

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

KATIA MENDES DA SILVA YAMADA

**COMPÓSITOS DE MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE TITANATOS E $Y_2W_3O_{12}$ PARA
APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

VOLTA REDONDA
2017

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

**COMPÓSITOS DE MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE TITANATOS E $Y_2W_3O_{12}$ PARA
APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Manual do Produto

Aluna: Katia Mendes da Silva Yamada

Orientador: Prof. Dr. Bojan Marinkovic

Co – Orientadora: Profa. Dra. Patricia Isabel
Pontón Bravo

VOLTA REDONDA

2017

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são uns dos produtos mais consumidos no mercado mundial, sendo que cerca de 180 milhões de quilos de polímeros são produzidos anualmente para atender a grande demanda de consumo (WINEY & VAIA, 2007).

Um dos polímeros mais consumidos é o polietileno de alta densidade (PEAD), um termoplástico com uma gama de aplicações variadas no mercado, podendo ser utilizado na fabricação de embalagens, frascos domésticos, tanques de combustíveis, em aterros sanitários e na indústria do petróleo, como por exemplo, em tubulações e nas camadas revestidas em *risers*. Os *risers* são estruturas que conduzem fluidos do fundo do mar para uma unidade flutuante de produção de petróleo (CHANDA & ROY, 2009).

Para melhorar o desempenho mecânico e térmico dos materiais poliméricos podem ser adicionadas cargas inorgânicas às matrizes poliméricas, o que leva à formação de um compósito.

Os nanotubos de titanato (TTNT) apresentam excelentes propriedades mecânicas. Além disso, podem ser obtidos por síntese hidrotérmica alcalina, um método relativamente simples sendo, portanto, atraentes para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos de matriz polimérica (MORGADO et al., 2006).

Por outro lado, os polímeros exibem uma alta expansão térmica o que limita o seu uso em aplicações que demandam alta estabilidade dimensional. Com o intuito de controlar e reduzir a expansão térmica das matrizes poliméricas, cargas com expansão térmica negativa podem ser incorporadas, como por exemplo, partículas de tungstato de ítrio ($Y_2W_3O_{12}$). Assim sendo, no presente trabalho uma carga híbrida, consistindo de nanotubos de titanato (TTNT) e partículas submicrônicas de $Y_2W_3O_{12}$, foi incorporada em uma matriz de PEAD, para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e reduzir a expansão térmica desta matriz, visando a futura aplicação dos compósitos preparados em *risers* para evitar falhas decorrentes aos efeitos combinados de temperatura, pressão, gases e pH nestes dutos flexíveis (SOARES et al., 2014).

Para melhorar a compatibilidade entre a carga híbrida utilizada no presente estudo e o PEAD, os TTNT e as partículas de $Y_2W_3O_{12}$ foram modificados com um

surfactante catiônico, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), na tentativa de promover a interação interfacial com PEAD. Além disso, os cations de CTAB interagem eletrostaticamente com os grupos OH⁻, reduzindo assim a sua energia superficial, e por sua vez, apresentam um efeito de impedimento estérico, decrescendo as interações entre partículas e, portanto, a aglomeração entre elas (MAA et al., 2010 ; MA & KIM, 2012).

Também foi utilizada uma segunda abordagem para melhorar a compatibilidade entre a carga híbrida e a matriz PEAD. Neste caso, a matriz polimérica foi modificada com polietileno maleitizado (PE-g-MA), com o intuito de tornar o PEAD menos hidrofóbico para favorecer assim a sua interação com os grupos hidrofílicos do TTNT e Y₂W₃O₁₂.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

TTNT na forma protonizada foram sintetizados pelo método hidrotérmico alcalino segundo o procedimento descrito por Morgardo et al., (2006). Pó submicrônico de $Y_2W_3O_{12}$ (0,60 a 0,7 μm) foi sintetizado pelo método de coprecipitação reversa modificado (*“modified reverse strike coprecipitation”*) sob as condições indicadas por Pontón et al., (2016), as nanocargas foram sintetizadas no laboratório de Fotocatálise na PUC/ RJ e disponibilizados pela mesma para a realização deste trabalho. PEAD IA59U3, fornecido pela Braskem, foi empregado como matriz. Para funcionalizar a matriz foi utilizado PE-g-MA da Sigma Aldrich, que possui um número de acidez (NA) de 32-36 mg KOH/g PE. CTAB (Sigma Aldrich), 99 % de pureza também foi utilizado na modificação da superfície das nanocargas híbridas. Os outros reagentes foram de grau analítico. Os materiais descritos acima também foram disponibilizados pela PUC/ RJ.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Modificação da Superfície da carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT) com CTAB

O procedimento seguido para a modificação de TTNT com CTAB é descrito a seguir. Foram pesados 0,4 g de TTNT e adicionados em 2 L de água destilada, com o objetivo de manter uma razão massa de TTNT: volume de solução de CTAB igual a 0,02 g: 100 mL, valor definido previamente por Mancic et al., (2015) para a modificação de TTNT com CTAB.

A suspensão formada foi agitada mecanicamente durante 5 min, utilizando o dispersor Ultra Turrax IKA, modelo T25 (Figura 1), a uma velocidade de 5000 min^{-1} . Posteriormente o pH desta suspensão foi ajustado na faixa de 8-9 com adição de uma solução de NaOH 0.1 N, para garantir que o potencial zeta dos TTNT seja altamente negativo e portanto, a sua carga superficial também. Foram incorporados

0.33 g de CTAB na suspensão de TTNT, que correspondem a uma concentração de CTAB igual à metade da sua concentração micelar crítica (CMC=0.91 mM na temperatura ambiente (MATA et al., 2005) conforme relatado por Mancic et al., (2015). O pH foi ajustado novamente na faixa antes mencionada. A suspensão aquosa CTAB-TTNT foi agitada durante 60 min utilizando o dispersor Turrax, operando a uma velocidade de 5000 min⁻¹. As quantidades de TTNT e CTAB utilizadas nesta modificação química são resumidas na Tabela 1:

Tabela 1. Quantidades de TTNT e CTAB utilizadas no presente estudo.

| Massa de TTNT (g) | Volume da solução de CTAB (mL) | Concentração de CTAB (mM) | Quantidade de CTAB (mol) | Massa de CTAB (g) |
|-------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|
| 0.4 | 2000 | 0.455 | 0.00091 | 0.33 |

Fonte: (Autor, 2017)

O mesmo procedimento foi utilizado para realizar a modificação da superfície das partículas de $Y_2W_3O_{12}$ com CTAB.

Figura 1. Ultra Turrax IKA, modelo T25



Fonte: (Autor, 2017)

2.2.2 Preparação dos Compósitos

A carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) foi previamente seca numa estufa com circulação de ar, a 170°C durante 10 dias. Os corpos de prova do PEAD virgem e dos compósitos foram fabricados em uma micro-extrusora de dupla rosca co-rotante DSM Xplore 5 cc (Figura 2a) . Foi utilizada uma temperatura de 190°C nas três zonas de aquecimento do barril da micro-extrusora. A velocidade de rotação das roscas foi de 50 rpm durante os 5 primeiros min e depois foi incrementada a 100 rpm durante os seguintes 5 min. O material extrudado foi alimentado a uma micro-injetora DSM Xplore 5,5 cc (Figura 2b) nos laboratórios da PUC/RJ, para obter corpos de prova segundo a norma ASTM D638-10 para ensaios de tração. A pressão de injeção foi configurada em 7 bar, enquanto as temperaturas da peça *melt* da injetora (que coleta o material extrudado) e de moldagem foram 185 e 80°C, respectivamente.

Figura 2. (a) Micro-extrusora de dupla rosca da marca Xplore DSM e (b) Micro-injetora DSM Xplore 5,5 cc

(a)



(b)



Fonte: (Autor, 2017)

Conforme mencionado anteriormente, a carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) foi adicionada em uma proporção de 2% p. em relação à matriz PEAD.

As razões em massa $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ são descritas na Tabela 2. Inicialmente, tanto a matriz como as duas cargas foram usadas sem nenhuma modificação química.

Tabela 2. Razões em massa de carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) utilizada na preparação dos compósitos

| $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ | | | |
|-------------------------------|---------------|--------------------|--------------------|
| Razões mássicas | 1:1 | 2:1 | 1:2 |
| 2 % p. de $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ | 1 % p : 1 % p | 1,34 % p: 0,66 % p | 0,66 % p: 1,34 % p |

Fonte: (Autor, 2017)

Tabela 3. Nomenclatura dos compósitos preparados.

| Teor de carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) (% p. em relação à matriz) | Razão mássica $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ | Razão mássica $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ (% p. em relação à matriz) | Modificação química | Nomenclatura |
|--|-----------------------------------|--|---|-------------------|
| 0 | 0 | 0 | Nenhuma | Matriz |
| 2 | 1:1 | 1 % p: 1 % p | Nenhuma | Série 1:1 |
| 2 | 2:1 | 1,34 % p: 0,66% p | Nenhuma | Série 2:1 |
| 2 | 1:2 | 0,66 % p: 1,34 % p | Nenhuma | Série 1:2 |
| 2 | Ótima* (1:2) | 0,66 % p: 1,34 % p | Modificação da carga híbrida com CTAB | Série 1:2 CTAB |
| 2 | Ótima* (1:2) | 0,66 % p: 1,34%p | Modificação da matriz com 3 % p. de PE-g-MA | Série 1:2 PE-g-MA |

Fonte: (Autor, 2017)

A razão mássica $Y_2W_3O_{12}$ /TTNT ótima foi definida neste trabalho como aquela razão que permite obter compósitos que apresentem as melhores propriedades mecânicas e o maior decréscimo no CET dos compósitos.

O mesmo procedimento foi utilizado para a fabricação dos compósitos de PEAD, cuja matriz foi modificada com PE-g-MA e que foram reforçados com a carga híbrida virgem, incorporada na razão mássica $Y_2W_3O_{12}$ /TTNT ótima. Assim sendo, a nova matriz foi constituída por 97% p. de PEAD e 3% p. de PE-g-MA. A relação carga híbrida/matriz modificada de 2,0: 98,0 p/p foi mantida. De igual maneira, foram fabricados compósitos de PEAD reforçados com a carga híbrida modificada com CTAB. A nomenclatura dos compósitos fabricados é apresentada na Tabela 3.

Para as séries (2:1, 1:1, 1:2) foram produzidos 6 (seis) corpos de prova, já as séries 1:2 com PE-g-MA e 1:2 com CTAB, foram produzidos 12 corpos de prova (Anexo 1).

3. CONCLUSÕES

- De acordo com os estudos e os ensaios realizados, o material que apresentou ser mais promissor foi com as proporções 1:2 $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ com o surfactante CTAB.
- Compósitos de matriz PEAD reforçados com 2% p de carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) foram preparados por “micro-compounding”, utilizando três razões em massa $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ (1:1, 2:1 e 1:2). A razão $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ ótima que levou ao maior incremento no módulo de Young (25%) e ao maior decréscimo no CET (30 %) foi 1:2. As propriedades térmicas dadas pelas temperaturas de início de degradação (T_{onset}) e de degradação máxima ($T_{max.degrad}$) não apresentaram alterações significativas após a incorporação das cargas virgens para as três razões em massa $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ testadas.
- Para a razão mássica ótima $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ 1:2, a carga híbrida foi modificada com o surfactante catiônico CTAB e a adsorção química do cátion CTAB na superfície de ambas as cargas foi conferida pela análise de TGA e espectroscopia Raman, o que demonstrou que a modificação da superfície da carga híbrida foi bem-sucedida. A quantidade de $CTAB^+$ adsorvida na superfície dos TTNT foi de 11 % p. enquanto para o caso das partículas de $Y_2W_3O_{12}$ foi de 2% p.
- O efeito da modificação química da matriz PEAD através do uso do PE-g-MA adicionado em uma porcentagem de 3% em relação à matriz, também foi avaliado para compósitos reforçados com a carga híbrida virgem na razão mássica ótima $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ 1:2. Estes compósitos apresentaram um aumento no módulo de Young de 18 % e de 6% na tensão no escoamento, enquanto as propriedades térmicas da matriz foram preservadas.
- Os compósitos preparados com a carga híbrida modificada com CTAB apresentaram o maior incremento no módulo de Young (25%) e na tensão no escoamento (6%) de todos os compósitos produzidos, o que reflete a influência das interfaces melhoradas e da dispersão homogênea de ambas as cargas, como sugerido pelas curvas de condutividade térmica. As análises de MET permitiram identificar aglomerados de dimensões manométricas dispersos na matriz polimérica. No caso da série 1:2 a dispersão não foi no

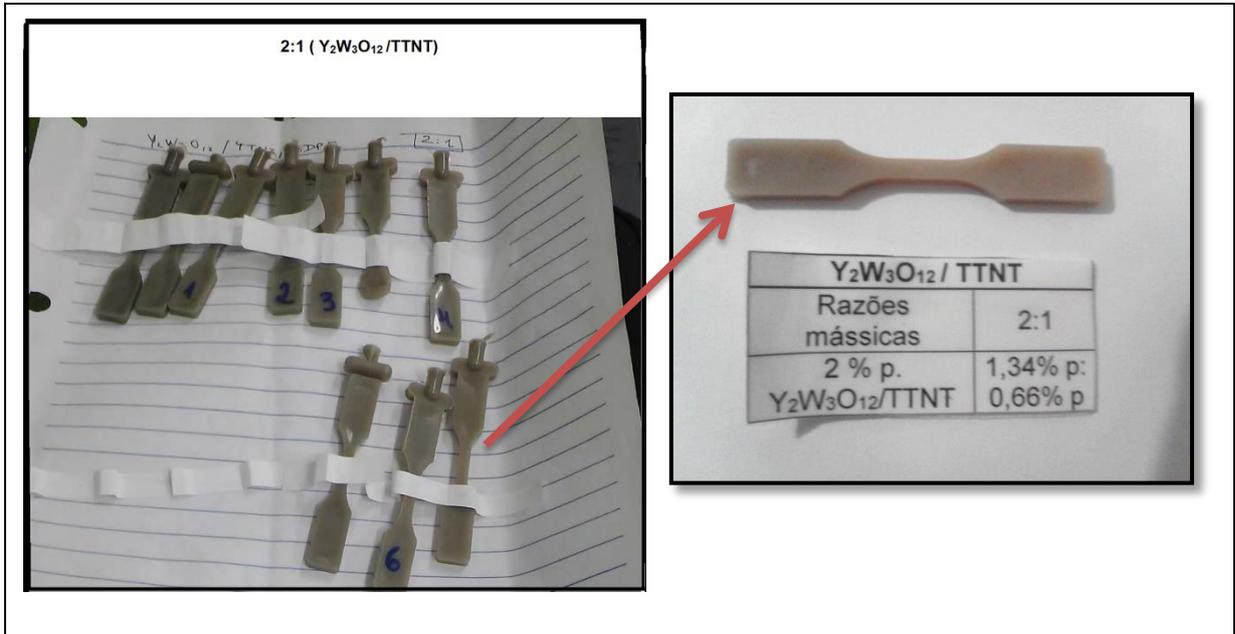
nível de nanotubos e nanopartículas individuais, mas uma grande parte da carga híbrida está dispersa em aglomerados nanométricos (≤ 100 nm) ou sub-micrônicos (≤ 500 nm).

- Com base nas análises de condutividade térmica pode se inferir que o grau de dispersão da carga híbrida $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ foi superior para a série 1:2 CTAB, intermédio para a série 1:2 PE-g-MA e inferior para a série 1:2 (dispersão não homogênea).
- Embora as propriedades mecânicas da série 1:2 CTAB foram largamente incrementadas como resultado da interface melhorada pela modificação química da carga híbrida com o surfactante, e que a dispersão das cargas no PEAD foi homogênea, o CET destes compósitos foi reduzido em apenas 18% quando comparado com a série 1:2 (que apresentou o maior decréscimo no CET, correspondente a 30%). Portanto, diferentes mecanismos governam as propriedades mecânicas e a expansão térmica.

Anexo 1

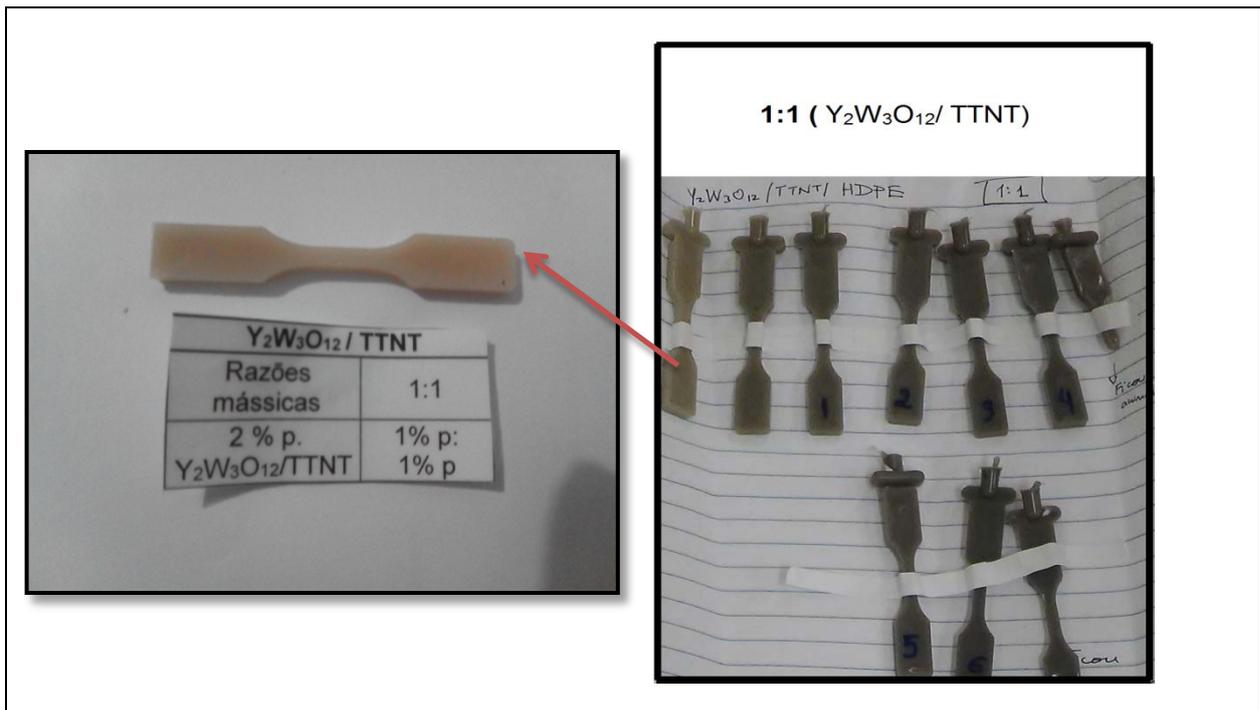
Imagens dos Corpos de prova realizados no presente trabalho.

Figura A1. Corpo de prova 2:1 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT)



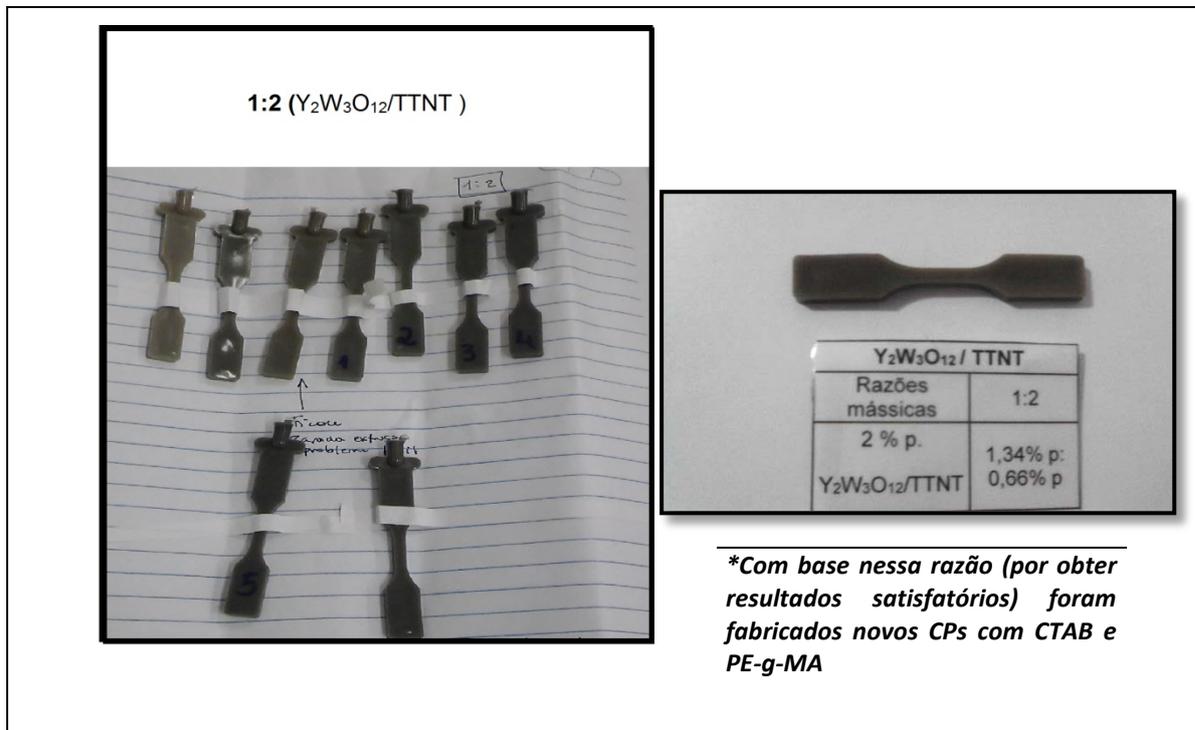
Fonte:(Autor, 2017)

Figura A2. Corpo de prova 1:1 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT)



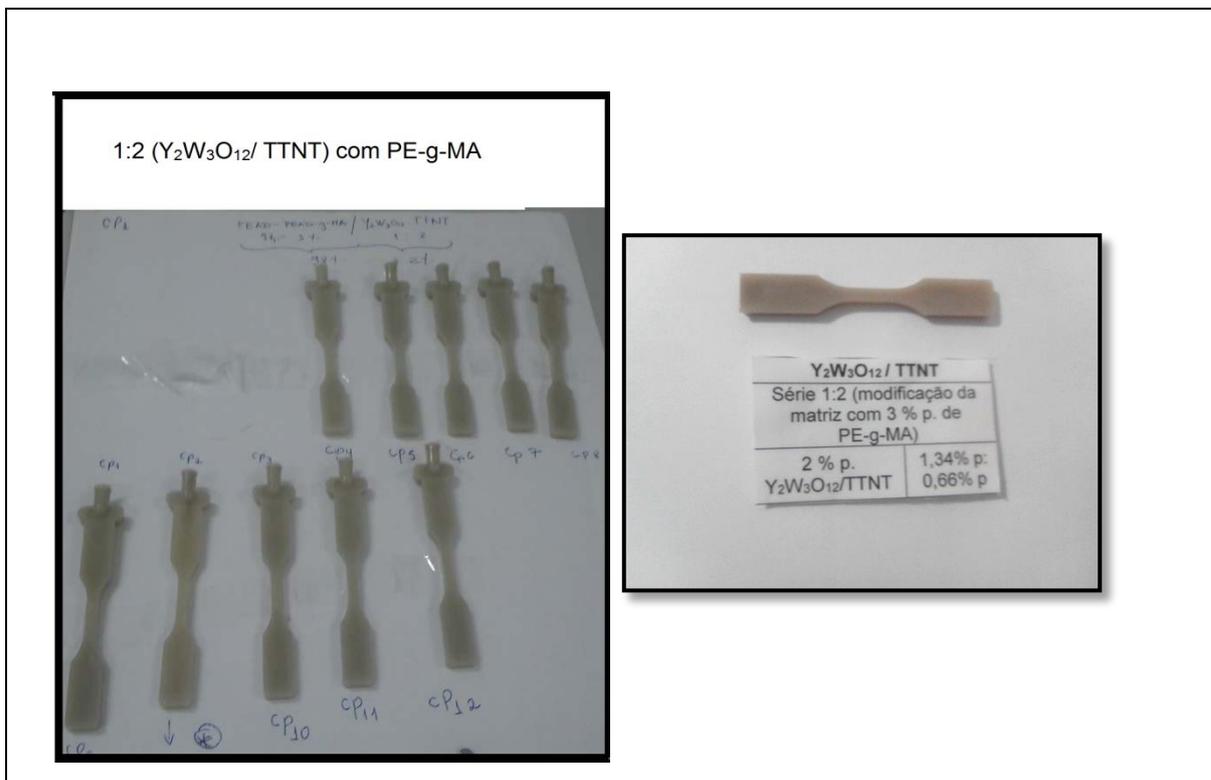
Fonte:(Autor, 2017)

Figura A3. Corpo de prova 1:2($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT)



Fonte:(Autor, 2017)

Figura A4. Corpo de prova 1:2 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT - com 3 % p. de PE-g-MA)



Fonte:(Autor, 2017)

Figura A5. Corpo de prova 1:2 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT - com CTAB)



****De acordo com os ensaios realizados, a série 1:2 com CTAB obteve os melhores resultados. (Produto final)***

Fonte:(Autor, 2017)