LE BRAS, PRICE, BOURBIGOT, 2004). Na verdade, o risco à vida dado por um determinado material, ou componente em condições de incêndio, é função da combinação de sua inflamabilidade e da toxicidade dos gases desprendidos durante sua combustão (HULL *et al.*, 2007), bem como da taxa através da qual estes gases tóxicos são desprendidos. Outros riscos inerentes a uma situação de incêndio são o calor convectivo e radiante e a baixa concentração de oxigênio na atmosfera, sendo o efeito narcótico da combinação da elevada concentração de monóxido de carbono com a baixa concentração de oxigênio, os fatores incapacitantes mais importante para quem tenta escapar de um incêndio.

A presença do cloro na estrutura química do PVC, ao mesmo tempo que traz os benefícios da baixa inflamabilidade, em produtos feitos com este polímero, promove um mecanismo particular de combustão que acaba por gerar grande quantidade de fumaça densa e escura. Esta se constitui num outro fator incapacitante importante quando da análise de uma condição de incêndio em particular (LE BRAS, PRICE, BOURBIGOT, 2004). O controle da fumaça emitida por compostos de PVC, portanto, é muito relevante e é conseguido somente após sua aditivação com agentes supressores de fumaça, com diversos compostos químicos disponíveis comercialmente.

O PVC é um termoplástico de grande importância industrial, notadamente em aplicações ligadas diretamente à construção civil, como em perfis de acabamento e revestimento de isolamento de fios e cabos elétricos, somente para citar dois exemplos. Nestas aplicações os produtos, independentemente do tipo de material utilizado em sua fabricação, estão sujeitos a regulamentações e normas técnicas cada vez mais restritivas quanto ao seu comportamento em situações de incêndio (QUINALIA, 2007). As especificações cobrem questões ligadas diretamente à inflamabilidade dos materiais, quanto à produção de fumaça e liberação de gases durante a combustão.

Cabos elétricos, em especial, são focos de risco em situações de incêndio, tanto pelo fato de estarem quase sempre instalados em locais remotos, de difícil acesso e pouco visitados, além de passarem por canais que muitas vezes atravessam diferentes compartimentos de uma edificação (HULL *et al.*, 2008). Por este motivo, a melhoria do desempenho ao fogo, de materiais utili-

zados em isolamento de fios e cabos elétricos, é relevante do ponto de vista da segurança das edificações.

Devido à sua composição química, produtos de PVC estão sujeitos a um comportamento característico durante sua combustão, com liberação de HCl e fumaça densa. A busca de novas formulações e aditivos, que alterem a cinética ou mesmo suprimam a liberação destes compostos, é relevante, tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, com aplicações industriais imediatas.

Apesar de compostos de molibdênio e zinco, normalmente suportados em cargas inertes como carbonato de cálcio ou talco, serem utilizados comercialmente como supressores de fumaça em formulações de PVC (MORLEY, 1993), a avaliação de compostos de molibdênio e cobre também foi anteriormente estudada por Starnes Jr. e Edelson (STARNES JR., EDELSON, 1979; EDELSON *et al.*, 1980; WESCOTT *et al.*, 1985; PIKE *et al.*, 1997; STARNES JR., 2002; STARNES JR. *et al.*, 2003), Kroenke e Lattimer (KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1982; LATTIMER, KROENKE, GETTS, 1984; KROENKE, LATTIMER, 1986) e Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, 2000; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003; YANG, LI, TANG, 2007). O estudo aqui realizado, das interações de argilominerais esfoliados/intercalados com óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, como potenciais retardantes de chama e supressores de fumaça em formulações de PVC, se constitui num trabalho inédito na Academia, até onde foi possível detectar na literatura. Deste modo, os objetivos desta pesquisa se basearam no processo de desidrocloração, de combustibilidade e de emissão de fumaça de compostos de PVC, aditivados com O-MMT e óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, além da verificação das possíveis interações entre estes fatores.

6.3. Materiais

A formulação do composto de PVC, tomada como referência, apresentada na Tabela 6.1, foi detalhada anteriormente nos Capítulos 4 e 5, e baseou-se nas práticas comuns utilizadas nos transformadores de fios e cabos de PVC.

Tabela 6.1 – Formulação do composto de PVC tomada como referência e utilizada no experimento.

Ingrediente	Teor (pcr)	Função na formulação
Norvic SP 1000	100	Homopolímero de PVC de valor K 65 (matriz polimérica), de uso geral
Naftomix XC-1202	3,5	Estabilizante térmico base Ca/Zn
Diisodecilftalato (DIDP)	45	Plastificante primário
Óleo de soja epoxidado (OSE)	5	Plastificante secundário, co-estabilizante
Barralev C	40	Carbonato de cálcio precipitado
Ácido esteárico	0,2	Lubrificante externo

A O-MMT utilizada neste estudo foi novamente a Cloisite 30B, também detalhada no Capítulo 4. Óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados tal como supridos (vide detalhes no Capítulo 5).

6.4. Métodos

6.4.1. Estratégia de trabalho e arranjo experimental

O detalhamento da estratégia de trabalho e arranjo experimental deste estudo foram apresentados anteriormente no Capítulo 5, item 5.4.1. Foi utilizado um planejamento fatorial de dois fatores (teor de mistura ternária de óxidos metálicos e teor de O-MMT) em três níveis, de forma a avaliar os efeitos dos teores destes dois componentes e suas respectivas interações.

6.4.2. Preparação dos compostos

A preparação dos nanocompósitos foi realizada seguindo-se os procedimentos descritos no Capítulo 4, especificamente pré-esfoliação da argila em DIDP/OSE a quente, seguido de granulagem do composto.

A quantidade de plastificante necessária à cada formulação do composto foi aquecida entre 90 e 100°C em um béquer, utilizando-se de uma placa de aquecimento. A argila necessária para compor a formulação foi cisalhada à quente, na presença dos plastificantes, utilizando-se de um agitador Fisatom 7137 (70W) (São Paulo, SP), a 1200 – 1300 rpm, por 20 min, no Centro de

Tecnologia & Inovação da Braskem S/A.

Todas as formulações foram homogeneizadas, utilizando-se um misturador intensivo Mecanoplast ML-9 (Rio Claro, SP). Inicialmente a resina, o estabilizante térmico, o carbonato de cálcio, os óxidos metálicos e o ácido esteárico foram adicionados ao misturador, à temperatura ambiente, e após cisalhamento sob temperatura de 80°C, foram incorporados os plastificantes DIDP e OSE, bem como a argila pré-esfoliada nos casos em que esta se encontrava presente na formulação. A descarga da composição final foi realizada a 110°C, seguida de resfriamento entre 35 e 40°C para evitar a formação de aglomerados.

As formulações foram processadas em uma extrusora de rosca simples Miotto, modelo LM 03/30 (30 mm, L/D 25) (São Bernardo do Campo, SP), usando-se o perfil de temperatura de 140-145-150°C e 80 rpm, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Corpos-de-prova foram obtidos após a plastificação das composições, em uma calandra de laboratório Mecanoplast (Rio Claro, SP). A temperatura, o tempo e a rotação de operação, para preparar as placas de cerca de 3 mm de espessura, com as quais se confeccionou os corpos-de-prova, foram 160°C, por 3 min a 20 rpm, respectivamente. A prensagem das chapas foi feita entre placas de aço inoxidável, em uma prensa Luxor a 175°C (São Paulo, SP).

6.4.3. Propriedades de combustão

As propriedades de combustão e de emissão de fumaça das amostras foram avaliadas por meio de diferentes técnicas, complementares entre si. Medidas de calorimetria de cone foram realizadas em um equipamento Stanton Redcroft – Fire Testing Technologies (East Grinstead, Reino Unido), de acordo com os procedimentos descritos na ISO 5660-1:2002, em corpos de prova com dimensões 100 mm x 100 mm x 3 mm, em duplicata para cada formulação, sob um fluxo de calor incidente de 50 kW m⁻² e taxa de fluxo no duto igual a 24 L s⁻¹. Os corpos de prova foram protegidos por filme de alumínio e apoiados em um suporte cerâmico, de forma que somente a face superior foi exposta ao fluxo de calor radiante, e condicionados a 20°C e 30% de umidade relativa do ar, previamente à realização do ensaio. As medidas foram realizadas no ITRI Technologies (St. Albans, Reino Unido).

A facilidade de extinção do processo de combustão, das amostras de nanocompósitos, foi avaliada pelo ensaio de índice de oxigênio ou LOI – *Limiting Oxygen Index*, de acordo com a

ASTM D 2863-06a, em um equipamento Fire Testing Technologies (East Grinstead, Reino Unido), em três corpos de prova para cada formulação. Os ensaios foram realizados na temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ e a $(50 \pm 5)\%$ de umidade relativa do ar, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A.

6.4.4. Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS)

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar os efeitos dos óxidos metálicos e da O-MMT no comportamento de desidrocloração e emissão de fumaça dos nanocompósitos de PVC, correlacionando as espécies químicas liberadas ao longo do processo de pirólise, com os efeitos observados no ensaio de calorimetria de cone. As diferentes formulações foram avaliadas quanto à sua estabilidade ao calor, em uma termobalança STA 409 acoplada ao espectrômetro de massa QMS 403, ambos Netzsch Analyzing and Testing (Selb, Alemanha). Utilizou-se cadinhos de alumina e atmosfera de ar sintético, com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} , no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A varredura foi realizada entre a temperatura ambiente e 1000°C , a uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

6.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Observações de MEV foram realizadas em um equipamento Philips XL 30 (FEI Company, Hillsboro, EUA), operado em uma tensão de 20 kV, equipado com um espectroscópio de energia dispersiva (EDS) Edax modelo New XL 30, no Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). As amostras analisadas foram obtidas da pirólise das amostras de nanocompósitos, em uma mufla de microondas CEM Phoenix Airwave, a 600°C por 1 h, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. As cinzas resultantes deste processo foram recobertas com um filme fino de carbono, em um pulverizador catódico (*sputter*) Bal-Tec SCD 005, operado a 60 mA e 10^{-1} mbar por 100 s, uma vez que o recobrimento com ouro, tradicionalmente utilizado, impediria a análise do metal molibdênio no EDS, cujos picos principais sobrepõem-se ao picos do ouro no espectro resultante, impossibilitando sua identificação.

6.4.6. Análise estatística

As análises estatísticas triviais foram realizadas utilizando-se os recursos do Microsoft

Excel. Análises mais sofisticadas, tais como a avaliação dos efeitos das diferentes variáveis estudadas neste projeto experimental (teor de óxidos metálicos e teor de O-MMT), foram realizadas com o suporte do aplicativo Minitab 15 (Minitab, Inc., State College, EUA), por se tratar de um projeto de experimentos de dois fatores em três níveis.

6.5. Resultados e discussões

6.5.1. Propriedades de combustão e emissão de fumaça

A Tabela 6.2 traz um resumo dos principais resultados das medidas realizadas no calorímetro de cone e no ensaio de LOI, apresentados em função do teor de óxidos metálicos na composição dos nanocompósitos. É apresentado na Tabela 6.3 um sumário dos resultados da análise do DOE, incluindo os valores da estatística p para os efeitos do teor de óxidos metálicos e O-MMT, incorporados aos nanocompósitos, bem como suas interações, analisadas através do aplicativo Minitab.

A Figura 6.1 apresenta as curvas de liberação de calor em função do tempo, para os nanocompósitos, agrupados em função do teor de óxidos metálicos na formulação. Observando-se as curvas presentes na Figura 6.1 e os dados da Tabela 6.2, para a taxa máxima de liberação de calor (PHRR ou *peak of heat release rate*), é possível concluir que tanto o teor de óxidos metálicos, quanto o teor de O-MMT presentes na formulação do nanocompósito, possuem efeito estatisticamente significativo sobre este parâmetro. Este efeito da presença da O-MMT na redução do valor de PHRR, já havia sido observado por outros autores, notadamente por AWAD *et al.* (2009) no caso de nanocompósitos PVC/argila. As Figuras 6.2 e 6.3 apresentam as superfícies de resposta para a modelagem dos resultados de PHRR e MHRR, de acordo com o projeto fatorial no aplicativo Minitab.

No caso dos valores da taxa média de liberação de calor (MHRR ou *mean heat release rate*), e da quantidade total de calor liberada pela amostra (THR ou *total heat released*, correspondente à integração das curvas), somente os efeitos do teor de óxidos metálicos na formulação dos nanocompósitos são estatisticamente significativos, como denotado pelos valores da estatística $p < 0,05$. A presença dos óxidos metálicos afeta de maneira significativa o perfil de liberação de calor pelas amostras, uma vez que quantidades crescentes de óxidos metálicos deslocam os

picos de taxa máxima de liberação de calor para tempos maiores, o que é importante do ponto de vista da segurança dos materiais em situação de incêndio (NORSK HYDRO, 1995; BRITISH PLASTICS FEDERATION, 1996; INNES, INNES, 2003; BOURBIGOT, LE BRAS, TROITZSCH, 2004; HULL *et al.*, 2007). Os efeitos do teor de O-MMT, de maneira inversa, não são estatisticamente significativos para a alteração dos valores de MHRR e THR; ou seja, aparentemente a presença da argila, mesmo que intercalada/parcialmente esfoliada, não altera de maneira significativa as propriedades de liberação de calor durante a combustão dos nanocompósitos aqui estudados. O mesmo é observado para os efeitos de ambos os fatores estudados, na taxa média de perda de massa (ASMLR ou *average specific mass loss rate*), dos corpos de prova, no decorrer do ensaio de calorimetria de cone. Aparentemente, a O-MMT, mesmo que intercalada/parcialmente esfoliada, não afeta de maneira significativa a taxa média de pirólise dos nanocompósitos, sugerindo que o efeito de barreira, ao menos neste caso estudado, seria negligenciável. A Figura 6.4 apresenta os resultados da taxa de perda instantânea de massa (MLR ou *mass loss rate*) em função do tempo, mostrando forte correlação com a taxa de liberação de calor pelas amostras. Aqui, os efeitos da presença da O-MMT são qualitativamente insignificantes, uma vez que os pontos em cada um dos painéis do gráfico se confundem. O perfil das curvas é visualmente alterado somente pela presença de teores crescentes de óxidos metálicos nas amostras, quando se compara um painel do gráfico com os demais, deslocando progressivamente o pico de taxa máxima de perda de massa para tempos maiores. A Figura 6.5 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de ASMLR, de acordo com o projeto fatorial no aplicativo Minitab.

Tabela 6.2 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas do calorímetro de cone (50 kW m^{-2}) e de índice de oxigênio (LOI), para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.

CuO/MoO₃/ZnO = 0%

Formulação	O-MMT	PHRR (kW m ⁻²)	MHRR (kW m ⁻²)	THR (MJ m ⁻²)	MEHC (MJ kg ⁻¹)	ASMLR (g s ⁻¹ m ⁻²)	TSP (m ² kg ⁻¹)	MCO (kg kg ⁻¹)	CR (%)	NCR (%)	LOI (%)
PVC-0-0	0,0%	285 ± 11	130 ± 5	66,1 ± 0,1	18,5 ± 0,1	11,8 ± 2,3	736 ± 21	0,054 ± 0,004	26,0 ± 0,1	26,0 ± 0,1	23,0
PVC-0-2,5	2,5%	243 ± 3	127 ± 18	59,6 ± 15,2	16,6 ± 3,5	13,0 ± 1,8	617 ± 29	0,063 ± 0,002	27,5 ± 0,5	26,8 ± 0,5	23,4
PVC-0-5	5,0%	276 ± 58	139 ± 21	61,6 ± 0,3	17,4 ± 2,3	14,2 ± 1,7	622 ± 27	0,065 ± 0,006	28,0 ± 1,0	26,6 ± 0,9	24,0

CuO/MoO₃/ZnO = 5%

Formulação	O-MMT	PHRR (kW m ⁻²)	MHRR (kW m ⁻²)	THR (MJ m ⁻²)	MEHC (MJ kg ⁻¹)	ASMLR (g s ⁻¹ m ⁻²)	TSP (m ² kg ⁻¹)	COM (kg kg ⁻¹)	CR (%)	NCR (%)	LOI (%)
PVC-5-0	0,0%	191 ± 15	100 ± 3	44,6 ± 1,6	14,1 ± 0,1	12,0 ± 0,8	387 ± 13	0,060 ± 0,000	37,3 ± 0,5	35,4 ± 0,5	26,4
PVC-5-2,5	2,5%	202 ± 17	99 ± 8	44,3 ± 6,2	14,5 ± 0,2	11,5 ± 2,0	373 ± 26	0,066 ± 0,003	38,0 ± 0,3	34,2 ± 0,3	25,6
PVC-5-5	5,0%	224 ± 8	110 ± 4	45,9 ± 2,1	15,0 ± 0,1	12,0 ± 0,2	369 ± 37	0,064 ± 0,001	39,4 ± 0,5	35,4 ± 0,5	25,0

CuO/MoO₃/ZnO = 10%

Formulação	O-MMT	PHRR (kW m ⁻²)	MHRR (kW m ⁻²)	THR (MJ m ⁻²)	MEHC (MJ kg ⁻¹)	ASMLR (g s ⁻¹ m ⁻²)	TSP (m ² kg ⁻¹)	MCO (kg kg ⁻¹)	CR (%)	NCR (%)	LOI (%)
PVC-10-0	0,0%	233 ± 26	97 ± 1	44,4 ± 2,2	13,7 ± 0,5	11,8 ± 1,2	388 ± 17	0,066 ± 0,002	40,2 ± 0,2	36,1 ± 0,1	28,0
PVC-10-2,5	2,5%	209 ± 3	94 ± 1	45,5 ± 0,4	14,5 ± 0,2	10,7 ± 0,3	339 ± 21	0,074 ± 0,001	41,7 ± 0,1	36,5 ± 0,1	26,4
PVC-10-5	5,0%	274 ± 8	90 ± 12	47,5 ± 3,7	15,1 ± 0,2	9,6 ± 1,1	314 ± 4	0,074 ± 0,001	42,6 ± 0,8	36,2 ± 0,7	26,2

Legenda: PHRR – Pico da taxa de liberação de calor; MHRR – Taxa média de liberação de calor; THR – Calor total liberado; MEHC – Calor efetivo de combustão médio; ASMLR – Taxa média específica de perda de massa; TSP – Produção total de fumaça; MCO – Taxa média de liberação de CO; CR – Quantidade de resíduo carbonáceo; NCR – CR normalizado.

Tabela 6.3 – Sumário dos resultados experimentais obtidos no calorímetro de cone (50 kW m^{-2}) e de índice de oxigênio (LOI), para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, analisados através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística p .

Parâmetro	PHRR (kW m^{-2})	MHRR (kW m^{-2})	THR (MJ m^{-2})	MEHC (MJ kg^{-1})	ASMLR ($\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$)	TSP ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$)	MCO (kg kg^{-1})	CR (%)	NCR (%)	LOI (%)
Constante	+ 273 (0,000)	+ 128 (0,000)	+ 65,0 (0,000)	+ 18,1 (0,000)	+ 11,9 (0,000)	+ 711 (0,001)	+ 0,055 (0,000)	+ 26,1 (0,000)	+ 26,2 (0,000)	+ 23,2 (0,000)
O-MMT	- 32 (0,006)	- 1 (0,711)	- 2,3 (0,195)	- 0,5 (0,266)	+ 0,3 (0,433)	- 39 (0,007)	+ 0,005 (0,000)	+ 0,6 (0,009)	+ 0,03 (0,900)	- 0,1 (0,701)
Óxidos metálicos	- 22 (0,001)	- 7 (0,001)	- 5,7 (0,000)	- 1,0 (0,001)	- 0,01 (0,953)	- 84 (0,000)	+ 0,0001 (0,780)	+ 3,0 (0,000)	+ 2,5 (0,000)	+ 0,7 (0,012)
Interação	+ 1 (0,134)	- 0,3 (0,142)	+ 0,2 (0,178)	+ 0,05 (0,096)	- 0,09 (0,004)	+ 1 (0,321)	- 0,00004 (0,545)	+ 0,009 (0,446)	- 0,01 (0,501)	- 0,06 (0,041)
R ² ajustado	0,6456	0,8421	0,8270	0,6914	0,6112	0,9669	0,8809	0,9960	0,9847	0,9382
Valor p do modelo	0,003	0,000	0,000	0,001	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012

Legenda: PHRR – Pico da taxa de liberação de calor; MHRR – Taxa média de liberação de calor; THR – Calor total liberado; MEHC – Calor efetivo de combustão médio; ASMLR – Taxa média específica de perda de massa; TSP – Produção total de fumaça; MCO – Taxa média de liberação de CO; CR – Quantidade de resíduo carbonáceo; NCR – CR normalizado.

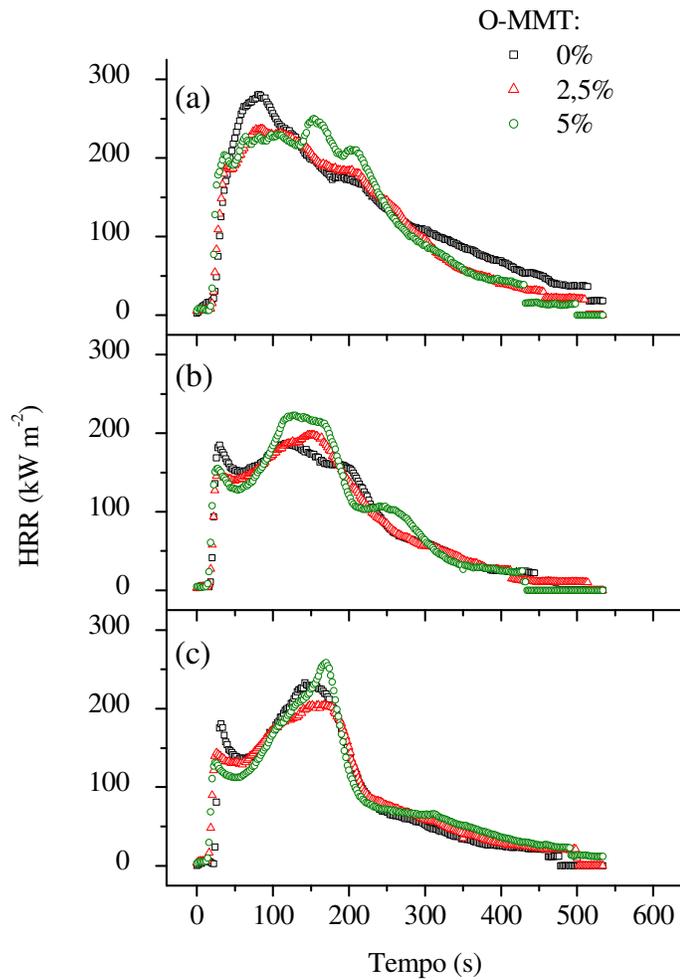


Figura 6.1 – Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

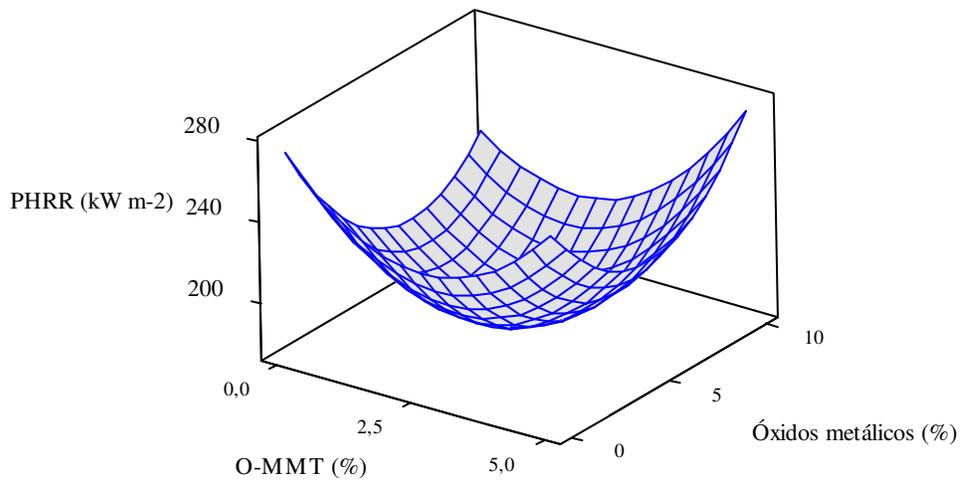


Figura 6.2 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico da taxa de liberação de calor (PHRR) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

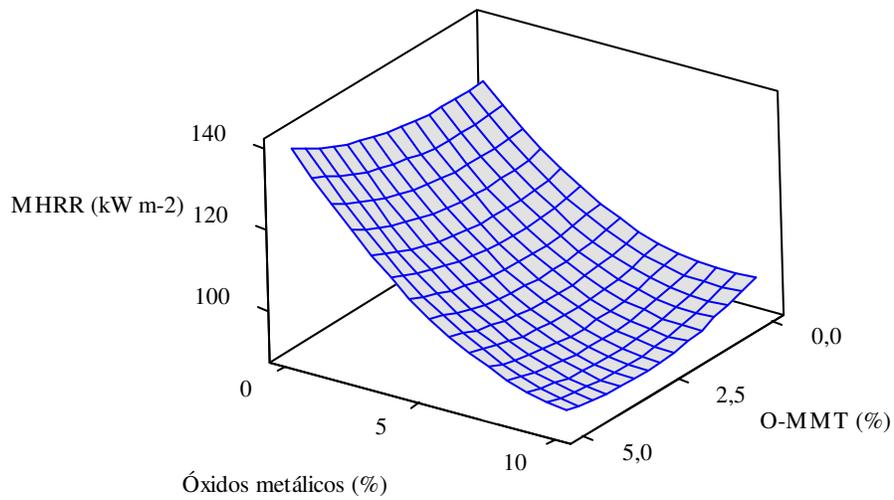


Figura 6.3 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média de liberação de calor (MHRR) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

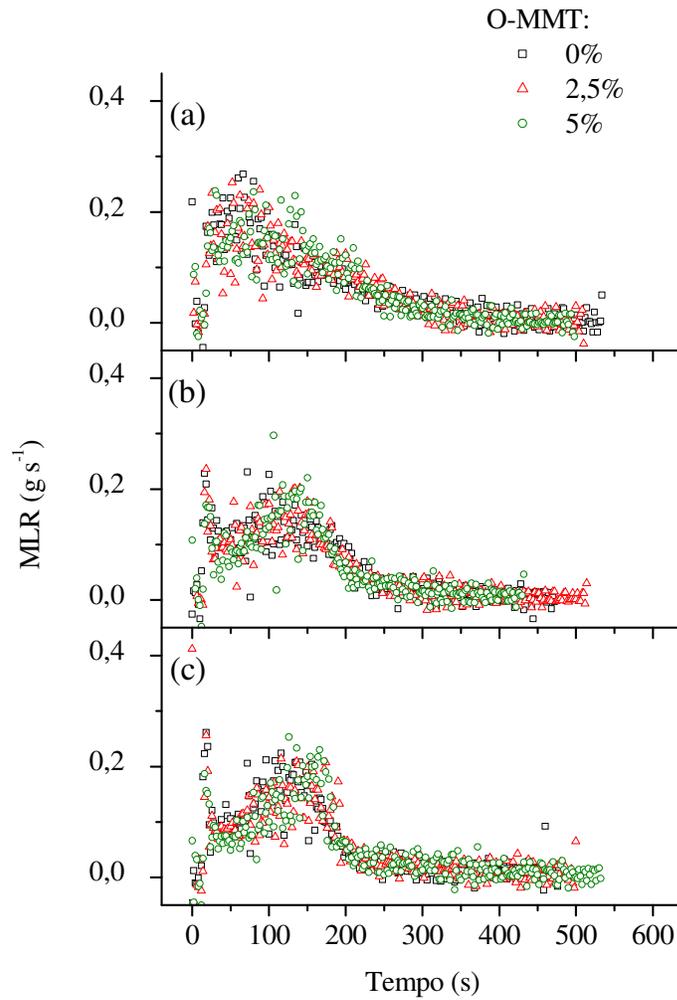


Figura 6.4 – Curvas de taxa de perda de massa (MLR) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

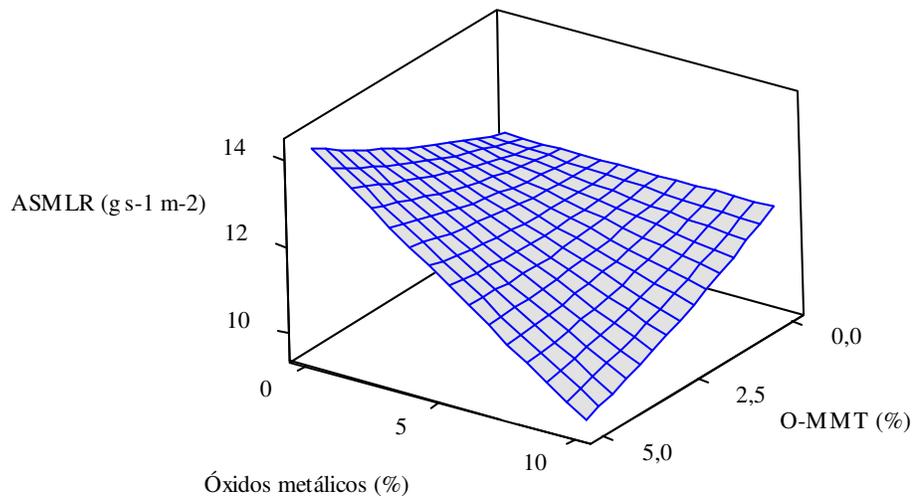


Figura 6.5 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico da taxa média específica de perda de massa (ASMLR) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

Os valores de calor efetivo de combustão médio (MEHC ou *mean effective heat of combustion*) são afetados de maneira estatisticamente significativa pelo teor de óxidos metálicos (valor $p = 0,001$). Uma vez que o valor de MEHC é determinado, no ensaio de calorimetria de cone e a partir de dados da fase gasosa (pirolisada) (BABRAUSKAS, 1992), pode-se concluir que os óxidos metálicos afetam, de alguma maneira, a composição dos gases que alimentam a zona de combustão. Isso torna-os energeticamente menos ricos, resultando ao final em menores valores de MHRR e THR, tal como comentado anteriormente. No caso deste parâmetro, novamente, os efeitos da presença de O-MMT são insignificantes do ponto de vista estatístico. A Figura 6.6 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de MEHC, de acordo com o projeto fatorial no aplicativo Minitab.

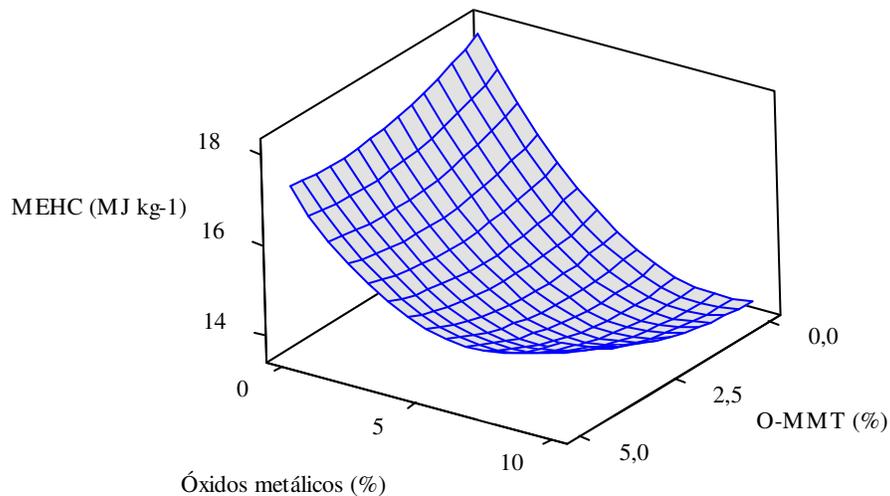


Figura 6.6 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de calor efetivo de combustão médio (MEHC) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

A Figura 6.7 apresenta as curvas de taxa instantânea de produção de CO (COP ou *CO production*) em função do tempo, para os nanocompósitos, agrupados em função do teor de óxidos metálicos na formulação. Pode-se verificar, na Tabela 6.3, que a taxa média de produção de CO (MCO ou *mean CO*) é afetada de maneira estatisticamente significativa (valor $p = 0,000$) somente pelo teor de O-MMT presente nos nanocompósitos. O exame da Figura 6.7, entretanto, fornece indícios de que a taxa instantânea de produção de CO é afetada significativamente pela presença de teores crescentes de óxidos metálicos, na formulação do nanocompósito. Esta alteração no comportamento de produção de CO, em adição à redução do MEHC, é outra evidência de mudança no mecanismo de combustão das amostras, em decorrência dos fatores composicionais estudados. Assim, acredita-se que um combustível menos rico e um mecanismo de combustão incompleta são introduzidos no sistema (SCHARTEL, BARTHOLOMAI, KNOLL, 2005; SCHARTEL, HULL, 2007). A Figura 6.8 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de MCO, de acordo com o projeto fatorial no aplicativo Minitab.

Apesar da consistência estatística, os resultados de MEHC aqui obtidos são antagônicos aos obtidos por Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003) em estudos utilizando óxidos de cobre e molibdênio, incorporados a um composto de PVC rígido. Segundo estes autores, voláteis de maior facilidade de combustão são formados em decorrência da presença dos óxidos metálicos, o que explicaria o aumento do valor de MEHC. Entretanto, as mesmas corridas de calorimetria de cone exibiram aumento da taxa de produção de CO, porém os autores não comentam sobre esta observação.

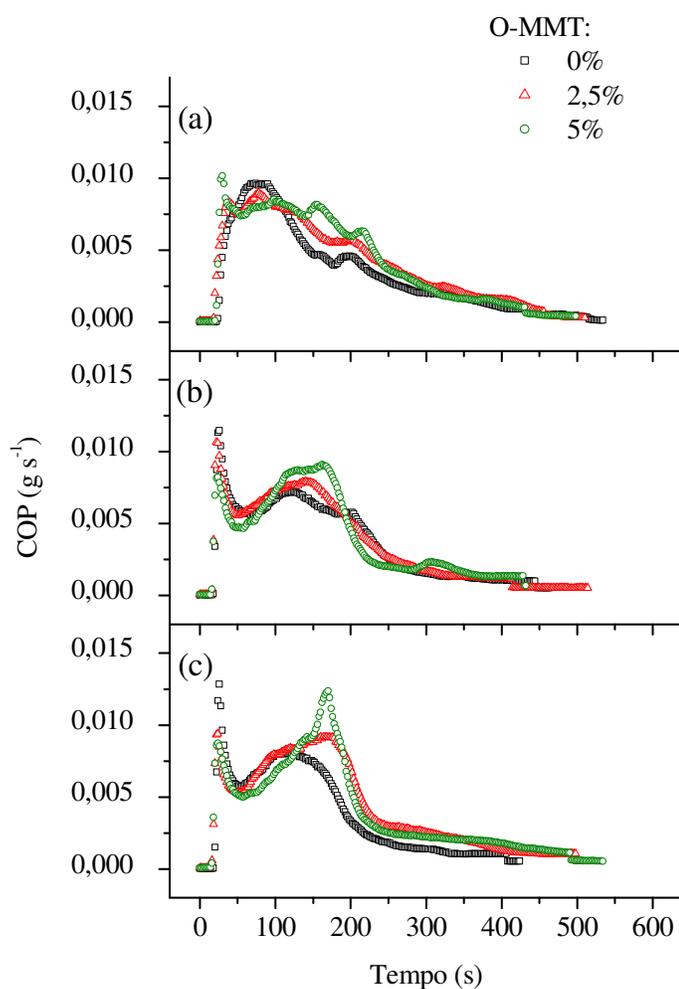


Figura 6.7 – Curvas de taxa de produção de CO (COP) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

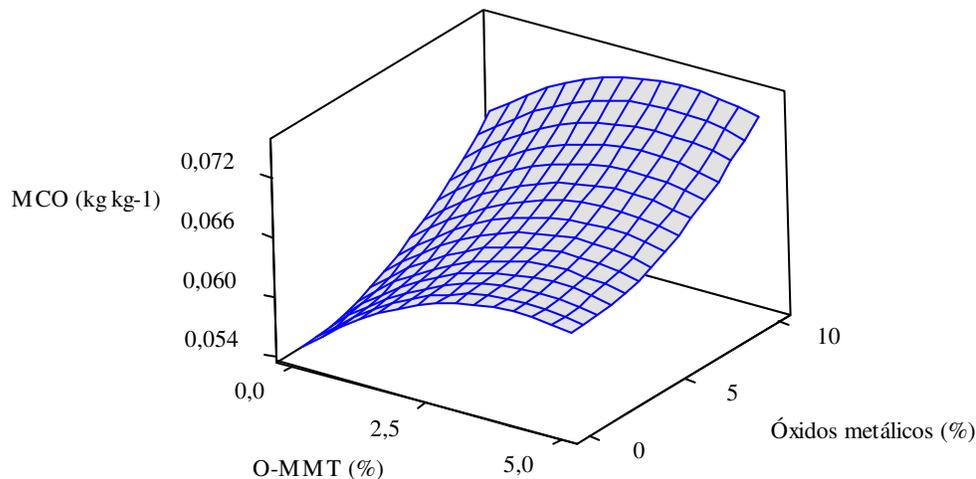


Figura 6.8 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média de produção de CO (MCO) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

As Figuras 6.9 e 6.10 apresentam as curvas de taxa instantânea de liberação de fumaça (SPR ou *smoke production rate*, Figura 6.9) e quantidade total de fumaça produzida (TSP ou *total smoke produced*, Figura 6.10) em função do tempo, para os nanocompósitos, agrupados em função do teor de óxidos metálicos na formulação. É possível verificar, nos dois casos, que ambos os fatores estudados têm efeito estatisticamente significativo sobre a liberação de fumaça. Observando-se a Figura 6.9, verifica-se que a presença dos óxidos metálicos na formulação do composto de PVC, além de reduzir a taxa de liberação de fumaça, também promove o retardamento do pico de taxa máxima para tempos mais longos, novamente favorável à segurança dos materiais em situação de incêndio (NORSK HYDRO, 1995; BRITISH PLASTICS FEDERATION, 1996; INNES, INNES, 2003; BOURBIGOT, LE BRAS, TROITZSCH, 2004; HULL *et al.*, 2007). Os efeitos da O-MMT podem ser visualizados na Figura 6.10 e na Tabela 6.3 (valor $p = 0,007$) com alguma significância estatística; porém, os dados mostram que os efeitos da quantidade de óxidos metálicos são mais significativos que os efeitos da quantidade de O-MMT. A Figura 6.11 apre-

sentada a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de TSP, de acordo com o projeto fatorial no aplicativo Minitab.

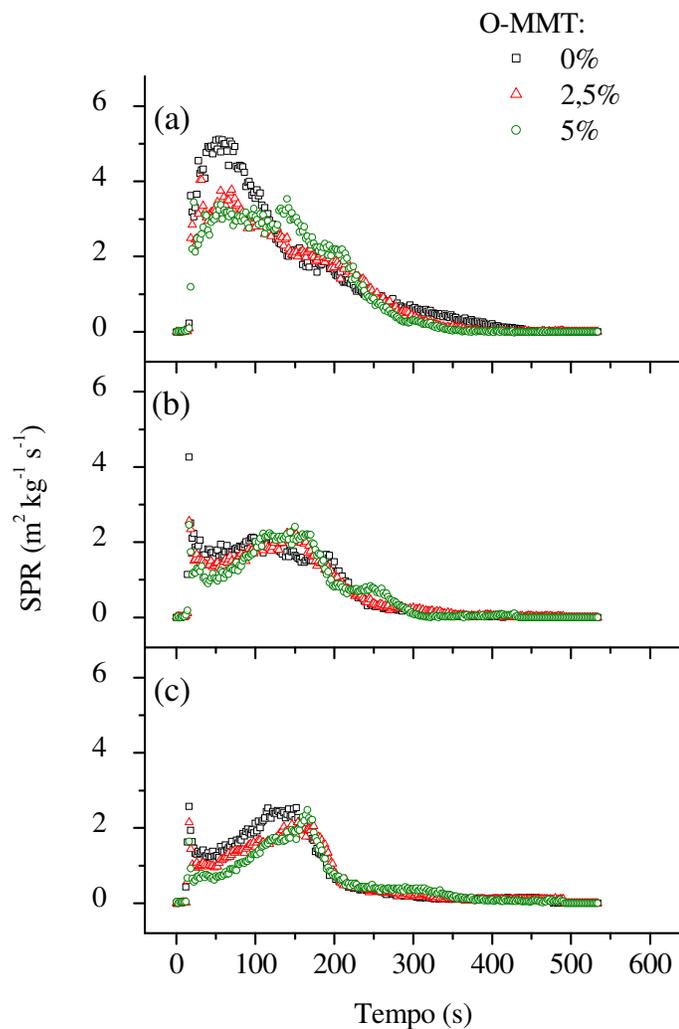


Figura 6.9 – Curvas de taxa de taxa de liberação de fumaça (SPR) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

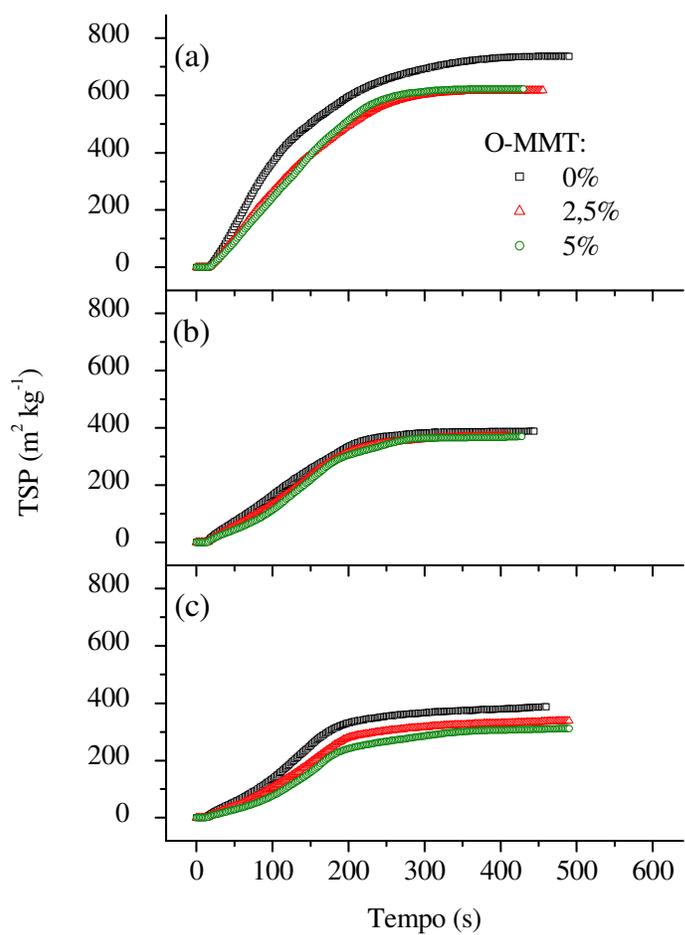


Figura 6.10 – Curvas de quantidade total de fumaça produzida (TSP) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

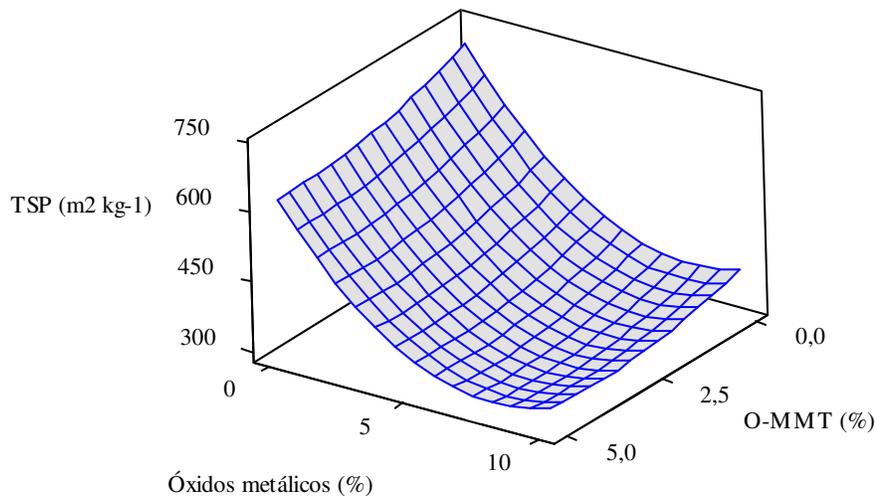


Figura 6.11 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de quantidade total de fumaça produzida (TSP) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

A quantidade de resíduo carbonáceo (CR ou *char residue*) que resta do corpo de prova, ao final do ensaio de calorimetria de cone, é outro parâmetro importante relacionado à liberação de fumaça pelos materiais durante a combustão. Já é um fato que um dos mecanismos principais para redução da fumaça liberada é a fixação da matéria orgânica na fase sólida, retardando/evitando sua pirólise e consequente combustão (STARNES JR., EDELSON, 1979; EDELSON *et al.*, 1980; KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1982; LATTIMER, KROENKE, GETTS, 1984; WESCOTT *et al.*, 1985; KROENKE, LATTIMER, 1986; PIKE *et al.*, 1997; STARNES JR., 2002; STARNES JR. *et al.*, 2003; INNES, INNES, 2003; HIRSCHLER, 2005). Um exame simples das Tabelas 6.2 e 6.3, mostra que ambos os fatores estudados apresentam significância estatística sobre os valores da quantidade de resíduo carbonáceo. Entretanto, é necessário lembrar que as formulações dos nanocompósitos, avaliadas neste projeto de pesquisa, possuem valores diversos de material inorgânico incorporado às mesmas. Portanto, é de se esperar que formulações com maiores quantidades de aditivos inorgânicos

resultem em valores maiores de resíduo ao final da combustão, não sendo este resíduo obrigatoriamente carbonáceo ou resultante de algum mecanismo específico do processo de pirólise da matéria orgânica. De forma a normalizar os valores para as diversas formulações estudadas, uma coluna adicional nas Tabelas 6.2 e 6.3 é apresentada, correspondendo ao valor do resíduo carbonáceo normalizado de cada formulação (NCR). O valor de NCR foi determinado, multiplicando-se o valor de CR medido no ensaio de calorimetria de cone pela fração mássica de composto de PVC contida em cada formulação, conforme dados apresentados anteriormente na Tabela 5.4. Desta maneira, todas as formulações podem ser comparadas tendo como base a formulação referência do composto de PVC.

A análise dos resultados de NCR, entretanto, demonstra que somente o efeito do teor de óxidos metálicos é estatisticamente significativo (valor $p = 0,000$), sendo o efeito do teor de OMMT negligenciável (valor $p = 0,900$), em concordância com o observado para a taxa de perda de massa. Estes resultados corroboram diversos estudos realizados pelos grupos liderados por Starnes Jr. e Edelson (STARNES JR., EDELSON, 1979; EDELSON et al., 1980; WESCOTT et al., 1985; PIKE et al., 1997; STARNES JR., 2002; STARNES JR. et al., 2003), Kroenke e Lattimer (KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1982; LATTIMER, KROENKE, GETTS, 1984; KROENKE, LATTIMER, 1986) e Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, 2000; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003; YANG, LI, TANG, 2007), confirmando que os mecanismos de atuação dos principais agentes supressores de fumaça, utilizados em PVC, baseiam-se na interferência sobre as reações de condensação de Diels-Alder e formação de benzeno, além de compostos aromáticos. Segundo estes autores, aditivos baseados em molibdênio interferem no processo de desidrocloração, antecipando sua ocorrência; e também, na formação das sequências poliênicas, forçando a formação de resíduo carbonáceo e induzindo a formação de estruturas fundamentalmente baseadas em trans-polienos em detrimento de cis-polienos. Deste modo, a formação de benzeno, e outras estruturas aromáticas, é reduzida pela impossibilidade de rotação das ligações C=C, fazendo com que o modo de terminação preferencial da reação de desidrocloração passe a ser pela condensação de Diels-Alder. Promove-se, assim, a fixação de mais carbono e hidrogênio no resíduo carbonáceo e, conseqüentemente, menor tendência de formação de fuligem e fumaça. Aditivos à base de cobre e zinco, de forma semelhante, também aceleram fortemente as reações de desidrocloração, e particularmente o cobre atua como agente indutor das reações de condensação de Diels-Alder, através de um mecanismo

de acoplamento redutivo. Isso leva a uma fixação mais favorecida de carbono e hidrogênio na forma de resíduo carbonáceo, demonstrando que o cobre atua em sinergia com os compostos de molibdênio. A Figura 6.12 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de NCR, de acordo com o projeto fatorial no aplicativo Minitab. A Figura 6.13 mostra que existe elevada correlação entre os valores de TSP e NCR para as formulações estudadas.

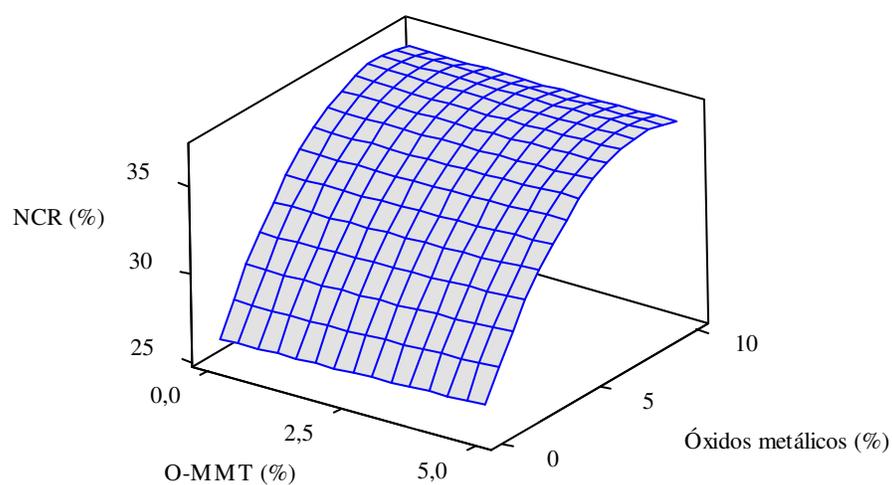


Figura 6.12 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de quantidade de resíduo carbonáceo normalizado (NCR) dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

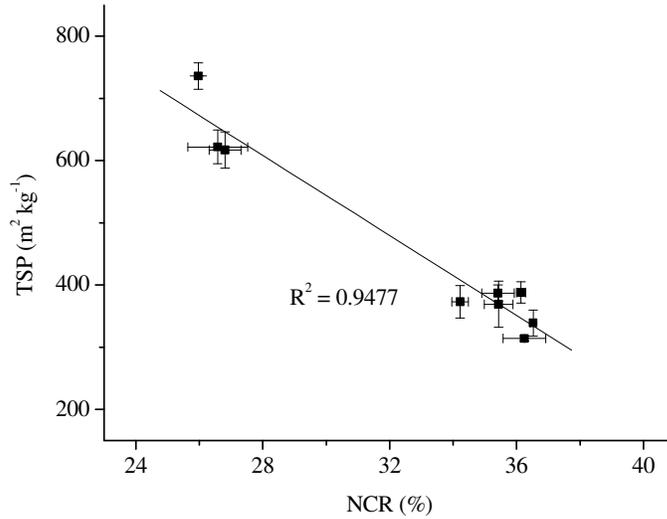


Figura 6.13 – Correlação entre a produção total de fumaça (TSP) e o resíduo carbonáceo normalizado (NCR) para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.

Os resultados para o LOI, finalmente, mostram que o efeito do teor de óxidos metálicos é estatisticamente significativo; ou seja, quanto maior o teor destes aditivos na formulação dos nanocompósitos, maior a dificuldade em sustentar a combustão do material, como observado pelo aumento do valor deste parâmetro. Já o efeito do teor de O-MMT mostrou-se novamente negligenciável. A Figura 6.14 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de LOI, de acordo com o projeto fatorial no aplicativo Minitab.

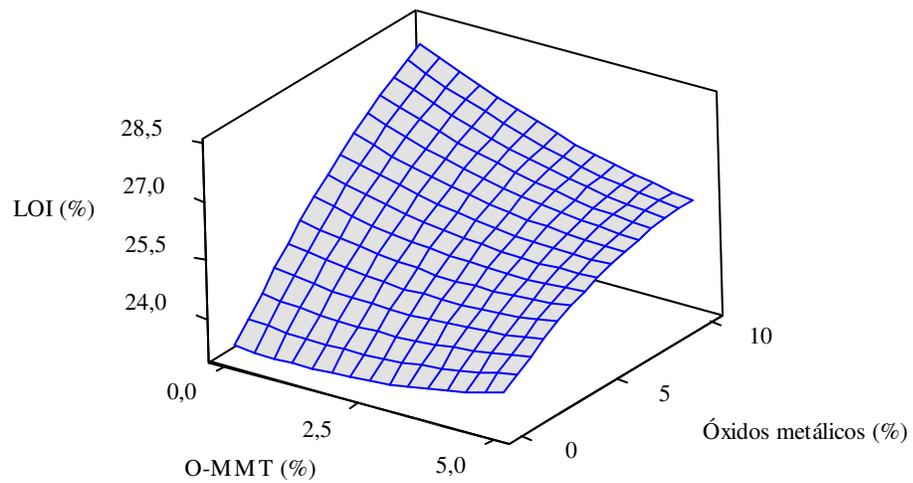
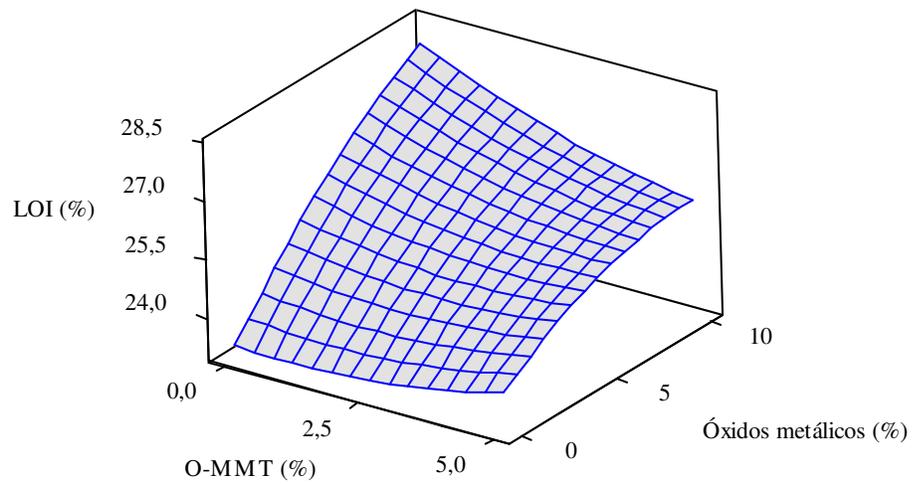


Figura 6.14 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de LOI dos nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, obtida através da modelagem do projeto fatorial no aplicativo Minitab.

É interessante destacar que a própria formulação de PVC, tomada como referência neste projeto de pesquisa, apresenta valores significativamente menores que outros termoplásticos para diversas propriedades de combustão e emissão de fumaça, notadamente PHRR, MHRR e TSP. A Tabela 6.4 apresenta alguns resultados comparativos entre o PVC e outros termoplásticos, tais como polipropileno (PP), poliamida 6 (PA 6) e poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), que normalmente fazem uso de argilas esfoliadas para a redução de seus índices de flamabilidade. Uma hipótese razoável para isto é a própria composição química do PVC, devido à grande quantidade de cloro presente em sua estrutura, que por ser um halogênio inibe o processo de combustão do polímero, fazendo com que apresente valores inferiores de calor e fumaça liberados.

Tabela 6.4 – Comparativo de propriedades de combustão e emissão de fumaça de diferentes materiais.

Material	PHRR (kW m ⁻²)	MHRR (kW m ⁻²)	TSP (m ² kg ⁻¹)	Referência
PVC referência (50 kW m ⁻²)	285 ± 11	130 ± 5	736 ± 21	RODOLFO JR., MEI (2010)
PA 6 (40 kW m ⁻²)	1313	278	3088	HIRSCHLER (1992)
PA 6 (35 kW m ⁻²)	1010	603	-	GILMAN (1999)
PA 6 + 5% O-MMT (35 kW m ⁻²)	378	304	-	GILMAN (1999)
PP (40 kW m ⁻²)	1509	557	2503	HIRSCHLER (1992)
PP (35 kW m ⁻²)	1525	536	-	GILMAN (1999)
PP + 2% O-MMT (35 kW m ⁻²)	450	322	-	GILMAN (1999)
EVA (35 kW m ⁻²)	~ 840	-	-	BEYER (2005)
EVA + 5% O-MMT (35 kW m ⁻²)	~ 450	-	-	BEYER (2005)

6.5.2. Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS)

A Tabela 6.5 traz um resumo dos principais resultados das medidas de TG/MS realizadas, apresentadas em função do teor de óxidos metálicos na composição dos nanocompósitos. A Tabela 6.6 apresenta um sumário dos resultados da análise do DOE, incluindo os valores da estatística p para os efeitos do teor de óxidos metálicos e O-MMT incorporados aos nanocompósitos, bem como suas interações, analisadas pelo aplicativo Minitab 15.

As Figuras 6.15 e 6.16 apresentam as curvas de termogravimetria (TG) (Figura 6.15) e de termogravimetria derivada (dTG) (Figura 6.16), para os nanocompósitos, agrupados em função do teor de óxidos metálicos na formulação. Examinando ambas as curvas, e os dados apresentados nas Tabelas 6.5 e 6.6, é possível evidenciar que a presença dos óxidos metálicos acelera o processo de desidrocloração dos nanocompósitos, promovendo a ocorrência dos picos em temperaturas menores, e intensificando a taxa máxima de perda de massa. A presença dos óxidos metálicos é estatisticamente significativa quanto aos efeitos sobre a temperatura no pico da taxa máxima de decomposição (T_{PDR}) (valor $p = 0,001$) e a taxa máxima de perda de massa (R_{PDR}) (valor $p = 0,016$). Eles afetam também, de maneira estatisticamente significativa, tanto a quantidade de benzeno liberada (valor $p = 0,020$) quanto a temperatura de seu pico de liberação (valor $p = 0,002$). Estes resultados corroboram as observações do calorímetro de cone, bem como os diversos estudos realizados pelos grupos liderados por Starnes Jr. e Edelson (STARNES JR., EDELSON, 1979; EDELSON *et al.*, 1980; WESCOTT, STARNES JR., MUJSCE, 1985; PIKE *et al.*, 1997; STARNES JR., 2002; STARNES JR. *et al.*, 2003), Kroenke e Lattimer (KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1982; LATTIMER, KROENKE, GETTS, 1984; KROENKE, LATTIMER, 1986) e Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, 2000; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003; YANG, LI, TANG, 2007). Apesar de estatisticamente insignificante, vale notar que a presença da O-MMT provoca um efeito de redução na R_{PDR} , reforçando o conceito de barreira física, imposta pelas lamelas de argila, à permeação dos produtos da decomposição dos nanocompósitos.

Tabela 6.5 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas de TG/MS para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.

CuO/MoO₃/ZnO = 0%

Formulação	O-MMT	T _{ONSET} (°C)	T _{PDR} (°C)	R _{PDR} (% min ⁻¹)	Resíduo (%)	Área _{HCl} (x 10 ⁻¹⁰ A min mg ⁻¹)	T _{HCl} (°C)	Área _{C₆H₆} (x 10 ⁻¹² A min mg ⁻¹)	T _{C₆H₆} (°C)
PVC-0-0	0,0%	233,6	331,5	22,1	18,1	8,36	331,5	47,5	317,4
PVC-0-2,5	2,5%	240,2	321,0	23,2	17,4	5,01	325,8	24,2	305,4
PVC-0-5	5,0%	222,7	309,8	19,1	17,7	5,34	319,2	21,6	305,2

CuO/MoO₃/ZnO = 5%

Formulação	O-MMT	T _{ONSET} (°C)	T _{PDR} (°C)	R _{PDR} (% min ⁻¹)	Resíduo (%)	Área _{HCl} (x 10 ⁻¹⁰ A min mg ⁻¹)	T _{HCl} (°C)	Área _{C₆H₆} (x 10 ⁻¹² A min mg ⁻¹)	T _{C₆H₆} (°C)
PVC-5-0	0,0%	235,8	258,0	42,1	16,8	6,55	256,5	10,9	258,0
PVC-5-2,5	2,5%	229,3	256,6	38,7	21,7	3,75	361,3	9,59	247,2
PVC-5-5	5,0%	227,1	252,8	32,6	20,4	3,07	251,5	7,54	239,0

CuO/MoO₃/ZnO = 10%

Formulação	O-MMT	T _{ONSET} (°C)	T _{PDR} (°C)	R _{PDR} (% min ⁻¹)	Resíduo (%)	Área _{HCl} (x 10 ⁻¹⁰ A min mg ⁻¹)	T _{HCl} (°C)	Área _{C₆H₆} (x 10 ⁻¹² A min mg ⁻¹)	T _{C₆H₆} (°C)
PVC-10-0	0,0%	229,3	252,3	41,4	9,1	3,58	253,9	11,5	239,8
PVC-10-2,5	2,5%	224,9	253,4	27,8	21,3	3,11	255,2	8,82	242,7
PVC-10-5	5,0%	222,7	240,5	29,5	19,6	3,45	271,6	8,24	251,2

Legenda: T_{ONSET} – Temperatura de início do processo da desidrocloração (TG); T_{PDR} – Temperatura no pico da taxa máxima de decomposição (dTG); R_{PDR} – Taxa máxima de perda de massa (dTG); Área_{HCl} – Resultado da integração da curva QMID HCl x Temperatura (MS); T_{HCl} – Temperatura no pico de taxa máxima de liberação de HCl na curva QMID HCl x Temperatura (MS); Área_{C₆H₆} – Resultado da integração da curva QMID C₆H₆ x Temperatura (MS); T_{C₆H₆} – Temperatura no pico de taxa máxima de liberação de benzeno na curva QMID C₆H₆ x Temperatura (MS).

Tabela 6.6 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas de TG/MS para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística *p*.

Parâmetro	T _{ONSET} (°C)	T _{PDR} (°C)	R _{PDR} (% min ⁻¹)	Resíduo (%)	Área _{HCl} (x 10 ⁻¹⁰ A min mg ⁻¹)	T _{HCl} (°C)	Área _{C₆H₆} (x 10 ⁻¹² A min mg ⁻¹)	T _{C₆H₆} (°C)
Constante	236,6 (0,000)	328,7 (0,000)	23,7 (0,006)	17,1 (0,005)	8,43 (0,001)	321,8 (0,004)	43,4 (0,003)	319,6 (0,000)
O-MMT	+ 0,2 (0,962)	- 1,3 (0,679)	- 1,7 (0,518)	+ 2,4 (0,229)	- 1,61 (0,047)	+ 23,7 (0,438)	- 7,37 (0,115)	- 6,3 (0,209)
Óxidos metálicos	- 0,1 (0,940)	- 19,3 (0,001)	+ 5,8 (0,016)	+ 0,3 (0,710)	- 0,57 (0,104)	- 9,3 (0,537)	- 7,68 (0,020)	- 19,2 (0,002)
Interação	+ 0,1 (0,711)	+ 0,2 (0,356)	- 0,2 (0,325)	+ 0,2 (0,120)	+ 0,05 (0,167)	+ 0,6 (0,749)	+ 0,45 (0,127)	+ 1,2 (0,008)
R ² ajustado	0,2336	0,9832	0,8041	0,5507	0,8070	0,0000	0,8288	0,9606
Valor <i>p</i> do modelo	0,395	0,002	0,063	0,200	0,062	0,547	0,052	0,006

Legenda: T_{ONSET} – Temperatura no *onset* da desidrocloração (TG); T_{PDR} – Temperatura no pico da taxa máxima de decomposição (dTG); R_{PDR} – Taxa máxima de perda de massa (dTG); Área_{HCl} – Resultado da integração da curva QMID HCl x Temperatura (MS); T_{HCl} – Temperatura no pico de taxa máxima de liberação de HCl na curva QMID HCl x Temperatura (MS); Área_{C₆H₆} – Resultado da integração da curva QMID C₆H₆ x Temperatura (MS); T_{C₆H₆} – Temperatura no pico de taxa máxima de liberação de benzeno na curva QMID C₆H₆ x Temperatura (MS).

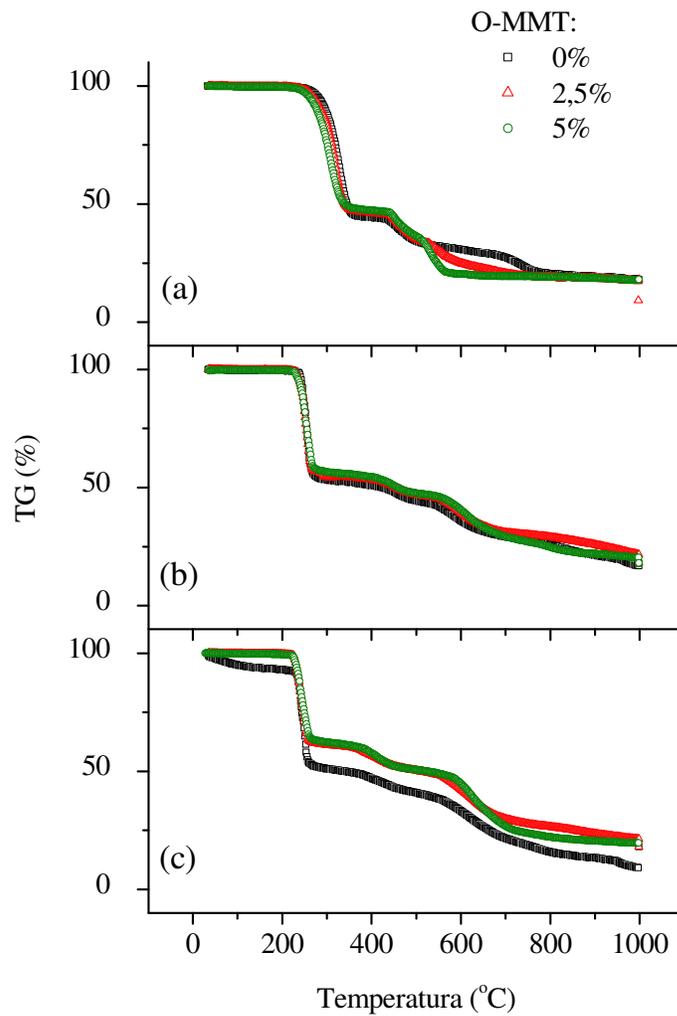


Figura 6.15 – Curvas de TG *versus* temperatura, para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

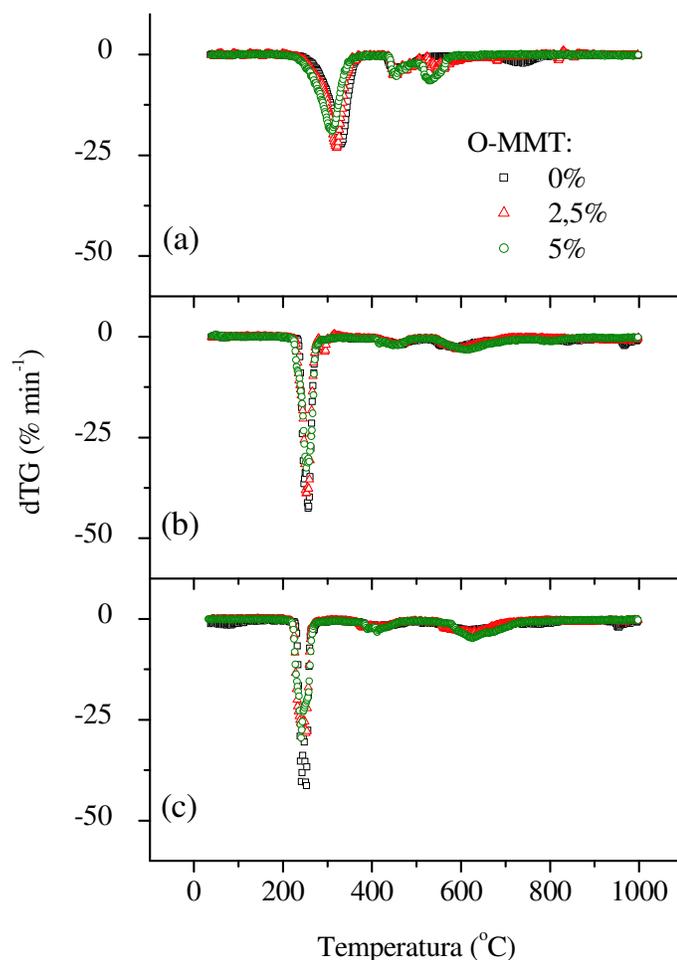


Figura 6.16 – Curvas de dTG *versus* temperatura, para os nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

A utilização da técnica de acoplamento do espectrômetro de massa à balança termogravimétrica, traz dados importantes sobre os mecanismos de degradação das amostras. As Figuras 6.17 e 6.18 apresentam as curvas de taxa de detecção no espectrômetro de massa para o HCl (Figura 6.17) e benzeno (Figura 6.18) liberados pelos nanocompósitos, agrupados em função do teor de óxidos metálicos nas suas formulações. Tal como observado por TG, verifica-se a aceleração do processo de desidrocloração, uma vez que os picos de taxa de liberação de HCl ocorrem a temperaturas menores, sendo as intensidades relativamente mantidas entre as diferentes formulações. Observa-se, qualitativamente na Figura 6.18, e quantitativamente a partir dos dados da integração das curvas de taxa de detecção de benzeno *versus* tempo, apresentados nas Tabelas 6.5 e

6.6, uma forte e significativa redução na formação deste componente, devido à presença dos óxidos metálicos nas formulações (valor $p = 0,0162$). Novamente, esse feito corrobora os mecanismos propostos pelos grupos liderados por Starnes Jr. e Edelson (STARNES JR., EDELSON, 1979; EDELSON *et al.*, 1980; WESCOTT *et al.*, 1985; PIKE *et al.*, 1997; STARNES JR., 2002; STARNES JR. *et al.*, 2003), Kroenke e Lattimer (KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1982; LATTIMER, KROENKE, GETTS, 1984; KROENKE, LATTIMER, 1986) e Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, 2000; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003; YANG, LI, TANG, 2007).

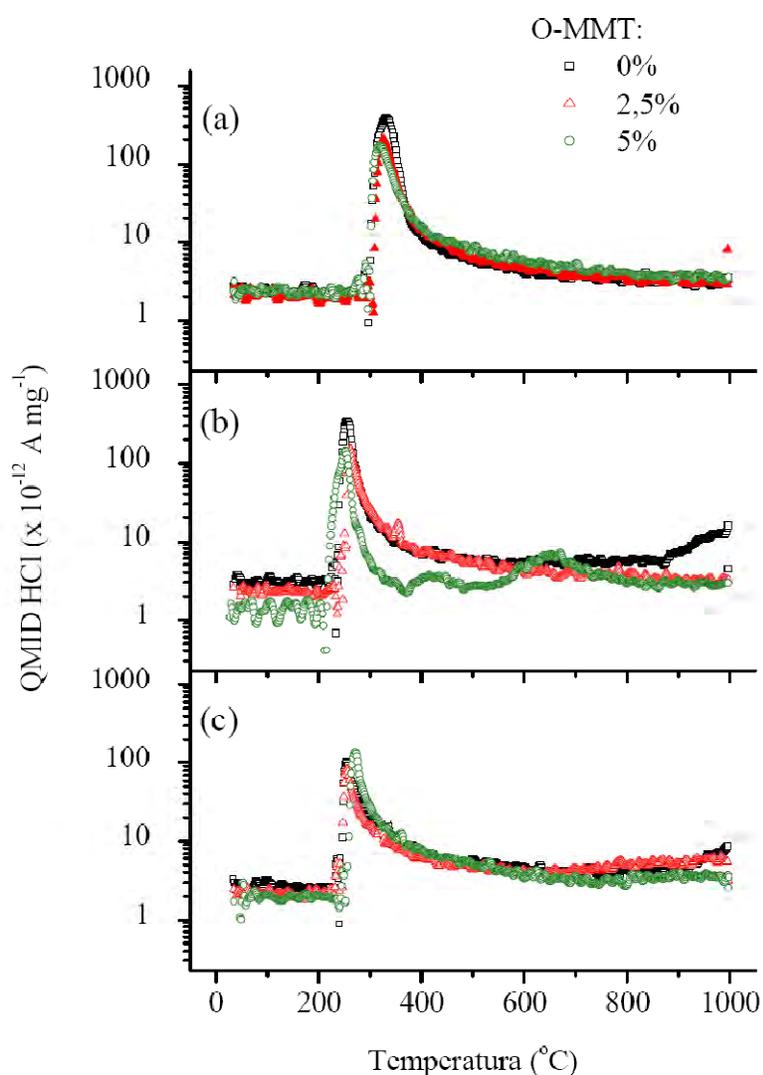


Figura 6.17 – Curvas de MS *versus* temperatura, para HCl liberado na pirólise de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

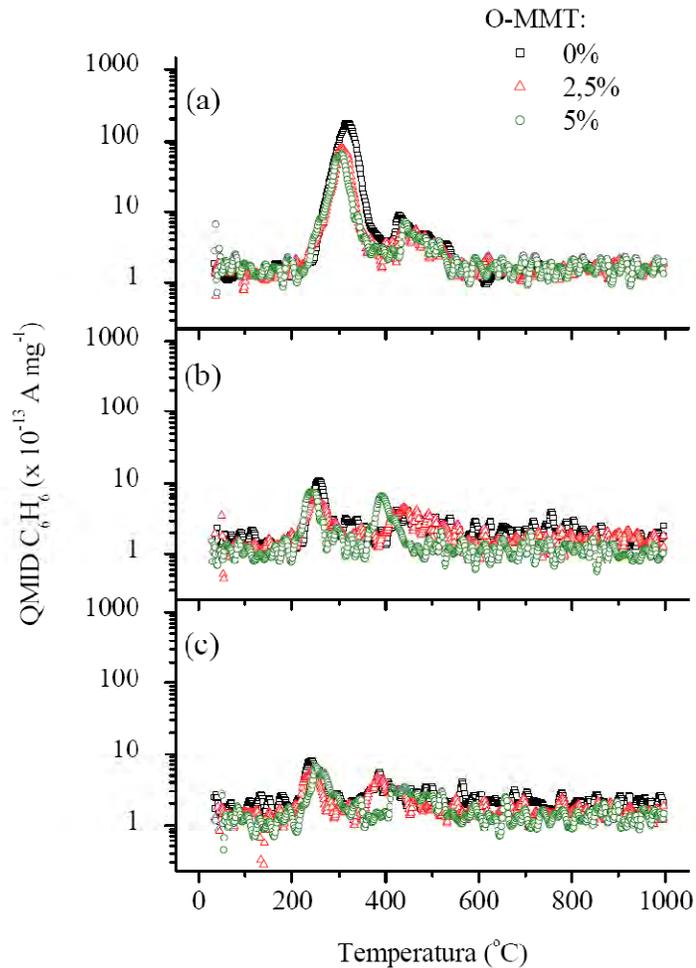


Figura 6.18 – Curvas de MS *versus* temperatura, para benzeno liberado na pirólise de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT, em função do teor de óxidos metálicos: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%.

6.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 6.19 apresenta os resultados das observações de MEV, para as cinzas resultantes do processo de pirólise dos nanocompósitos, agrupados em função do teor de óxidos metálicos na formulação. Observa-se diferentes morfologias do resíduo carbonáceo, em função da composição da formulação estudada. Particularmente nos casos onde a O-MMT está presente, alguns tactoides podem ser visualizados no exame das micrografias. O exame dos traços de EDS mostrou que tanto o cloro quanto o cálcio são detectados em todas as situações, pois são componentes presentes na formulação base do composto de PVC. Silício e alumínio são detectados tanto na

formulação contendo O-MMT, o que seria esperado, quanto nas demais formulações, uma vez que hidrotalcitas são correntemente utilizadas como co-estabilizantes térmicos dentro dos complexos de Ca/Zn. No caso da formulação PVC-5-5 até mesmo ferro, um contaminante presente na O-MMT, foi detectado.

Cobre (II) e molibdênio, aparentemente, atuam sobre o processo de combustão e emissão de fumaça na fase sólida, uma vez que ambas as espécies atômicas foram detectadas pelo EDS, nas cinzas resultantes do processo de combustão. Já o zinco não foi detectado nem nas cinzas da formulação PVC-5-0 (5% de óxidos metálicos, ou 1,33% de ZnO) nem nas cinzas da formulação PVC-5-5 (5% de óxidos metálicos, ou 1,33% de ZnO + 5% de O-MMT), o que faz acreditar na hipótese que seu efeito, ao menos ao final do processo de combustão, possa ocorrer na fase gasosa ou pirolisada. Uma outra hipótese, é que o zinco, possivelmente sublimou na forma de oxiclreto de zinco, durante o ciclo de pirólise no forno mufla, uma vez que sua temperatura de vaporização (907°C a 760 mmHg) é significativamente inferior à temperatura de vaporização do cobre (2762°C a 760 mmHg) e do molibdênio (5569°C a 760 mmHg) (ANDERSON *et al.*, 1991). Isso sugere que novos estudos da composição e cinética das reações na fase gasosa necessitam ser conduzidos futuramente, para confirmar estas hipóteses.

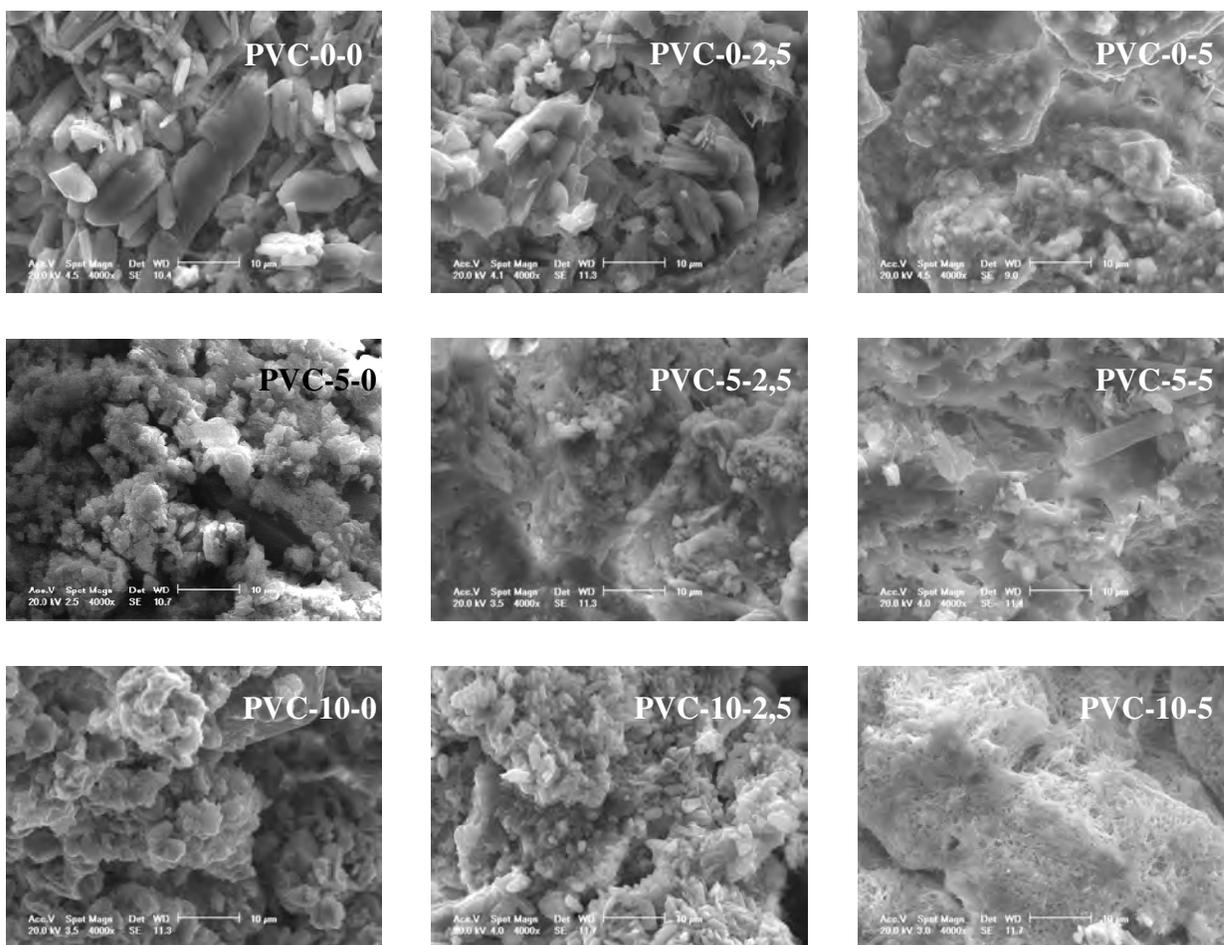


Figura 6.19 – Fotomicrografias de MEV para as amostras de cinzas de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT. As barras de referência equivalem a 10 µm.

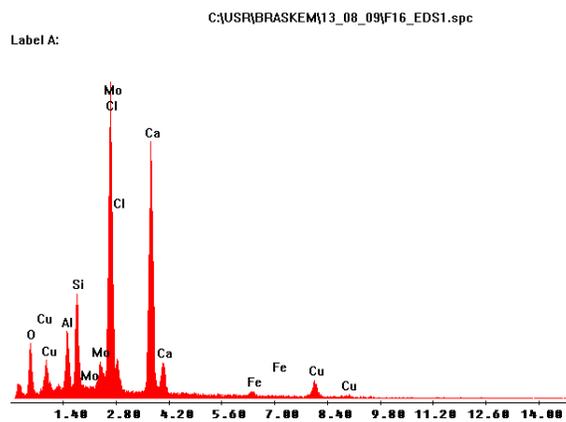
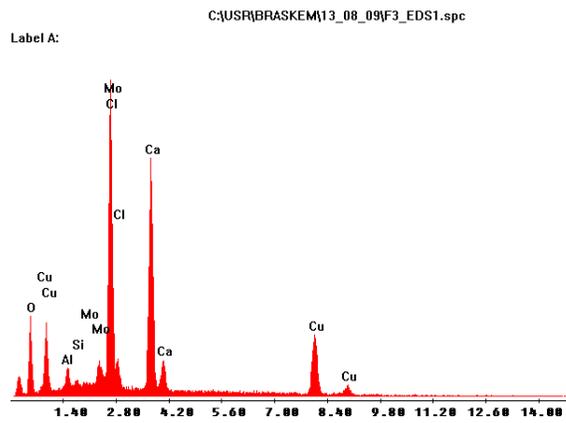
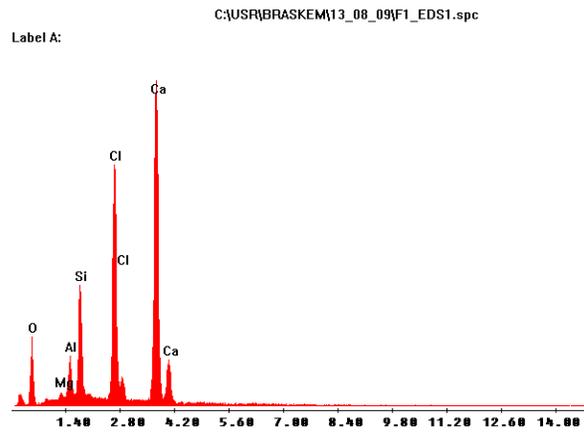


Figura 6.20 – Espectros de EDS para amostras selecionadas de nanocompósitos PVC/óxidos metálicos/O-MMT.

6.6. Conclusões

Estudos de calorimetria de cone em fluxo radiante de 50 kW m^{-2} , em nanocompósitos de PVC, óxidos metálicos e O-MMT, mostraram que os óxidos metálicos possuem efeito bastante significativo nas propriedades de combustão e supressão da fumaça, notadamente naquelas mais importantes quanto aos requisitos de segurança em situação de incêndio, retardando a liberação de calor e a emissão de fumaça das amostras estudadas, além de reduzir suas quantidades absolutas. A presença da O-MMT afeta somente de maneira discreta estas propriedades, e pouca interação foi observada na utilização conjunta destes dois aditivos.

As medidas realizadas no calorímetro de cone oferecem fortes indícios de que os óxidos metálicos afetam de maneira significativa os mecanismos de combustão das amostras estudadas, uma vez que são afetados tanto os valores de calor de combustão (MEHC) quanto a quantidade de monóxido de carbono liberada. Esse comportamento indicou a ocorrência de um processo de combustão menos eficiente, possivelmente decorrente da geração de um combustível menos rico e/ou de um mecanismo de combustão incompleta, introduzida no sistema. Neste estudo, não foi possível evidenciar se estes efeitos são decorrentes de mecanismos introduzidos na fase sólida e/ou na fase gasosa; porém, a ausência do metal zinco, nas cinzas estudadas por MEV/EDS, indicam a necessidade de maior aprofundamento neste tópico em trabalhos futuros.

Os resultados obtidos também confirmam os mecanismos propostos por Starnes Jr. e Edelson, Kroenke e Lattimer, e Li e Wang; ou seja, antecipação das reações de desidrocloração, acoplamento redutivo e supressão de benzeno, decorrentes da presença dos metais cobre (II), molibdênio e zinco. Estes fenômenos puderam ser evidenciados pelos resultados de TG/dTG; aumento do teor de resíduo carbonáceo pós-combustão, nos resultados de calorimetria de cone; e pela redução significativa no teor de benzeno, neste caso indicado nas medidas de TG/MS realizadas.

Referências bibliográficas

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 2863-06a**: Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index). West Conshohocken, 2006. 14p.

- ANDERSON, R. C. et al. Heat treating in vacuum furnaces and auxiliary equipment. In: ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook**. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1991. v.4.
- AWAD, W. H. et al. Material properties of nanoclay PVC composites. **Polymer**, v. 50, n.8, p.1857-1867, 2009.
- BABRAUSKAS, V. The cone calorimeter. In: BABRAUSKAS, V., GRAYSON, S. J. **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, 1992. p.61-92.
- BEYER, G. Flame retardancy of nanocomposites – from research to technical products. **Journal of Fire Sciences**, v.23, n.1, p.75-87, 2005.
- BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., TROITZSCH, J. Introduction. In: TROITZSCH, J. **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval**. 3a. ed. Munique: Hanser, 2004. p.3-7.
- BRITISH PLASTICS FEDERATION. **PVC in fires**. Londres: The British Plastics Federation, 1996, 39p.
- EDELSON, D. et al. Anomalous behaviour of molybdenum oxide as a fire retardant for polyvinyl chloride. **Combustion and Flame**, v.38, p.271-283, 1980.
- GILMAN, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 15, n.1-2, p.31-49, 1999.
- HIRSCHLER, M. M. Flammability and fire performance. In: WILKES, C. E., SUMMERS, J. W., DANIELS, C. A. **PVC handbook**. Cincinnati: Hanser Gardner Publishers, 2005. p.419-482.
- HIRSCHLER, M. M. Heat release from plastic materials. In: BABRAUSKAS, V., GRAYSON, S. J. **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, 1992. p.375-446.
- HULL, T. R. et al. Comparison of toxic product yields of burning cables in bench and large scale experiments. **Fire Safety Journal**, v.43, n.2, p.140-150, 2008.
- HULL, T. R. et al. Factors affecting the combustion toxicity of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, n.12, p.2239-2246, 2007.
- INNES, J., INNES, A. **Plastic flame retardants: technology and current developments**. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2003. 26p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. **ISO 5660-1:2002**: Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). Geneva, 2002. 39p.

KROENKE, W. J. Metal smoke retarders for poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.26, n.4, p.1167-1190, 1981.

KROENKE, W. J., LATTIMER, R. P. The effects of a synergistic molybdenum-copper smoke retarder additive during the pyrolysis and combustion of rigid poly(vinyl chloride) compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v.32, n.2, p.3737-3747, 1986.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J. Mechanisms of formation of volatile aromatic pyrolyzates from poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, n.4, p.1355-1366, 1982.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J. The functional role of molybdenum trioxide as a smoke retarder additive in rigid poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.26, n.4, p.1191-1210, 1981.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J., GETTS, R. G. Effects of copper and molybdenum oxides on the pyrolysis of model compounds of poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.29, n.12, p.3783-3794, 1984.

LE BRAS, M., PRICE, D., BOURBIGOT, S. Smoke development and suppression. In: TROITZSCH, J. **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval**. 3a. ed. Munich: Hanser, 2004. p.189-206.

LI, B. A study of the thermal decomposition and smoke suppression of poly(vinyl chloride) treated with metal oxides using a cone calorimeter at high incident heat flux. **Polymer Degradation and Stability**, v.78, n.2, p.349-356, 2002.

LI, B. A study of the thermal degradation and decomposition of rigid poly(vinyl chloride) with metal oxides using thermogravimetry and cone calorimetry. **Polymer Degradation and Stability**, v.68, n.2, p.197-204, 2000.

LI, B. Influence of polymer additives on thermal decomposition and smoke emission of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.82, n.3, p.467-476, 2003.

LI, B., WANG, J. A cone calorimetric study of flame retardance and smoke emission of PVC. I. The effect of cuprous and molybdcic oxides. **Journal of Fire Sciences**, v. 15, n.5, p.341-357, 1997.

LI, B., WANG, J. Effect of cuprous oxide in combination with molybdenum trioxide on smoke suppression in rigid poly(vinyl chloride). **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.7, n.1, p.37-425, 2001.

MORLEY, J. C. Flame retardants and smoke suppressants. In: WICKSON, E. J. **Handbook of polyvinyl chloride formulating**. Nova York: Wiley Interscience, 1993. p.551-578.

NORSK HYDRO. **PVC and the environment 96**. Oslo: Norsk Hydro a.s., 1995. p.50-54.

PIKE, R. D. et al. Low-valent metals as reductive cross-linking agents: a new strategy for smoke suppression of poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v.30, n.22, p.6957-6965, 1997.

QUINALIA, E. Segurança certificada. **Construção e Mercado**, n.72, p.60-64, 2007.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Poly(vinyl chloride) (PVC), metallic oxides and organically modified montmorillonite nanocomposites: Fire and smoke behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, n.2, p.946-958, 2010.

SCHARTEL, B.; BARTHOLOMAI, M.; KNOLL, U. Some comments on the use of cone calorimeter data. **Polymer Degradation and Stability**, v.88, n.3, p.540-547, 2005.

SCHARTEL, B.; HULL, T. R. Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data. **Fire and Materials**, v.31, n.5, p.327-354, 2007.

STARNES JR. W. H., EDELSON, D. Mechanistic aspects of the behaviour of molybdenum (VI) oxide as a fire retardant additive for poly(vinyl chloride). An interpretive review. **Macromolecules**, v.12, n.5, p.797-802, 1979.

STARNES JR., W. H. et al. Cone calorimetric study of copper-promoted smoke suppression and fire retardance of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.82, n.1, p.15-24, 2003.

STARNES JR., W. H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Progress in Polymer Science**, v.27, p.2133-2170, 2002.

WANG, J., LI, B. An XPS investigation of thermal degradation and charring in combustion of PVC and PVC/Cu₂O/MoO₃ – the synergy between MoO₃ and Cu₂O in PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v.63, n.2, p.279-285, 1999.

WESCOTT, L. D. et al. Mechanistic studies on the role of copper- and molybdenum-containing species as flame and smoke suppressants for poly(vinyl chloride). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.8, p.163-172, 1985.

YANG, Z., LI, B., TANG, F. Influence of Cu²⁺-organic montmorillonites on thermal decomposition and smoke emission of poly(vinyl chloride) by cone calorimetric study. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.13, n.1, p.31-39, 2007.

7. ÓXIDOS METÁLICOS COMO RETARDANTES DE CHAMA E SUPRESSORES DE FUMAÇA EM COMPOSTOS DE POLI(CLORETO DE VINILA) (PVC) FLEXÍVEL

7.1. Resumo

Propriedades de combustão e emissão de fumaça de compostos de PVC, modificados com óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, foram estudadas utilizando-se as técnicas de calorimetria de cone, índice de oxigênio (LOI) e termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS). Os resultados mostraram que os óxidos metálicos possuem efeito bastante significativo nas propriedades de combustão e supressão da fumaça. Os resultados também confirmaram os mecanismos de antecipação das reações de desidrocloração, acoplamento redutivo e supressão de benzeno, decorrentes da presença dos metais cobre (II), molibdênio e zinco. Tal fato foi constatado pelo aumento do teor de resíduo carbonáceo pós-combustão, e pela redução significativa no teor de benzeno, conforme medidas de TG/MS realizadas. Os resultados fornecem ainda indicativos de que a combinação entre os metais cobre (II) e molibdênio foi a que apresentou o melhor balanço de propriedades de combustão, uma vez que reduziu o calor liberado e promoveu a supressão da fumaça de maneira mais eficiente. As formulações contendo zinco, por conta de seu forte caráter de ácido de Lewis, indicaram uma redução menos pronunciada da fumaça emitida durante o processo de combustão, quando em comparação com os óxidos de cobre (II) e molibdênio.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinila), retardância à chama.

7.2. Introdução

No Capítulo 6 foram apresentados os resultados das propriedades de combustão e emissão de fumaça de formulações de PVC flexível, contendo misturas ternárias 1:1:1 de óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, em interação com O-MMT. Foi possível concluir que os efeitos da mistura de óxidos metálicos é muito mais eficiente quanto à supressão da fumaça que a O-MMT. MORLEY (1993) também reporta a utilização de compostos comerciais de molibdênio e zinco como supressores de fumaça em formulações de PVC, compostos estes normalmente suportados em cargas inertes tais como carbonato de cálcio e talco. Entretanto, estudos das interações ternárias entre os óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, como potenciais retardantes de chama e

supressores de fumaça em formulações de PVC, são desconhecidos na comunidade acadêmica. Esse fato deu margem aos objetivos deste estudo sobre o processo de desidrocloração, combustibilidade e da emissão de fumaça de compostos de PVC, aditivados com misturas ternárias de óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, e da verificação das possíveis interações entre estes óxidos.

7.3. Materiais

A formulação do composto de PVC, tomada como referência, apresentada na Tabela 7.1, foi detalhada anteriormente nos Capítulos 4, 5 e 6, e baseou-se nas práticas comuns utilizadas nos transformadores de fios e cabos de PVC.

Tabela 7.1 – Formulação do composto de PVC tomada como referência e utilizada no experimento.

Ingrediente	Teor (pcr)	Função na formulação
Norvic SP 1000	100	Homopolímero de PVC de valor K 65 (matriz polimérica), de uso geral
Naftomix XC-1202	3,5	Estabilizante térmico base Ca/Zn
Diisodeciltalato (DIDP)	45	Plastificante primário
Óleo de soja epoxidado (OSE)	5	Plastificante secundário, co-estabilizante
Barralev C	40	Carbonato de cálcio precipitado
Ácido esteárico	0,2	Lubrificante externo

Óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados tal como supridos, e foram detalhados anteriormente no Capítulo 5.

7.4. Métodos

7.4.1. Estratégia de trabalho e arranjo experimental

De forma a permitir a avaliação dos diversos componentes, candidatos a possíveis modificadores do processo de combustão e emissão de fumaça do composto de PVC tomado como base, diferentes estratégias de desenhos de experimentos, tais como as apresentadas por BOX, HUNTER, HUNTER (1978), MONTGOMERY (1997) e CORNELL (2002), foram utilizadas

simultaneamente. Desta forma, o número de experimentos necessários foi reduzido sem prejuízo à avaliação dos efeitos individuais de cada componente, bem como suas respectivas interações. A Tabela 7.2 traz um resumo das variáveis abordadas neste estudo, enquanto a Tabela 7.3 apresenta uma visão geral das formulações estudadas.

Tabela 7.2 – Variáveis abordadas dentro do estudo de modificadores do processo de combustão e emissão de fumaça do PVC.

Variável	Níveis
Teor de mistura ternária de óxidos metálicos	5% m/m, na forma de mistura ternária de proporções variáveis entre CuO/MoO ₃ /ZnO.
Interações entre os óxidos metálicos	0% a 5% m/m, em desenho de experimento do tipo simplex-centroide.

Tabela 7.3 – Visão geral das formulações estudadas dentro do projeto experimental, para o desenho de experimentos do tipo simplex-centroide de três componentes (valores em % m/m).

Identificação	Composto base	CuO	MoO ₃	ZnO
PVC-Cu	95,0%	5,0%	0,0%	0,0%
PVC-Mo	95,0%	0,0%	5,0%	0,0%
PVC-Zn	95,0%	0,0%	0,0%	5,0%
PVC-Cu-Mo	95,0%	2,5%	2,5%	0,0%
PVC-Cu-Zn	95,0%	2,5%	0,0%	2,5%
PVC-Mo-Zn	95,0%	0,0%	2,5%	2,5%
PVC-Cu-Mo-Zn ^{§§}	95,0%	1,67%	1,67%	1,67%

A Figura 7.1 apresenta o projeto experimental proposto na Tabela 7.3. As formulações apresentadas nesta Tabela permitiram avaliar os efeitos dos óxidos metálicos, suas interações em misturas binárias e ternária, utilizando-se um desenho de experimentos do tipo simplex-centroide de três componentes (CORNELL, 2002). O teor total dos óxidos foi de 5% m/m, definido com

^{§§} A formulação PVC-Cu-Mo-Zn é equivalente à formulação PVC-5-0 apresentada na tabela 5.4; esta nova nomenclatura destina-se somente a facilitar a leitura e interpretação das tabelas que serão apresentadas nesta seção de resultados e discussões.

base nos limites típicos de uso deste tipo de aditivo, ou seja, igual a até 10% m/m segundo MORLEY (1993). Neste trabalho, decidiu-se pela dosagem intermediária destes aditivos, devido ao elevado custo em potencial dos mesmos. No caso deste delineamento experimental específico, a modelagem matemática permite avaliar os efeitos de cada um dos fatores isoladamente, em decorrência do número de graus de liberdade disponíveis, bem como suas interações binárias e ternárias, segundo o modelo apresentado na Equação 7.1 (CORNELL, 2002).

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad 7.1$$

Onde y é uma medida qualquer que se deseja modelar; β_1 , β_2 e β_3 são coeficientes de primeira ordem, respectivamente, dos fatores x_1 , x_2 e x_3 ; enquanto que β_{12} , β_{13} e β_{23} são coeficientes da interação binária entre os fatores x_1 , x_2 e x_3 . Por último, β_{123} é o coeficiente da interação ternária entre os fatores x_1 , x_2 e x_3 .

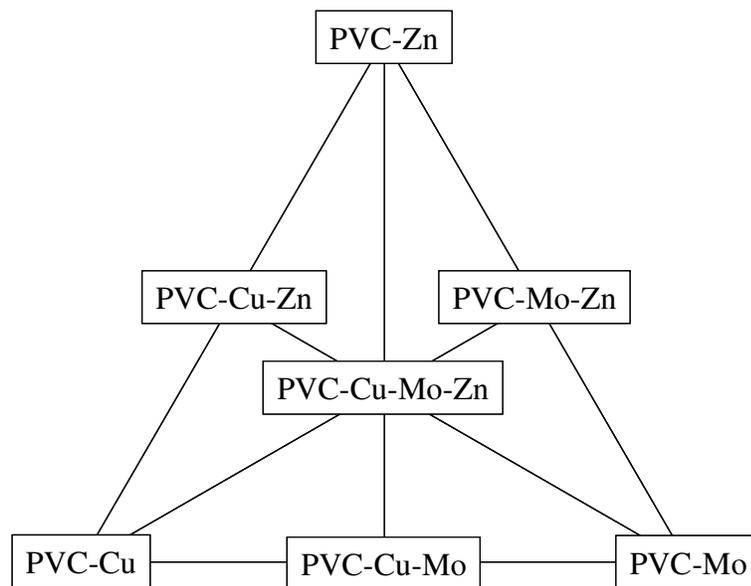


Figura 7.1 – Visão esquemática das formulações estudadas dentro deste projeto experimental, para o desenho de experimentos do tipo simplex-centroide de três componentes.

7.4.2. Preparação dos compostos

A preparação dos nanocompósitos foi realizada seguindo-se os procedimentos descritos no Capítulo 4.

Todas as formulações foram homogeneizadas, utilizando-se um misturador intensivo Mecanoplast ML-9 (Rio Claro, SP). Inicialmente a resina, o estabilizante térmico, o carbonato de cálcio, os óxidos metálicos e o ácido esteárico foram adicionados ao misturador, à temperatura ambiente, e após cisalhamento sob temperatura de 80°C, foram incorporados os plastificantes DIDP e OSE. A descarga da composição final foi realizada a 110°C, seguida de resfriamento entre 35 e 40°C para evitar a formação de aglomerados.

As formulações foram processadas em uma extrusora de rosca simples Miotto, modelo LM 03/30 (30 mm, L/D 25) (São Bernardo do Campo, SP), usando-se o perfil de temperatura de 140-145-150°C e 80 rpm, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Corpos-de-prova foram obtidos após a plastificação das composições, em uma calandra de laboratório Mecanoplast (Rio Claro, SP). A temperatura, o tempo e a rotação de operação, para preparar as placas de cerca de 3 mm de espessura, com as quais se confeccionou os corpos-de-prova, foram 160°C, por 3 min a 20 rpm, respectivamente. A prensagem das chapas foi feita entre placas de aço inoxidável, em uma prensa Luxor a 175°C (São Paulo, SP).

7.4.3. Propriedades de combustão

As propriedades de combustão e de emissão de fumaça das amostras foram avaliadas através de diferentes técnicas, complementares entre si. Medidas de calorimetria de cone foram realizadas em um equipamento Stanton Redcroft – Fire Testing Technologies (East Grinstead, Reino Unido), de acordo com os procedimentos descritos na ISO 5660-1:2002, em corpos de prova com dimensões 100 mm x 100 mm x 3 mm, em duplicata para cada formulação, sob um fluxo incidente de 50 kW m⁻² e taxa de fluxo no duto igual a 24 L s⁻¹. Os corpos de prova foram protegidos por filme de alumínio e apoiados em um suporte cerâmico, de forma que somente a face superior foi exposta ao fluxo de calor radiante, e condicionados a 20°C e 30% de umidade relativa do ar, previamente à realização do ensaio. As medidas foram realizadas no ITRI Technologies (St. Albans, Reino Unido).

A facilidade de extinção do processo de combustão das amostras de nanocompósitos foi avaliada através do ensaio de índice de oxigênio ou LOI – *Limiting Oxygen Index*, de acordo com a ASTM D 2863-06a, em um equipamento Fire Testing Technologies (East Grinstead, Reino Unido), em três corpos de prova para cada formulação. Os ensaios foram realizados na tempera-

tura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ e a $(50 \pm 5)\%$ de umidade relativa do ar, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A.

7.4.4. Propriedades elétricas

A resistividade elétrica volumétrica das amostras foi avaliada em um medidor de elevada resistência Agilent 4339B (Santa Clara, EUA), equipado com uma célula de resistividade 16008B, segundo a norma ASTM D 257-07, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Três corpos de prova de cada formulação foram avaliados, na temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, após condicionamento dos mesmos por 40 h em água destilada.

7.4.5. Estabilidade térmica dinâmica

A estabilidade térmica dinâmica dos compostos (sob cisalhamento) foi avaliada em um reômetro de torque ThermoHaake (Karlsruhe, Alemanha) modelo PolyLab System Rheocord 300p, dotado de uma câmara de mistura Rheomix 610P e rotores tipo Roller, e software Polyview versão 2.1.1, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. Os ensaios foram realizados em duplicata, de acordo com a ASTM D 2538-02, na temperatura de 200°C , 90 rpm e massa de 62 g.

7.4.6. Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS)

As diferentes formulações foram avaliadas quando à sua estabilidade ao calor em uma termobalança STA 409, acoplada a espectrômetro de massa QMS 403, ambos Netzsch Analyzing and Testing (Selb, Alemanha). Utilizou-se cadinhos de alumina e atmosfera de ar sintético, com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} , no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A varredura foi realizada entre a temperatura ambiente e 1000°C , a uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

7.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Observações de MEV foram realizadas em um equipamento Philips XL 30 (FEI Company, Hillsboro, EUA), operado em uma tensão de 20 kV, equipado com um espectroscópio de energia dispersiva (EDS) Edax, modelo New XL 30, no Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). As amostras ana-

lisadas foram obtidas durante a pirólise das amostras de nanocompósitos, em uma mufla de microondas CEM Phoenix Airwave, a 600°C por 1 h, no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S/A. As cinzas resultantes deste processo foram recobertas com um filme fino de carbono, em um pulverizador catódico (*sputter*) Bal-Tec SCD 005, operado a 60 mA e 10^{-1} mbar por 100 s. O uso de carbono aqui é necessário, uma vez que o recobrimento com ouro, tradicionalmente utilizado, impediria a análise do metal molibdênio no EDS, cujos picos principais sobrepõem-se ao picos do ouro no espectro resultante, impossibilitando sua identificação.

7.4.8. Análise estatística

As análises estatísticas triviais foram realizadas utilizando-se os recursos do Microsoft Excel. Análises mais sofisticadas, tais como a avaliação dos efeitos das diferentes variáveis estudadas neste projeto experimental (proporção entre os óxidos metálicos na mistura), foram realizadas com o suporte do aplicativo Minitab 15 (Minitab, Inc., State College, EUA), por se tratar de um projeto de experimentos do tipo simplex-centroide.

7.5. Resultados e discussões

7.5.1. Propriedades de combustão e emissão de fumaça

A Tabela 7.4 traz um resumo dos principais resultados das medidas realizadas no calorímetro de cone e no ensaio de LOI, apresentados agora em função do teor de óxidos metálicos na composição dos compostos de PVC, dentro do projeto de mistura simplex-centroide. A Tabela 7.5 sumariza os resultados da análise do DOE, analisado através do software Minitab 15, possível em função do número de graus de liberdade disponíveis nas medidas realizadas.

A Figura 7.2 apresenta as curvas de liberação de calor *versus* tempo, para os compostos, agrupados em função do tipo de interação na formulação dos óxidos metálicos estudados. Observando-se as curvas presentes na Figura 7.2 e os dados da Tabela 7.5, para a taxa máxima de liberação de calor (PHRR) e taxa média de liberação de calor (MHRR), é possível concluir que a presença dos óxidos metálicos na formulação do composto de PVC possui efeito estatisticamente significativo nestes parâmetros. A mistura ternária, e a mistura binária CuO/MoO₃, em comparação com os óxidos utilizados isoladamente ou nas demais misturas binárias, são as que apresentam as maiores reduções em ambos os parâmetros, em relação à formulação de referência. Os

efeitos de redução dos valores de PHRR e MHRR foram mais significativos nos casos dos óxidos CuO e MoO₃, como se pode observar nas superfícies de resposta para a modelagem dos resultados de PHRR e MHRR, de acordo com o projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab. A interação CuO x ZnO é particularmente deletéria para os valores de MHRR. A Figura 7.3 apresenta a superfície de resposta para os valores de PHRR, enquanto que a Figura 7.4 apresenta a superfície para os valores de MHRR.

Já para os valores da quantidade total de calor liberada pela amostra (THR), os efeitos dos óxidos metálicos na formulação do composto de PVC são também significativos. A presença dos óxidos metálicos afeta de maneira significativa o perfil de liberação de calor pelas amostras, em comparação com a formulação referência, uma vez que eles deslocam os picos de taxa máxima de liberação de calor para tempos maiores, o que é deveras importante do ponto de vista da segurança dos materiais em situação de incêndio (NORSK HYDRO, 1995; BRITISH PLASTICS FEDERATION, 1996; INNES, INNES, 2003; BOURBIGOT, LE BRAS, TROITZSCH, 2004; HULL *et al.*, 2007). Aqui, novamente, os efeitos da interação CuO x ZnO são particularmente deletérios, tal como se pode observar na superfície de resposta para a modelagem dos resultados de THR, apresentados na Figura 7.5.

Tabela 7.4 – Sumário dos resultados experimentais obtidos no calorímetro de cone (50 kW m^{-2}), e de índice de oxigênio (LOI), para os compostos PVC/óxidos metálicos.

Formulação	PHRR (kW m^{-2})	MHRR (kW m^{-2})	THR (MJ m^{-2})	MEHC (MJ kg^{-1})	ASMLR ($\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$)	TSP ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$)	MCO (kg kg^{-1})	CR (%)	NCR (%)	LOI (%)
PVC referência	285 ± 11	130 ± 5	$66,1 \pm 0,1$	$18,5 \pm 0,1$	$11,8 \pm 2,3$	736 ± 21	$0,054 \pm 0,004$	$26,0 \pm 0,1$	$26,0 \pm 0,1$	23,0
PVC-Cu	192 ± 6	97 ± 2	$51,1 \pm 0,4$	$15,1 \pm 0,0$	$10,3 \pm 0,6$	379 ± 21	$0,074 \pm 0,003$	$36,1 \pm 0,1$	$34,3 \pm 0,1$	24,4
PVC-Mo	208 ± 5	100 ± 7	$46,4 \pm 2,1$	$15,6 \pm 0,8$	$10,5 \pm 0,3$	392 ± 3	$0,052 \pm 0,004$	$35,6 \pm 0,3$	$33,8 \pm 0,2$	26,6
PVC-Zn	273 ± 3	105 ± 9	$48,2 \pm 3,9$	$13,9 \pm 0,4$	$12,9 \pm 0,4$	517 ± 1	$0,066 \pm 0,003$	$33,5 \pm 1,1$	$31,8 \pm 1,0$	24,7
PVC-Cu-Mo	188 ± 1	99 ± 10	$44,8 \pm 2,0$	$15,1 \pm 0,6$	$10,8 \pm 0,2$	365 ± 2	$0,065 \pm 0,002$	$36,9 \pm 0,9$	$35,0 \pm 0,9$	26,4
PVC-Cu-Zn	240 ± 11	131 ± 3	$69,9 \pm 19,3$	$20,6 \pm 4,9$	$11,6 \pm 1,8$	437 ± 2	$0,064 \pm 0,002$	$34,5 \pm 2,2$	$32,8 \pm 2,1$	24,3
PVC-Mo-Zn	199 ± 5	109 ± 2	$48,8 \pm 1,9$	$15,9 \pm 0,6$	$11,3 \pm 0,2$	492 ± 11	$0,056 \pm 0,002$	$34,9 \pm 0,8$	$33,2 \pm 0,8$	24,5
PVC-Cu-Mo-Zn	191 ± 15	100 ± 3	$44,6 \pm 1,6$	$14,1 \pm 0,1$	$12,0 \pm 0,8$	387 ± 13	$0,060 \pm 0,000$	$37,3 \pm 0,5$	$35,4 \pm 0,5$	26,4

Legenda: PHRR – Pico da taxa de liberação de calor; MHRR – Taxa média de liberação de calor; THR – Calor total liberado; MEHC – Calor efetivo de combustão médio; ASMLR – Taxa média específica de perda de massa; TSP – Produção total de fumaça; MCO – Taxa média de liberação de CO; CR – Quantidade de resíduo carbonáceo; NCR – CR normalizado.

Tabela 7.5 – Sumário dos resultados experimentais obtidos no calorímetro de cone (50 kW m^{-2}) e de índice de oxigênio (LOI), para os compostos PVC/óxidos metálicos, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística *p*.

Parâmetro	PHRR (kW m^{-2})	MHRR (kW m^{-2})	THR (MJ m^{-2})	MEHC (MJ kg^{-1})	ASMLR ($\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	TSP ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$)	MCO (kg kg^{-1})	CR (%)	NCR (%)	LOI (%)
CuO	+ 38 (-)	+ 19 (-)	+ 10,2 (-)	+ 3,0 (-)	+ 2,1 (-)	+ 76 (-)	+ 0,015 (-)	+ 7,2 (-)	+ 6,9 (-)	+ 4,9 (-)
MoO ₃	+ 42 (-)	+ 20 (-)	+ 9,3 (-)	+ 3,1 (-)	+ 2,1 (-)	+ 78 (-)	+ 0,010 (-)	+ 7,1 (-)	+ 6,8 (-)	+ 5,3 (-)
ZnO	+ 55 (-)	+ 21 (-)	+ 9,6 (-)	+ 2,8 (-)	+ 2,6 (-)	+ 103 (-)	+ 0,013 (-)	+ 6,7 (-)	+ 6,4 (-)	+ 4,9 (-)
Interação CuO x MoO ₃	- 2 (0,055)	+ 0 (0,861)	- 0,6 (0,428)	- 0 (0,807)	+ 0,1 (0,437)	- 3 (0,014)	+ 0,000 (0,337)	+ 0,2 (0,150)	+ 0,2 (0,142)	+ 0,1 (-)
Interação CuO x ZnO	+ 1 (0,142)	+ 5 (0,000)	+ 3,2 (0,004)	+ 1,0 (0,001)	+ 0,0 (0,920)	- 2 (0,123)	- 0,001 (0,004)	+ 0,0 (0,718)	+ 0,0 (0,670)	+ 0,0 (-)
Interação MoO ₃ x ZnO	- 7 (0,000)	+ 1 (0,120)	+ 0,2 (0,765)	+ 0,2 (0,365)	- 0,1 (0,483)	+ 6 (0,001)	- 0,001 (0,054)	+ 0,1 (0,543)	+ 0,1 (0,539)	- 0,2 (-)
Interação CuO x MoO ₃ x ZnO	- 3 (0,039)	- 4 (0,003)	- 2,6 (0,047)	- 0,8 (0,017)	+ 0,2 (0,196)	- 10 (0,000)	+ 0,000 (0,781)	+ 0,4 (0,043)	+ 0,4 (0,037)	+ 0,3 (-)
R ² ajustado	0,9665	0,8655	0,6604	0,6694	0,6496	0,9835	0,9336	0,7064	0,7165	-
Valor <i>p</i> do modelo	0,000	0,001	0,024	0,022	0,026	0,000	0,000	0,015	0,013	-

Legenda: PHRR – Pico da taxa de liberação de calor; MHRR – Taxa média de liberação de calor; THR – Calor total liberado; MEHC – Calor efetivo de combustão médio; ASMLR – Taxa média específica de perda de massa; TSP – Produção total de fumaça; MCO – Taxa média de liberação de CO; CR – Quantidade de resíduo carbonáceo; NCR – CR normalizado.

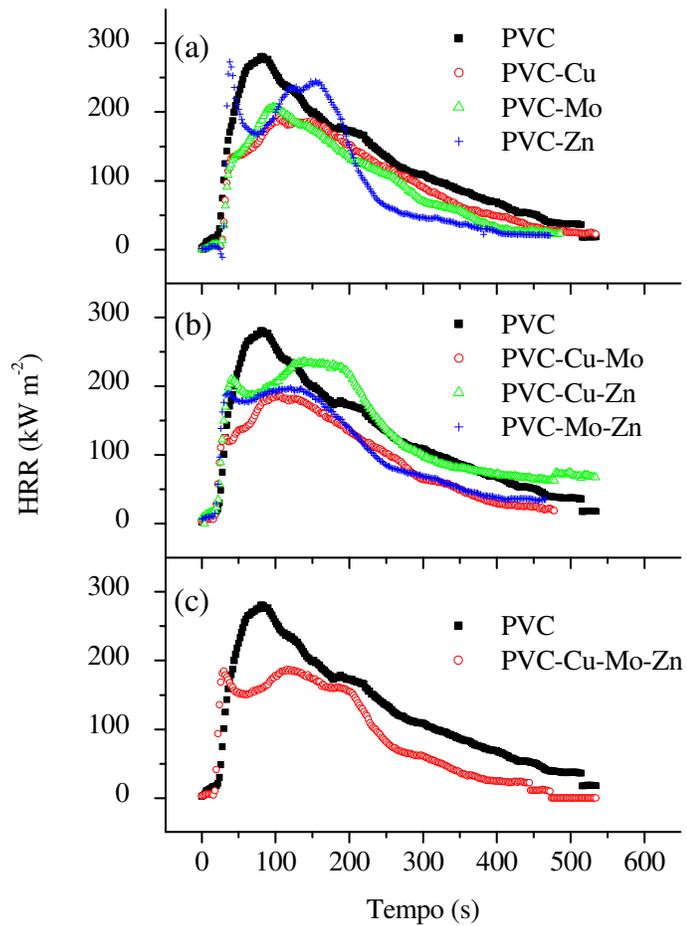


Figura 7.2 – Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) *versus* tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

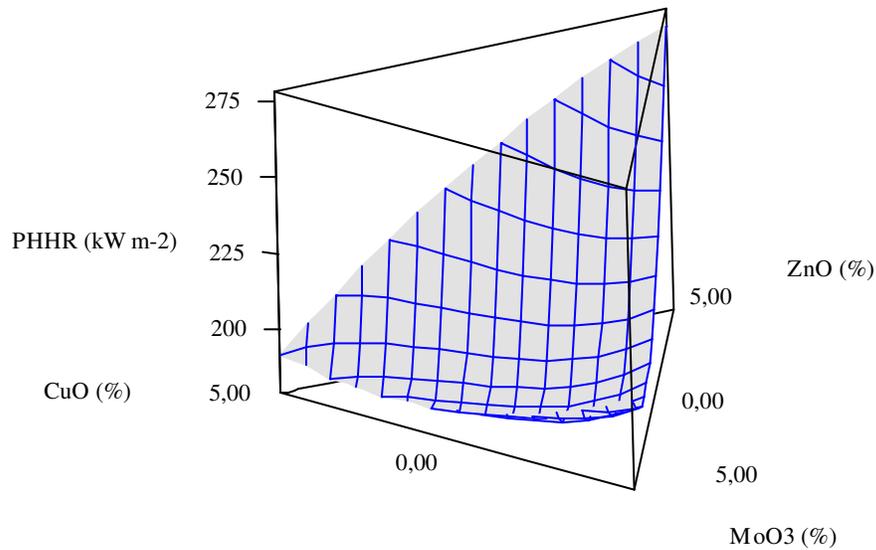


Figura 7.3 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de pico da taxa de liberação de calor (PHRR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

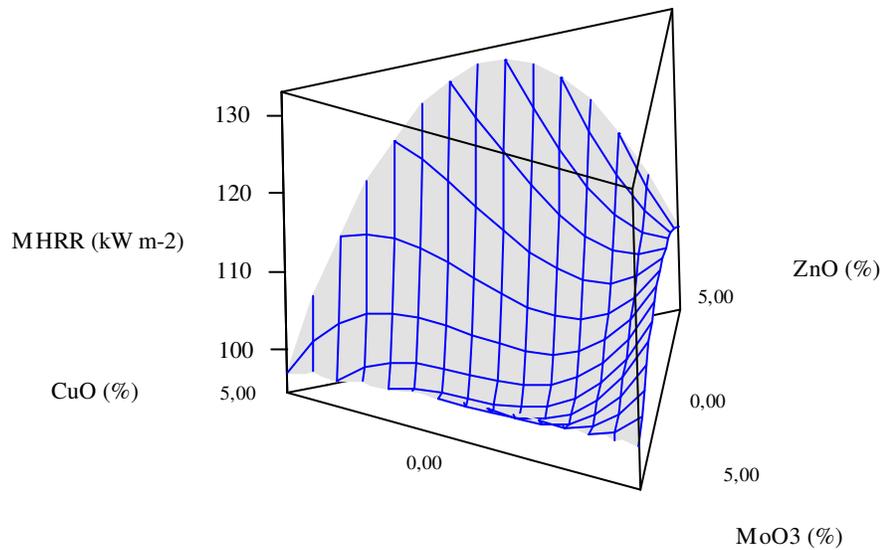


Figura 7.4 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média de liberação de calor (MHRR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

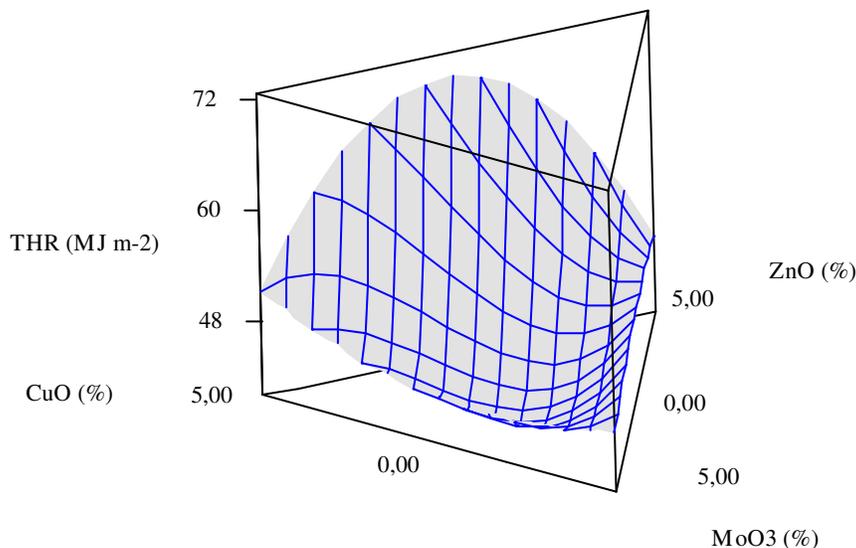


Figura 7.5 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de calor total liberado (THR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

Os valores de MEHC são afetados de maneira estatisticamente significativa pela presença dos óxidos metálicos, particularmente pelo ZnO. Isso corrobora os resultados anteriormente apresentados nesta seção, que levam a sugerir que os óxidos metálicos afetam, de alguma maneira, a composição dos gases que alimentam a zona de combustão, tornando-os menos ricos energeticamente, rendendo ao final menores valores de MHRR e THR. A Figura 7.6 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de MEHC, de acordo com o projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab. Novamente a interação CuO x ZnO é bastante significativa e deletéria.

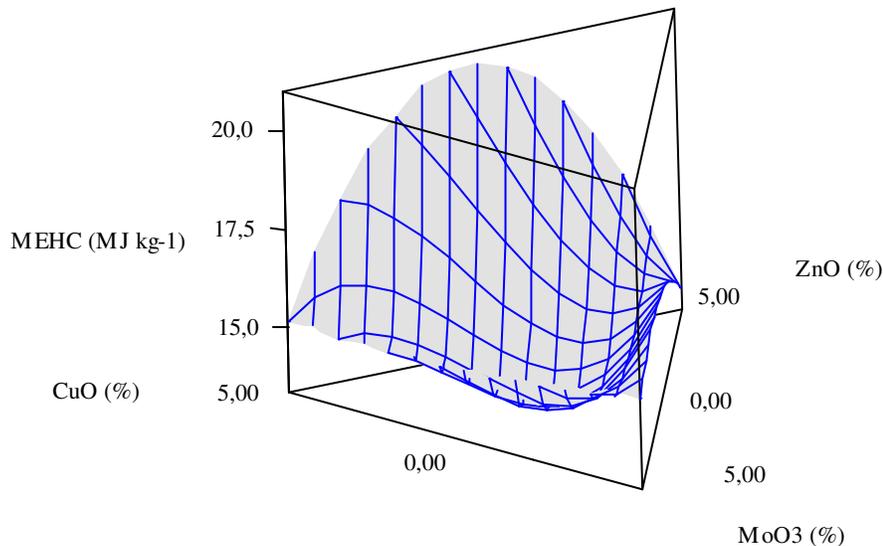


Figura 7.6 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de calor efetivo de combustão médio (MEHC) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

A Figura 7.7 apresenta os resultados de taxa instantânea de perda de massa (MLR) em função do tempo e número de óxidos presentes nas formulações estudadas. Em comparação com o projeto fatorial apresentado anteriormente nesta seção, os efeitos da presença dos óxidos metálicos são aqui mais discretos. Um exame qualitativo das medidas experimentais, apresentadas na Figura 7.7, mostra somente um discreto deslocamento dos pontos em relação à formulação de PVC tomada como referência. Os efeitos sobre os valores de ASMLR (taxa média específica de perda de massa) não são estatisticamente significativos (valor $p > 0,05$). A Figura 7.8, por sua vez, apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de ASMLR, de acordo com o projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

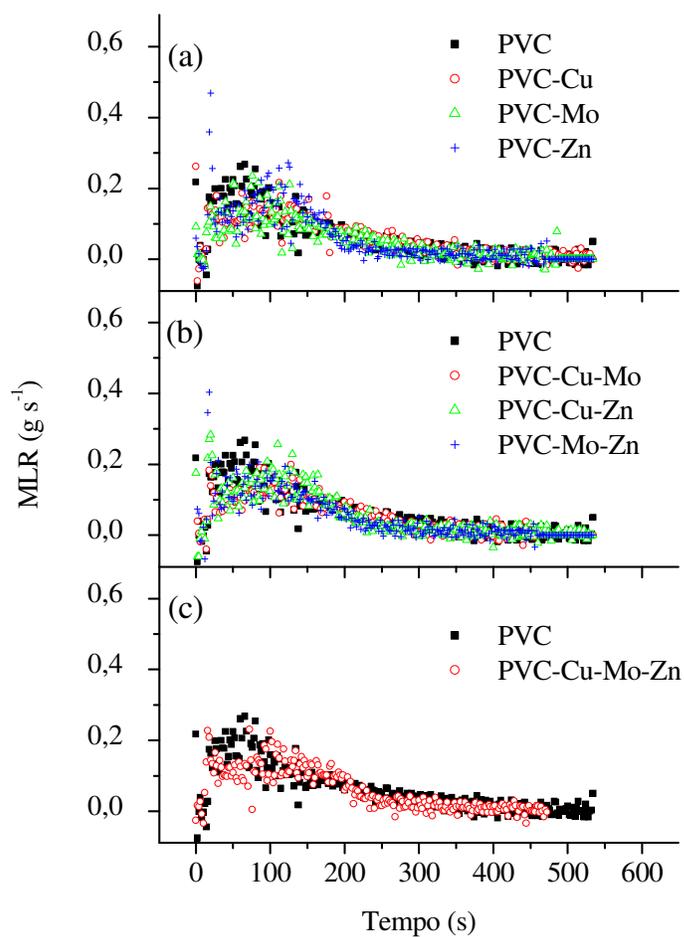


Figura 7.7 – Curvas de taxa de perda de massa (MLR) *versus* tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

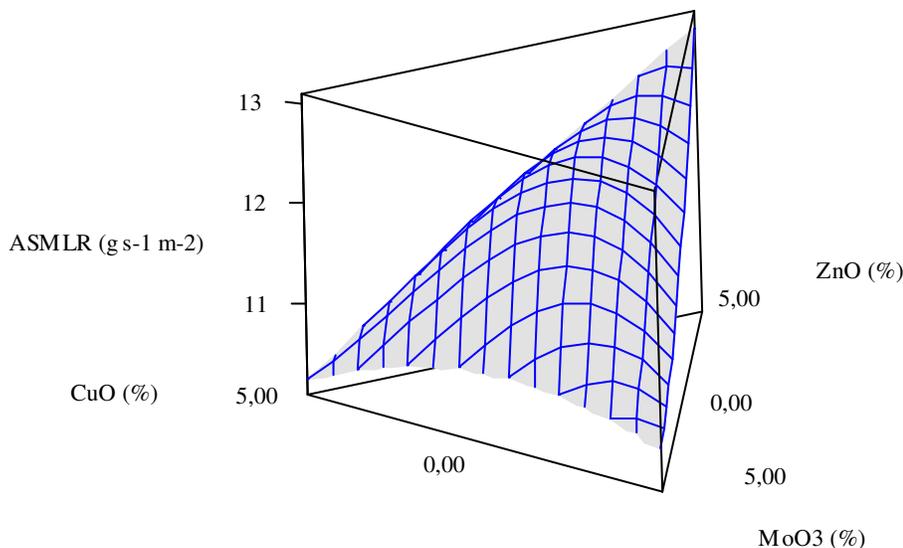


Figura 7.8 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média específica de perda de massa (ASMLR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

A Figura 7.9 apresenta as curvas de taxa de produção de CO (COP) em função do tempo e do número de óxidos adicionados nas formulações estudadas. Pode-se verificar que os óxidos metálicos alteram de maneira significativa a taxa de produção de CO, antecipando e intensificando o pico da taxa de emissão, particularmente nos casos das formulações às quais foi adicionado o CuO ou o ZnO. Esta alteração no comportamento de produção de CO, em adição à redução do MEHC (excetuando-se o caso da interação CuO x ZnO, devido ao elevado valor do intervalo de confiança para MEHC), é outra evidência de mudança no mecanismo de combustão das amostras, em decorrência dos fatores composicionais estudados. Isso leva novamente a crer que um combustível menos rico e um mecanismo de combustão incompleta, são introduzidos no sistema (SCHARTEL, BARTHOLOMAI, KNOLL, 2005; SCHARTEL, HULL, 2007). Uma explicação plausível para este fato pode ser o forte efeito de ácido de Lewis apresentado por estes óxidos, e sua decorrente aceleração dos processos de desidrocloração. Esta reação de degradação pode passar a ocorrer tão violentamente, que a combustão torna-se mais incompleta; ou outros mecanis-

mos, ainda hoje desconhecidos, são introduzidos na fase gasosa. De qualquer maneira, ambas as hipóteses necessitam de um estudo mais detalhado por parte dos pesquisadores da área para sua elucidação. Os resultados de MEHC aqui obtidos, apesar da consistência estatística e da coerência com os dados do projeto fatorial apresentado nesta mesma seção, são também antagônicos aos obtidos por Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003), em estudos utilizando óxidos de cobre e molibdênio, incorporados a um composto de PVC rígido.

A Figura 7.10, por sua vez, apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de taxa média de produção de CO (MCO), de acordo com o projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

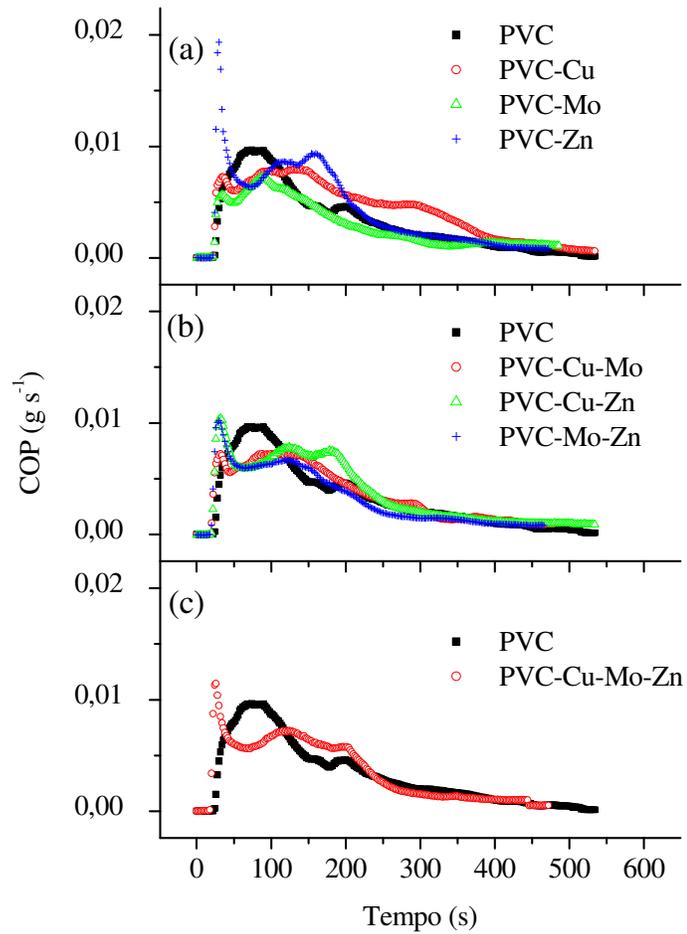


Figura 7.9 – Curvas de taxa de produção de CO (COP) *versus* tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

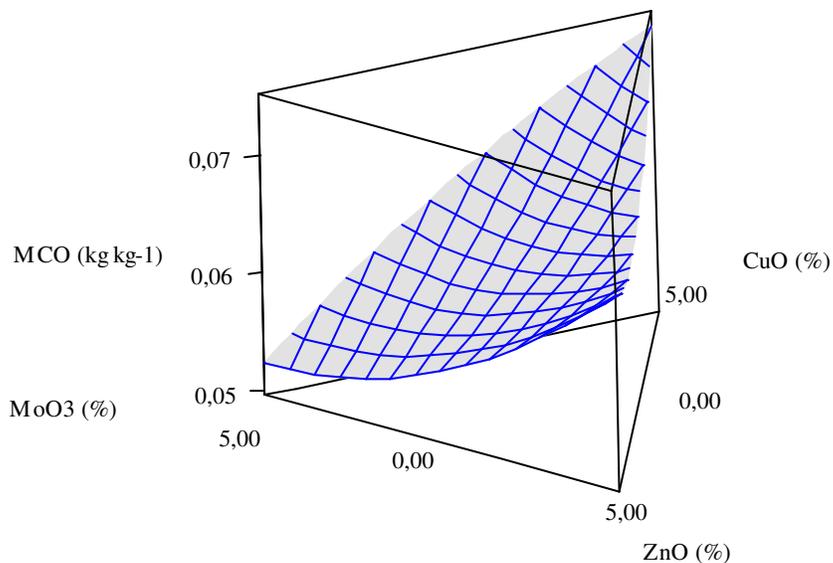


Figura 7.10 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de taxa média de produção de CO (MCO) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

A Figura 7.11 apresenta as curvas de taxa de liberação de fumaça *versus* tempo, para as formulações estudadas, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos. É possível verificar que a presença dos óxidos tem efeito bastante significativo sobre a liberação de fumaça das formulações. Observando-se a Figura 7.11, verifica-se que a presença dos óxidos metálicos na formulação do composto de PVC, além de reduzir a taxa de liberação de fumaça, também promove o retardamento do pico de taxa máxima para tempos mais longos, novamente favorável à segurança dos materiais em situação de incêndio (NORSK HYDRO, 1995; BRITISH PLASTICS FEDERATION, 1996; INNES, INNES, 2003; BOURBIGOT, LE BRAS, TROITZSCH, 2004; HULL *et al.*, 2007). A Figura 7.12 mostra as curvas de produção total de fumaça (TSP) *versus* tempo, para as formulações estudadas. Pode-se verificar, através do exame das Figuras 7.11 e 7.12, bem como dos dados das Tabelas 7.4 e 7.5, que os efeitos da presença do ZnO nas formulações, tanto isoladamente quanto em interação com os demais óxidos, é deletério para as propriedades de emissão de fumaça, apresentando os piores resultados em comparação com o CuO e o

MoO₃. A Figura 7.13, que apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de TSP, de acordo com o projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab, deixam estes efeitos mais claros.

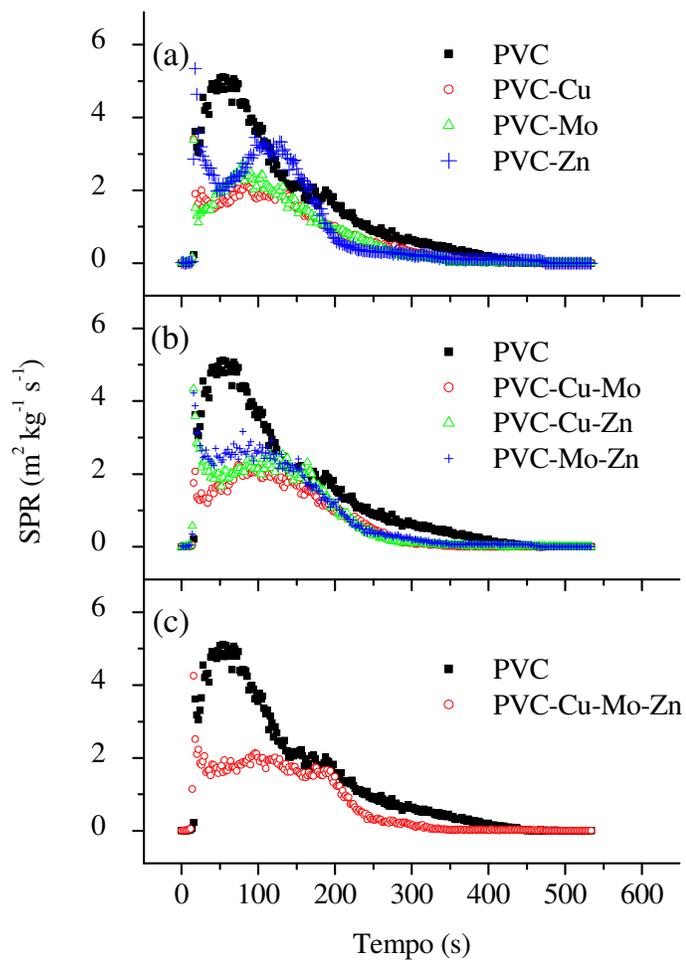


Figura 7.11 – Curvas de taxa de liberação de fumaça (SPR) *versus* tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

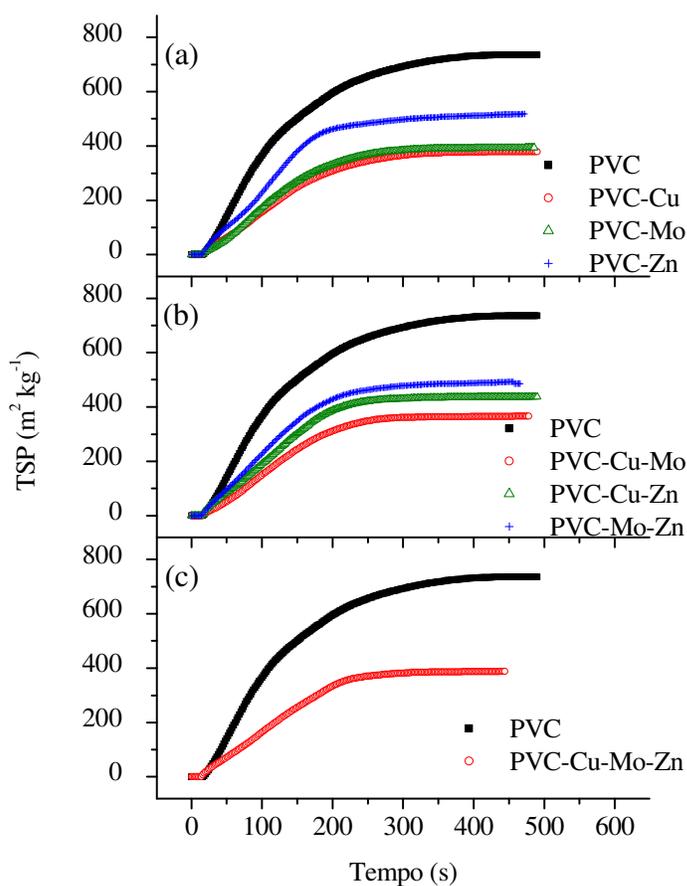


Figura 7.12 – Curvas de produção total de fumaça (TSP) *versus* tempo, para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do número de óxidos, comparadas com o composto de PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

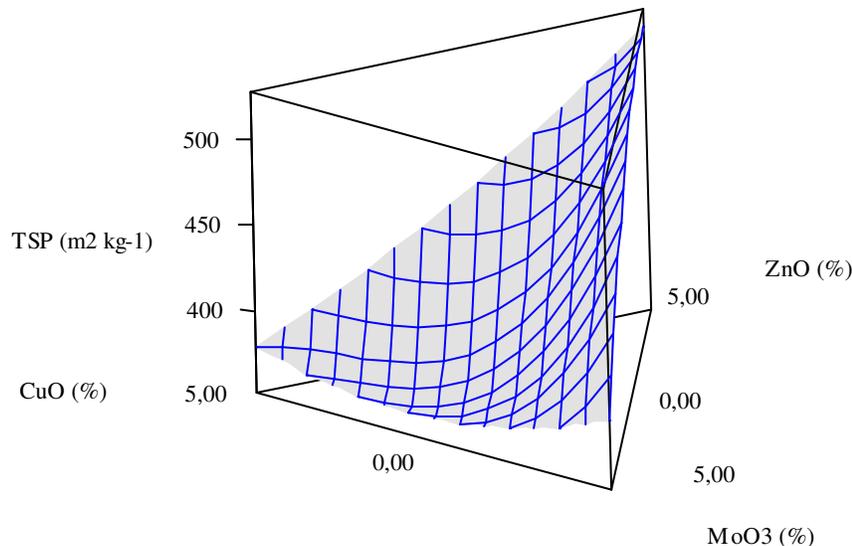


Figura 7.13 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de produção total de fumaça (TSP) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

A análise dos resultados de NCR (resíduo carbonáceo normalizado), presentes nas Tabelas 7.4 e 7.5, demonstra que o efeito dos óxidos metálicos é significativo, corroborando os resultados anteriormente apresentados nesta seção e diversos estudos realizados por Starnes Jr. e Edelson (STARNES JR., EDELSON, 1979; EDELSON et al., 1980; WESCOTT *et al.*, 1985; PIKE et al., 1997; STARNES JR., 2002; STARNES JR. et al., 2003), Kroenke e Lattimer (KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1982; LATTIMER, KROENKE, GETTS, 1984; KROENKE, LATTIMER, 1986) e Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, 2000; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003; YANG, LI, TANG, 2007). A Figura 7.14 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de TSP, de acordo com o projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab. Verifica-se o efeito significativo da interação dos três óxidos metálicos nos valores de NCR, indicando alguma sinergia entre os mesmos.

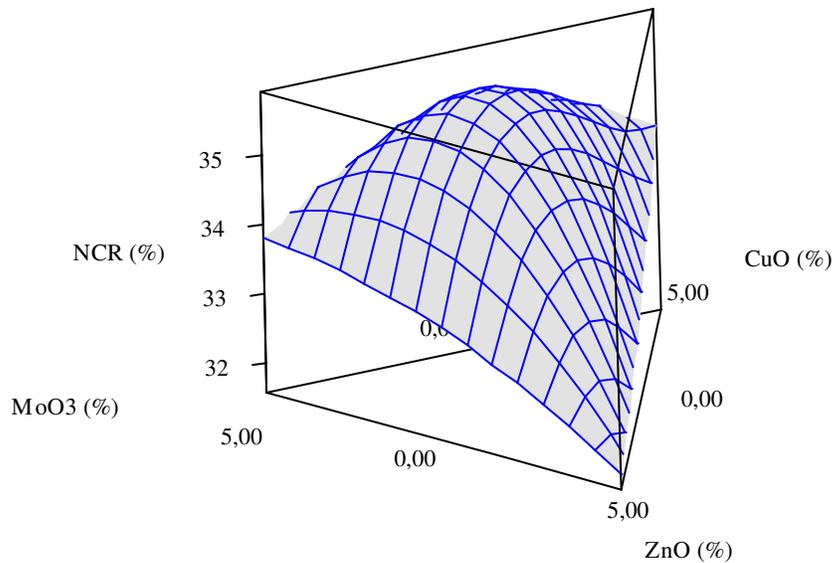


Figura 7.14 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de resíduo carbonáceo normalizado (NCR) para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

Os resultados para o LOI, finalmente, mostram que o efeito dos óxidos metálicos é também significativo; isto é, quanto maior o teor destes aditivos na formulação dos compostos de PVC, maior a dificuldade em sustentar a combustão do material, conforme observado pelo aumento do valor do LOI. A Figura 7.15 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de LOI, de acordo com o projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

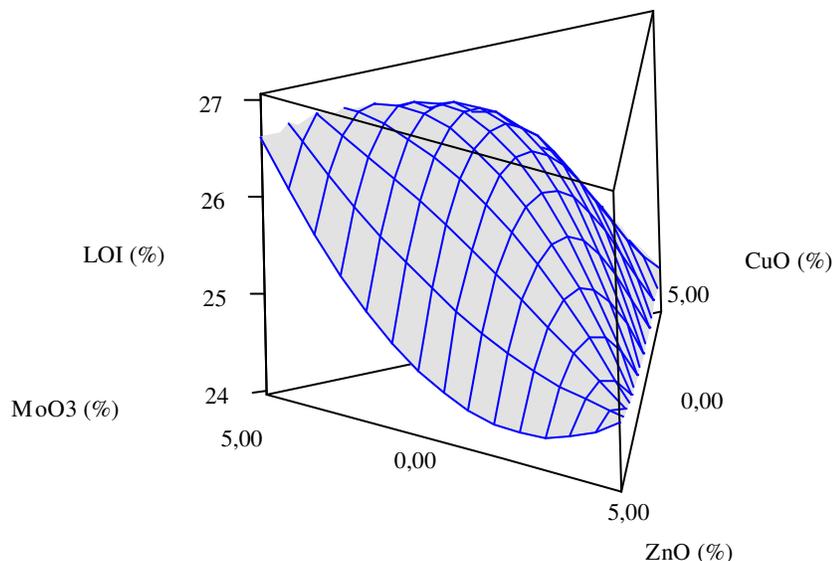


Figura 7.15 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de índice de oxigênio (LOI), para os compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

A avaliação conjunta e qualitativa dos principais parâmetros do ensaio de calorimetria de cone; ou seja, de MHHR, THR e TSP, bem como de NCR, fornece indicativos de que a combinação entre o CuO e o MoO₃ apresenta o melhor balanço entre as diferentes propriedades, permitindo a redução tanto do calor liberado durante o processo de combustão, quanto da quantidade de fumaça produzida. Nas formulações onde o ZnO encontra-se presente observa-se aumento da quantidade de calor liberado devido a possibilidade de ocorrer desidrocloração, principalmente quando em combinação com o CuO; além de uma piora no desempenho de supressão de fumaça, quando comparado com as demais alternativas estudadas.

7.5.2. Propriedades elétricas

Na Tabela 7.6 encontram-se os resultados de resistividade elétrica volumétrica dos compostos de PVC estudados, apresentados agora em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos.

Tabela 7.6 – Sumário dos resultados experimentais de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos compostos PVC/óxidos metálicos.

Formulação	REV (10^{13} ohm cm)
PVC referência	$2,63 \pm 0,87$
PVC-Cu	$1,37 \pm 0,78$
PVC-Mo	$3,14 \pm 0,62$
PVC-Zn	$3,10 \pm 2,30$
PVC-Cu-Mo	$2,58 \pm 2,10$
PVC-Cu-Zn	$2,69 \pm 1,07$
PVC-Mo-Zn	$3,37 \pm 0,23$
PVC-Cu-Mo-Zn	$2,50 \pm 0,73$

A alteração nas proporções dos diferentes óxidos metálicos, como mostrado na Tabela 7.7, não afeta de maneira significativa os valores de resistividade elétrica volumétrica dos compostos de PVC estudados, uma vez que todas as interações apresentaram valor da estatística $p > 0,05$, e baixíssima correlação com o modelo aplicado (R^2 ajustado = 0,0000). A superfície de resposta apresentada na Figura 7.16, portanto, não tem significância estatística.

Tabela 7.7 – Sumário dos resultados experimentais de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos compostos PVC/óxidos metálicos, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística *p*.

Parâmetro	REV (10^{12} ohm cm)
CuO	+ 2,73 (-)
MoO ₃	+ 6,29 (-)
ZnO	+ 6,20 (-)
Interação CuO x MoO ₃	+ 0,52 (0,704)
Interação CuO x ZnO	+ 0,73 (0,593)
Interação MoO ₃ x ZnO	+ 0,40 (0,766)
Interação CuO x MoO ₃ x ZnO	- 1,08 (0,574)
R ² ajustado	0,0000
Valor <i>p</i> do modelo	0,488

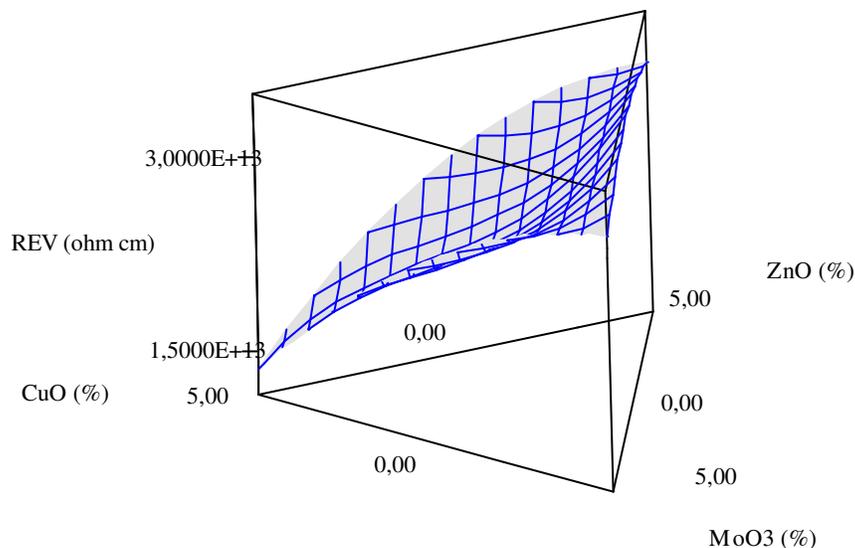


Figura 7.16 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de resistividade elétrica volumétrica (REV) dos compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

7.5.3. Estabilidade térmica dinâmica

A Tabela 7.8 apresenta os resultados de estabilidade térmica dinâmica dos compostos de PVC estudados, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos presentes na formulação. Verifica-se que a presença destes óxidos afeta de maneira bastante significativa a estabilidade térmica dos compostos de PVC, reduzindo seu valor independentemente do tipo de óxido metálico em questão, com base nos valores da estatística p para os diversos parâmetros do modelo, conforme a Tabela 7.9. Destacam-se novamente aqui os mecanismos de atuação CuO e ZnO, uma vez que seus princípios de ação, no caso da supressão de fumaça, baseiam-se na aceleração do processo de desidrocloração do PVC (PIKE *et al.*, 1997). A Figura 7.17 apresenta a superfície de resposta para a modelagem dos resultados de estabilidade térmica dinâmica, de acordo com o projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

Tabela 7.8 – Sumário dos resultados experimentais de estabilidade térmica dinâmica dos compostos PVC/óxidos metálicos.

Formulação	Estabilidade térmica (onset) (min)
PVC referência	90,4 ± 3,0
PVC-Cu	8,9 ± 0,2
PVC-Mo	17,0 ± 0,8
PVC-Zn	8,8 ± 0,1
PVC-Cu-Mo	10,7 ± 0,6
PVC-Cu-Zn	10,3 ± 0,2
PVC-Mo-Zn	7,7 ± 0,4
PVC-Cu-Mo-Zn	7,8 ± 0,6

Tabela 7.9 – Sumário dos resultados experimentais da estabilidade térmica dinâmica dos compostos PVC/óxidos metálicos, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística *p*.

Parâmetro	Estabilidade térmica (onset) (min)
CuO	+ 1,8 (-)
MoO ₃	+ 3,4 (-)
ZnO	+ 1,8 (-)
Interação CuO x MoO ₃	- 0,4 (0,000)
Interação CuO x ZnO	+ 0,2 (0,002)
Interação MoO ₃ x ZnO	- 0,8 (0,000)
Interação CuO x MoO ₃ x ZnO	- 0,2 (0,011)
R ² ajustado	0,9875
Valor <i>p</i> do modelo	0,000

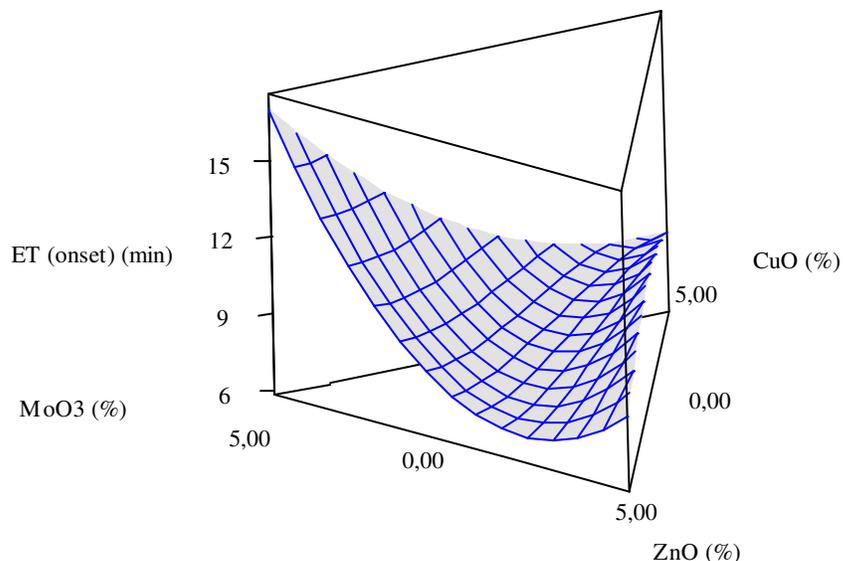


Figura 7.17 – Superfície de resposta, resultante da análise dos dados de estabilidade térmica dinâmica (ET Haake) dos compostos PVC/óxidos metálicos, obtida através da modelagem do projeto simplex-centroide no aplicativo Minitab.

7.5.4. Termogravimetria acoplada a espectroscopia de massa (TG/MS)

A Tabela 7.10 traz um resumo dos principais resultados das medidas de TG/MS realizadas *versus* temperatura, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos contidos na formulação.

As Figuras 7.18 e 7.19 apresentam as curvas de TG (Figura 7.18) e dTG (Figura 7.19), para os compostos de PVC, agrupados em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos estudada na formulação. Em ambas as curvas, bem como examinando os dados apresentados na Tabela 7.8, é possível evidenciar que a presença dos óxidos metálicos, independentemente de sua natureza, acelera o processo de desidrocloração dos compostos de PVC, promovendo a ocorrência dos picos em temperaturas menores (T_{ONSET} e T_{PDR}), e intensificando a taxa máxima de perda de massa (R_{PDR}). Cobre (II) e molibdênio, isoladamente ou em mistura binária, afetam de maneira significativa T_{ONSET} e T_{PDR} , porém o zinco possui o efeito mais pronunciado, mesmo quando em

combinação com os demais metais, sobre estas temperaturas. Já o valor de R_{PDR} é afetado de maneira geral pelos três tipos de óxidos, com efeito mais pronunciado nas situações em que o molibdênio se faz presente, nos quais o valor de R_{PDR} é maior.

Neste caso em específico, em função da falta de graus de liberdade para análise estatística completa do modelo, não foi possível apresentar os valores da estatística p , nem o coeficiente de correlação do modelo, na Tabela 7.11. Disso decorre que as superfícies de resposta também perdem o sentido, pois podem induzir à interpretações errôneas dos efeitos isolados de cada óxido utilizado.

Estes resultados novamente corroboram as observações do calorímetro de cone e dos estudos de estabilidade térmica dinâmica em reômetro de torque, bem como os diversos estudos realizados por Starnes Jr. e Edelson (STARNES JR., EDELSON, 1979; EDELSON et al., 1980; WESCOTT et al., 1985; PIKE et al., 1997; STARNES JR., 2002; STARNES JR. et al., 2003), Kroenke e Lattimer (KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1982; LATTIMER, KROENKE, GETTS, 1984; KROENKE, LATTIMER, 1986) e Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, 2000; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003; YANG, LI, TANG, 2007), demonstrando o efeito de antecipação e aceleração dos processos ligados à desidrocloração.

Tabela 7.10 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas de TG/MS para os compostos PVC/óxidos metálicos.

Formulação	T _{ONSET} (°C)	T _{PDR} (°C)	R _{PDR} (% min ⁻¹)	Resíduo (%)	Area _{HCl} (x 10 ⁻¹⁰ A min mg ⁻¹)	T _{HCl} (°C)	Area _{C6H6} (x 10 ⁻¹² A min mg ⁻¹)	T _{C6H6} (°C)
PVC referência	233,6	331,5	22,1	18,1	8,36	331,5	47,5	317,4
PVC-Cu	227,6	300,1	60,3	22,3	3,95	301,7	13,5	289,2
PVC-Mo	229,8	293,5	115,6	18,9	4,51	293,5	7,91	291,9
PVC-Zn	218,8	239,4	64,9	18,0	2,84	239,4	7,21	239,4
PVC-Cu-Mo	236,3	297,6	95,9	20,8	4,16	294,4	8,66	285,1
PVC-Cu-Zn	234,1	245,7	68,9	19,4	3,13	245,7	6,19	245,7
PVC-Mo-Zn	232,0	248,9	48,1	19,8	3,17	248,9	6,20	250,5
PVC-Cu-Mo-Zn	235,8	258,0	42,1	16,8	6,55	256,5	10,9	258,0

Legenda: T_{ONSET} – Temperatura no *onset* da desidrocloração (TG); T_{PDR} – Temperatura no pico da taxa máxima de decomposição (dTG); R_{PDR} – Taxa máxima de perda de massa (dTG); Área_{HCl} – Resultado da integração da curva QMID HCl x Temperatura (MS); T_{HCl} – Temperatura no pico de taxa máxima de liberação de HCl na curva QMID HCl x Temperatura (MS); Área_{C6H6} – Resultado da integração da curva QMID C₆H₆ x Temperatura (MS); T_{C6H6} – Temperatura no pico de taxa máxima de liberação de benzeno na curva QMID C₆H₆ x Temperatura (MS).

Tabela 7.11 – Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas de TG/MS para os compostos PVC/óxidos metálicos, analisadas através do aplicativo Minitab – Efeitos e valor da estatística *p*.

Parâmetro	T _{ONSET} (°C)	T _{PDR} (°C)	R _{PDR} (% min ⁻¹)	Resíduo (%)	Area _{HCl} (x 10 ⁻¹⁰ A min mg ⁻¹)	T _{HCl} (°C)	Area _{C6H6} (x 10 ⁻¹² A min mg ⁻¹)	T _{C6H6} (°C)
CuO	+ 45,5 (-)	+ 60,0 (-)	12,1 (-)	+ 4,5 (-)	+ 0,79 (-)	+ 60,3 (-)	+ 2,70 (-)	+ 57,8 (-)
MoO ₃	+ 46,0 (-)	+ 58,7 (-)	+ 23,1 (-)	+ 3,8 (-)	+ 0,90 (-)	+ 58,7 (-)	+ 1,58 (-)	+ 58,4 (-)
ZnO	+ 43,8 (-)	+ 47,9 (-)	+ 13,0 (-)	+ 3,6 (-)	+ 0,57 (-)	+ 47,9 (-)	+ 1,44 (-)	+ 47,9 (-)
Interação CuO x MoO ₃	+ 1,2 (-)	+ 0,1 (-)	+ 1,3 (-)	+ 0,0 (-)	- 0,01 (-)	- 0,5 (-)	- 0,33 (-)	- 0,9 (-)
Interação CuO x ZnO	+ 1,7 (-)	- 3,8 (-)	+ 1,0 (-)	- 0,1 (-)	- 0,04 (-)	- 4,0 (-)	- 0,67 (-)	- 3,0 (-)
Interação MoO ₃ x ZnO	+ 1,2 (-)	- 2,8 (-)	- 6,7 (-)	+ 0,2 (-)	- 0,08 (-)	- 2,8 (-)	- 0,22 (-)	- 2,4 (-)
Interação CuO x MoO ₃ x ZnO	- 0,3 (-)	- 0,3 (-)	- 5,6 (-)	- 0,7 (-)	+ 0,68 (-)	- 0,3 (-)	+ 1,02 (-)	+ 0,4 (-)
R ² ajustado	-	-	-	-	-	-	-	-
Valor <i>p</i> do modelo	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: T_{ONSET} – Temperatura no *onset* da desidrocloração (TG); T_{PDR} – Temperatura no pico da taxa máxima de decomposição (dTG); R_{PDR} – Taxa máxima de perda de massa (dTG); Área_{HCl} – Resultado da integração da curva QMID HCl x Temperatura (MS); T_{HCl} – Temperatura no pico de taxa máxima de liberação de HCl na curva QMID HCl x Temperatura (MS); Área_{C6H6} – Resultado da integração da curva QMID C₆H₆ x Temperatura (MS); T_{C6H6} – Temperatura no pico de taxa máxima de liberação de benzeno na curva QMID C₆H₆ x Temperatura (MS).

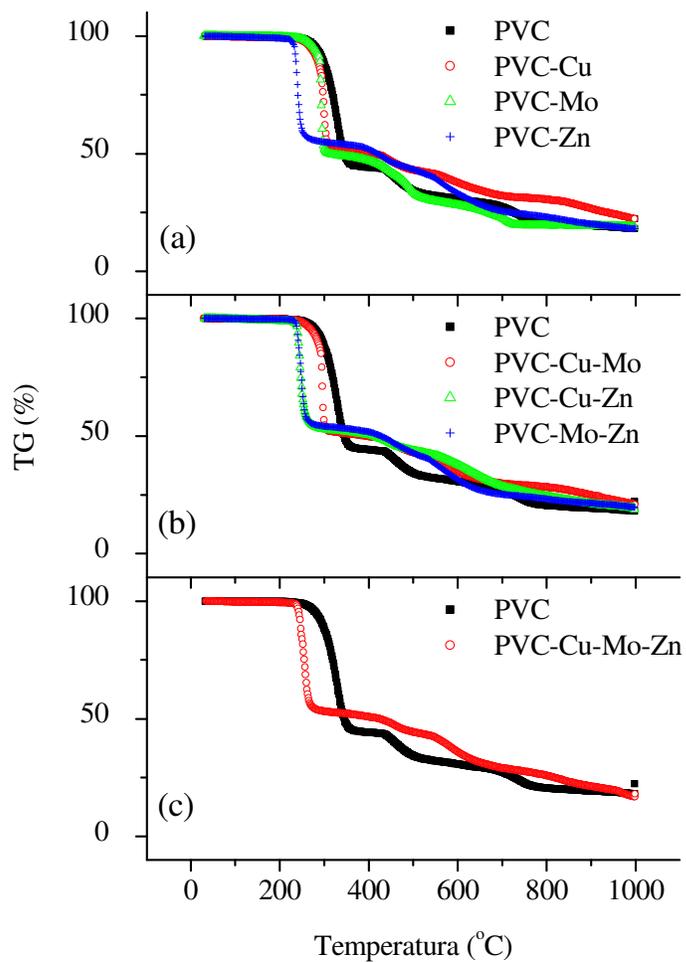


Figura 7.18 – Curvas de TG *versus* temperatura para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos, comparadas com a curva do PVC referên-
cia: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

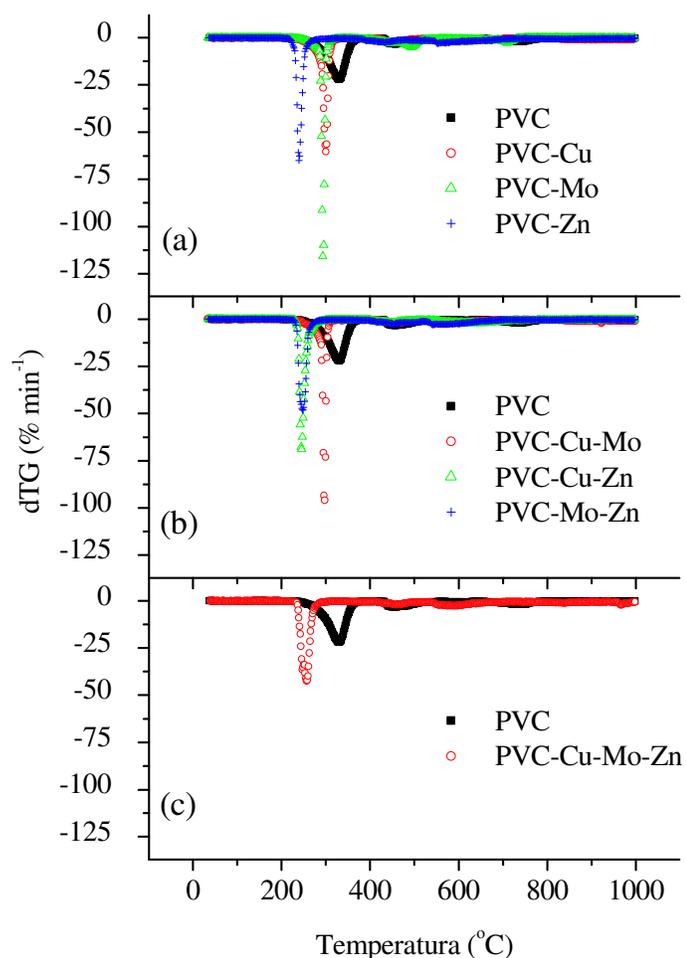


Figura 7.19 – Curvas de dTG *versus* temperatura para os compostos PVC/óxidos metálicos, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos, comparadas com a curva do PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

A utilização da técnica de acoplamento de MS ao TG traz dados importantes sobre os mecanismos de degradação das amostras. As Figuras 7.20 e 7.21 apresentam as curvas de taxa de detecção no MS para o HCl (Figura 7.20) e benzeno (Figura 7.21), para os compostos de PVC, agrupados em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos. Tal como observado por TG, verifica-se a aceleração do processo de desidrocloração, uma vez que os picos de taxa de liberação de HCl ocorrem a temperaturas menores, sendo as intensidades relativamente mantidas entre as diferentes formulações. Novamente o ZnO mostra uma antecipação mais pronunciada que os outros óxidos metálicos, tanto quando presente sozinho na formulação, quanto em misturas binárias.

rias e ternária. Observa-se, qualitativamente na Figura 7.21, e quantitativamente a partir dos dados da integração das curvas de taxa de detecção de benzeno *versus* tempo (Tabela 7.8), uma forte e significativa redução na formação desta substância devido à presença dos óxidos metálicos nas formulações, o que novamente confirma e demonstra os mecanismos propostos por Starnes Jr. e Edelson (STARNES JR., EDELSON, 1979; EDELSON *et al.*, 1980; WESCOTT *et al.*, 1985; PIKE *et al.*, 1997; STARNES JR., 2002; STARNES JR. *et al.*, 2003), Kroenke e Lattimer (KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1981; LATTIMER, KROENKE, 1982; LATTIMER, KROENKE, GETTS, 1984; KROENKE, LATTIMER, 1986) e Li e Wang (LI, WANG, 1997; WANG, LI, 1999; LI, 2000; LI, WANG, 2001; LI, 2002; LI, 2003; YANG, LI, TANG, 2007).

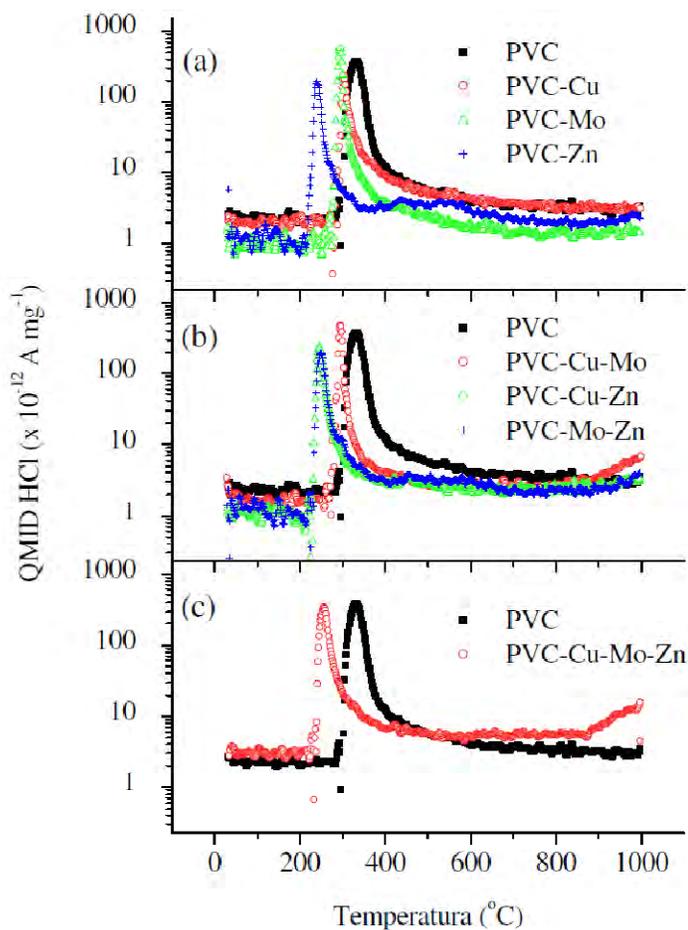


Figura 7.20 – Curvas de MS *versus* temperatura, para HCl liberado na pirólise dos compostos PVC/óxidos metálicos, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos, comparadas com a curva do PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

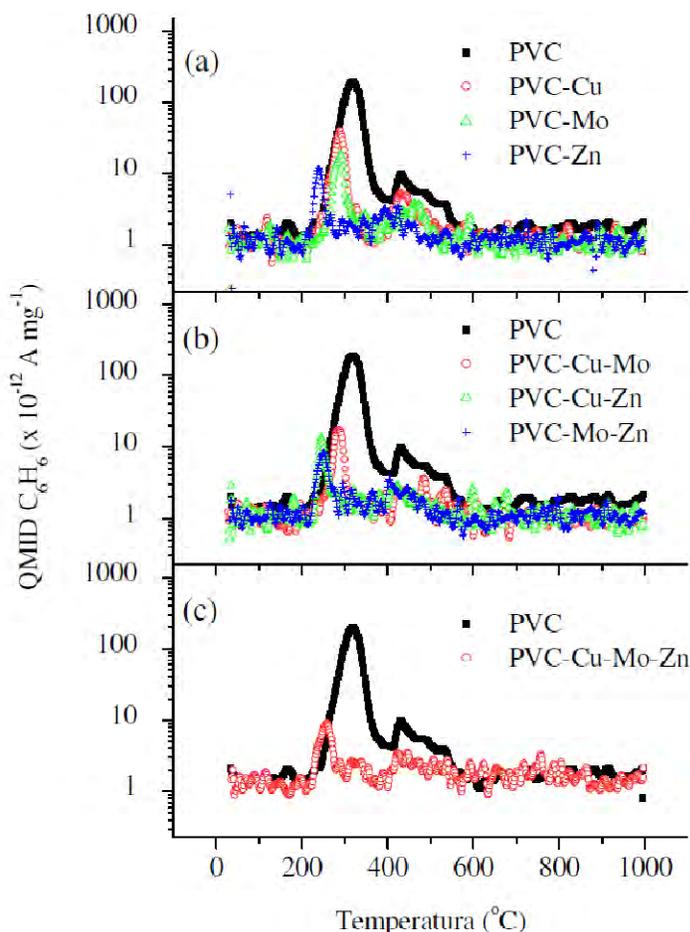


Figura 7.21 – Curvas de MS *versus* temperatura, para benzeno liberado na pirólise dos compostos PVC/óxidos metálicos, em função do tipo de interação entre os óxidos metálicos, comparadas com a curva do PVC referência: (a) efeitos dos componentes individuais; (b) interações binárias; (c) interação ternária.

7.5.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 7.22 apresenta os resultados das observações de MEV para as cinzas resultantes do processo de pirólise dos compostos de PVC, com diferentes tipos e teores de óxidos metálicos na formulação. Observa-se diferentes morfologias do resíduo carbonáceo, em função da composição da formulação estudada. Particularmente nos casos onde o CuO encontra-se presente, a camada superficial do resíduo carbonáceo aparece nitidamente fraturada; enquanto que, nos casos onde o óxido incorporado foi o MoO₃ e/ou o ZnO, a estrutura da camada superficial apa-

rentemente permanece preservada após o processo de pirólise. Normalmente estas alterações estruturais correlacionam-se com os picos de taxa de liberação de calor ou perda de massa das amostras no calorímetro de cone (SCHARTEL, BARTHOLOMAI, KNOLL, 2005; SCHARTEL, HULL, 2007). Entretanto, no presente caso não foi possível observar nenhum tipo de correlação, talvez porque a temperatura de pirólise utilizada para a geração das amostras avaliadas no MEV/EDS tenha sido baixa, quando comparada com a real temperatura atingida durante a combustão no calorímetro de cone. O exame dos traços de EDS, resultantes das observações realizadas no MEV, mostra que os três metais estudados, aparentemente, atuam sobre o processo de combustão e emissão de fumaça na fase sólida, uma vez que as espécies atômicas foram detectadas pelo EDS nas cinzas resultantes do processo de combustão. O estudo semelhante apresentado no Capítulo 6 mostrou, entretanto, que o metal zinco não foi detectado nas cinzas de formulações de nanocompósitos de PVC/óxidos metálicos/O-MMT. Isso leva à hipótese que seu efeito, ao menos ao final do processo de combustão, poderia ocorrer na fase gasosa ou pirolisada, ou que o metal zinco poderia sublimar durante o ciclo de pirólise no forno mufla. Assim, novos estudos mais específicos, focando a composição e cinética das reações na fase gasosa, necessitam ser conduzidos futuramente para confirmar estas hipóteses.

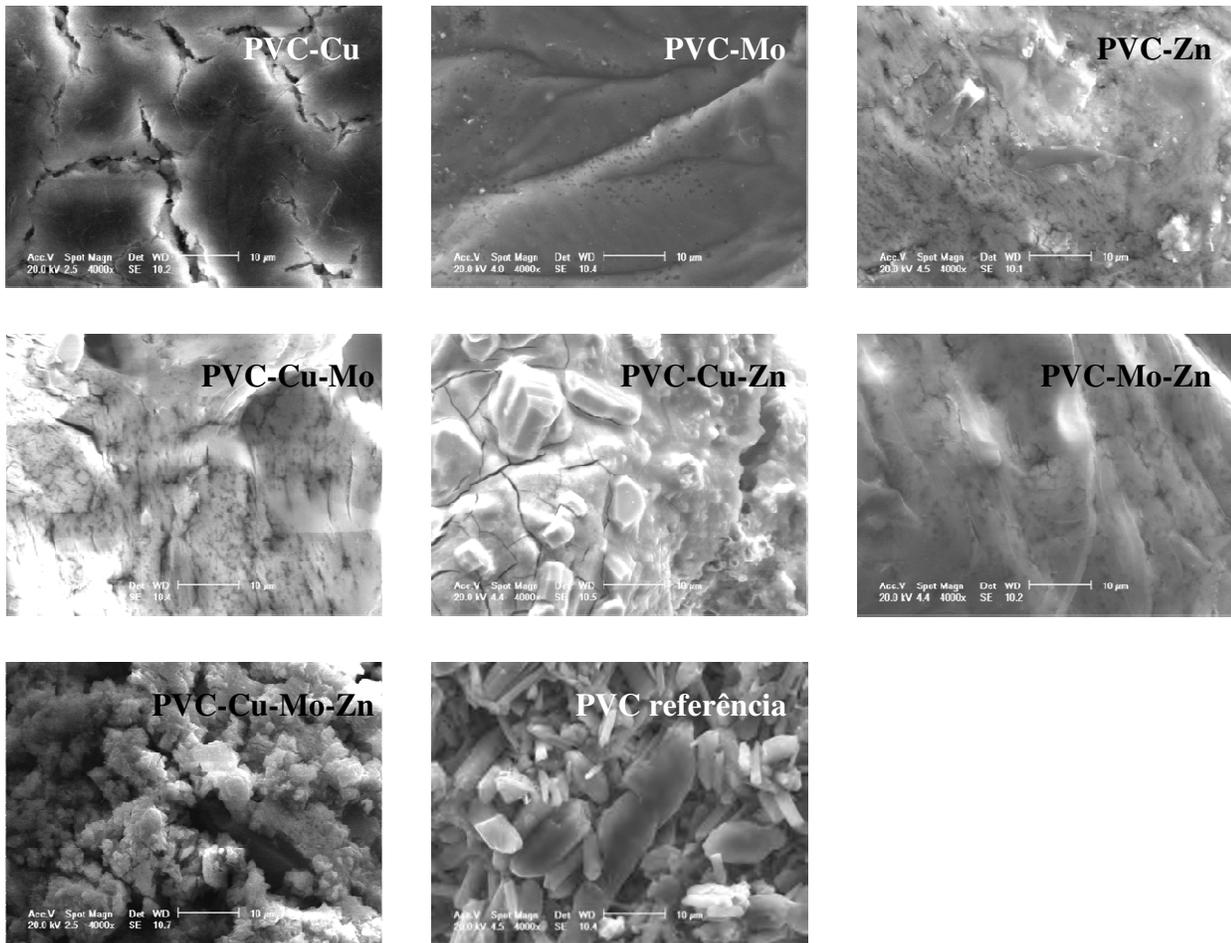


Figura 7.22 – Fotomicrografias de MEV para as cinzas de amostras de compostos PVC/óxidos metálicos. As barras de referência equivalem a 10 µm.

7.5.6. Conclusões

Medidas de calorimetria de cone realizadas com compostos de PVC modificado com diferentes misturas de óxidos de cobre (II), molibdênio e zinco, em fluxo radiante de 50 kW m^{-2} , mostraram que estes óxidos metálicos possuem efeito bastante significativo nas propriedades de combustão e supressão da fumaça, notadamente nos requisitos de segurança em situação de incêndio. Ficou evidente que a presença dos óxidos metálicos, na formulação dos compostos de PVC, retarda a liberação de calor e a emissão de fumaça das amostras estudadas, além de reduzir suas quantidades absolutas.

As medidas realizadas no calorímetro de cone oferecem fortes indícios de que os óxidos

metálicos afetam, de maneira significativa, os mecanismos de combustão das amostras estudadas, uma vez que são alterados tanto os valores de calor de combustão (MEHC) como a quantidade de monóxido de carbono liberada. Isso indica a ocorrência de um processo de combustão menos eficiente, possivelmente decorrente da geração de um combustível menos rico e/ou de um mecanismo de combustão incompleta introduzida no sistema. Neste estudo, não foi possível evidenciar se estes efeitos são decorrentes de mecanismos introduzidos na fase sólida e/ou na fase gasosa; porém, a presença das espécies metálicas, nas cinzas estudadas por MEV/EDS, indicam a necessidade de maior aprofundamento neste tópico em trabalhos futuros.

Os resultados obtidos também confirmam os mecanismos propostos por Starnes Jr. e Edelson, Kroenke e Lattimer, e Li e Wang; ou seja, antecipação das reações de desidrocloração, acoplamento redutivo e supressão de benzeno decorrentes da presença dos metais cobre (II), molibdênio e zinco. Estes fenômenos puderam ser evidenciados pelos resultados de TG/dTG, aumento do teor de resíduo carbonáceo pós-combustão nos resultados de calorimetria de cone, e pela redução significativa no teor de benzeno indicado nas medidas de TG/MS realizadas.

Os resultados fornecem ainda indicativos de que a combinação entre os metais cobre (II) e molibdênio é a que apresenta o melhor balanço de propriedades de combustão, uma vez que reduz o calor liberado e promove a supressão da fumaça de maneira mais eficiente. As formulações contendo ZnO, por conta de seu forte caráter de ácido de Lewis, indicam uma redução menos pronunciada da fumaça emitida durante o processo de combustão, quando em comparação com os óxidos de cobre (II) e molibdênio.

7.5.7. Referências bibliográficas

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 2863-06a**: Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index). West Conshohocken, 2006. 14p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D 257-07**: Standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials. West Conshohocken, 2007. 18p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. **ASTM D**

2538-02: Standard practice for fusion of poly(vinyl chloride) (PVC) compounds using a torque rheometer. West Conshohocken, 2002. 6p.

BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., TROITZSCH, J. Introduction. In: TROITZSCH, J. **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval.** 3a. ed. Munique: Hanser, 2004. p.3-7.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building.** Nova York: John Wiley & Sons, 1978. 653p.

BRITISH PLASTICS FEDERATION. **PVC in fires.** Londres: The British Plastics Federation, 1996, 39p.

CORNELL, J. **Experiments with mixtures. Designs, models, and the analysis of mixture data.** 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2002. 680p.

EDELSON, D. et al. Anomalous behaviour of molybdenum oxide as a fire retardant for polyvinyl chloride. **Combustion and Flame**, v.38, p.271-283, 1980.

HULL, T. R. et al. Factors affecting the combustion toxicity of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, n.12, p.2239-2246, 2007.

INNES, J., INNES, A. **Plastic flame retardants: technology and current developments.** Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2003. 26p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Genebra. **ISO 5660-1:2002:** Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). Genebra, 2002. 39p.

KROENKE, W. J. Metal smoke retarders for poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.26, n.4, p.1167-1190, 1981.

KROENKE, W. J., LATTIMER, R. P. The effects of a synergistic molybdenum-copper smoke retarder additive during the pyrolysis and combustion of rigid poly(vinyl chloride) compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v.32, n.2, p.3737-3747, 1986.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J. Mechanisms of formation of volatile aromatic pyrolyzates from poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, n.4, p.1355-1366, 1982.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J. The functional role of molybdenum trioxide as a smoke retarder additive in rigid poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.26, n.4, p.1191-1210, 1981.

LATTIMER, R. P., KROENKE, W. J., GETTS, R. G. Effects of copper and molybdenum oxides on the pyrolysis of model compounds of poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.29, n.12, p.3783-3794, 1984.

LI, B. A study of the thermal decomposition and smoke suppression of poly(vinyl chloride) treated with metal oxides using a cone calorimeter at high incident heat flux. **Polymer Degradation and Stability**, v.78, n.2, p.349-356, 2002.

LI, B. A study of the thermal degradation and decomposition of rigid poly(vinyl chloride) with metal oxides using thermogravimetry and cone calorimetry. **Polymer Degradation and Stability**, v.68, n.2, p.197-204, 2000.

LI, B. Influence of polymer additives on thermal decomposition and smoke emission of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.82, n.3, p.467-476, 2003.

LI, B., WANG, J. A cone calorimetric study of flame retardance and smoke emission of PVC. I. The effect of cuprous and molybdenic oxides. **Journal of Fire Sciences**, v. 15, n.5, p.341-357, 1997.

LI, B., WANG, J. Effect of cuprous oxide in combination with molybdenum trioxide on smoke suppression in rigid poly(vinyl chloride). **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.7, n.1, p.37-425, 2001.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1997. 720p.

MORLEY, J. C. Flame retardants and smoke suppressants. In: WICKSON, E. J. **Handbook of polyvinyl chloride formulating**. Nova York: Wiley Interscience, 1993. p.551-578.

NORSK HYDRO. **PVC and the environment 96**. Oslo: Norsk Hydro a.s., 1995. p.50-54.

PIKE, R. D. et al. Low-valent metals as reductive cross-linking agents: a new strategy for smoke suppression of poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v.30, n.22, p.6957-6965, 1997.

SCHARTEL, B.; BARTHOLOMAI, M.; KNOLL, U. Some comments on the use of cone calorimeter data. **Polymer Degradation and Stability**, v.88, n.3, p.540-547, 2005.

SCHARTEL, B.; HULL, T. R. Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data. **Fire and Materials**, v.31, n.5, p.327-354, 2007.

STARNES JR. W. H., EDELSON, D. Mechanistic aspects of the behaviour of molybdenum (VI) oxide as a fire retardant additive for poly(vinyl chloride). An interpretive review. **Macromolecules**, v.12, n.5, p.797-802, 1979.

STARNES JR., W. H. et al. Cone calorimetric study of copper-promoted smoke suppression and fire retardance of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.82, n.1, p.15-24, 2003.

STARNES JR., W. H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Progress in Polymer Science**, v.27, p.2133-2170, 2002.

WANG, J., LI, B. An XPS investigation of thermal degradation and charring in combustion of PVC and PVC/Cu₂O/MoO₃ – the synergy between MoO₃ and Cu₂O in PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v.63, n.2, p.279-285, 1999.

WESCOTT, L. D. et al. Mechanistic studies on the role of copper- and molybdenum-containing species as flame and smoke suppressants for poly(vinyl chloride). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.8, p.163-172, 1985.

YANG, Z., LI, B., TANG, F. Influence of Cu²⁺-organic montmorillonites on thermal decomposition and smoke emission of poly(vinyl chloride) by cone calorimetric study. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.13, n.1, p.31-39, 2007.

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

8.1. Conclusões

Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) flexível, com óxidos metálicos (cobre (II), molibdênio e zinco) e argila organicamente modificada (O-MMT), foram preparados pelo processo de pré-esfoliação da argila em uma mistura de plastificantes a quente, seguido da intercalação no estado fundido. Os dados obtidos nas medidas de propriedades mecânicas ajustam-se bem aos modelos de Halpin-Tsai, Halpin-Tsai aleatório e Hui-Shia, porém o modelo de Lewis-Nielsen não ajusta adequadamente os pontos em nenhuma das três situações estudadas. Os efeitos do teor de O-MMT mostraram-se estatisticamente significativos para o módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura das diferentes situações observadas, podendo-se creditar aos óxidos metálicos um efeito adicional de “moagem” da O-MMT, facilitando sua esfoliação durante o processamento. O teor de óxidos metálicos não mostrou efeito estatisticamente significativo tanto na tensão de ruptura quanto no alongamento na ruptura.

Nanocompósitos de microestrutura híbrida intercalada/parcialmente esfoliada foram obtidos em todas as situações avaliadas, segundo resultados de DRX e MET e de incremento significativo do módulo de elasticidade das composições estudadas. A modelagem dos resultados de módulo de elasticidade mostrou que o processo de preparação utilizado permitiu obter uma razão de aspecto da argila com valores comparáveis aos obtidos por outros pesquisadores, em diferentes matrizes poliméricas e processos de preparação de seus nanocompósitos.

Os dados de propriedades mecânicas obtidos ajustam-se bem aos modelos de Halpin-Tsai, Halpin-Tsai aleatório e Hui-Shia; porém, o modelo de Lewis-Nielsen não se ajusta adequadamente para as três situações estudadas. Os efeitos do teor de O-MMT mostraram-se estatisticamente significativos para o módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura para as diferentes situações observadas, podendo-se creditar aos óxidos metálicos um efeito adicional de “moagem” da O-MMT, facilitando sua esfoliação durante o processamento. O teor de óxidos metálicos não mostrou efeito estatisticamente significativo tanto na tensão de ruptura quanto no alongamento na ruptura.

O incremento observado nas propriedades térmicas dos nanocompósitos foi marginal,

em concordância com os resultados observados por diversos outros pesquisadores que utilizaram o PVC como matriz polimérica em seus estudos. Neste caso, mostrou-se significativo somente o efeito do teor de O-MMT.

Medidas de resistividade elétrica volumétrica mostraram um efeito significativo da O-MMT, cujo teor provocou redução importante das propriedades de isolamento elétrico dos nanocompósitos obtidos, devendo se tornar um ponto de atenção quando da utilização desta nova classe de materiais onde estas propriedades sejam exigidas ou fundamentais.

Os teores de O-MMT e de óxidos metálicos mostraram-se significativos na redução da estabilidade térmica dinâmica dos nanocompósitos, conforme demonstrado pela redução do tempo necessário para o início da degradação no reômetro de torque. Destaca-se que, apesar desta redução no tempo necessário à degradação dos nanocompósitos, todas as formulações foram perfeitamente processadas e apresentaram aspecto muito pouco alterado em comparação com a formulação de referência.

As propriedades de combustão e emissão de fumaça, quando estudadas por calorimetria de cone em fluxo radiante de 50 kW m^{-2} , mostraram que os óxidos metálicos possuem efeito bastante significativo, notadamente naquelas propriedades mais importantes quanto aos requisitos de segurança em situação de incêndio. Eles retardaram a liberação de calor e a emissão de fumaça das amostras estudadas, além de reduzir suas quantidades absolutas. A presença da O-MMT afeta somente de maneira discreta estas propriedades, e pouca interação foi observada na utilização conjunta destes dois aditivos.

Os resultados fornecem ainda indicativos de que o par cobre (II)/molibdênio apresenta o melhor balanço de propriedades de combustão, uma vez que reduz o calor liberado e promove a supressão da fumaça de maneira mais eficiente. As formulações contendo ZnO, por conta de seu forte caráter de ácido de Lewis, indicam uma redução menos pronunciada da fumaça emitida durante o processo de combustão, em relação aos óxidos de cobre (II) e molibdênio.

As medidas realizadas no calorímetro de cone oferecem fortes indícios de que os óxidos metálicos afetam de maneira significativa os mecanismos de combustão das amostras estudadas, pois alteram tanto os valores de calor de combustão (MEHC) como a quantidade de monóxido de carbono liberada, resultando num processo de combustão menos eficiente, devido a geração de um combustível menos rico e/ou um mecanismo de combustão incompleta introduzida no siste-

ma. Neste estudo não foi possível evidenciar se estes efeitos são decorrentes de mecanismos introduzidos na fase sólida e/ou na fase gasosa.

Os resultados obtidos também confirmam os mecanismos propostos por outros autores, sobre a antecipação das reações de desidrocloração, acoplamento redutivo e supressão de benzeno decorrentes da presença dos metais cobre (II), molibdênio e zinco. Estes fenômenos puderam ser evidenciados pelos resultados de TG/dTG, aumento do teor de resíduo carbonáceo pós-combustão nos resultados de calorimetria de cone, e pela redução significativa no teor de benzeno, neste caso indicado nas medidas de TG/MS realizadas. As fotomicrografias de MEV, obtidas a partir das cinzas de calcinação dos compostos a 600°C, também evidenciam a formação de uma camada de resíduo carbonáceo na superfície.

8.2. Sugestões para próximos trabalhos

Este projeto de pesquisa, um dos primeiros a ser realizado no Brasil com o objetivo de obter informações qualitativas e quantitativas a respeito do processo de combustão e emissão de fumaça de compostos de PVC, utilizando-se de técnicas complementares como calorimetria de cone e TG/MS, forneceu alguns indícios que necessitam ser complementarmente investigados.

Infelizmente não foi possível contar com recursos de termogravimetria acoplada não somente a espectroscopia de massa, como também a espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (TG/MS/FTIR). Através desta técnica seria possível uma melhor avaliação dos compostos liberados ao longo do processo de decomposição dos compostos e nanocompósitos de PVC ora desenvolvidos. Um aprofundamento neste tema permitiria uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos estudados.

A técnica de calorimetria de cone também permitiu um estudo aprofundado do processo de combustão dos materiais estudados. Uma possível proposta de estudo futuro seria a coleta de amostras dos gases liberados no duto de exaustão (tal como se faria para analisar HCl, se disponível no equipamento utilizado), e estudar sua composição ao longo do ensaio, correlacionando com as curvas de taxa de liberação de calor e fumaça.

Os mecanismos de ação dos diferentes óxidos metálicos necessitam de maior aprofundamento. Uma possibilidade seria a avaliação da presença das diferentes espécies metálicas não somente no resíduo carbonáceo, como também na fase gasosa, ao longo do processo de combus-

tão, o que permitiria maior detalhamento do exato mecanismo de atuação de cada espécie metálica estudada.

A utilização dos óxidos metálicos neste presente estudo deu-se por conta da praticidade de sua obtenção. Uma vez identificadas as particularidades de atuação de cada um deles seria interessante comparar os efeitos de diferentes sais dos metais estudados, para observar o efeito sobre as propriedades de desidrocloração e combustão.

Uma vez que formulações de PVC flexível, destinadas ao recobrimento e isolamento de fios e cabos elétricos, sempre necessitam da utilização tanto de plastificantes (para ajuste da dureza) ou de cargas minerais como o carbonato de cálcio (para fins de custo e também desempenho final), o estudo da incorporação das espécies metálicas nestes dois importante aditivos da indústria do PVC possibilitariam que os mesmos agregassem também à formulação final a melhoria do desempenho em situações de incêndio.

A ausência do metal zinco nas cinzas estudadas por MEV/EDS, em algumas situações, indicam a necessidade de maior aprofundamento neste tópico. Sabe-se que, dentre os metais estudados, o zinco apresenta o menor custo; portanto, o conhecimento de seus mecanismos de atuação pode ser de interesse tecnológico imediato.

O estudo da interferência da argila no processo de gelificação dos compostos de PVC, e a cinética do processo de formação de nanocompósitos PVC/argila, identificando as espécies presentes em meio às galerias da argila, é outro tópico que não pôde ser estudado com detalhe dentro deste projeto experimental, e certamente justificaria a dedicação de um trabalho específico.

Por fim, sabe-se que outros metais possuem efeito de supressão de fumaça em compostos de PVC, tais como Sn e Fe, os quais podem ser estudados no sentido de identificar alguma sinergia com os metais ora estudados.

8.3. Produção acadêmica resultante deste projeto de pesquisa

Este projeto de pesquisa resultou, até o momento da defesa desta Tese, na seguinte produção acadêmica:

8.3.1. Artigos publicados em periódicos nacionais

RODOLFO JR., A., MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: uma revisão. **Polímeros**, v.17, n.3, p.263-275, 2007.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: Efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímeros**, v.19, n.1, p.1-9, 2009.

8.3.2. Artigos publicados em periódicos internacionais

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Poly(vinyl chloride) (PVC), metallic oxides and organically modified montmorillonite nanocomposites: Preparation, morphological characterization and modeling of the mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, n.1, p.422-432, 2010.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Poly(vinyl chloride) (PVC), metallic oxides and organically modified montmorillonite nanocomposites: Fire and smoke behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, n.2, p.946-958, 2010.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Metallic oxides as fire retardants and smoke suppressants in flexible poly(vinyl chloride) (PVC). **Journal of Applied Polymer Science** (2010), doi:10.1002/app.32596.

8.3.3. Apresentações em congressos nacionais

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Nanocompósitos de PVC, óxidos metálicos e argila organicamente modificada: Preparação, caracterização morfológica e modelagem de propriedades mecânicas. In: PLASTSHOW, 2010. **Proceedings...** São Paulo: Aranda, 2010.

8.3.4. Apresentações em congressos internacionais

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Fire and smoke behaviour of PVC/O-MMT/metallic oxides nanocomposites. In: MACRO, 2010. **Proceedings...** Glasgow: RSC Events, 2010.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Combustion properties of PVC and ternary blends of metallic oxides. In: INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 12, 2010. **Proceed-**

ings... Gramado: UFRGS, 2010.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. PVC/O-MMT/metallic oxides nanocomposites: Fire and smoke behaviour. In: PVC, 2011. **Proceedings...** Brighton: Institute of Materials, 2011. Trabalho submetido para apresentação oral ou na forma de pôster.