

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE
BIOPOLIETILENO/ARGILA VERMICULITA ORGANOFÍLICA**

Ruth Barreto Leite Hanken

**Campina Grande
Fevereiro/2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE
BIOPOLIETILENO/ARGILA VERMICULITA ORGANOFÍLICA**

Ruth Barreto Leite Hanken

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Agência Financiadora: (CAPES)

Campina Grande

Fevereiro/2014



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

H241d Hanken, Ruth Barreto Leite.
Desenvolvimento de bionanocompósitos de biopolietileno/argila vermiculita organofílica / Ruth Barreto Leite Hanken. – Campina Grande, 2014.
72 f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo".
Referências.

1. Bionanocompósitos. 2. Biopolietileno. 3. Vermiculita.
4. Organofiliação. I. Melo, Tomás Jeferson Alves de. II. Título.

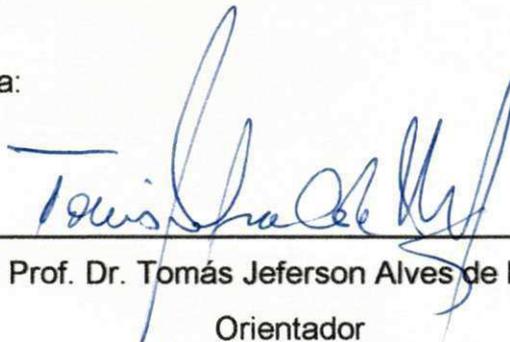
CDU 678.742.2(043)

**Desenvolvimento de Bionanocompósitos de BIOPOLIETILENO/ARGILA
VERMICULITA ORGANOFÍLICA**

Ruth Barreto Leite Hanken

Dissertação aprovada em 21 de fevereiro de 2014, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
UAEMa - UFCG



Profª. Drª. Lisiane Navarro de Lima Santa
Examinadora Interna
UAEMa - UFCG



Profª. Drª. Wilma Sales Cavalcanti
(Pesquisadora) Examinadora Externa
UAEMa - UFCG

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2011).

DEDICATÓRIA

Ao soberano Deus pelas bênçãos concedidas, paciência e equilíbrio para concluir este trabalho.

A minha família, em especial minha filha Gabriela, companheira e fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pois ele é quem proporciona oportunidades para que eu possa conquistar as alegrias em minha vida.

Ao professor Tomás Jeferson Alves de Mélo pela confiança, otimismo e orientação concedida durante a elaboração e conclusão desse trabalho.

A minha família, por estar dia a dia ao meu lado e presente nos momentos mais importantes de minha vida, contribuindo, com gestos e palavras que foram cruciais para meu desenvolvimento como pessoa e minha formação profissional, que atinge mais uma etapa com a conclusão deste trabalho.

A minha filha Gabriela, fonte de inspiração e alegria em todos os momentos da minha vida.

A todos os Professores e funcionários que compõem o Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelas contribuições, em especial a Márcia, pela amizade e atenção.

A Emanuel, Normanda, Wanessa Medeiros, Flávia Bezerra, Juliana de Melo, Gilberto e ao CERTBIO pelas caracterizações realizadas.

As amigas Julliana, Poliana e Valdênia, pela companhia e amizade sincera.

Aos amigos, Taciana, Rafaela, Bartira, Patrícia Costa, Amanda, Aylanna, Reinaldo, por passar alguns momentos de estudo e estarem comigo durante o trajeto desta pesquisa dividindo momentos de alegrias e tristeza. E, em especial a Shirley e Pankaj que foram peças fundamentais para a realização desta pesquisa.

À CAPES e a PPG-CEMat, pela bolsa de estudos concedida que propiciou o desenvolvimento da pesquisa.

À UBM pela vermiculita cedida para realização desta pesquisa.

E a todos que conheci durante o curso, que seria impossível lembrar o nome de todos, mais que de alguma forma contribuíram na minha formação profissional e pessoal.

DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE BIOPOLIETILENO/ARGILA VERMICULITA ORGANOFÍLICA

RESUMO

Os polímeros derivados do petróleo têm provocado impactos ambientais devido ao descarte inadequado. Uma alternativa é a utilização de biopolímeros como o biopolietileno (bioPE). Os nanocompósitos de polímero/argila têm despertado o interesse de pesquisadores, por apresentarem boas propriedades térmicas e de barreira, retardância de chama, resistência e elevado módulo elástico. Neste trabalho foram desenvolvidos bionanocompósitos de biopolietileno/argila vermiculita organofílica por meio do processo de intercalação por fusão, onde foi avaliado o efeito do teor de vermiculita nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas destes bionanocompósitos. A vermiculita foi organofilizada usando-se um percentual de tensoativo baseado na capacidade de troca de cátions (CTC). Os bionanocompósitos foram preparados por extrusão seguida de injeção para moldagem dos corpos de prova. A vermiculita foi caracterizada por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia no infravermelho (FTIR), Fluorescência de raios X (FRX) e Análise Granulométrica por difração a laser (AG) e, os bionanocompósitos por DRX, FTIR, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), propriedades mecânicas, térmicas, ensaios reológicos (reômetros de placas e capilar) e Medidas do índice de fluidez (MFI). Os resultados de DRX e FTIR sugeriram que o sal foi incorporado à estrutura da vermiculita confirmando assim sua organofilização. A FRX indicou a possível substituição dos cátions trocáveis da vermiculita pelos íons presentes no tensoativo. A AG evidenciou que o processo de organofilização promoveu a redução do tamanho médio de partícula e duplicou a fração de argila abaixo de 2 μm . O aumento do teor de argila vermiculita organofílica favoreceu o aumento do módulo e redução do índice de fluidez, resistência ao impacto e dureza, já a resistência à tração permaneceu praticamente inalterada. As medidas reológicas indicaram que a viscosidade aumentou com o teor de argila. Essa variação foi percebida em

baixas frequências, onde o módulo de armazenamento foi maior quando comparado ao BPEAD puro para todas as composições estudadas. Já os ensaios de reometria sob altas frequências apresentaram viscosidades inferiores para teores crescentes de argila.

Palavras-chave: bionanocompósitos, biopolietileno, vermiculita, organofilização.

DEVELOPMENT OF BIOPOLYETHYLENE/ ORGANOPHILIC VERMICULITE CLAY BIONANOCOMPOSITES

ABSTRACT

Polymers derived from oil have caused environmental impact due to its inappropriate disposal. An alternative is the use of biopolymers like biopolyethylene (bioPE). Polymer/clay nanocomposites have attracted great interest of researchers around the world since they present good thermal and barrier properties, flame retardance, strength and high modulus. In this work BioPE/vermiculite organophilic clay bionanocomposites were developed using the melt intercalation method. The effect of the vermiculite clay content on the mechanical and rheological properties was evaluated. The amount of the surfactant used to organically modify the vermiculite clay was based on the Cation Exchange Capacity (CEC) of the clay. The bionanocomposites were prepared by extrusion followed by injection molding. The vermiculite clay was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Fluorescence (XRF), and particle size analyses by laser diffraction (AG) while the bionanocomposites were characterized by XRD, FTIR, Scanning Electron Microscopy (SEM), thermal and mechanical properties melt flow index (MFI) and rheological measurements under low and high shear rates, and oscillatory shear flow. XRD and FTIR results showed that the surfactant was incorporated to the vermiculite structure confirming its organophilization. XRF result indicated a possible substitution of vermiculite exchangeable cations with the ions present in the surfactant. The AG analysis evidenced that the organophilization process led to a decrease in the particles average size and doubled the clay fraction below 2 μ m. The increase in the organophilic vermiculite clay content favored the increase in the modulus and the decrease in the MFI, impact strength, and hardness, while the tensile strength remained almost unchanged. The rheological measurements indicated that the viscosity increased with the clay content. This variation was observed at low frequencies, where the storage modulus was higher when compared to pure BHDPE for all compositions studied. For the rheological measurements at higher frequencies, the viscosity decreased with the increase in the clay content.

Keywords: Bionanocomposites, biopolyethylene, vermiculite, organophilization.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- **RUTH B. L. HANKEN, PANKAJ AGRAWAL, SHIRLEY N. CAVALCANTI, AMANDA M. ALVES, AYLANNA P. M. DE ARAÚJO, TOMÁS J. A. DE MÉLO.** Avaliação do teor da argila vermiculita nas propriedades mecânicas de bionanocompósitos com matriz de biopolietileno. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.
- **R. B. L. HANKEN, P AGRAWAL, S. N. CAVALCANTI, A. M. ALVES, A. P. M. DE ARAÚJO, T. J. A. DE MÉLO.** Desenvolvimento de bionanocompósitos de bioPE/vermiculita. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	ii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES	vi
SUMÁRIO.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.2 Objetivo geral.....	4
2.3 Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Polietileno de Alta Densidade.....	5
3.2 Biopolímeros e o Polietileno verde	6
3.3 Silicatos	8
3.4 Vermiculita e suas Características Estruturais.....	10
3.5 Aplicações da Vermiculita.....	11
3.6 Nanocompósitos poliméricos	12
3.7 Nanocompósitos à base de polietileno e carga mineral.....	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 Materiais	22
4.1.1 Matriz polimérica utilizada.....	22
4.1.2 Fase dispersa.....	22
4.1.3 Tensoativo.....	22
4.2 Métodos.....	23
4.2.1 Beneficiamento da vermiculita.....	25
4.2.2 Processo de organofilização	25
4.2.3 Preparação dos concentrados	25
4.2.4 Moldagem dos corpos de prova	26
4.3 Instrumentação	27

4.3.1	Capacidade de troca de cátions (CTC)	27
4.3.2	Fluorescência de raios-x (FRX).....	27
4.3.3	Análise granulométrica por difração a laser (AG).....	27
4.3.4	Difratogramas de Raios X (DRX)	27
4.3.5	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	28
4.3.6	Termogravimetria (TG).....	28
4.3.7	Teste de Inflamabilidade Horizontal, UL94HB.....	28
4.3.8	Ensaio Mecânico de Tração.....	29
4.3.9	Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto.....	30
4.3.10	Dureza Shore D.....	30
4.3.11	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.4	Ensaio Reológicos	31
4.4.1	Plastômetro	31
4.4.2	Reômetro rotacional	31
4.4.3	Reômetro Capilar	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1	Caracterizações das argilas.....	32
5.1.1	Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	32
5.1.2	Fluorescência de raios-X (FRX)	32
5.1.3	Análise granulométrica por difração de laser (AG).....	34
5.1.4	Difração de Raios X (DRX)	35
5.1.5	Análise por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	36
5.2	Caracterizações do Biopolietileno (BPEAD) e seus bionanocompósitos (BPEAD/OVMT).....	38
5.2.1	Difração de Raios X (DRX)	38
5.2.2	Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	39
5.2.3	Termogravimetria (TG).....	40
5.2.4	Teste de Inflamabilidade Horizontal (UL94HB)	42
5.2.5	Ensaio Mecânicos sob Tração, Impacto Izod e Dureza Shore D.....	43
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
5.3	Ensaio Reológicos.....	46
5.3.1	Medida do Índice de Fluides (MFI).....	46

5.3.2	Comportamento Reológico em Regime Oscilatório.....	47
5.3.3	Comportamento Reológico em Regime Permanente	55
5.3.4	Comportamento sob Reometria Capilar	57
6.	CONCLUSÕES	60
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
9.	ANEXOS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática da estrutura do PEAD.....	6
Figura 2 -	Matriz de Biopolímeros.....	8
Figura 3 -	Arranjos de filossilicatos.....	9
Figura 4 -	Estrutura cristalina da vermiculita (a); Estrutura da vermiculita com cátions de Mg ²⁺ hidratado nas regiões entre as camadas de H ₂ O (b).....	11
Figura 5 -	Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen WB.....	23
Figura 6 -	Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho.....	24
Figura 7 -	Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.....	26
Figura 8 -	Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.....	29
Figura 9 -	Composição granulométrica das argilas: volume acumulado (a), histograma (b).....	34
Figura 10 -	Difratogramas de raios X da vermiculita natural (VMT) e organofilizada (OVMT).....	36
Figura 11 -	Espectro de infravermelho da vermiculita natural (VMT) e organofilizada (OVMT).....	37
Figura 12 -	Difratograma de raios X dos bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.....	38
Figura 13 -	Espectro de infravermelho do BPEAD e dos bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.....	40
Figura 14 -	Curvas TG da matriz de BPEAD e dos bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.....	42
Figura 15 -	Velocidade de Queima da matriz de BPEAD e de seus bionanocompósitos.....	43
Figura 16 -	Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 2000 X para a) BPEAD/OVMT0,5pcr, b) BPEAD/OVMT1pcr, c) BPEAD/OVMT3pcr, d) BPEAD/OVMT5pcr e e) BPEAD/OVMT10pcr.....	45
Figura 17 -	Módulo de armazenamento (G') em função da frequência	

angular para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.....	48
Figura 18 - Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.....	48
Figura 19 - Viscosidade complexa $ \eta^* $ em função da frequência para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.....	49
Figura 20 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD puro.....	50
Figura 21 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT0,5pcr.....	51
Figura 22 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT1pcr.....	51
Figura 23 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT3pcr.....	52
Figura 24 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT5pcr.....	52
Figura 25 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT10pcr.....	53
Figura 26 - Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.....	54
Figura 27 - Gráficos de G' em função de G'' da matriz de BPEAD e dos bionanocompósitos.....	55
Figura 28 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.....	56
Figura 29 - Curvas de fluxo para o BPEAD e para os sistemas de BPEAD/OVMT.....	57
Figura 30 - Viscosidade aparente a altas taxas de cisalhamento para o BPEAD e para os sistemas BPEAD/OVMT.....	58
Figura 31 - Tensão de cisalhamento a alta taxas de cisalhamento para o BPEAD e para os sistemas BPEAD/OVMT.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise por FRX das vermiculitas natural (VMT) e organofílica (OVMT).....	33
Tabela 2 - Faixas de composição química de vermiculita comercial típica....	33
Tabela 3 - Parâmetros da composição granulométrica por difração de laser das argilas.....	35
Tabela 4 - Velocidade de Queima do BPEAD e de seus bionanocompósitos.....	43
Tabela 5 - Valores de propriedades mecânicas para o BPEAD e para os bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.....	44
Tabela 6 - Valores do Índice de Fluides para o BPEAD e para os bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.....	47
Tabela 7 - Valores de m e n para as amostras de BPEAD e seus bionanocompósitos.....	58

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å	Angstrom
®	Marca registrada
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
AE	Área específica
ATR	Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada
AG	Análise granulométrica por difração de laser
Al₂O₃	Alumina
Al³⁺	Cátion alumínio trivalente
Ca²⁺	Cátion cálcio bivalente
CaO	Óxido de cálcio
CTC	Capacidade de troca de cátions
d	Distância interplanar basal
d₀₀₁	Distância interplanar basal referente ao primeiro plano de difração
D_m	Diâmetro médio das partículas de argila
D₅₀	Diâmetro de partículas a 50%
D₉₀	Diâmetro de partículas a 90%
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
TG	Análise termogravimétrica
FRX	Análise química por fluorescência de raios X
MFI	Medida do índice de fluidez
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
UBM	União Brasileira de Mineração
Fe₂O₃	Óxido de ferro III
K₂O	Óxido de titânio
TiO₂	Dióxido de carbono
K²⁺	Cátion potássio bivalente
Mg²⁺	Cátion magnésio bivalente
MgO	Óxido de magnésio
Na⁺	Cátion sódio monovalente

C O₂	Dióxido de carbono
Na₂O	Óxido de sódio
N₂	Nitrogênio gasoso
Al(OH)₃	Alumínio tri-hidratado
Fe³⁺	Ferro trivalente
SiO₂	Sílica
TG	Análise termogravimétrica
UAEMA	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
BPEAD	Biopolietileno de alta densidade
VMT	Vermiculita
OVMT	Vermiculita Organofílica
BIOPE	Biopolietileno ou polietileno verde
rpm	Rotações por minuto
pcr	Partes por cem de resina
IF	Índice de Fluides
MFI	Medida do índice de fluidez
UL94HB	Teste de inflamabilidade horizontal
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
Pa	Pascal
rad/s	Radianos por segundo
 η* 	Viscosidade complexa
tanδ	Coefficiente de amortecimento
ω	Frequência angular

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos, cuja produção mundial é estimada na ordem de 180.000.000 t/ano, têm um papel importantíssimo na sociedade moderna, estando presente em quase todos os setores da economia: agricultura, construção civil, embalagens, eletroeletrônicos, automóveis, brinquedos, medicina, informática, etc. Estes setores apresentam uma demanda excessiva desses materiais, cujos produtos, têm no petróleo a fonte principal de matéria-prima, por isso estão despertando grandes preocupações da sociedade com os impactos ambientais oriundos de seus fabricos e descartes inadequados. Diante desta problemática fez-se necessário o desenvolvimento de novos tipos de polímeros ambientalmente corretos ou amigáveis ("ecofriendly") (Borschiver et al., 2008).

Entre os novos tipos de materiais poliméricos lançados recentemente no mercado, o polietileno verde (biopolietileno) dispõe de um grande diferencial quando comparado ao de base fóssil, devido justamente a sua matéria-prima ser de fonte renovável proveniente da cana-de-açúcar. Desta forma, este material é favorável e competitivo frente ao mercado externo, pois o constante desenvolvimento tecnológico da cana-de-açúcar no Brasil pode tornar esta situação ainda mais positiva. O biopolietileno produzido pela Companhia Petroquímica Braskem possui as mesmas características químicas, mecânicas e de processabilidade do polietileno convencional, sendo assim ambos possuem a mesma versatilidade de aplicações e são 100% recicláveis (www.braskem.com.br).

Outros materiais, como os nanocompósitos poliméricos, estão sendo estudados visando novas aplicações. Usualmente os nanocompósitos poliméricos são obtidos a partir da adição de materiais inorgânicos em escala nanométrica, como exemplo a argila montmorilonítica, para produzir materiais com propriedades diferenciadas, utilizando baixa concentração de carga e sem comprometer a densidade, quando comparados aos compósitos tradicionais (Barbosa, 2009; Medeiros et al., 2013). A argila do tipo vermiculita por sua vez, vem sendo recentemente estudada na formulação destes híbridos, visando a redução de custos e/ou melhoria de propriedades mecânicas, térmicas e

elétricas. Este mineral assemelha-se com a mica, diferindo quanto as suas estruturas, é constituído essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e magnésio e forma-se principalmente pela alteração da biotita. O Brasil é o quarto maior produtor mundial de vermiculita, com reservas no Piauí, em Goiás, na Paraíba e na Bahia (Oliveira e Visconte, 2007).

O uso de biopolímeros associado ao estudo da nanotecnologia (nanocompósitos poliméricos) surge como uma das possíveis soluções a serem adotadas no desenvolvimento de novos materiais com maior responsabilidade ambiental e propriedades diferenciadas tais como: propriedades de barreira, inflamabilidade, propriedades térmicas e elétricas, resistência mecânica, aumento da rigidez (módulo de Young), biodegradabilidade, entre outras (Viana et al., 2012). Portanto, tendo em vista a atual preocupação com o meio ambiente - pauta de muitas discussões – esta pesquisa pretende desenvolver um novo material com propriedades diferenciadas e contribuir para a preservação do meio ambiente.

Então, diante deste cenário, várias motivações surgiram visando o estudo de novas misturas poliméricas, ditas bionanocompósitos, classificação dada aos materiais que possuem algum benefício sustentável. Devido à ausência de estudos envolvendo a produção de bionanocompósitos de polietileno verde ou biopolietileno com carga inorgânica, do tipo vermiculita, surge a ideia de estudar e produzir bionanocompósitos de polietileno verde e vermiculita proveniente das jazidas brasileiras, principalmente da região de Santa Luzia na Paraíba. O uso deste biopolímero é bastante relevante, pois a ênfase atual na produção de novos materiais poliméricos se concentra na otimização das propriedades dos polímeros existentes, como também, na redução dos impactos ambientais causados pelos polímeros convencionais. O polietileno verde foi selecionado baseado na sua importância frente ao desenvolvimento sustentável, diversidade de aplicações e fácil processabilidade. A vermiculita foi escolhida devida a sua abundância na região da Paraíba, a pequena dimensão das partículas (nanopartículas) aliada à elevada capacidade de troca de cátions, que favorecem a rápidas e eficientes reações de intercalação, sendo uma argila com grande potencial para a formação de bionanocompósitos.

Para tanto, será utilizado o biopolietileno de alta densidade (BPEAD), e argila vermiculita organofilizada como fase dispersa para produção de bionanocompósitos por meio da técnica de intercalação por fusão, bem como avaliar as propriedades mecânicas, reológicas e térmicas desse novo material.

2. OBJETIVOS

2.2 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é desenvolver bionanocompósitos obtidos a partir do biopolietileno verde e argila vermiculita organofílica, por meio da técnica de intercalação por fusão.

2.3 Objetivos específicos

- ❖ Utilizar matriz polimérica de polietileno verde.
- ❖ Utilizar uma argila do tipo vermiculita oriunda de minas da região de Santa Luzia na Paraíba.
- ❖ Organofilizar a argila e caracterizá-la por meio das técnicas de (CTC, DRX, FTIR, FRX e AG).
- ❖ Investigar o efeito da variação da concentração de argila vermiculita organofílica nas propriedades dos bionanocompósitos de BPEAD/argila organofílica.
- ❖ Caracterizar os bionanocompósitos através das técnicas de DRX e FTIR, ensaios mecânicos (tração, impacto e dureza), reológicos (baixas e altas taxas de cisalhamento e MFI), morfológicos (MEV) e térmicos (TG e UL94HB).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polietileno de Alta Densidade

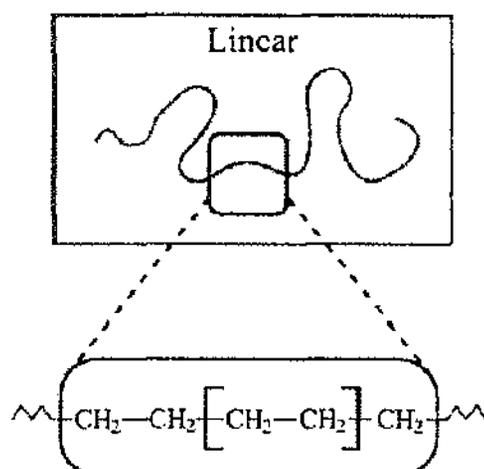
Em 1935 pesquisadores da I.C.I (*Imperial Chemical Industry*) conseguiram controlar a síntese do polietileno sob alta pressão, porém a aplicação deste material só ocorreu em 1939, sendo usado como revestimento para cabos de comunicação submarinos e cabos de radar, durante a II Guerra Mundial. Este material passou a ser comercializado após a guerra, entretanto suas aplicações eram limitadas devido ao elevado nível de ramificações na cadeia principal que diminuía o seu ponto de fusão e tornava-o muito flexível. Na década de 50 Carl Ziegler e Giulio Natta desenvolveram catalisadores organometálicos capazes de polimerizar o etileno de forma controlada e em condições menos severas de pressão e temperatura, o resultado foi um PE com cadeias menos ramificadas, mais rígidas e com maior ponto de fusão (Beauvalet, 2010; Vallim, 2007).

O polietileno é uma das resinas termoplásticas mais utilizadas no mundo devido ao seu baixo custo, capacidade de reciclagem, fácil processamento e versatilidade. Este polímero é parcialmente cristalino, flexível e suas propriedades são influenciadas pelas quantidades relativas de fases amorfas e cristalinas presentes. Dependendo das condições reacionais do sistema catalítico empregado durante a polimerização, podem ser obtidos basicamente cinco tipos diferentes de polietileno: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), polietileno linear de baixa densidade (PLBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). Dentre estes, o PEAD é o que apresenta a maior capacidade de produção mundial, onde no Brasil, seu principal seguimento de aplicação é destinado à produção de filmes para sacolas de supermercados e sacos picotador em rolos (Fim, 2012).

O polietileno de alta densidade (PEAD) possui baixo teor de ramificações, contendo menos que uma cadeia lateral a cada 200 átomos da cadeia principal, sendo, portanto considerado um polímero linear e

parcialmente cristalino (Coutinho, 2003; Beauvalet, 2010). Sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C, podendo variar de acordo com a estrutura molecular. As propriedades deste material são diretamente influenciadas pela massa molar média que varia na faixa de 50 a 250.000, portanto, um aumento no teor de ramificações diminui a cristalinidade e a densidade, variando assim as características mecânicas, como por exemplo, redução da resistência à tração (Beauvalet, 2010; Barbosa, 2009). A estrutura do polietileno de alta densidade está esquematizada na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do PEAD



Fonte: Beauvalet (2010).

3.2 Biopolímeros e o Polietileno verde

A indústria de polímeros sintéticos trouxe grandes benefícios para a sociedade moderna, entretanto a crescente demanda de bens de consumo como combustíveis e materiais poliméricos e, a previsível escassez e esgotamento do petróleo como matéria-prima importante para a indústria química têm motivado vários estudos sobre o uso da biomassa (cana-de-açúcar, milho, celulose, beterraba, quitina, etc) como fonte renovável para extração de matéria-prima, dando origem a uma nova classe de materiais poliméricos, os biopolímeros (Chalid et al., 2012; Brito et al., 2011).

Segundo a *European Bioplastics*, uma associação que é referência mundial no mercado de biopolímeros, estes materiais são definidos como: (a) plásticos compostáveis provenientes de fontes renováveis ou não-renováveis ou (b) não-compostáveis, provenientes de fontes renováveis, ambos certificados de acordo com a norma europeia EM13432 (*European Bioplastics*, 2009).

O "polietileno verde" ou biopolietileno passou a ser comercializado em 2010 pela Braskem. Esta resina é obtida a partir da polimerização do eteno, que por sua vez é gerado pela fermentação e destilação da cana-de-açúcar, que produz inicialmente o etanol para ser desidratado e transformado no monômero eteno. Este biopolímero possui estrutura semelhante ao polímero originado a partir do eteno proveniente da rota petroquímica, e corresponde a uma inovação tecnológica, pois durante o ciclo de produção absorve CO₂ da atmosfera, além disso, reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de artefatos plásticos (Castro et al., 2010).

De acordo com a Figura 2, é possível observar que os principais biopolímeros existentes no mercado são biodegradáveis, entretanto isso não compromete o uso do PE verde, pois o fato dele não se biodegradar faz com que o CO₂ capturado durante o cultivo da cana-de-açúcar permaneça fixado por todo o período de vida do plástico. Além disso, possui elevado valor agregado, tendo a reciclabilidade com uma característica relevante, que viabiliza a reutilização do material por diversas vezes. A durabilidade deste material também é exigida em diversas aplicações, tais como, automotivo, bombonas para armazenar produtos químicos, brinquedos, caixas e etc. O PE verde se mostra uma alternativa sustentável diferenciada, mesclando importantes benefícios ao meio-ambiente com características técnicas favoráveis e já dominadas no mercado, o que reduz significativamente o custo de adoção deste biopolímero (www.braskem.com.br).

Figura 2 - Matriz de Biopolímeros

		Biopolímero (Empresa Produtora)	
Biodegradável		PBST (DuPont) PBAT (BASF)	PLA (NatureWorks) B. Amido (Novamont) PHA (Metabolix) B. Celulose (Innovia)
	Não biodegradável	PE PP PET PVC	Bio-PE (Braskem) Bio-PP (Braskem)
		Matéria-prima fóssil	Matéria-prima renovável

Fonte: European Bioplastics (2009).

3.3 Silicatos

A classe mineral dos silicatos, um dos grupos de minerais dominantes da crosta terrestre, destaca-se em importância, porque aproximadamente 25 % dos minerais conhecidos e em torno de 40 % dos minerais comuns são silicatos. Os silicatos se distinguem por apresentarem uma composição química complexa e favorecer substituições do tipo isovalente ou heterovalente as quais podem ocorrer em componentes iônicos, grupos iônicos ou mesmo moléculas (Fonseca e Airoldi, 2003; Milosvky e Kononov, 1985).

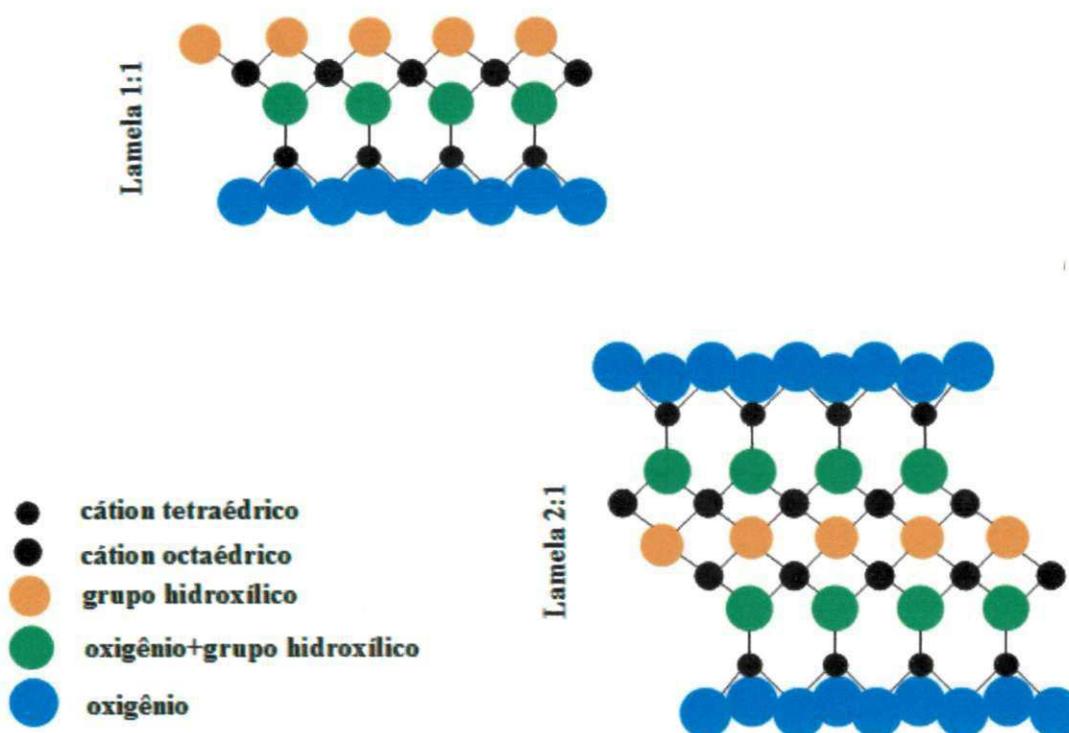
Do ponto de vista de estrutura cristalográfica, se constitui de grupos básicos de silício e oxigênio em coordenação tetraédrica. A diversidade de arranjos do grupo fundamental caracteriza os silicatos em subclasses, segundo a classificação de DANA, (1984) denominadas de nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos, filossilicatos e tectossilicatos, onde a unidade básica pode apresentar-se isolada, duplamente associada, em anéis, em cadeias, em folhas e em modelo tridimensional, respectivamente (Dana, 1984; Santos, 1975).

Os modelos estruturais dos filossilicatos, observado na Figura 3, tipo 1:1 e 2:1, resultam do processo reacional entre clãs de brucita, Mg^{2+} ou gipsita Al^{3+} octaedricamente coordenados (Porto e Aranha, 2010; Uskarci, 2006). Grupos hidroxílicos terminais, em minerais com empilhamento lamelar 1:1, são os responsáveis pelas interações químicas e em minerais com distribuição lamelar

2:1 são os oxigênios que orientam o formato da ligação química (Santos, 1989).

Os filossilicatos, assim como os tectosilicatos, têm se destacado nas pesquisas pelas características cristalográficas e pelas propriedades físico-químicas intrínsecas as quais favorecem modificações pertinentes às aplicações a que se destinam estes novos materiais (Fonseca e Airoidi 2003). Os minerais argilosos, por exemplo, inseridos na classe dos filossilicatos, são extremamente investigados devido ao seu baixo custo, podendo ser utilizados na indústria de plásticos, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários (Nóbrega et al., 2011).

Figura 3 - Arranjos de filossilicatos



Representação, adaptada, dos arranjos de filossilicatos Milosvky e Kononov (1985).

3.4 Vermiculita e suas Características Estruturais

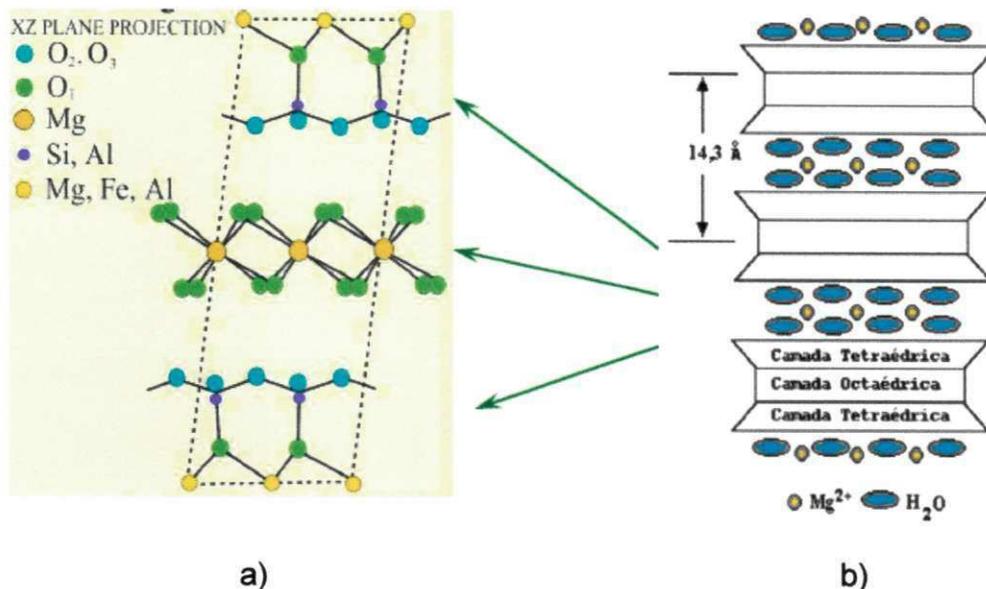
A vermiculita é um silicato de alumínio hidratado cuja estrutura apresenta-se em distribuição lamelar (Figura 4). Folhas tetraédricas ligam-se a folha octaédrica, contendo nesta um magnésio central, caracterizando um mineral trioctaédrico (Abollino et al., 2008; Haro, 2005; Tunega e Lischka, 2003; Gruner, 1934). Parte dos sítios tetraédricos está ocupada por cátions trivalentes, Al^{3+} , Fe^{3+} , em lugar do Si^{4+} . Em alguns casos substituições isomórficas em folhas tetraédricas podem ocorrer. A carga por fórmula mínima em geral é elevada quando comparada com a da montmorilonita e, a neutralidade do sistema, ocorre pela compensação desta por contra-íons hidratados localizados na região interlamelar (Tunega e Lischka, 2003; Haro, 2005; Abollino et al., 2008). O equilíbrio elétrico do sistema ocorre devido à presença de íons metálicos hidratados, duplamente carregados e ionicamente trocáveis existentes entre as camadas e, pela capacidade de troca iônica entre 100 e 200 meq/100g (Gordeeva et al., 2002).

Este mineral pertence à subclasse dos filossilicatos é do grupo das hidromicas, micáceo e, portanto, apresenta clivagem do tipo basal, paralela ao plano das placas e, quando submetida a elevadas temperaturas possui a propriedade de esfoliação, irreversível, na direção perpendicular ao plano das placas (Valdiviezo et al., 2003).

A vermiculita possui uma cela unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica entre elas. As folhas octaédricas são formadas de átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo $\text{Al}(\text{OH})_3$, onde o alumínio pode ser substituído por magnésio, ferro, ou por outros elementos (Raposo et al., 2008; Santos, 1989).

A vermiculita destaca-se dentro desta subclasse de minerais por favorecer uma variedade significativa de possibilidades de aplicação, conforme abordado no item 3.5 a seguir (Sumário Mineral, 2001).

Figura 4 - Estrutura cristalina da vermiculita (a); Estrutura da vermiculita com cátions de Mg^{2+} hidratado nas regiões entre as camadas de H_2O (b).



Fonte: Bigham et al.(2001).

3.5 Aplicações da Vermiculita

A vermiculita é similar a esmectita, tem uma elevada capacidade de troca de cátions, no entanto, difere desta no resíduo de carga na camada T-O-T. Este mineral após expansão apresenta características físicas excepcionais de flutuação, isolamento acústico e térmico e, é um excelente agente de troca iônica (Raposo et al., 2008). Sistemas complexos orgânico/vermiculita, com a finalidade de reforço, vermiculita/alquilamônio para aplicações industriais ou vermiculitas pilarizadas como suporte catalítico, também têm sido investigados tendo-se como finalidade a obtenção de novos materiais com propriedades físicas diferenciadas daquelas das esmectitas (Silva, 2012; Balzer et al., 2007; Cho e Paul, 2000; Krishnamoorti, Vaia e Giannelis, 1996).

Os produtos comerciais a base de vermiculitas expandidas são diversos: *Isobel*, pré-misturado para argamassa; *Isoroc* ou *Vermicast*, agregado leve para concreto leve; *Vermifloc*, agregado para argamassa de reboco; *Isopiro*,

pré-misturado para argamassa termoisolante; *Isocust*, pré-misturado para argamassa acústica; *Isobloc* ou *Vermibloc*, um tijolo isolante; *Rendmax* ou *Vermissolo*, flocos para utilização na agricultura e *Fibraroc* ou *Forronav*, para forros usados nas construções, civil e naval (Ugarte et al., 2008).

3.6 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos são materiais nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Os nanocompósitos de polímero/argila são definidos como materiais híbridos contendo substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas dispersas em uma matriz polimérica, onde a fase dispersa apresenta lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e centenas de nanômetros de comprimento e largura, possuindo assim elevada área superficial (Barbosa, 2009; Leite et al., 2006; Wang et al., 2001). Os sistemas mais promissores baseiam-se em híbridos de polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos, constituídos de silicatos em camada (Tidjani e Wilkie, 2001; Pinnavaia e Beall, 2000).

A obtenção de nanocompósitos polímero/argila pode ser realizada de maneiras distintas: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação no estado fundido que é a tecnologia mais viável do ponto de vista ambiental por não fazer uso de solventes orgânicos e disponibilizar de equipamentos em linhas de produção industrial (extrusoras, homogenizadores, injetoras, etc) (Alexandre e Dubois, 2000). A intercalação por fusão consiste em misturar o polímero e a argila organofílica através de equipamentos de mistura convencionais, em que a argila permite a intercalação das moléculas do polímero fundido entre suas lamelas (Barbosa, 2009).

Dentre os métodos de preparação podem ser formadas estruturas classificadas como: a) microcompósitos (onde as moléculas do polímero não intercalam entre as lamelas da argila que terá um comportamento de carga proporcionando pouca ou nenhuma melhoria nas propriedades); b) nanocompósito intercalado (a inserção da matriz polimérica entre as camadas da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular por poucas camadas moleculares de polímero, preservando o empilhamento organizado

das camadas, ou seja, dos tactóides e, c) nanocompósito esfoliado ou delaminado, onde as camadas de silicato são dispersas na matriz polimérica como camadas individuais com teor de argila bastante inferior ao teor de argila utilizado em um sistema intercalado (Barbosa, 2009).

Portanto, quando as partículas encontram-se esfoliadas em escala nanométrica (1 a 100 nm), apresentam elevada área superficial o que favorece ao maior contato com a matriz polimérica e melhoria nas propriedades físicas dos nanocompósitos, originando materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica dimensional e melhor propriedade de barreira, entre outras. Tais propriedades especiais resultam em uma série de aplicações para estes materiais, em áreas como: comunicação, eletrônica, medicina, meio-ambiente, embalagens, automóveis, motocicletas, construção civil, etc (Rodrigues, 2009).

De acordo com trabalhos reportados na literatura sobre nanocompósitos e ou bionanocompósitos é possível observar que o aumento nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young podem ser atribuídos à dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila (Viana et al., 2012).

3.7 Nanocompósitos à base de polietileno e carga mineral

Tjong e Meng (2003) prepararam nanocompósitos de polietileno e vermiculita por meio da técnica de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca, e em seguida os corpos de prova foram moldados por injeção. A vermiculita (VMT) foi previamente tratada com ácido clorídrico (HCl) e em seguida delaminada com anidrido maleico (MA), que atua tanto como agente de intercalação para a VMT ou como um compatibilizante para as fases PE e VMT. O processo de delaminação da vermiculita foi investigado por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) e pelo método Brunauer Emmett-Teller (BET). Os nanocompósitos PE/VMT foram preparados numa extrusora dupla-rosca da Plasticorder Brabender operando entre 30-40 rpm. O perfil de temperatura de mistura foi de 220-220-220-170°C, onde o PE

foi misturado com 0,5, 2, 4, 6, e 8% em peso MAV (vermiculita anidrido maleico). O polietileno também foi submetido às mesmas condições de processamento para fins de comparação. Estes materiais foram granulados e secos em estufa a 90 °C durante 8 horas e, em seguida, injetados segundo a Norma ASTM D638. Os resultados de DRX e MET indicaram que uma concentração mais elevada ou tratamento com ácido acético prolongado podem levar à destruição da estrutura da célula unitária da VMT. De acordo com o método BET também foi observado um aumento da área superficial da VMT após tratamento ácido, indicando a esfoliação da VMT. De acordo com os ensaios de tração e análise dinâmico mecânica (DMA), observou-se que o módulo elástico e módulo de armazenamento aumentam com o teor crescente de VMT, no entanto, o alongamento a ruptura e a ductilidade diminuem. Também foi observado por DMA que o teor crescente de VMT provoca um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa dos nanocompósitos de PE/VMT. A microestrutura do nanocompósitos foi investigada por microscopia de óptica polarizada (MOP) e sugeriu que a VMT dispersa em nanoescala serviu como agente de nucleação para os esferulitos.

Zanetti e Costa (2004) estudaram nanocompósitos de PEBD/argila organofílica preparados pelo método de intercalação por fusão com o objetivo de avaliar o comportamento de combustão dos mesmos pelo método do calorímetro de cone. Foi utilizado o EVA (copolímero de etileno/acetato de vinila) como compatibilizante. Adicionaram 5% de argila organofílica em várias concentrações de PEBD/EVA. As composições foram processadas a 150°C e homogêneas em um misturador Brabender, modelo AEV330 durante 10 minutos a uma velocidade de rosca de 60 rpm. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e pelo método do calorímetro de cone. Os resultados mostraram que com a adição da argila modificada não ocorreu à formação de nanocompósitos em razão da baixa polaridade do polietileno. A adição de 1% do EVA ao sistema foi suficiente para promover a intercalação do polímero na argila. A diminuição significativa da taxa de combustão do nanocompósito foi confirmada pela verificação da morfologia. Isto foi atribuído à formação na superfície da argila

de uma camada protetora carbonácea que reduziu a velocidade e a propagação da chama.

Tjong e Bao (2004) prepararam nanocompósitos de polietileno e vermiculita esfoliada por meio da técnica de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca, e em seguida os corpos de prova foram moldados por injeção. O processo de delaminação da vermiculita foi investigado por difração de raios X (DRX). Os nanocompósitos PE/VMT foram preparados em extrusora dupla-rosca da Brabender Plasticorder operando entre 30-40 rpm. O perfil de temperatura da mistura foi 220-220-220 - 170 °C, e PE foi misturada com 0,5, 2, 4, 6 e 8% em peso de vermiculita delaminada com anidrido maleico (MAV) para fabricar os nanocompósitos. Os sistemas foram caracterizados por microscopia óptica polarizada (MOP), calorimetria exploratória diferencial (DSC), teoria da nucleação Lauritzen-Hoffman (LH) secundário. Medições de cristalização óptica revelaram que os nanocompósitos PE-VMT exibiram um comportamento em regime de cristalização. A energia de superfície de dobragem (σ_e) diminuiu com o aumento do teor de VMT. Aumentando ainda mais o teor de VMT resultou num ligeiro aumento dos valores de (σ_e), para o regime I. No regime II, os valores de (σ_e) dos nanocompósitos foram geralmente mais baixa do que para o PE puro. Estes resultados sugeriram que as camadas de silicato esfoliadas atuaram como sítios de nucleação eficazes para o núcleo secundário dos nanocompósitos durante cristalização. O FTIR proporcionou informação útil relativa das modificações da cadeia de polímeros, associado com a incorporação das camadas de silicato esfoliado em PE.

Morawiec et al. (2005) prepararam e avaliaram as propriedades de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade, contendo 3% ou 6% de montmorilonita modificada organicamente (MMT-ODA). Utilizaram também polietileno de baixa densidade enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA) como compatibilizante. Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação por fusão e foram caracterizados por DRX, MET, TG e propriedades mecânicas. Dois concentrados foram obtidos pela mistura de PEBD/MMT-ODA e PEBD/PE-g-MA/MMT-ODA. Os nanocompósitos de PEBD/argila modificada apresentaram propriedades mecânicas comparáveis ao PEBD puro e fraturas prematuras foram verificadas devido à falta de adesão

polímero-argila. Também foi observada por termogravimetria a ausência de estabilidade térmica. O sistema contendo o agente compatibilizante (PE-g-MA) exibiu melhorias na estabilidade térmica e nanocompósitos esfoliados foram obtidos quando comparado à matriz de polietileno de baixa densidade. O polietileno enxertado com anidrido maléico não apenas promoveu a esfoliação da argila, mas também facilitou a adesão carga-matriz, obtendo-se com isso melhorias nos resultados mecânicos do sistema.

Malucelli et al. (2007) desenvolveram nanocompósitos de polietileno/argila montmorilonita. A argila montmorilonita Cloisite Na⁺ foi previamente tratada com o cloreto de octadeciltrimetilamônio (ODC) e foi denominada de Cloisite B. Posteriormente, a argila Cloisite B foi tratada com adições sucessivas e em quantidades equimolares de octadecil amina (ODA). A argila ficou sendo chamada de Cloisite C. Utilizou-se também uma argila organofílica comercial, a Cloisite 30B, sendo renomeada de Cloisite D. Para a homogeneização dos sistemas, utilizou-se um misturador Brabender (T=160 °C/4 min/100 rpm) e, em seguida, os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, propriedades mecânicas e propriedades reológicas. Os resultados foram correlacionados com o tipo de estrutura intercalada encontrada para todos os sistemas. Por meio das análises de DRX observou-se um aumento do valor da distância interplanar basal após todos os tratamentos químicos submetidos para as argilas. Ao se verificar os nanocompósitos PE/argila, observou-se um pequeno efeito de intercalação no caso da utilização da argila Cloisite B e uma forte diminuição da distância interplanar basal foi para o caso da Cloisite C. Interessante que ao utilizar a Cloisite D, o valor da distância interplanar foi mantido. Estes resultados indicam que a utilização do modificador à base de ODA para as argilas não favoreceu a formação de estruturas intercaladas. Pode-se concluir que as interações polares entre o ODA e os íons amônio são perdidas durante o processamento dos nanocompósitos. Avaliando-se as propriedades mecânicas, ficou evidenciado um aumento do módulo de elasticidade quando a estrutura era intercalada. A termogravimetria indicou uma melhoria da estabilidade térmica dos nanocompósitos intercalados. Já as curvas reológicas não apresentaram nenhuma mudança na viscosidade dos sistemas.

Marini et al. (2008) estudaram o comportamento reológico da matriz de PE na obtenção de nanocompósitos de PE/EVA/MMT. Os objetivos principais foram avaliar o efeito da viscosidade e da elasticidade do compatibilizante (EVA) na produção do concentrado EVA/MMT, como também o efeito das razões de viscosidade e elasticidade do concentrado em relação à matriz de polietileno, através de medidas reológicas em regime permanente. Foram obtidos nanocompósitos de PE/EVA/MMT com estrutura intercalada a partir de mistura no estado fundido. Verificou-se por meio de análises de raio-X e pela caracterização reológica em regime permanente que o processo de intercalação e a morfologia desenvolvida são dependentes da viscosidade e da elasticidade da matriz polimérica. O nanocompósito PEAD/EVA/MMT apresentou as menores razões de viscosidade e de elasticidade dentre os sistemas analisados, o que levou à obtenção de melhores resultados em relação à intercalação e dispersão das lamelas de argila.

Barbosa (2009) estudou o efeito de argilas bentoníticas modificada e não modificada em nanocompósitos de PEAD/argila. Porém, realizou um estudo prévio com quatro sais quaternário de amônio (Cetremide, Dodigen, Praepagen e Genamin) na modificação de três tipos de argilas bentoníticas (1346, AG4 e AN3) visando aplicação em nanocompósitos de PEAD/argila e, verificou-se por DRX que todos os sais foram eficazes na organofilização da argila, sendo assim favoráveis para a produção dos nanocompósitos, no entanto fez-se a escolha do Praepagen WB em função da sua estrutura química diferenciada em relação aos demais sais e das propriedades obtidas anteriormente em outros. As argilas foram então organofilizadas com teores de 100%, 125% e 150% do sal quaternário de amônio e, posteriormente caracterizadas por determinação do teor de montmorilonita (DTM), fluorescência de raios X (FRX), análise térmica diferencial (DTA), TG, DRX e ressonância magnética nuclear (RMN). A partir destes dados, foi selecionada a argila para dar continuidade ao trabalho, onde se optou pela argila 1346 por ser mais estável termicamente do que as demais argilas. Feita a escolha da argila, foram desenvolvidos os nanocompósitos PE/argila/compatibilizante na presença dos compatibilizantes PE-g-MA e PE-g-AA. Os nanocompósitos foram preparados através da técnica de intercalação por fusão e em seguida

caracterizados por DRX, microscopia eletrônica de transmissão (MET), TG, temperatura de deflexão térmica (HDT), teste de inflamabilidade horizontal (UL94HB), teste de calorímetro do cone e propriedades térmicas (módulo de elasticidade, resistência à tração e impacto Izod). Foi observado que a estrutura do sal quaternário de amônio, o percentual de sal para a organofilização, o compatibilizante polar e as condições de processamento influenciaram na morfologia e nas propriedades dos sistemas. Em geral, os nanocompósitos processados na extrusora corrotacional apresentaram espaçamentos basais d_{001} inferiores à argila organofílica e aos nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla contrarrotacional e, conseqüentemente, morfologias de um microcompósito. Melhores resultados de TG e de Inflamabilidade foram verificados para os nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla corrotacional.

Ercan et al. (2010) desenvolveram nanocompósitos de PEAD/argila com o objetivo de melhorar as propriedades de barreira a gases visando aplicações para embalagens alimentícias. Os materiais utilizados foram: matriz de PEAD, argila montmorilonita Cloisite 15A organicamente modificada e como compatibilizante um copolímero de polietileno oxidado/oxidados de etileno - acetato de vinil (30/70% em peso). Os nanocompósitos foram preparados através da técnica de intercalação por fusão em um equipamento Termo Haake com as seguintes condições de processamento: temperatura de 180°C, velocidade da rosca de 100 rpm durante 15 minutos. Os nanocompósitos foram em seguida prensados em lâminas de Teflon a 150 ° C sob uma pressão de 50 kg/cm² durante 3 minutos. A dispersão da argila foi investigada pela técnica de difração de raios X (DRX) e, os resultados indicaram que as amostras apresentaram estrutura intercalada, porém com alguns tactóides de argila ainda presentes. Os sistemas também foram investigados por medidas reológicas e permeabilidade a gás. Correlacionando os resultados obtidos por caracterização concluiu-se que a mistura de polietileno oxidada pode ser utilizada para preparar nanocompósitos intercalados com a relação de aspecto de 20-25 aproximadamente. O aumento da proporção de compatibilizante/argila poderia render melhor dispersão de argila, mas não aumenta o aprimoramento permeabilidade significativamente.

Nóbrega et al. (2011) prepararam e avaliaram bentonitas organofílicas utilizando dois tipos diferentes de sais orgânicos (Cetremide e Dodigen) visando a aplicação das mesmas na obtenção de nanocompósitos poliméricos. As argilas foram preparadas segundo o método utilizado por Díaz (2005) seguido por Barbosa et al. (2006) e Araújo et al. (2007). As argilas foram caracterizadas por: determinação do teor de montmorilonita, capacidade de troca de cátions, fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, teste do inchamento de Foster e termogravimetria. Os resultados obtidos evidenciaram a eficiência do tratamento para os dois tipos de sais orgânicos e propuseram que as argilas em estudo apresentam potencial para serem utilizadas como carga na produção de nanocompósitos poliméricos, podendo conferir propriedades de valor tecnológico para as indústrias do mercado nacional.

Sadeghipour, et al. (2013) estudaram o efeito de argila montmorilonita modificada (MC) e não modificada (NMC) com o objetivo de investigar a relação entre o comportamento reológico e a estrutura de nanocompósitos polímero/argila. Os materiais utilizados foram PEAD, argilas Cloisite Na⁺ natural e Cloisite 20A modificada com sal quaternário de amônio. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla-rosca co-rotacional ZKS 18 Megalab e seguida, os materiais foram moldados por compressão para obter discos circulares para as medições reológicas. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas reológicas. Os resultados obtidos por MEV mostraram uma melhor intercalação para os nanocompósitos com argila modificada. Os ensaios reológicos indicaram aumento dos módulos de armazenamento e perda em baixas taxas de cisalhamento com o aumento da concentração de nanocargas, sendo mais pronunciado para a argila modificada. Além disso, a nanopartícula não modificada teve um efeito mais significativo sobre o comportamento elástico. Já a argila modificada aumentou o comportamento viscoso. A correlação dos resultados obtidos esclareceu que a argila modificada apresentou um maior potencial para ser intercalada na matriz de PEAD.

Diante do que foi visto na literatura pesquisada sob nanocompósitos poliméricos com silicatos em camada, pode-se tomar como pontos de interesse

a ser considerados na pesquisa os seguintes itens:

- Os nanocompósitos polímero/argila exibem em geral propriedades atraentes do ponto de vista mecânico, apresentando ganhos de resistência à tração, módulo elástico, impacto e dureza;
- Apresentam um notável aumento na estabilidade térmica, bem como características de auto-extinção de inflamabilidade, de tal modo que a inflamabilidade dos polímeros são significativamente reduzidos, porém a escolha do sal é de fundamental importância, pois o tipo de ânion presente na estrutura do sal pode influenciar negativamente a estabilidade térmica dos nanocompósitos;
- Redução de permeabilidade à gases, por exemplo, O₂, e da umidade (H₂O), pois a argila atua como barreira dificultando a difusão de produtos voláteis;
- Devido à grande área superficial, granulometria fina e elevada razão de aspecto, as nanopartículas podem promover alterações nas propriedades da matriz polimérica, relacionadas com a interação química entre elas e as cadeias poliméricas, aumentando o leque de aplicações desses materiais;
- Podem ser usados diversos tipos de partículas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como a resistência térmica, ou reatividade química;
- Finalmente, o estudo de nanocompósitos PE/argila mostram melhorias simultâneas de várias propriedades dos materiais mesmo para pequenos teores de carga, em conjunto com facilidade de preparação por meio de processos simples, como intercalação por fusão, extrusão e moldagem por injeção que abre uma nova dimensão para polímeros e nanocompósitos.
- Apesar de uma quantidade significativa de trabalhos já pesquisados em vários aspectos de nanocompósitos PE/argila, ainda é muito escassa as pesquisas com argila vermiculita compondo os nanocompósitos poliméricos, por isso muitos estudos necessitam ser realizadas a fim de compreender melhor relações complexas de estrutura versus propriedade em vários nanocompósitos com carga vermiculita e ou com

diversos tipos de cargas. É necessário realizar medições reológicas detalhadas de diversos nanocompósitos no estado fundido, a fim de aprofundar o nosso conhecimento de condições para o processamento desses materiais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 Materiais

4.1.1 Matriz polimérica utilizada

A matriz polimérica utilizada foi o *grade* de Polietileno de Alta Densidade (SHA7260), I'm Green®, fornecido pela Braskem. Este biopolímero foi desenvolvido para o seguimento de injeção, contendo 94% no mínimo de carbono de fonte renovável, determinado conforme ASTM D6866. Este *grade* apresenta densidade relativa de 0,955 g/cm³ e IF = 20 g/10 min, e foi denominado neste trabalho de BPEAD.

4.1.2 Fase dispersa

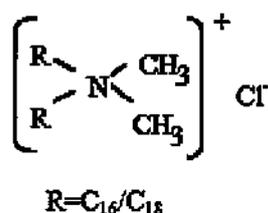
Como fase dispersa, foi utilizada a amostra mineral vermiculita natural, fração fina, de uso comercial, partículas entre 1-2 mm, cedidas pela UBM – União Brasileira de Mineração/Paraíba/Brasil. Esta argila foi escolhida por ser uma vermiculita comercial extraída de jazidas da região da cidade de Boa Vista, estado da Paraíba, e devido à escassez de estudos sobre nanocompósitos ou bionanocompósitos poliméricos com este material inorgânico. Neste trabalho a vermiculita natural foi denominada de (VMT).

4.1.3 Tensoativo

O tensoativo utilizado para a organofilização da vermiculita foi o sal quaternário de amônio Praepagen WB® (cloreto de estearil dimetil amônio), na

forma de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%, fornecido pela Clariant do Brasil. A Figura 5 apresenta a estrutura molecular do tensoativo utilizado para modificação da argila.

Figura 5 - Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen WB.



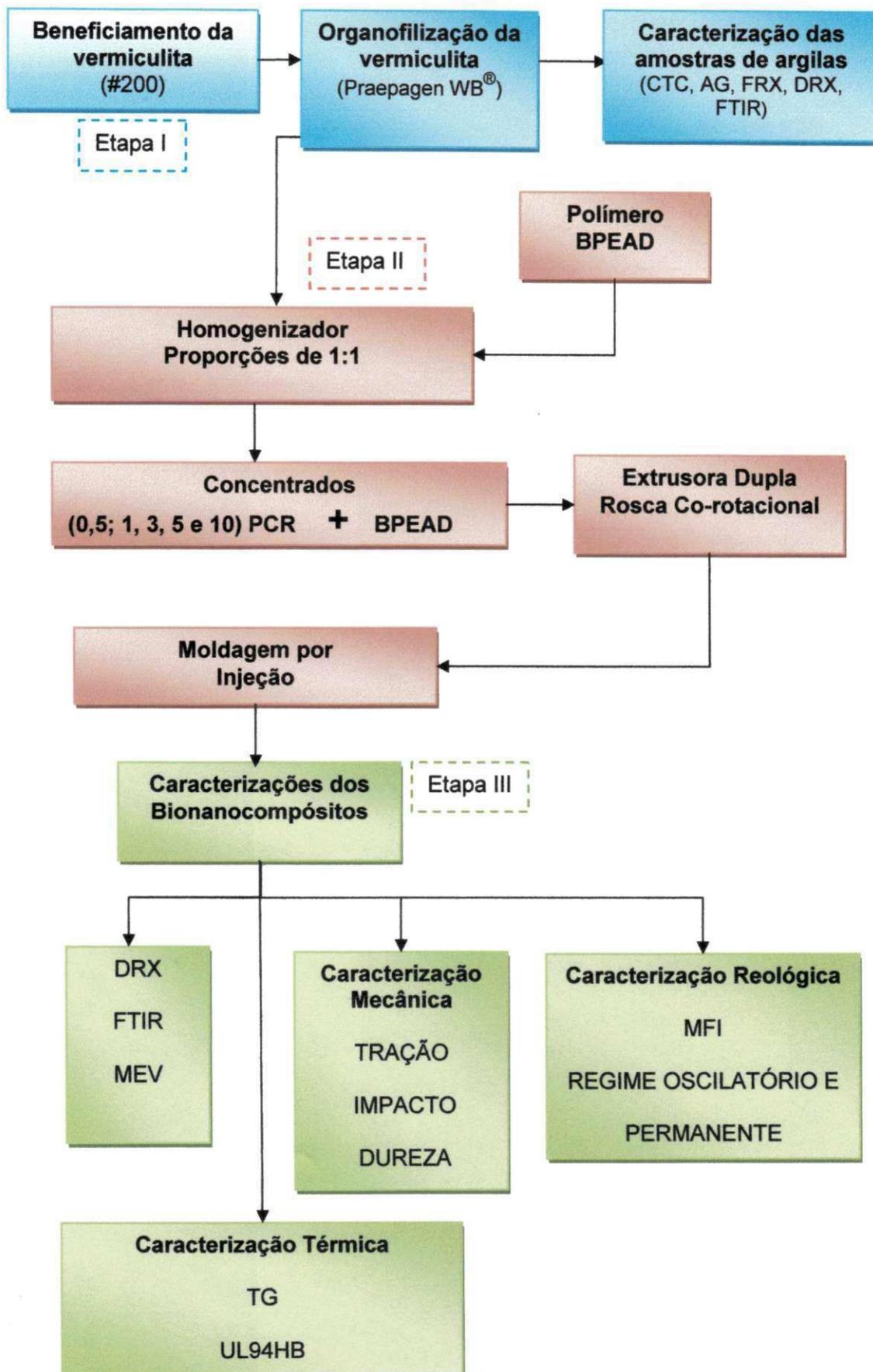
Fonte: (Barbosa, 2009).

4.2 Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está resumida no fluxograma apresentado na Figura 6. As seguintes etapas foram executadas:

- Na etapa I, realizou-se o beneficiamento, organofilização e caracterização das amostras de vermiculita.
- Na etapa II, realizou-se a mistura da argila vermiculita organofílica com a matriz polimérica BPEAD; primeiro em um homogeneizador para obtenção de concentrados na proporção de 1:1 e, depois, por extrusão do polímero junto aos concentrados em proporções de 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr (parte por cem da resina); por último a moldagem por injeção dos corpos de prova.
- Na etapa III, foram realizadas as caracterizações dos bionanocompósitos por DRX, FTIR, MEV, mecânica, reológica e térmica.

Figura 6 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho.



4.2.1 Beneficiamento da vermiculita

A vermiculita foi inicialmente submetida ao processo de beneficiamento: moagem, em moinho de bolas tipo periquito e em seguida passada em peneira ABNT nº 200, com abertura de 74 μ m. Em seguida a vermiculita foi organofilizada com o sal quartenário de amônio Praepagen WB, de acordo com método a seguir.

4.2.2 Processo de organofilização

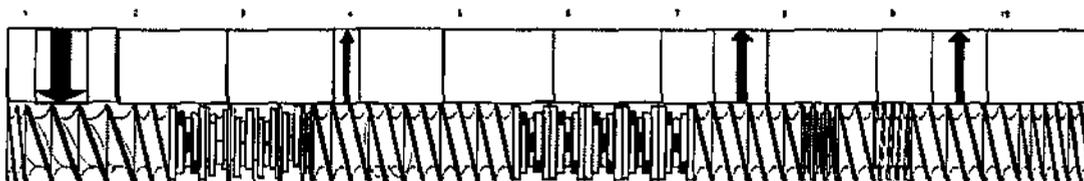
Inicialmente foram preparadas dispersões contendo 500mL de água destilada e 24,3g de vermiculita, sendo adicionada aos poucos sob agitação mecânica concomitante durante 20 minutos. Em seguida, foi adicionado 100% de tensoativo e mantida a agitação por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos em repouso por 24 horas. Após esse período, a argila decantou, e o sobrenadante foi retirado. Foi adicionada 3000 mL de água destilada, para eliminar o excesso de sal, o sistema foi mantido em repouso por mais 24 horas. Em seguida, o sobrenadante eliminado e o material decantado foi seco numa estufa de circulação de ar sob temperatura de 60°C \pm 5 °C, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz e moinho periquito até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (D = 74 μ m) para serem posteriormente caracterizados. Neste trabalho a vermiculita organofílica foi denominada de (OVMT).

4.2.3 Preparação dos concentrados

Inicialmente foram preparados concentrados de BPEAD/vermiculita organofílica (OVMT) nas proporções de 1:1 em um homogenizador Termocinético da marca MH Equipamentos, modelo MH-50H e, em seguida, triturados em moinho de facas, atingindo dimensões de grânulos de 3 mm de

comprimento em média. Posteriormente estes grânulos foram misturados com a matriz polimérica de BPEAD em diferentes proporções. As misturas dos polímeros BPEAD com a argila organofílica (OVMT), modificada com o tensoativo Praepagen WB, em concentrações de (0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr – partes por cem de resina) , foram realizadas em uma extrusora de dupla corrotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer. As condições de processamento para todos os concentrados foram: taxa de alimentação 5 kg/h, velocidade das roscas de 250 rpm, perfil de temperatura em todas as zonas de 200°C e rosca configurada para misturas polímero/argila com elementos dispersivos (malaxadores com discos) e distributivos (tipo turbina), conforme esquematizada na Figura 7. Na sequência do processo, este material foi granulado em um picotador acoplado na própria extrusora.

Figura 7 - Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.



4.2.4 Moldagem dos corpos de prova

Antes da moldagem, o material extrusado passou por pré-secagem em estufa a vácuo por 4h a 60°C para evitar o aprisionamento de bolhas após a injeção. Em seguida, os corpos de prova foram moldados por injeção a 180°C em uma Injetora, modelo H3040 da marca Fluidmec, na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo normas ASTM D638 e D256, respectivamente.

As condições empregadas na injeção foram:

- perfil de temperatura do canhão: 170°C na zona 1 e 180 °C na zona 2;
- temperatura do molde de 20°C.

4.3 Instrumentação

4.3.1 Capacidade de troca de cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions foi determinada em amostras de vermiculita concentrada fina cominuídas a 74 μm . As Análises foram realizadas com base no método de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al. (1972).

4.3.2 Fluorescência de raios-x (FRX)

As análises químicas das argilas vermiculita natural (VMT) e vermiculita organofílica (OVMT) foram realizadas por fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de vácuo. O equipamento utilizado foi o modelo EDX 720 da marca SHIMADZU.

4.3.3 Análise granulométrica por difração a laser (AG)

A distribuição de tamanhos de partícula das argilas vermiculita natural (VMT) e organofílica (OVMT) foi realizada em um granulômetro a laser da marca Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000. Para realização deste ensaio, a vermiculita foi passada em peneira ABNT nº 200 mesh (74 μm), e dispersas em solução aquosa (H_2O) em agitador Hydro 2000 MU sob a ação do ultra-som para ajudar a desaglomeração das partículas.

4.3.4 Difratogramas de Raios X (DRX)

Os difratogramas das argilas vermiculita natural (VMT) e vermiculita organofílica (OVMT) e do biopolietileno de alta densidade (BPEAD) foram realizados no equipamento SHIMADZU XRD-6000. As análises foram realizadas utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e varredura entre 2θ de 1,5 a 60° .

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR do biopolietileno de alta densidade (BPEAD), das argilas vermiculita natural (VMT) e organofílica (OVMT) e dos bionanocompósitos foram realizadas em um espectrômetro modelo Spectrum 400 FT Mid-IR da PerkinElmer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , operando no modo ATR.

4.3.6 Termogravimetria (TG)

As análises foram conduzidas em aparelho TGA-50 SHIMADZU. Empregou-se cerca de 5 mg de amostra e taxas de aquecimento de 20,0°C/min. As amostras foram aquecidas num intervalo de 20°C até 800°C, utilizando-se atmosferas de nitrogênio (N_2) em vazões de 50mL/min. Os porta amostras utilizados foram de alumina.

4.3.7 Teste de Inflamabilidade Horizontal, UL94HB

O ensaio de inflamabilidade, apresentado na Figura 8 é direcionado para materiais que continuam a queimar e a propagar a chama após a retirada da chama inicial. Este ensaio tem como objetivo classificar o material polimérico como HB, de modo que a velocidade de queima seja abaixo de um valor mínimo especificado (40 mm/min). O ensaio é realizado em corpos de prova injetados segundo a normalização da Underwrites Laboratories, (Norma UL 94). As dimensões dos corpos de prova são as seguintes: 125 \pm 5 mm de comprimento, 13 \pm 0,5 mm de largura e espessura mínima de 3,0 \pm 0,2 mm. Em média 5 corpos de prova foram testados.

A taxa de queima linear "V", medida em milímetros por minuto para cada corpo de prova foi calculada usando-se a seguinte equação:

$$V = 60 L/t$$

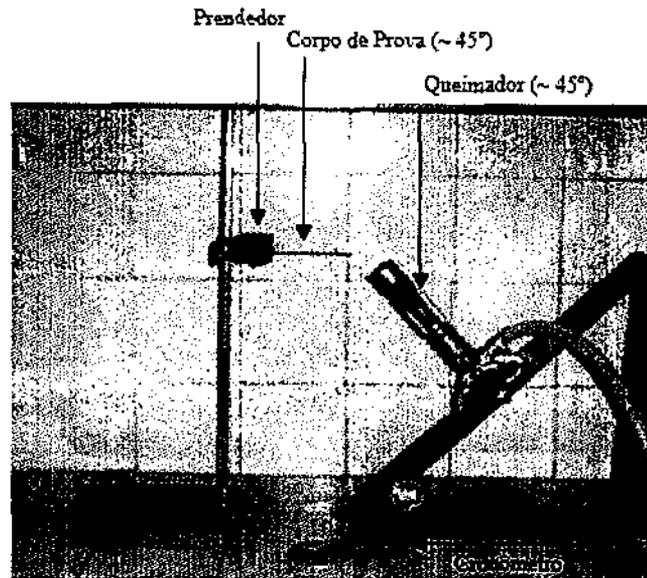
Onde:

V = taxa de queima linear em mm/minuto

L = comprimento danificado no corpo de prova, em milímetros.

t = tempo em segundos.

Figura 8 - Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.



Fonte: (Barbosa, 2009)

4.3.8 Ensaio Mecânico de Tração

Foram realizados ensaios de tração de acordo com a norma ASTM D 638 para determinar as propriedades mecânicas dos corpos de prova: módulo de elasticidade e resistência à tração. Os ensaios foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, com capacidade máxima de 100 kN, operando em temperatura ambiente e utilizando velocidade de deformação de 50 mm/min. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

4.3.9 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi conduzido em uma máquina tipo RESIL 5, 5 J da CEAST, segundo a norma ASTM D256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador Notschvis da Ceast. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

4.3.10 Dureza Shore D

Para o ensaio de dureza Shore D utilizou-se um equipamento manual da marca Wulstest, modelo MP20 com indentador Shore tipo D, segundo a norma ASTM D2240. Neste ensaio a amostra (dois corpos de prova foram colocados um sobre o outro, somando um espessura com mínimo de 6 mm) foi submetida à uma penetração de uma ponta de metal duro (chamado indentador) por tempo pré-determinado de 10 segundos. O resultado obtido foi a média de 6 corpos de prova para cada amostra. O material é considerado mais duro, quanto menos o indentador penetrar na amostra. O resultado do ensaio é dado diretamente no marcador ligado ao indentador, em unidades próprias chamadas Unidades de Dureza.

4.3.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura fabricado pela Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. As superfícies de fratura das amostras entalhadas no ensaio de impacto foram recobertas com ouro para torná-las condutoras. A voltagem utilizada no filamento foi de 10kV, alto vácuo e aumento de 2.000X. Os resultados foram utilizados na avaliação da morfologia dos bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.

4.4 Ensaaios Reológicos

4.4.1 Plastômetro

As medidas do índice de fluidez (MFI) foram realizadas num equipamento Plastômetro da DSM modelo MI-3, segundo a norma ASTM D1238, utilizando massa de 2,16 Kg a 200°C. O valor final do MFI foi determinado pelo valor médio de cinco amostras.

4.4.2 Reômetro rotacional

Os corpos de prova foram submetidos a ensaios reológicos em baixas taxas de cisalhamento em um reômetro oscilatório Anton-Paar MCR 301 sob atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N₂), onde foi avaliada a viscoelasticidade do material. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e "gap" de 1 mm. Todas as medidas foram realizadas dentro do regime de viscoelasticidade linear.

4.4.3 Reômetro Capilar

O comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento da resina pura de BPEAD e de seus bionanocompósitos de BPEAD/OVMT foram realizados por meio de ensaios de reometria capilar em um reômetro modelo Ceast SR20 da Instron/Ceast. Utilizou-se um capilar com razão $L_c/D_c = 30$. Os ensaios foram realizados a 200°C (temperatura de extrusão), varrendo a taxas de cisalhamento compreendidas entre 100 e 10000 s⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações das argilas

5.1.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O resultado da capacidade de troca catiônica (CTC) obtido para a vermiculita fina natural (VMT) através do método de adsorção de azul de metileno foi de 115,0 meq/100g. Trabalhos reportados por Grim, (1968); Souza Santos (1975) apresentaram CTC variando na ordem de 100-200 meq/100g, portanto este valor encontra-se dentro da faixa descrita pelos autores. No entanto, o método de análise de solos da EMBRAPA utilizado por Silva (2012) é o mais indicado por possuir maior eficiência e precisão para este tipo de argila.

5.1.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 1 estão apresentadas as composições químicas determinadas por fluorescência de raios-X das argilas vermiculita natural (VMT) e após organofilização (OVMT) com o tensoativo iônico Praepagen WB. Conforme observado nessa tabela, os teores dos elementos principais da composição química do mineral são SiO_2 , MgO , Al_2O_3 e outros voláteis como K_2O , TiO_2 e CaO , ambos encontram-se dentro dos valores atribuídos as vermiculitas comerciais citadas por *The Vermiculite Association* dispostos na Tabela 2, bem como de uma vermiculita proveniente da China, utilizada em pesquisa realizada por WANG et al., (2011). É possível observar que a sílica encontra-se em maior concentração que a alumina, pois além do silício presente na estrutura da vermiculita, pode haver também minerais acessórios, enquanto os componentes magnésio e ferro podem ser os cátions trocáveis para substituições isomórficas.

É notável uma diminuição na concentração de MgO e CaO provavelmente devido a substituição destes cátions presentes no espaçamento

interlamelar por íons de cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB). As percentagens menores dos constituintes CaO e MgO, propõem que os cátions trocáveis nesta estrutura são Ca^{+2} e Mg^{2+} . A variação na contração de outros óxidos ocorre porque não é possível obter a mesma composição química para amostragens diferentes.

Tabela 1 - Análise por FRX das vermiculitas natural (VMT) e organofílica (OVMT).

Determinações (%)	VMT	OVMT
SiO ₂	44,682	45,531
MgO	23,174	22,358
Al ₂ O ₃	15,984	16,168
Fe ₂ O ₃	9,610	9,999
K ₂ O	2,897	2,642
CaO	1,637	1,115
TiO ₂	1,291	1,395
Cr ₂ O ₃	0,423	0,438
NiO	0,172	0,188
MnO	0,099	0,106
Rb ₂ O	0,014	0,014
SrO	0,010	0,007
ZnO	0,007	0,009

Tabela 2 - Faixas de composição química de vermiculita comercial típica.

Teor (%)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
38-46	10-16	16-35	1-5	1-3	1-6	6-13

Fonte: The vermiculite Association, 2014.

5.1.3 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

Na Figura 9 (a e b) e na Tabela 3, estão apresentados os resultados das análises granulométricas por difração a laser (AG) das argilas em estudo, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 ($74\mu\text{m}$) e dispersas em água.

Analisando a Figura 9 b e a Tabela 3, verifica-se que as argilas apresentam uma curva de distribuição de partículas larga, aparentemente com aspecto multimodal para a VMT e bimodal para a OVMT. Através da análise granulométrica da amostra vermiculita natural (VMT), Figura 9 a, o diâmetro médio das partículas calculado foi de $29,45\mu\text{m}$, diâmetro a 10% de $4,45\mu\text{m}$ e a 50% de $19,54\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 12 e $20\mu\text{m}$, conforme Figura 9 b. ARGUELLES et al. (2009) estudaram as vermiculitas Mg e observaram que elas apresentavam um comportamento multimodal com diâmetro médio variando de 10 a $55\mu\text{m}$.

Para a amostra vermiculita organofílica (OVMT), Figura 9 a, o diâmetro médio das partículas calculado foi de $28,92\mu\text{m}$, o diâmetro a 10% foi de $3,51\mu\text{m}$ e a 50% de $20,98\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre $28,25$ e $50,23\mu\text{m}$, conforme a Figura 9 b. Pode-se observar também que após o tratamento com tensoativo, houve discreto decréscimo do diâmetro para as faixas a 10% e a 90%.

Figura 9 - Composição granulométrica das argilas: volume acumulado (a), histograma (b).

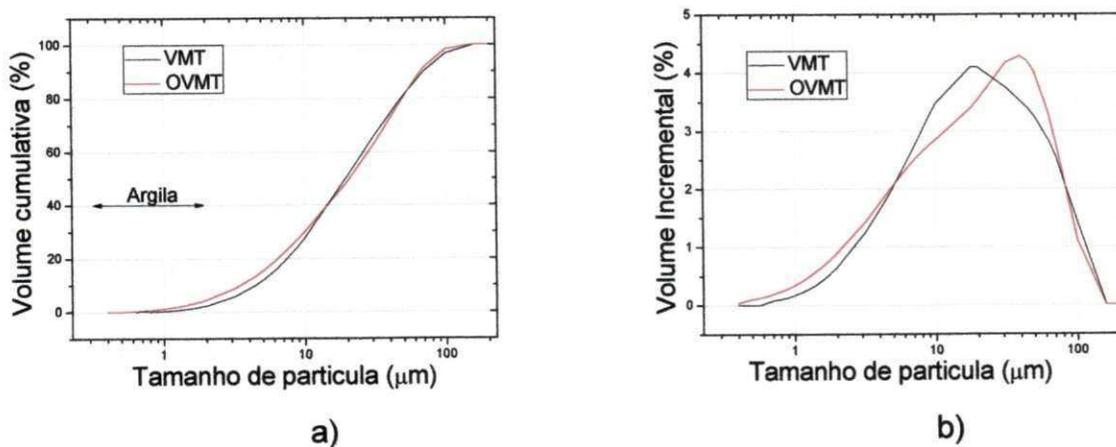


Tabela 3 - Parâmetros da composição granulométrica por difração de laser das argilas.

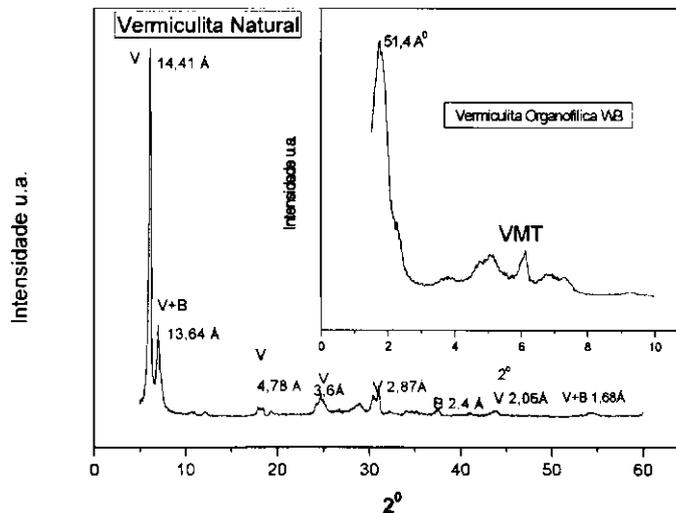
Amostras	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)
VMT	29,45	4,45	19,54	70,40
OVMT	28,92	3,51	20,98	66,97

5.1.4 Difração de Raios X (DRX)

As amostras de vermiculita natural (VMT) e organofílica (OVMT) foram caracterizadas por difração de raios X a fim de verificar as fases, bem como impurezas presentes na amostra. No difratograma da VMT, Figura 10, foi observado o pico característico desta argila com distância interplanar de $14,41\text{\AA}$ ($2\theta = 6,20^\circ$) referente as reflexões basais do plano (001). Os picos de baixa intensidade que aparecem com distância interplanar de $4,78\text{\AA}$, $3,6\text{\AA}$, $2,87\text{\AA}$ e $2,06\text{\AA}$ também são característicos da vermiculita, estes valores corroboram com os da literatura observados por Valdiviezo (2003). Esta amostra apresenta interstratificações de vermiculita mais biotita com distâncias de $13,64\text{\AA}$ e $1,58\text{\AA}$ e ainda a presença de biotita com distância de $2,4\text{\AA}$. Observa-se para a amostra, OVMT, a reflexão do plano (001) deslocada para um menor valor de $2\theta = 1,72^\circ$, quando comparada à amostra natural, VMT, 2θ em torno de $6,2^\circ$, mostrando que houve um aumento significativo do espaçamento basal para $51,4\text{\AA}$, após o tratamento de organofilização. O aumento expressivo da distância interplanar basal do plano (001) da argila obtida após tratamento com o tensoativo iônico, evidencia a intercalação de forma parcial do tensoativo nas camadas interlamelares, isto é, a troca ocorrida dos íons presentes pelo cátion proveniente do tensoativo aumenta o espaçamento entre as camadas do argilomineral. Podemos observar ainda a presença de um pico em torno de $2\theta = 6,2^\circ$ referente a reflexão basal do plano

001 da vermiculita, confirmando a intercalação parcial do sal nas lamelas da argila.

Figura 10 - Difratomogramas de raios X da vermiculita natural (VMT) e organofilizada (OVMT).



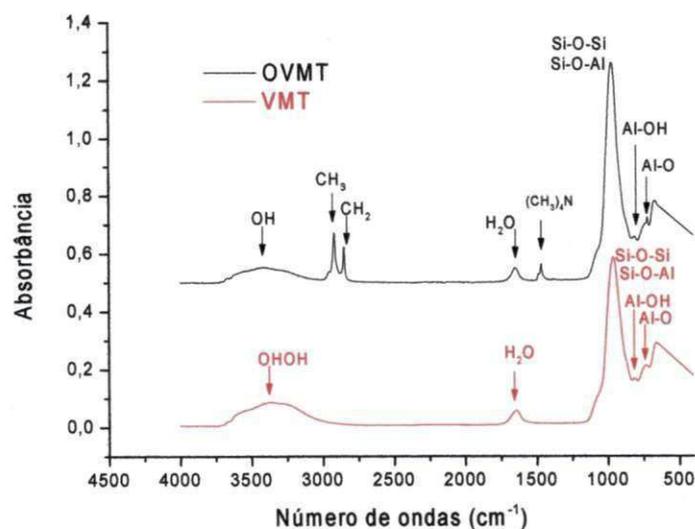
5.1.5 Análise por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho da vermiculita natural (VMT) e organofílica (OVMT) mostrados na Figura 11 apresentaram bandas de absorção largas e intensas em 3345 cm^{-1} e 3422 cm^{-1} respectivamente, atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H e de H_2O adsorvida na região interlamelar; na sequencia aparecem às bandas de absorção entre 1640 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} referentes às deformações angulares da água, confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e adsorvidas na superfície por ligações de hidrogênio (Silverstein et al, 2007). Bandas de intensidade forte são observadas tanto para a vermiculita natural (VMT) quanto na organofílica (OVMT), que aparecem em 958 cm^{-1} e 837 cm^{-1} respectivamente, e são atribuídas ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas (Vien, 1991). Outras absorções foram observadas em ambas as amostras em 826 cm^{-1} e 789 cm^{-1} atribuídas às

vibrações de deformação da ligação Al-OH, e em 768 cm^{-1} e 700 cm^{-1} associado à deformação da ligação Al-O (Almeida, 2008).

As amostras de vermiculitas organofílicas (OVMT) apresentaram bandas de absorções em torno de 2985 cm^{-1} e 2787 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos CH_3 e CH_2 respectivamente, sendo esses resultados coerentes aos reportados na literatura por Almeida (2008) e Araújo et al. (2006). Na região de 1424 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} observa-se a banda referente às vibrações de flexão dos grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}$. A presença dessa banda sugere que houve a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da vermiculita já que esses grupos funcionais fazem parte da estrutura química do tensoativo (Madejová, 1998). O aparecimento dessas novas bandas pode ser também interpretado pelo aumento da propriedade hidrofóbica, resultado da formação da organovermiculita, segundo Xu (2005).

Figura 11 - Espectro de infravermelho da vermiculita natural (VMT) e organofilizada (OVMT).



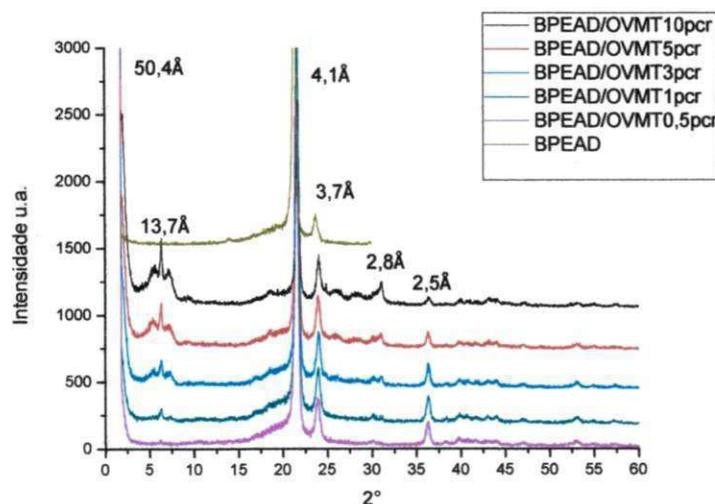
5.2 Caracterizações do Biopolietileno (BPEAD) e seus bionanocompósitos (BPEAD/OVMT)

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 12 ilustra os padrões de DRX das amostras de BPEAD e seus bionanocompósitos contendo 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr de argila vermiculita organofílica. É possível observar a presença de picos proeminentes na região de 2θ entre 20° e 25° característicos do BPEAD (Pereira, 1997). Percebe-se que os bionanocompósitos de BPEAD/OVMT exibem picos na mesma região que o BPEAD, sugerindo que não houve modificação significativa na forma cristalina do biopolímero após a adição da argila.

Nos difratogramas das amostras de BPEAD/OVMT (Figura 12), pode-se observar a presença do pico correspondente à distância basal ($d_{001} = 50,4 \text{ \AA}$), que é próximo da posição do pico obtido para a argila modificada, $d_{001} = 51,4 \text{ \AA}$ (Figura 10), evidenciando que não houve aumento da distância basal entre os planos (d_{001}), sugerindo, portanto, que não há intercalação das cadeias poliméricas do BPEAD entre as camadas da argila vermiculita organofílica.

Figura 12 - Difratograma de raios X dos bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.



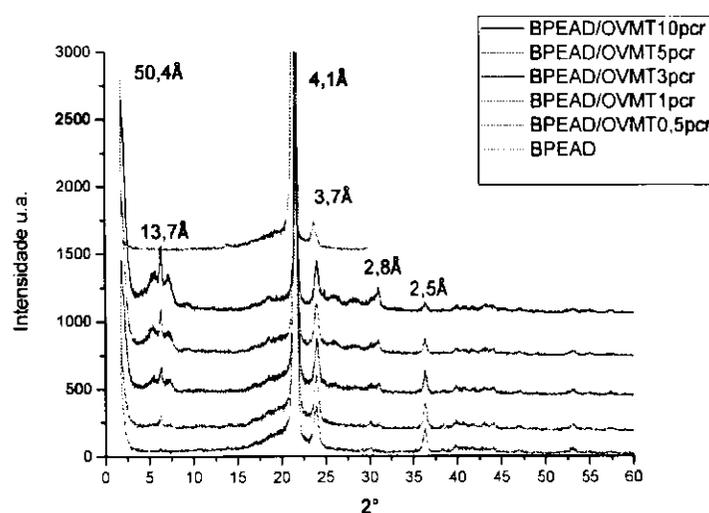
5.2 Caracterizações do Biopolietileno (BPEAD) e seus bionanocompósitos (BPEAD/OVMT)

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 12 ilustra os padrões de DRX das amostras de BPEAD e seus bionanocompósitos contendo 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr de argila vermiculita organofílica. É possível observar a presença de picos proeminentes na região de 2θ entre 20° e 25° característicos do BPEAD (Pereira, 1997). Percebe-se que os bionanocompósitos de BPEAD/OVMT exibem picos na mesma região que o BPEAD, sugerindo que não houve modificação significativa na forma cristalina do biopolímero após a adição da argila.

Nos difratogramas das amostras de BPEAD/OVMT (Figura 12), pode-se observar a presença do pico correspondente à distância basal ($d_{001} = 50,4 \text{ \AA}$), que é próximo da posição do pico obtido para a argila modificada, $d_{001} = 51,4 \text{ \AA}$ (Figura 10), evidenciando que não houve aumento da distância basal entre os planos (d_{001}), sugerindo, portanto, que não há intercalação das cadeias poliméricas do BPEAD entre as camadas da argila vermiculita organofílica.

Figura 12 - Difratograma de raios X dos bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.

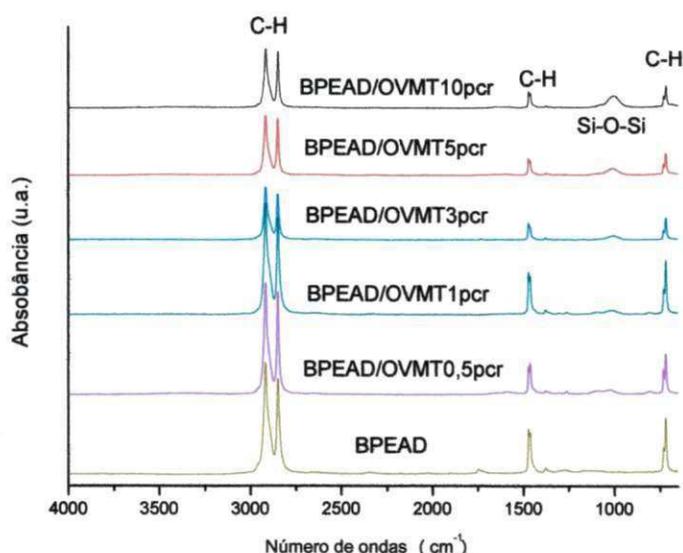


5.2.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

O BPEAD é formado pela repetição dos grupos $-(CH_2)-$, onde é possível observar no espectro da Figura 13 as bandas de absorbância associadas aos três modos de vibração da ligação C-H características das ligações simples do tipo sp^3 , cujos valores das bandas de absorção se situam nas seguintes regiões espectrais: 2950 e 2850 cm^{-1} (valência), entre 1418 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} (pêndulo) e em aproximadamente 700 cm^{-1} e 745 cm^{-1} (torção). As ligações covalentes C-C proeminentes do BPEAD são geralmente observadas com picos de absorbância em um número de onda na região entre 1000-1250 cm^{-1} . Todavia, o padrão de FTIR do BPEAD mostrado na Figura 13 não apresenta essas vibrações, pois isso é decorrente da simetria de cadeia do polietileno e da pequena massa dos grupos laterais, que induzem à simetria das vibrações C-H e não permitem o movimento do carbono por inércia. Portanto, a ligação C-C será observada apenas em polímeros que apresentam uma assimetria de cadeia, como no caso do polipropileno e do poliestireno, ou que tenham uma estrutura simétrica, mas com grupos volumosos, como no caso do PTFE (Torres et al., 2010). Os picos característicos dos nanocompósitos BPEAD/OVMT foram observados sem alterações significativas quando comparados aos picos do BPEAD puro, sendo praticamente "invisível" a presença do tensoativo nos sistemas investigados, provavelmente devido à ocorrência de bandas superpostas (Pessanha et al. 2008; Evora et al., 2002; Forato et al., 1997). Isto é possível visto que os intervalos entre as bandas de absorção do polímero são próximos das bandas de absorção do tensoativo iônico Praepagen WB, cujos valores espectrais estão situados na faixa de 2956 cm^{-1} e 2867 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramentos assimétricos do grupo CH_3 . O par de bandas na faixa de 2867 cm^{-1} e 2785 cm^{-1} é respectivamente as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 e a banda na faixa de 1429 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} indica vibração de flexão do grupo CH_2 (Araújo et al., 2006). Observam-se ainda bandas de absorção na região entre 1074 cm^{-1} e 952 cm^{-1} , que se tornam mais intensas à medida que aumenta o teor de argila. Estas são referentes ao estiramento assimétrico dos

grupos Si-O-Si e Si-O-Al respectivamente presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas da argila (Vien, 1991).

Figura 13 - Espectro de infravermelho do BPEAD e dos bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.



5.2.3 Termogravimetria (TG)

A Figura 14 apresenta as curvas de termogravimetria do biopolietileno puro (BPEAD) e seus bionanocompósitos (BPEAD/OVTM) contendo 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr de argila vermiculita organofílica.

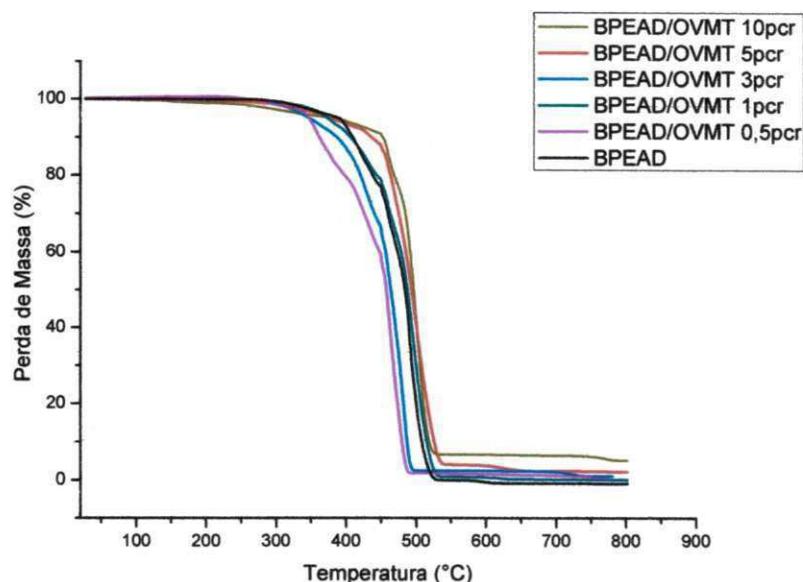
Na Figura 14 observa-se que a degradação do BPEAD teve início em aproximadamente 286 °C, sendo completada em 520 °C; estes valores se referem à estrutura química das poliolefinas, que são constituídas apenas de carbono e hidrogênio, logo o resíduo de sua degradação é próximo de zero. Observa-se ainda que os sistemas contendo 0,5 e 3 pcr de vermiculita organofílica (OVMT) apresentaram estabilidade térmica menor em relação ao BPEAD puro. A composição contendo 1 pcr de argila não promoveu mudança significativa na matriz polimérica.

Já os sistemas contendo 5 e 10 pcr de argila foram mais estáveis termicamente quando comparados com a matriz polimérica e dos demais

bionanocompósitos. Correlacionando estes dados com os ensaios reológicos em regime oscilatório apresentados na seção 5.3.2 pode-se justificar a melhor resposta a estabilidade térmica para os sistemas contendo 5 e 10 pcr de argila, onde estes obtiveram um alto grau de dispersão, formada por estruturas mistas intercaladas e esfoliadas, sugerindo que a argila atuou como barreira ao calor, em que a difusão de produtos voláteis foi dificultada pela melhor dispersão da argila (Hong et al., 2008).

Em estudos realizados por Zhao et al., (2005) sobre nanocompósitos de PE/argila observaram que a argila organofílica tem duas funções opostas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila, que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra, é o efeito catalítico da argila que pode acarretar a degradação da matriz polimérica comprometendo a estabilidade térmica. Quando se adiciona pequena fração de argila na matriz polimérica a dispersão dela é favorecida, mas com a adição de níveis elevados de argila o efeito catalítico é predominante e a estabilidade térmica dos nanocompósitos é diminuída. Entretanto, para os sistemas estudados neste trabalho com BPEAD e OVMT, baixas concentrações de OVMT diminuíram a estabilidade térmica do BPEAD enquanto que concentrações mais elevadas (5 e 10 pcr de OVMT) aumentaram a estabilidade térmica, provavelmente está diferença em comparação com os resultados obtidos por Zhao et al., (2005) se justifica pelo tipo de argila utilizada.

Figura 14 - Curvas TG da matriz de BPEAD e dos bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.



5.2.4 Teste de Inflamabilidade Horizontal (UL94HB)

A Tabela 4 e Figura 15 apresentam o comportamento da velocidade de queima do BPEAD e dos sistemas com vermiculita organofílica. Os resultados evidenciaram que os sistemas preparados com o BPEAD/OVMT em geral apresentaram velocidades de queima ligeiramente superior ao do BPEAD puro para teores crescentes de argila. Estes resultados não apresentaram correlação com os obtidos por termogravimetria na seção 5.2.3, neste caso, o aumento da velocidade de queima pode ser atribuído a maior quantidade de unidades carbonáceas do modificador da argila, ou seja, quanto maior o teor de argila organofílica, maior o teor de tensoativo, que favorece a degradação em temperaturas mais baixas que a da matriz. Portanto, a organovermiculita favoreceu a maior velocidade de queima devido a maior quantidade de compostos orgânicos presentes no tensoativo. Por esta técnica de análise, esses sistemas apresentaram a mesma tendência no comportamento observado por Zhao et al. (2004) e Barbosa (2009) em estudos realizados com nanocompósitos PE/argila, concluindo que o efeito catalítico da argila organofílica pode provocar a degradação da matriz polimérica, diminuindo a estabilidade térmica do sistema híbrido.

Figura 15 - Velocidade de Queima da matriz de BPEAD e de seus bionanocompósitos.

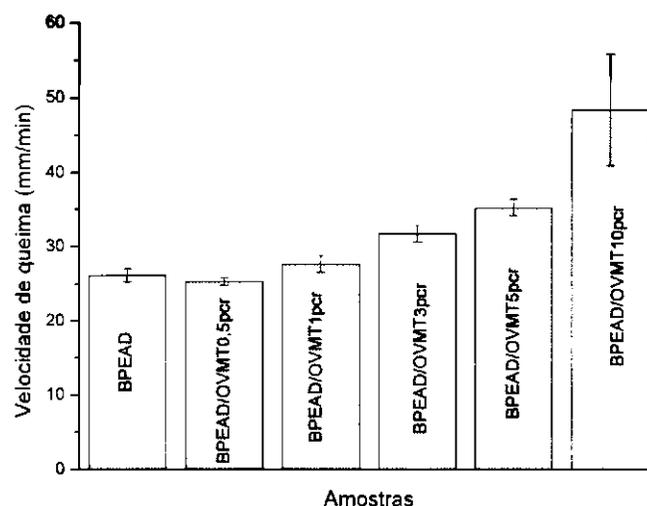


Tabela 4 - Velocidade de Queima do BPEAD e de seus bionanocompósitos.

Amostras	Velocidade de Queima (mm/min)
BPEAD	26,13 ± 0,85
BPEAD/OVMT0,5pcr	25,28 ± 0,49
BPEAD/OVMT1pcr	27,58 ± 1,11
BPEAD/OVMT3pcr	31,72 ± 1,16
BPEAD/OVMT5pcr	35,26 ± 1,14
BPEAD/OVMT10pcr	48,42 ± 7,50

5.2.5 Ensaio Mecânicos sob Tração, Impacto Izod e Dureza Shore D

A Tabela 5 ilustra os resultados dos ensaios mecânicos sob tração, impacto e dureza para o biopolietileno de alta densidade puro e suas misturas com 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr de argila vermiculita organofílica (OVMT). De acordo com os dados reportados na Tabela 5 é possível observar que a adição de carga inorgânica influenciou nas propriedades mecânicas. Com o acréscimo do teor de carga, o módulo de elasticidade tendeu a aumentar e a resistência ao

impacto decresceu, porém, nas concentrações maiores que 0,5 pcr de argila a resistência ao impacto permaneceu praticamente constante, ou seja, os sistemas tornaram-se mais rígidos com o aumento da concentração, mas a tenacidade sob impacto não foi comprometida significativamente quando comparados com o polímero puro. Na propriedade de resistência a tração não foi observada mudança significativa para todas as composições. O ensaio de dureza apresentou uma diminuição discreta deste parâmetro para teores crescentes de argila quando comparado com o valor de dureza do BPEAD. Este fato não era esperado, uma vez que o módulo de elasticidade sugeriu a formação de sistemas mais rígidos após a adição de argila. E, de acordo com a literatura, a adição de cargas inorgânicas mais rígidas como fibras de vidro, carbonatos de cálcio, etc. em matrizes poliméricas, tende a formar sistemas mais rígidos em relação à dureza, quando comparados com o polímero puro. Porém, a propriedade de dureza de sistemas com cargas lamelares que são mais flexíveis, como é o caso da vermiculita e da montmorilonita, pode apresentar um efeito contrário ao se aumentar a concentração, conforme observado neste trabalho. O aumento do módulo neste caso parece estar mais relacionado à interação entre o polímero e a superfície da argila e ao grau de dispersão do que a rigidez da mesma.

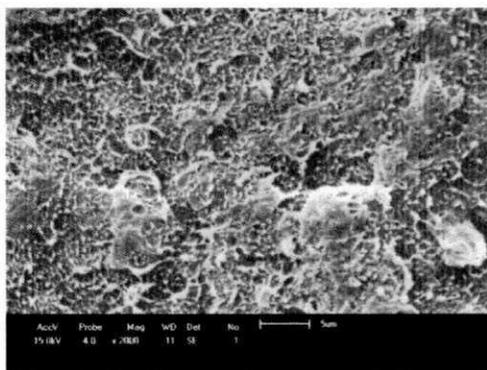
Tabela 5 - Valores de propriedades mecânicas para o BPEAD e para os bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.

 Materiais	 Resistência a Tração (MPa)	 Módulo Elástico (MPa)	 Resistência ao Impacto (J/m)	 Dureza Shore D
 BPEAD	19,0 ± 0,2	859,4 ± 24,7	29,5 ± 2,5	64,16 ± 1,47
 BPEAD/OVMT0,5pcr	19,2 ± 0,2	890,5 ± 18,8	27,4 ± 2,0	63,83 ± 0,75
 BPEAD/OVMT1pcr	19,5 ± 0,2	946,1 ± 15,9	25,2 ± 1,7	62,83 ± 0,75
 BPEAD/OVMT3pcr	20,3 ± 0,3	1043,0 ± 25,1	25,4 ± 2,0	61,83 ± 0,98
 BPEAD/OVMT5pcr	19,8 ± 0,1	1011,2 ± 12,3	25,4 ± 1,8	61,00 ± 0,00
 BPEAD/OVMT10pcr	20,1 ± 0,2	1167,0 ± 48,0	25,5 ± 1,8	60,83 ± 0,41

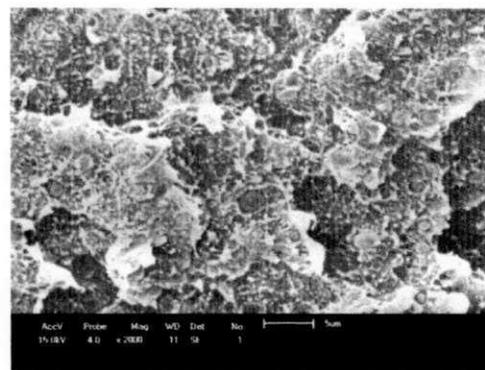
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 apresenta as fotomicrografias dos bionanocompósitos de BPEAD contendo 0,5; 1; 3; 5 e 10 pcr de argila vermiculita organofílica obtidas por MEV. Observa-se que as imagens apresentam a superfície de fratura típica do polietileno de alta densidade evidenciando o tipo de deformação, que pode ser do tipo deformação plástica e/ou escoamento por cisalhamento. Para todas as amostras, observam-se “vazios” na morfologia, sugerindo que a argila provavelmente foi arrancada da matriz durante a solitação ou possivelmente esses vazios podem ser bolhas resultantes da moldagem. É interessante observar que o aspecto da superfície das amostras com ampliação de 2000X parece ser semelhante mesmo para o teor crescente de argila.

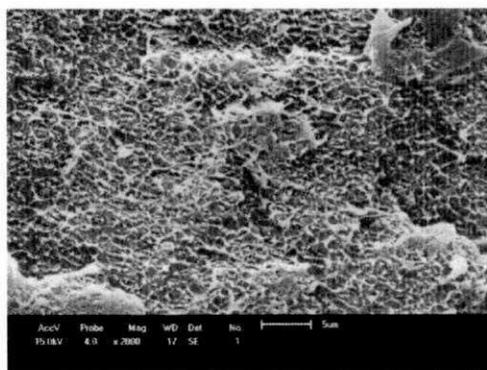
Figura 16 - Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 2000 X para a) BPEAD/OVMT0,5pcr, b) BPEAD/OVMT1pcr, c) BPEAD/OVMT3pcr, d) BPEAD/OVMT5pcr e e) BPEAD/OVMT10pcr.



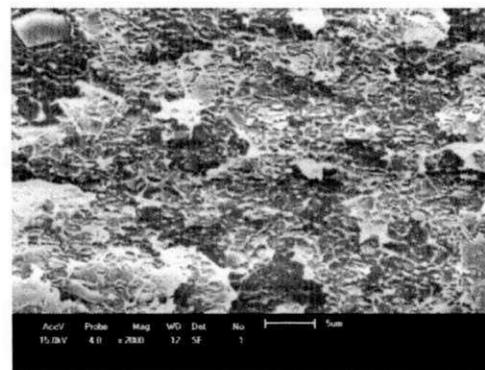
a)



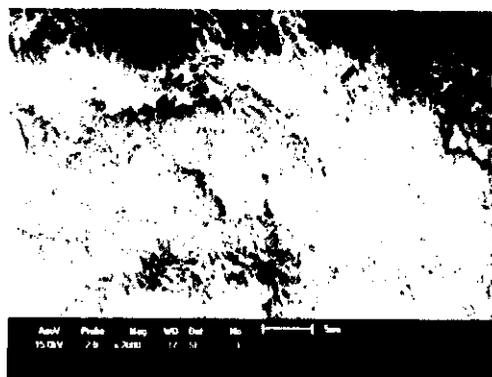
b)



c)



d)



e)

5.3 Ensaios Reológicos

5.3.1 Medida do Índice de Fluidez (MFI)

De acordo com as medidas do índice de fluidez (MFI), apresentados na Tabela 6, as quais ocorrem em baixas taxas de cisalhamento, observa-se que a concentração de argila influenciou no comportamento viscoso da matriz polimérica, uma vez que houve redução deste parâmetro, indicando que a viscosidade aumentou com acréscimo do teor de argila, porém não houve diferença entre os teores de 3 e 5 pcr de OVMT e, com 10 pcr, ocorreu aumento em relação as demais composições onde se esperava a maior redução. Provavelmente, nesta concentração e para esta condição de medida, ou seja, temperatura e taxa de cisalhamento (associada à vazão no capilar do equipamento), a argila modificada com tensoativo orgânico pode ter atuado como lubrificante interno ou durante o fluxo o campo de tensões pode ter promovido a ruptura dos aglomerados de argila diminuindo a resistência ao fluxo e favorecendo a fluidez do sistema. Caso o aumento do índice de fluidez no sistema com esta concentração de argila estivesse associado a degradação da matriz de BPEAD, seria possível observar a redução da viscosidade complexa em baixas frequências medida por meio da reometria oscilatória. Porém, observa-se na Figura 19 que este comportamento não ocorreu, e ainda apresentou um grau de pseudoplasticidade mais acentuado que os demais sistemas o que corrobora com a tese de ruptura de aglomerados e redução da resistência ao fluxo. Deve-se ressaltar também que as medidas de IF

apresentaram elevado desvio padrão (~20%) o que dificulta na observação da tendência de comportamento dos sistemas com o aumento da concentração de argila organofílica quando comparados com a matriz BPEAD.

Tabela 6 - Valores do Índice de Fluidez para o BPEAD e para os bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.

Materiais	Medida do Índice de Fluidez (g/10min)
BPEAD	24,5 ± 5,3
BPEAD/OVMT0,5pcr	23,1 ± 5,2
BPEAD/OVMT1pcr	23,3 ± 2,7
BPEAD/OVMT3pcr	15,7 ± 4,0
BPEAD/OVMT5pcr	15,5 ± 5,5
BPEAD/OVMT10pcr	22,7 ± 5,4

5.3.2 Comportamento Reológico em Regime Oscilatório

Analisando o gráfico da Figura 17, observa-se que comparado ao BPEAD puro, o módulo de armazenamento (G') aumenta com o teor de argila e sua inclinação (declividade) torna-se menor em baixas frequências, podendo ser atribuído à tendência de formação de um pseudosólido, visto que o maior teor de argila aumenta as possibilidades de contato entre as partículas e/ou aglomerados de partículas dispersos na matriz polimérica, exigindo maior nível de tensão necessária para iniciar o escoamento do sistema. No entanto, em baixas frequências, para os sistema com 5 e 10 pcr, os valores de G' ultrapassam os valores de G'' , conforme observa-se nas Figura 17 e 18. Este comportamento de pseudosólido indica que com o aumento do teor argila, maior será o número de partículas de argila por unidade de volume, cuja tendência é de formar uma rede estrutural interna, com possibilidades de percolação entre as partículas dispersas. Já para o módulo de perda (G'') (Figura 18) não houve aparentemente mudanças significativas entre os sistemas comparados ao BPEAD puro, em toda faixa de frequência, exceto para as amostras contendo 5 e 10 pcr de argila, Figura 18, 24 e 25.

Figura 17 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.

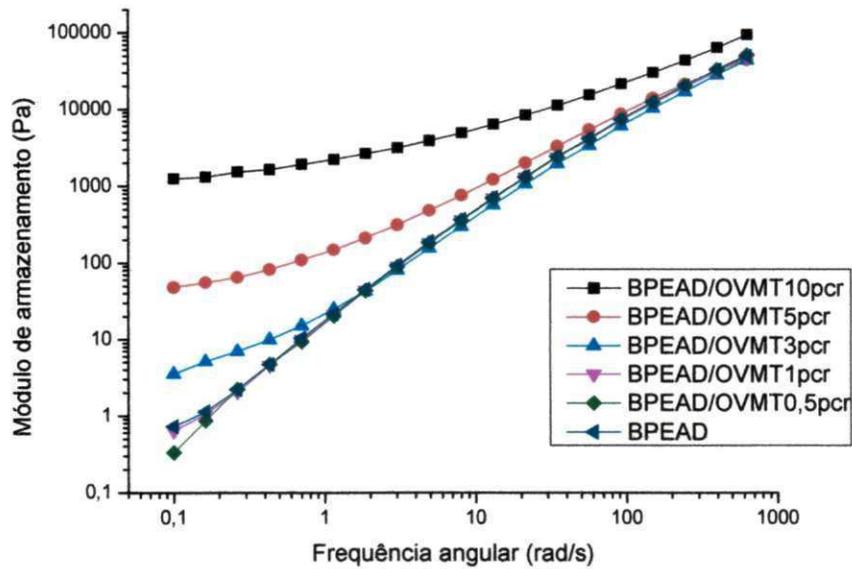
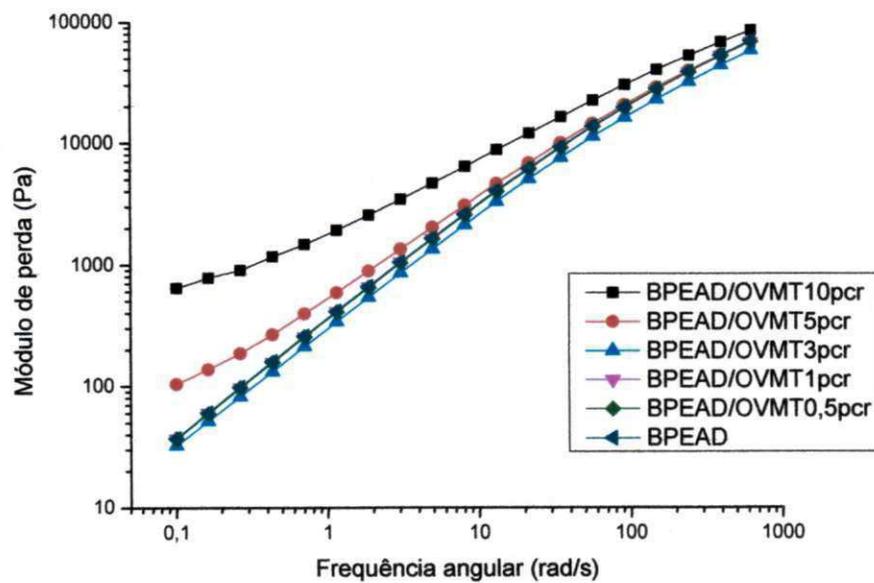
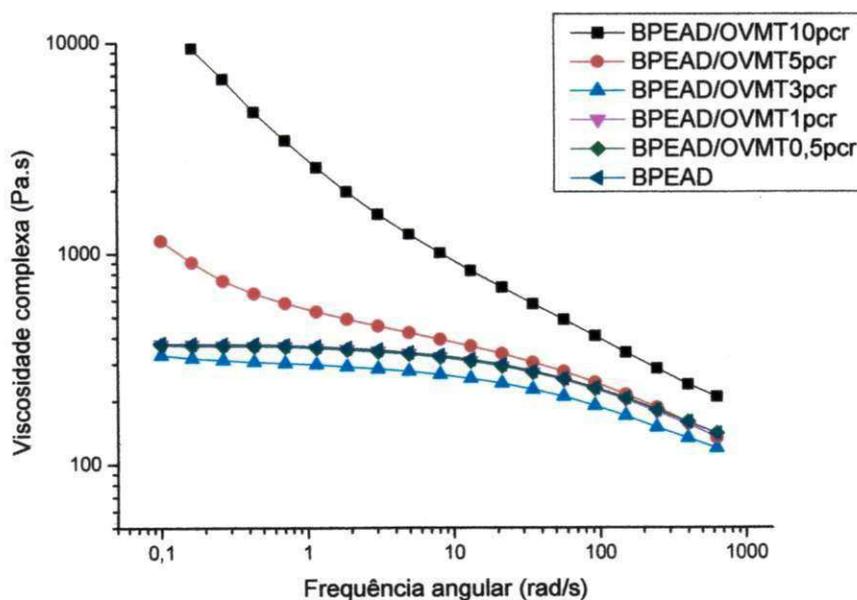


Figura 18 - Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.



A Figura 19 ilustra o comportamento reológico da viscosidade complexa em regime viscoelástico linear a 200°C, para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT. Pode-se observar que, à medida que o teor de argila aumenta, há uma tendência a um aumento no valor da viscosidade complexa a baixas frequências, isso significa que os sistemas apresentam maior resistência ao fluxo. Entretanto, a partir da frequência de 10 rad/s é possível observar para todos os sistemas um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade complexa diminui com a frequência e se aproxima do polímero puro em frequências elevadas acima de 100 rad/s. Isto se deve ao fato de uma menor resistência a deformação devido ao alinhamento preferencial das partículas de argila e das moléculas do polímero, no sentido do escoamento (campo de fluxo). Nas concentrações de 5 e 10 pcr o comportamento pseudoplástico é visível em toda faixa de frequência o que pode-se inferir que a partir da concentração de 5 pcr a viscosidade complexa torna-se mais dependente da frequência. Este comportamento pode está relacionado com a redução do tamanho dos aglomerados de partículas durante o escoamento (campo de tensões) onde neste caso as partículas tendem a se orientar diminuindo os contatos e favorecendo o escoamento do sistema.

Figura 19 - Viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.



As Figura 20 a 25 ilustram individualmente as respostas reológicas de G' e G'' do BPEAD puro e dos bionanocompósitos. Observa-se na Figura 20 que G' é inferior a G'' em toda a faixa de frequência, o que caracteriza o comportamento de um líquido viscoso, este comportamento ocorre até 3pcr de argila organofílica. Por outro lado, a partir de 5 pcr de argila, o comportamento é invertido, ou seja, G'' é inferior a G' , o que caracteriza um comportamento pseudosólido. Segundo observações experimentais reológicas e microscópicas feitas por Zhao et al. (2005), sugerem-se que a estrutura formada seja predominante de microcompósitos ou de nanocompósitos intercalados, quando G'' foi maior que G' para todas as frequências, neste caso os sistemas com até 3pcr de argila apresentaram essa tendência (Figura 21 a 23). E, no caso dos valores de $G' > G''$, em baixas frequências, segundo Zhao et al. (2005), ocorre a formação de uma rede percolada, com partículas esfoliadas ou intercaladas com alto grau de dispersão, formando estruturas mistas intercaladas e esfoliadas, conforme observa-se no comportamento dos sistemas estudados com 5 e 10pcr de argila organofílica (Figura 24 e 25).

Figura 20 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD puro.

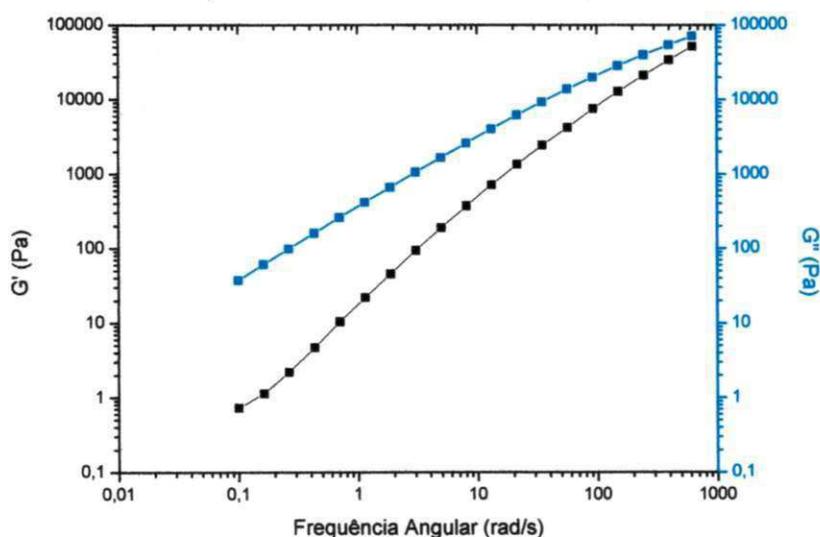


Figura 21 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT0,5pcr.

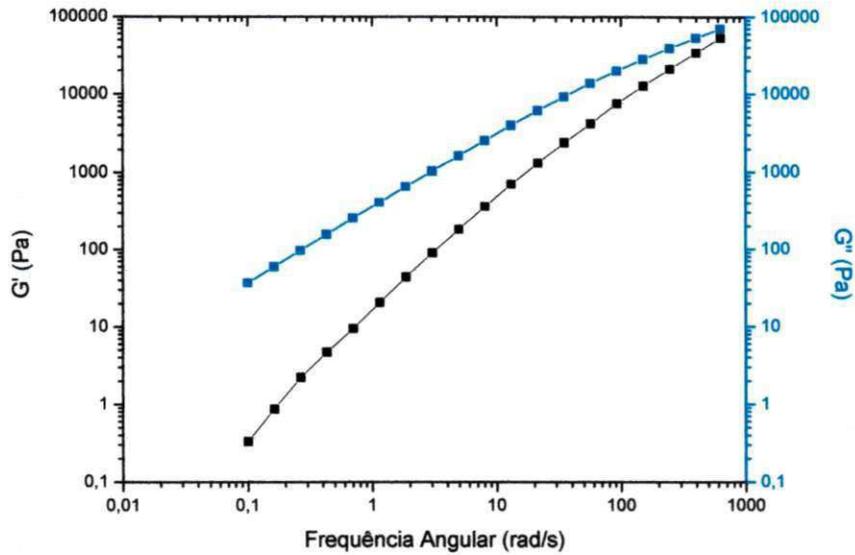


Figura 22 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT1pcr.

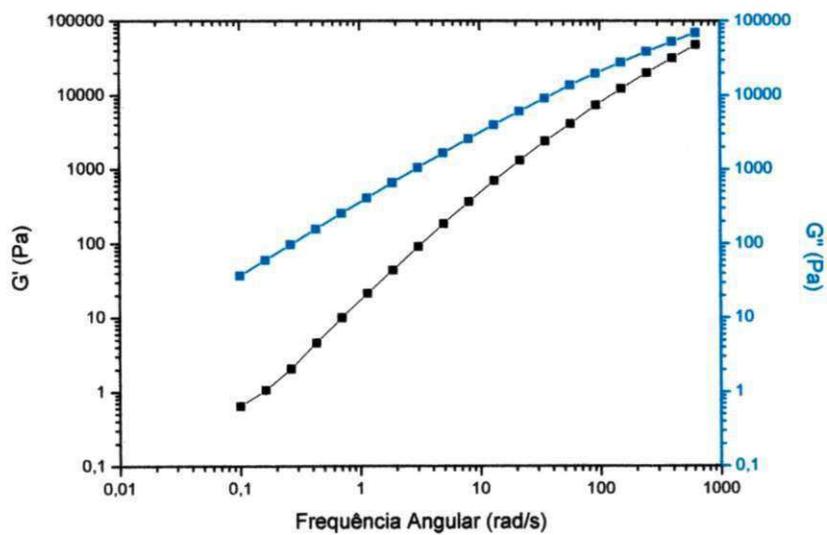


Figura 23 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT3pcr.

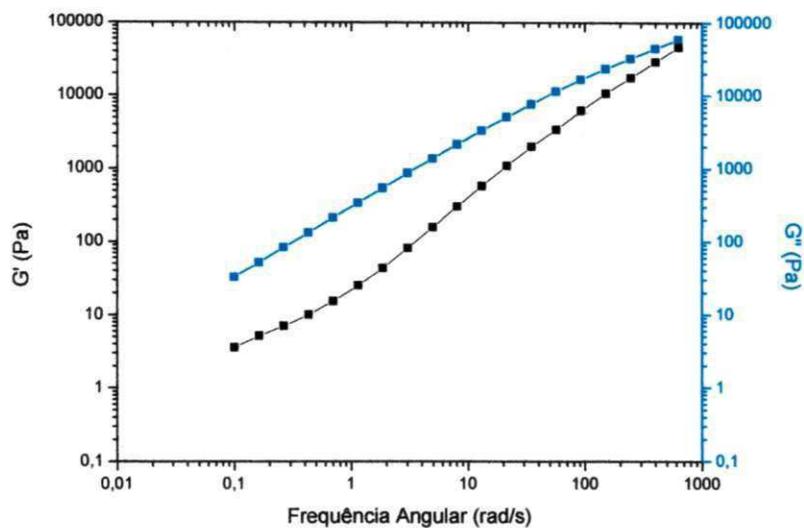


Figura 24 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT5pcr.

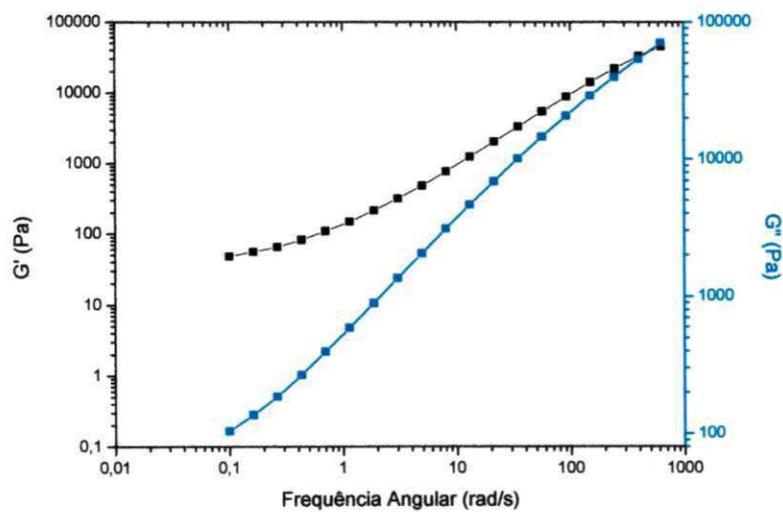
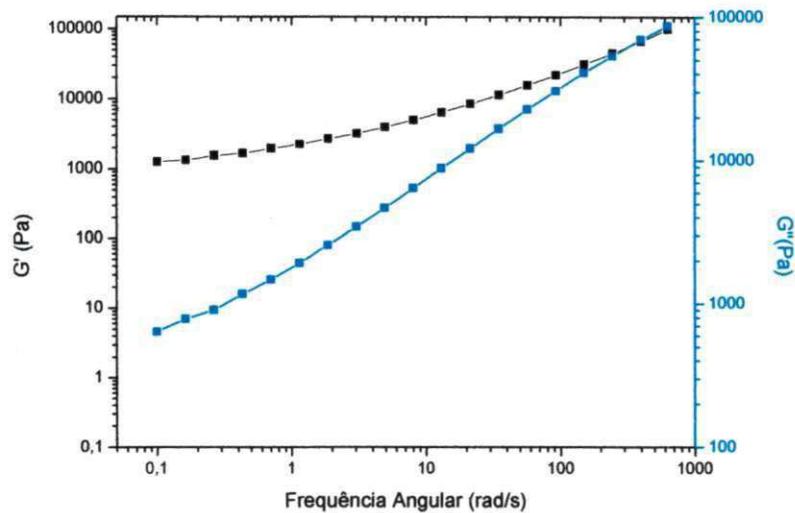
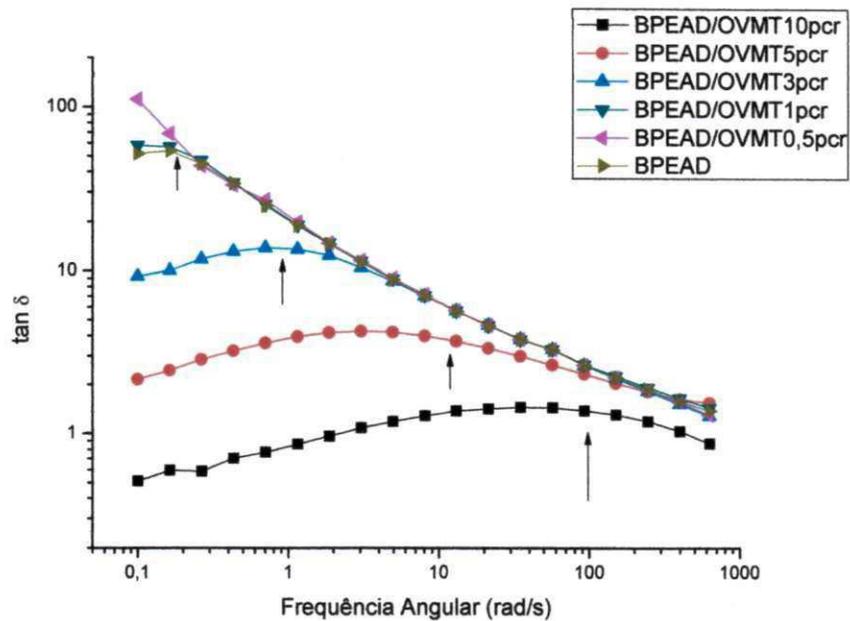


Figura 25 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BPEAD/OVMT10pcr.



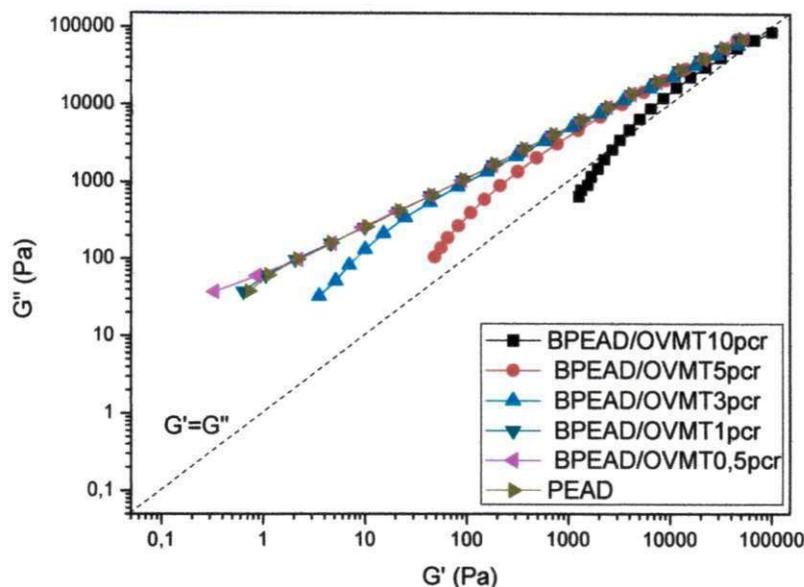
A Figura 26 ilustra os valores de $\tan\delta$ com a frequência, da matriz de BPEAD e dos bionanocompósitos. O coeficiente de amortecimento $\tan\delta$ é obtido pela razão entre G'' e G' . Quando a inclinação da curva de $\tan\delta$ com a frequência apresentar inclinação negativa implica que o sistema tem comportamento de um fluido viscoelástico, enquanto que quando a inclinação for positiva a resposta elástica domina no sistema, isto pode ser verificado mais acentuadamente para os sistemas com 3, 5 e 10 pcr de argila a partir de frequências específicas para cada um (indicadas por seta preta no gráfico). Esta característica implica que os sistemas ficaram mais rígidos devido a alta densidade de interações físicas, ou seja, ocorre a formação de uma rede elástica estrutural.

Figura 26 - Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.



A Figura 27 ilustra os gráficos de G' em função de G'' da matriz de BPEAD e dos nanocompósitos. Geralmente G' aumenta com G'' e a diferença na mudança estrutural do material pode ser observada pelo monitoramento na inclinação da curva G' versus G'' . Nestes sistemas estudados, observa-se um gradual decréscimo na inclinação evidenciando a mudança estrutural que ocorre com o aumento da concentração de partículas de argila. Este comportamento corrobora com a formação de redes estruturais de partículas que promovem mais rigidez no sistema.

Figura 27 - Gráficos de G' em função de G'' da matriz de BPEAD e dos bionanocompósitos.



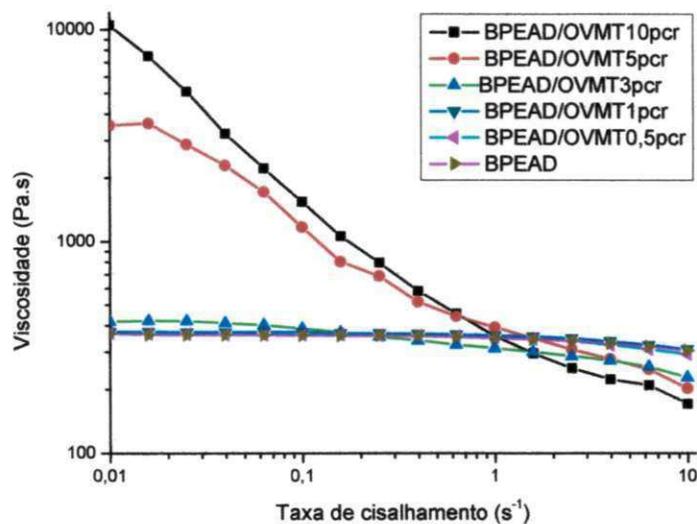
5.3.3 Comportamento Reológico em Regime Permanente

Os ensaios reológicos em regime permanente foram realizados com a finalidade de se observar a existência de possíveis interações entre os componentes dos sistemas, bem como o estado de dispersão das partículas.

A Figura 28 apresenta os resultados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento ($0,01$ a 10 s^{-1}) para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT. Percebe-se que o teor crescente de argila provoca diminuição na região do platô newtoniano (viscosidade constante), onde a argila modifica o comportamento reológico do BPEAD, que vai perdendo seu comportamento newtoniano e passa a se comportar como um fluido não-newtoniano (pseudoplástico). Observa-se que a viscosidade aumenta consideravelmente para as amostras de 5 e 10 pcr de argila a baixas taxas de cisalhamento e, para altas taxas de cisalhamento a viscosidade tende a diminuir para todas as concentrações, pois as moléculas do polímero e as partículas de argila tendem a ficar orientadas na direção do fluxo, provocando uma redução na intensidade das interações intermoleculares devido à vibração das cadeias poliméricas e entre as partículas de argila, aumentando assim o volume livre e, reduzindo

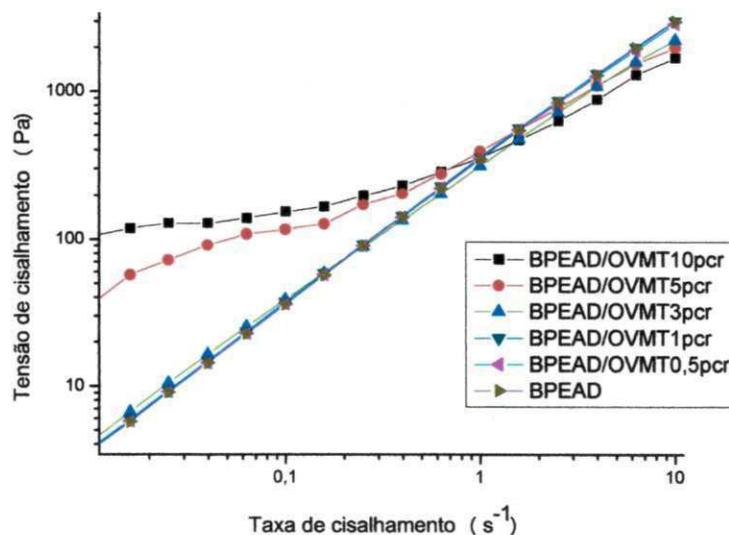
dessa forma o atrito entre as mesmas e conseqüentemente a viscosidade (Xavier, 2012; Cruz et al., 2008). Estes dados corroboram com os resultados apresentados em regime oscilatório nas Figura 20 a 25, em que os teores de 5 e 10 pcr de argila apresentaram maior pseudoplasticidade, com partículas esfoliadas ou intercaladas com alto grau de dispersão, formando estruturas mistas intercaladas e esfoliadas.

Figura 28 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.



As curvas de fluxo apresentadas na Figura 29 fornecem informações que dizem respeito à natureza do fluido, que são obtidas a partir do comportamento ser linear ou não-linear entre as grandezas de tensão versus taxa de cisalhamento. Podemos observar que os sistemas apresentados no gráfico da Figura 29 adquirem comportamento de fluido não-newtoniano, pois a medida que aumenta o teor de OVMT ocorre desvio de linearidade da curva de fluxo quando comparado com a matriz BPEAD, no entanto esse desvio é mais acentuado para as concentrações de 5 e 10 pcr de argila, indicando um comportamento mais não-newtoniano para estes sistemas (Xavier, 2012).

Figura 29 - Curvas de fluxo para o BPEAD e para os sistemas de BPEAD/OVMT



5.3.4 Comportamento sob Reometria Capilar

As Figuras 30, 31 e a Tabela 7 apresentam os resultados de reometria capilar na temperatura de 200 °C para as amostras de BPEAD e para os sistemas BPEAD/OVMT. Medidas de reometria capilar são bastante relevantes quando se deseja avaliar o material durante o processamento, visto que são obtidas em taxas de cisalhamento elevadas e similares as condições de processamento típicas de processos de moldagem por extrusão e injeção que variam entre 100 e 10000 s^{-1} . Os padrões de reometria capilar apresentados na Figura 30 sugerem que o teor crescente de OVMT promove uma discreta redução gradual na viscosidade sob elevadas taxas de cisalhamento, que segundo Paz, et al. (2013) implica numa melhor processabilidade do material. A redução na viscosidade dos bionanocompósitos pode está relacionada com a ruptura de aglomerados e redução da resistência ao fluxo, bem como ao efeito de orientação das nanopartículas dispersas de argila, que podem ter atuado como lubrificantes ou espaçadores entre as moléculas do polímero, diminuindo o atrito.

6. CONCLUSÕES

- A análise de fluorescência de Raios X confirmou a presença dos principais elementos químicos presentes na composição do argilomineral vermiculita. A redução dos constituintes dos cátions Mg^{2+} e Ca^{+2} sugeriu que estes foram substituídos pelos íons do tensoativo;
- Correlacionando os resultados de DRX e FTIR da vermiculita natural e organofílica observou-se no primeiro o deslocamento do pico característico para ângulos menores e, no segundo, a presença de grupos característicos do sal, após a organofilização;
- Os resultados de análise granulométrica (AG) mostraram que o tratamento com sal quaternário de amônio promoveu a redução do tamanho médio de partícula e duplicou a fração de argila abaixo de 2 μm ;
- Os difratogramas de raios X (DRX) dos bionanocompósitos sugeriram que o teor crescente de argila não alterou a cristalinidade da matriz. Também foi possível observar a presença de picos intensos de vermiculita organofílica evidenciando que não houve intercalação das cadeias poliméricas do BPEAD entre as camadas da argila vermiculita organofílica;
- Com as medidas das bandas de absorção por espectroscopia no infravermelho dos sistemas polímero/argila organofílica foi praticamente invisível à presença do sal devido à sobreposição das curvas, visto que os intervalos das bandas do polímero e do tensoativo são próximos;
- A estabilidade térmica dos sistemas BPEAD/OVMT foi mais pronunciada para as composições de 5 e 10 pcr de argila devido ao melhor grau de dispersão das lamelas de vermiculita;
- Os resultados de inflamabilidade apresentaram maiores velocidades de queima para teores crescentes de argila organofílica, ou seja, a argila tratada não retardou o processo de queima dos bionanocompósitos devida à presença das unidades carbonáceas do modificador da argila;

- A adição de carga afetou as propriedades mecânicas e a viscosidade dos sistemas, uma vez que houve aumento do módulo elástico e redução da resistência ao impacto e índice de fluidez, no entanto a resistência à tração permaneceu quase inalterada;
- As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 2000 vezes mostraram que os sistemas contendo argila apresentaram superfície de fratura semelhante a da matriz, ou seja, a adição de carga não alterou a morfologia dos sistemas;
- O módulo de armazenamento (G') aumentou com o teor de argila, bem como ocorreu uma tendência de formação de uma rede percolada, onde as partículas estão mais próximas dentro da matriz.
- Os ensaios reológicos indicaram que o aumento do teor de argila, promoveu aumento no valor da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, tanto no regime oscilatório quanto no regime permanente, no entanto em altas taxas de cisalhamento este efeito se inverte.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando contribuir com pesquisas futuras que permitam a extensão deste trabalho de dissertação, podem ser sugeridos os seguintes pontos:

- Utilizar a vermiculita previamente esfoliada em altas temperaturas;
- Fazer um estudo comparativo destes sistemas envolvendo as argilas natural e organofílica;
- Estudar o efeito de compatibilizantes nestes sistemas;
- Investigar a morfologia por MET e confrontar com as propriedades em geral;
- Utilizar outras matrizes poliméricas de polietileno verde, com índices de fluidez diferentes e fazer um estudo comparativo;
- Utilizar outros tipos de tensoativos mais estáveis e preferencialmente biodegradáveis;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M., MENTASTI, E.. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 3-4, p. 227-236, 2008.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and engineering reports**. v. 28, n. 1-2, p. 1-36, 2000.

ALMEIDA, S. R. K., **Híbridos inorgânico - orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas Adsorção e Calorimetria**. Dissertação de Mestrado, UFPB, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa PB, Brasil 2008.

ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; OLIVEIRA, D. A.; ARAÚJO, H. L. D.; ARÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; MORAIS, C. R. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; VIEIRA, M. Q., Effects of organoclays on the thermal processing of PE/clay nanocomposites, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 841-848, 2007.

ARGUELLES, A.; LEONI, M.; BLANCO, J. A.; MARCOS, C. Structure and microstructure of Mg-vermiculite. **European Powder Diffraction Conference, EPDIC 11**, Z. Kristallogr. Suppl. 30 (2009) 429-434 / DOI 10.1524/zksu.2009.0063.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D. – Composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p.1-4, 2007

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N., Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 003, p. 246- 251, 2006.

BARBOSA, R., **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.

BEAUALET, M. S. **Desenvolvimento de processos para produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade via polimerização in**

situ. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2010.

BIGHAM, J. M.; BHATTI, T. M.; VUORINEM, A. e TUOVINEN, O. H. Dissolution and structural alteration of phogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3p. 301-309, 2001.

BORSCHIVER, S., ALMEIDA, L. F. M., ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 256-261, 2008.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2 127-139, 2011.

CASTRO, D. O.; RUVOLLO-FILHO, A. e FROLLINI, E. - "Biocomposites from biopolyethylene and curaua fibers", in: **Proceedings of the 2010 Polymer processing society**, Banff-Canada, jun, 2010.

CASTRO, D. O.; RUVOLLO-FILHO, A.; FROLLINI, E.; MARINI, J. Preparação e caracterização de bionanocompósitos baseados em fibra de curauá , biopolietileno de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.. 23, n. 1, p. 65-73, 2013.

CHALID, M.; HEERES, H. J.; BROEKHUIS, A. A. Green Polymer Precursors from Biomass-Based Levulinic Acid. **Procedia Chemistry**, v. 4, p. 260 – 267, 2012.

CHO, J. W. e PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, n. 3, p.1083, 2000.

COUTINHO, F. M .B.;MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

CRUZ, S. A.; FARAH, M.; ZANIN, M.; BRETAS, R. E. S. Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD virgem/ PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Livros Técnicos e Científicos editora S. A., 1984.

DÍAZ, V. F. R., **Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectílicas Organofílicas**, Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

ERCAN, N.; DURMUS, A.; SOYUBOL, G.; KAŞGÖZ, A.; AYDIN, I. Rheological And Barrier Properties Of Hdpe/Clay Nanocomposites Compatibilized By An Ox-Pe Blend. **Academic Journal Of Manufacturing Engineering**, v.. 8, n. 1, p. 55-60, 2010.

EROVA, M. C., GONÇALEZ, O. L., DUTRA, R. C. L., DINIZ, M. F., WIEBECK, H., SILVA, L. G. A. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 60-68, 2002.

EUROPEAN BIOPLASTICS – **Frequently Asked Questions FAQ**, 2009.

FERREIRA, H. C.; CHEN, T.; ZANDONADI, A. R. & SOUZA SANTOS, P. Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos – aplicação a alguns caulins do nordeste brasileiro (estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). **Cerâmica**, v.18, n. 71, p. 333, 1972.

FIM, F. DE C., **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos Inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilicatos. **Quim. Nova**, v. 26, n. 5, p. 699-707, 2003.

FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A. Estudo de Métodos de Aumento de Resolução de Espectros de FTIR para Análise de Estruturas Secundárias de Proteínas. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p.146-150, 1997.

GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Thermal characterization of polypropylene/vermiculite composites. **J Therm Anal Calorim**, v. 97, p. 571–575, 2009.

GORDEEVA, L. G.; MOROZ, E. N.; RUDINA, N. A.; ARISTOV, Y. I. Formation of Porous Vermiculite Structure in the Course of Swelling. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 75, n. 3 p. 357-361, 2002.

GRIM, R. E., NUDEM, N., **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**, Amsterdam, **Elsevier Scientific Publishing Company**, 1968.

GRUNER, J.W., **Structure of Vermiculite and their Collapse by dehydration**, *Ames. Mines*, n. 19 p. 507, 1934.

HARO, M. C. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite. **J. Appl. Clay Science**, v.30, n. 1, p.11-20, 2005.

HONG, C.K.; KIM, M.J.; OH, S.H.; LEE, Y.S.; NAH C. Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 236-242, 2008.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A. e GIANNELIS, E. P. Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Chemistry of Materials** v. 8, n. 8, p.1728, 1996.

LEITE, I.F., RAPOSO, C.M.O., CANEDO, E.L., SILVA, S.M.L., Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita, **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 260 – 266 2006.

MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, M.; KOMADEL, P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta part A** v. 54, n. 10, p. 1397-1406, 1998.

MALUCELLI, G.; RONCHETTI, S.; LAK, N.; PRIOLA, A.; DINTCHEVA, N. T.; MANTIA, F. P. L. Intercalation effects in LDPE/o- montmorillonites nanocomposites, **European Polymer Journal**, v. 43, n. 2, p. 328-335, 2007.

MARINI, J. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/Argila organofílica**. Dissertação de Mestrado PPG-CEM, UFSCar, 2008.

MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8.1, p. 36 – 43, 2013.

MORAWIEC, J.; PAWLAK, A.; SLOUF, M.; GALESKI, A.; PIORKOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites, **European Polymer Journal**, v. 41, n. 5, p. 1115- 1122, 2005.

MILOSVKY, A; KONONOV, O. V. **Mineralogy**. Mir Publishers, Moscow, 1985.

NÓBREGA, C. K.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Obtenção e caracterização de argila organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6,n. 2, p. 84-90, 2011.

OLIVEIRA, I. T. D.; VISCONTE, L. L. Y. Análise Térmica e Resistência à Flexão de compósitos de HDPE e Vermiculita. **Anais do 9º CBPol**, Campina Grande, PB, Brasil, 2007.

PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO T. J. A.; PESSAN L. A.; PASSADOR, F. R. Propriedades Mecânicas e Reológicas de Nanocompósitos de Poliamida 6 com Argila Organofílica Nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 5, p. 682-689, 2013

PEREIRA, R. A. **Estudo cristalográfico dos polietilenos de alta densidade por difração de Raios-X a alto ângulo**. Tese de doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

PESSANHA, M. C. R., DIAS, D. P., FILGUEIRA, M., PARANHOS, R. P. R. Caracterização de Tubo e Adesivo Utilizados em Tubulações de Plástico Reforçado com Fibras de Vidro Aplicados em Plataformas Marítimas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 70-75, 2008.

PINNAVAIA, T. J., BEALL, G. W. **Polymer-Clay Nanocomposites**, John Wiley e Sons, Ltd., Chichester, N.Y., Weinheim, Brisbane Singapore, Toronto, 3-98, 2000.

PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. Caracterização Cristalográfica Preliminar de Bentonitas Brasileiras. **Anais da JIC**, 2010.

RAPOSO, C. M. O., HANKEN, R. B. L., SILVA, P. S. Tratamento de purificação de vermiculita piro-expandida. Caracterização por espectroscopia no infravermelho e difração de raios X. **Anais 18º CBECiMat**, Porto de Galinhas, PE, Brasil, 2008.

RODRIGUES, A. W. B., **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno**. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.

SADEGHIPOUR, H.; EBADI-DEHAGHANI, H.; ASHOURI, D.; MOUSAVIAN, S.; HASHEMI-FESHARAKI, M.; GAHROUEI, M. S. Effects of modified and non-modified clay on the rheological behavior of high density polyethylene. **Elsevier**, Composites parte B: Engineering, v. 52, p. 164-171, 2013

SANTOS, P. S.; **Tecnologia das Argilas**, Ed. Da USP/Edgard Bluecher Ltda: São Paulo, 1975. v. 1.

SANTOS, P. S.; **Tecnologia das Argilas**, Ed. Da USP/Edgard Bluecher Ltda: São Paulo, 1989. v. 1

SEVER, K.; TAVMAN I. H.; SEKI, Y.; TURGUT, A.; OMASTOVA, M.; OZDEMIR, I. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites. **Elsevier**, composites: parte B Engineering, v. 53, p. 226-233, 2013.

SILVA, A. L. **Obtenção de organovermiculitas visando sua aplicação na adsorção de contaminantes orgânicos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Brasil, 2012.

SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; IEMLE, D.J., **Identificação de compostos orgânicos**. 7.ed. New York: LTC, 2007.

Sumário Mineral, 2001. DNPM, Brasília-DF

TIDJANI, A., WILKIE C.A., Photo-oxidation of Polymeric – Inorganic Nanocomposite: Chemical, Thermal Stability and Fire Retardancy Investigation, **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 1, p. 33-37, 2001.

TJONG, S. C. e MENG, Y. Z. Preparation and Characterization of Melt Compounded Polyethylene/Vermiculite Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 13, p.1476–1484, 2003.

TJONG, S. C. e BAO, S. P. Crystallization Regime Characteristics of Exfoliated Polyethylene/Vermiculite Nanocomposites. **Journal of Polymer Science:Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 3, p. 253-263, 2005.

TORRES, A. A. U., D'ALMEIDA, J. R. M., HABAS, J. P. Avaliação do Efeito de um Óleo Parafínico sobre o Comportamento Físico-Químico de Tubulações de Polietileno de Alta Densidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. especial, p. 331-338, 2010.

TUNEGA, D.; LISCHKA, H. Effect of the Si/Al Ordering on Structural Parameters and the Energetic Stabilization of Vermiculites A Theoretical Study. **Phys. Chem. Minerals**, v.30, p. 517-522, 2003.

UGARTE, J. F. O., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A, 2008. **Comunicação Técnica Elaborada para o Livro Rochas Minerai Industriais: Usos e Especificações**. Cap. 38- p. 867-887. Rio de Janeiro, 2008.

USKARCI, T. **Behaviour of Bentonite Suspensions in Non-Aqueous Media**. Thesis. Middle East Technical University, p. 110, 2006.

VALDIVIEZO, E. V. **Caracterização tecnológica de insumos minerai para a perfuração 1-2 mm de poços de petróleo – Sub-projeto: Estudo de caracterização e processamento de vermiculitas para aplicações em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. Relatório Final, FINEP-CTPETRO/FADE, Campina Grande, Brasil, p. 22, 2003.

VALLIM, M. R. **Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós-consumo em blendas com poliamida-6**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas-SP, 2007.

VIANA, J. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Avaliação das Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, p. 20 – 25 2012.

VIEN, L. D. **The Handbook of Infrared and ramam characteristic identification of organic compounds**. 1.^a New York Boston: Academic Press, 1991.

WANG L., ZHAOYANG, C. WANG, X, YAN S., WANG J. , FAN Y. Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling

methods: A comparative study, **Applied Clay Science** v 51, n. 1-2, p. 151-157, 2011.

WANG, K.H., CHOI, M.H., KOO, C.M., CHOI, Y.S., CHUNG, I.J., "Synthesis and Characterization of Maleated polyethylene/clays Nanocomposites", **Polymer**, v. 42, n. 24, p. 9819-9826, 2001.

XAVIER, P. F. S. P. **Estudo reológico em regimes permanente e oscilatório de Nanocompósitos com matriz de polipropileno**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2012.

XU, J.; LI, R. K. Y.; XU, Y.; MENG, Y. Z. Preparation of poly (propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation. **European Polymer Journal**. v. 41, n. 4, p. 881 888, 2005.

ZANETTI, M; COSTA, L. Preparation and combustion behavior of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA, **Polymer**, v. 45, N. 13, p. 4367- 4373, 2004.

ZHAO, C., QIN, H., GONG, F., MENG, F., ZHANG, S., YANG, M. " Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocompósitos" . **Polymer Degradation Stability**. **Article in Press**, 2004.

ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological Characterization of Polystyrene-clay nanocomposite to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer** v. 46, n. 20, p. 8641-8660, 2005.

WWW.braskem.com.br/plasticoverde acessado em: 18/02/2013.

www.vermiculite.org acessado em 10/01/2014.

9. ANEXOS



Folha de Dados
 Revisão 4 (Ago/2012)

Polietileno de Alta Densidade SHA7260
Descrição:

A resina SHA7260 é um polietileno de alta densidade desenvolvido para o segmento de injeção. Por ter boa fluidez, apresenta fácil processabilidade e alta produtividade, combinada com elevada rigidez e dureza. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência ao empenamento.

Este grade tem conteúdo mínimo de fonte renovável de 94%, determinado conforme ASTM D6866.

Aplicações:

Baldes e bacias, Brinquedos, Peças de paredes finas, Tampas e Utilidades domésticas.

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/2,15)	D 1238	g/10 min	20
Densidade	D 792	g/cm ³	0,955

Propriedades Típicas:**Propriedades de Referência de Placa^a**

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	29
Alongamento no Escoamento	D 638	%	7,2
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Dureza Shore D	D 2240	-	64
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	25
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693 B	h/F50	< 4
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	124
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	74

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 100% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

Praepagen WB[®]

Surfactante para a indústria de domissanitários

Denominação Química

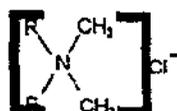
Cloreto de estearil dimetil amônio

INCI Name

Quaternium 18

CAS Number 61789-80-8

Fórmula Molecular



R = C₁₆ / C₁₈

Dados Físico-Químicos *

Aspecto	Líquido
Matéria Ativa	aprox.75 %

Características

Praepagen WB é um tensoativo catiónico especialmente indicado para o uso em formulações de amaciantes de roupa domésticos.

Praepagen WB é compatível com tensoativos anfóteros e não iônicos. Apresenta elevada substantividade, efeito anti-estático pronunciado, excelentes propriedades no tratamento de roupas, que conferem aos tecidos maciez e toque agradável. Utilizando Praepagen WB em amaciantes, a viscosidade do produto final será influenciada por fatores como : concentração de matéria ativa, temperatura de processo, essência, ajuste de pH e a presença de eletrólitos. Para uma eventual redução de viscosidade, recomendamos a adição de sais (ex: sulfato de magnésio). O processo de fabricação deve ser realizado totalmente a quente ou parcialmente a quente (60% água quente/40% água temperatura ambiente); as demais condições de processo, como : tempo de agitação, tipo de haste e velocidade são fatores importantes também, para definir a estabilidade do produto final.

Praepagen WB deve ser previamente homogeneizado e fundido antes de sua utilização. É indicado a utilização de embalagem inteiras na fabricação de amaciantes.

* Estas informações correspondem aos nossos conhecimentos mais recentes e tem como objetivo apresentar os nossos produtos e as suas possibilidades de aplicação. Não se pretende, portanto, garantir com estas informações propriedades específicas dos produtos ou a sua aptidão para uma determinada finalidade. Os métodos de análise, especificação, fichas de segurança e emergência poderão ser obtidos junto aos nossos técnicos e vendedores.

Novembro 2000
página 1/1

Ensaio de Inflamabilidade UL94HB. Na sequencia da esquerda para direita temos: BPEAD; BPEAD/OVMT0,5pcr; BPEAD/OVMT1pcr; BPEAD/OVMT3pcr; BPEAD/OVMT5pcr; BPEAD/OVMT10pcr

