

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

Rafaela Reis de Arimatéia

**COMPÓSITOS DE POLI(METACRILATO DE METILA) – PMMA COM ALUMINA E
ARGILA VERMICULITA PIROEXPANDIDA**

Campina Grande - PB

2019

Rafaela Reis de Arimatéia

**COMPÓSITOS DE POLI(METACRILATO DE METILA) – PMMA COM ALUMINA E
ARGILA VERMICULITA PIROEXPANDIDA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Prof.^a Dr.^a Normanda Lino de Freitas

Agência Financiadora: (CAPES)

Campina Grande - PB

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

- A699c Arimatéia, Rafaela Reis de.
Compositos de poli (metacrilato de metila) - PMMA com alumina e argila vermiculita piroexpandida / Rafaela Reis de Arimatéia. – Campina Grande, 2019.
130 f. : il. color.
- Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, Profa. Dra. Normanda Lino de Freitas".
Referências.
1. Engenharia de Materiais. 2. Poli (Metacrilato de Metila). 3. Argila Vermiculita Piroexpandida. 4. Alumina. I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Freitas, Normanda Lino de. III. Título.

CDU 620.1(043)

VITAE


- **Engenheira de Materiais pela UFCG (2009)**
- **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2014)**
- **Engenheira de Segurança do Trabalho pela PÓSFIIP (em curso)**

RAFAELA REIS DE ARIMATÉIA

COMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO METILA) - PMMA COM ALUMINA E
ARGILA VERMICULITA PIROEXPANDIDA

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais**.

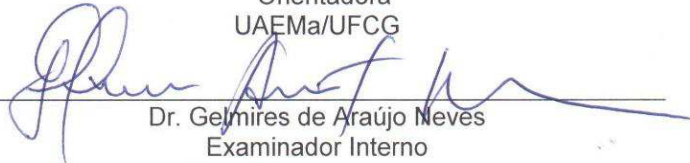
Aprovado em: 22/04/2019



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



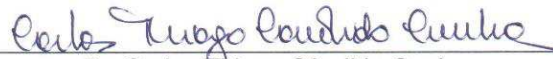
Dr.ª Normanda Lino de Freitas
Orientadora
UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG



Dr.ª Taciana Régina da Silva
Examinadora Externa

“Dificuldades preparam pessoas comuns para destinos extraordinários.”

C. S. Lewis

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, que foram a minha âncora nos períodos mais turbulentos.

AGRADECIMENTOS

À Jeová, o meu Deus, que me ajudou a ter o equilíbrio necessário para concluir este trabalho.

À minha família, meus pais, irmãs e à Roberta Arimatéia, esposa do meu pai, pelo apoio e palavras de incentivo.

Ao meu esposo, Alex Coutinho, por ter me dado a paz de espírito que eu precisava para concluir este trabalho e pela paciência com as minhas crises de ansiedade.

Ao meu querido orientador e professor, Dr. Tomás Jeferson, que se tornou meu modelo como profissional, pela sua competência e a razoabilidade.

À minha orientadora e professora, Dra. Normanda Lino, que se dispôs a acompanhar todo o processo de pesquisa.

Ao meu amigo e colega, Dr. Pankaj Agrawal, pelo apoio durante todo o processo de pesquisa.

Aos demais colegas do grupo de Reologia de Polímeros, por terem me ajudado em etapas importantes do trabalho.

Aos meus novos colegas do Laboratório de Tecnologia dos Materiais, pelo apoio e palavras de incentivo durante o fechamento deste ciclo.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do mestrado.

Agradeço à Capes e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O Poli(metacrilato de metila) - PMMA tem substituído o vidro em muitas aplicações, pois é transparente e mais resistente ao impacto. Outras vantagens estão relacionadas com sua menor densidade, o que facilita o manuseio e diminui custos com transporte, além do fato de não gerar estilhaços quando quebrado, comprometendo a segurança. É também, um dos principais concorrentes do Policarbonato – PC, pois é um plástico barato, com excelentes propriedades óticas, boa resistência à descoloração e a perda da transmissão da luz. Entretanto, o PMMA possui alta inflamabilidade, baixa resistência à abrasão, ao risco e baixa dureza. Com o objetivo de modificar estas propriedades, desenvolveram-se sistemas compósitos de PMMA com três cargas cerâmicas: alumina sintetizada (ALS), alumina comercial (ALC) e argila vermiculita piroexpandida (VERM). Os compósitos foram processados em uma extrusora dupla-rosca e moldados em injetora com carregamentos de 1 e 3%. Os compósitos carregados com a alumina sintetizada (ALS) apresentaram a maior resistência à tração, maior dureza e as melhores dispersões, no entanto não houve melhorias na resistência ao impacto e na inflamabilidade. Os compósitos carregados com a alumina comercial (ALC) apresentaram queda da resistência à tração, na resistência ao impacto, os menores valores para inflamabilidade e um maior número de aglomerados em suas micrografias, no entanto houve aumento na dureza. Já os compósitos com a argila vermiculita apresentaram o melhor comportamento frente ao ensaio de impacto e de inflamabilidade, com aglomerados pequenos e bem distribuídos. Os resultados obtidos para o índice de desgaste no ensaio de abrasão e as avaliações feitas com base no ensaio de risco de Hoffman foram promissores. Todos os compósitos superaram o comportamento do PMMA puro. Os compósitos com ALS chegaram a apresentar um ganho de 85% na resistência à abrasão, os compósitos com ALC cerca de 81% e os compósitos com vermiculita cerca de 12%. Segundo a avaliação de riscos proposto por Hoffman, todas as composições indicaram, pela análise da morfologia dos riscos, aumento da dureza.

Palavras-chaves: Poli (metacrilato de metila), alumina, vermiculita, compósitos.

ABSTRACT

Poly (methyl methacrylate) - PMMA has been replacing glass in many applications as it is transparent and more impact resistant. Other advantages are related to its lower density, which facilitates handling and reduces transportation costs, as well as not generating shrapnel when broken, compromising safety. It is also one of the main competitors of Polycarbonate - PC, because it is an inexpensive plastic with excellent optical properties, good resistance to discoloration and loss of light transmission. However, PMMA has high flammability, low abrasion resistance, low risk and low hardness. In order to modify these properties, PMMA composite systems with three ceramic loads were developed: alumina synthesized (ALS), commercial alumina (ALC) and vermiculite pyroexpandid clay (VERM). The composites were processed in a twin-screw extruder and injected molded with 1 and 3% loading. The composites loaded with the synthesized alumina (ALS) had the highest tensile strength, higher hardness and better dispersions, however there were no improvements in impact strength and flammability. The composites loaded with commercial alumina (ALC) showed a decrease in tensile strength, impact strength, lower values for flammability and a higher number of clusters in their micrographs, however, there was an increase in hardness. On the other hand, the composites with the vermiculite clay presented the best behavior against the impact and flammability tests, with small and well distributed clusters. The results obtained for the wear index in the abrasion test and the evaluations made on the basis of the Hoffman risk test were promising. All composites outperformed the pure PMMA behavior. The composites with ALS showed a gain of 85% in abrasion resistance, composites with ALC around 81% and composites with vermiculite around 12%. According to the risk assessment proposed by Hoffman, all the compositions indicated, by the analysis of the morphology of the risks, increase of the hardness.

Keywords: Poly (methyl methacrylate), alumina, vermiculite, composites.

PUBLICAÇÕES

ARIMATÉIA, R. R.¹; HANKEN, R. B. L.¹; OLIVEIRA, A. D. B.¹; PANKAJ AGRAWAL, P.¹; FREITAS, F. L.¹; SILVA, E. S.²; ITO, E. N.²; MELO, T. J. A.^{1*} Effect of alumina on the properties of poly(methyl methacrylate)/alumina composites obtained by melt blending. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p.1-21, 2019. DOI:10.1177/0892705719843167

ALVES, A. M.; MARQUES, A. P.; AGRAWAL, P.; CAVALCANTI, S. N.; ARIMATÉIA, R. R.; FREITAS, N. L.; MELO, T. J. A. Influência da alumina sintetizada por reação de combustão nas propriedades de compósitos com matriz de polipropileno. **Matéria**, v. 23, ISSN 1517-7076, 2018.

ALVES, A. M.; CAVALCANTI, S. N.; ARIMATEIA, R. R.; AGRAWAL, P.; FREITAS, N. L.; MELO, T. J. A. Influência do Processamento e da Alumina Sintetizada em Laboratório nas Propriedades do Polipropileno. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, p. 155-163, 2016.

ARIMATEIA, R. R.; SILVA, T. R.; CUNHA, B. B.; AGRAWAL, P.; MELO, T. A.; ITO, E. N. **Estudo do comportamento mecânico e morfológico de híbridos de Poli(metacrilato de metila) – PMMA e argila organofílica, com modificadores de impacto**. In: Congresso Brasileiro de Polímeros (13^oCBPol). Natal – RN 2015.

ARIMATEIA, R. R.; SILVA, T. R.; AGRAWAL, P.; MELO, T. A.; SANTOS, E.; ITO, E. N. **Uso de argila organofílica nacional no desenvolvimento de compósitos poliméricos com melhores propriedades abrasivas**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica (58^oCBC). Bento Gonçalves – RS 2014.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do ácido acrílico e do PMMA.....	21
Figura 2 – Processo de síntese da ALS.....	32
Figura 3 – Piroexpansão da vermiculita.....	33
Figura 4 – Cargas cerâmicas incorporadas na matriz.....	33
Figura 5 – Compósitos obtidos após a extrusão.....	34
Figura 6 – Compósitos obtidos após a injeção.....	35
Figura 7 – Estrutura cristalina da ALS.....	42
Figura 8 – Estrutura cristalina da ALC.....	44
Figura 9 – Estrutura cristalina da VERM.....	45
Figura 10 – Curvas de distribuição granulométrica das cargas cerâmicas.....	47
Figura 11 – Micrografias da (a)ALS, (b)ALC e (c)VERM, com aumento de 2000x.....	49
Figura 12 – Curvas termogravimétricas das aluminas utilizadas.....	52
Figura 13 – Curva termogravimétrica da vermiculita piroexpandida.....	54
Figura 14 – FTIR da ALS e ALC.....	55
Figura 15 – FTIR na região de 3800 cm^{-1} à 3000 cm^{-1}	56
Figura 16 – FTIR na região de 2400 cm^{-1} à 1300 cm^{-1}	57
Figura 17 – FTIR na região de 1200 cm^{-1} à 600 cm^{-1}	60
Figura 18 – Resultados do ensaio de dureza Shore D.....	66
Figura 19 – Resultados do ensaio de microdureza Vickers.....	66
Figura 20 – Índice de desgaste dos compósitos.....	68
Figura 21 – Ensaio de risco de Hoffman nos compósitos.....	70
Figura 22 – MEV dos compósitos com ALS.....	73
Figura 23 – MEV dos compósitos com ALC.....	75

Figura 24 – MEV dos compósitos com VERM.....	77
Figura 25 – Corpos de prova dos compósitos e suas micrografias.....	80
Figura 26 – Esquema ilustrativo da passagem de luz pelos compósitos.....	81
Figura 27 – Curvas termogravimétricas dos compósitos.....	83
Figura 28 – Curvas de DTA dos compósitos.....	84
Figura 29 – Ensaio de inflamabilidade.....	86
Figura 30 - Curvas de reometria de torque dos compósitos.....	89
Figura 31 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.....	91
Figura 32 – Curvas de fluxo dos compósitos.....	96
Figura 33 – Parâmetros obtidos após o ajuste linear das curvas de fluxo.....	98
Figura 34 – Curvas da viscosidade complexa em função da frequência.....	100
Figura 35 – Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'').....	102
Figura 36 – Compósitos com 1% de AL S, AL C e VERM.....	104
Figura 37 – Compósitos com 3% de ALS, ALC e VERM.....	105
Figura 38 – Coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das cargas cerâmicas.....	40
Tabela 2 – Descrição das bandas de absorção identificadas na Figura 15.....	56
Tabela 3 – Descrição das bandas de absorção identificadas na Figura 16.....	58
Tabela 4 – Descrição das bandas de absorção identificadas na Figura 17.....	60
Tabela 5 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de tração.....	62
Tabela 6 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de impacto.....	65
Tabela 7 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de dureza.....	67
Tabela 8 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de abrasão.....	68
Tabela 9 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de inflamabilidade.....	85
Tabela 10 – Parâmetros da equação após a linearização das curvas de fluxo.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PMMA – Poli (metacrilato de metila)

ALS - Alumina sintetizada em laboratório

ALC - Hidróxido de alumínio hidratado, fornecida pela ALCOA

VERM - Argila vermiculita piroexpandida

ICDD - *The International Centre for Diffraction Data*

FRX - Fluorescência de raios-x

DRX - Difração de raios-x

FTIR - Espectrofotometria vibracional molecular na região de infravermelho por transformada de Fourier

MO - Microscopia óptica

MEV - Microscopia eletr

P/1ALS - PMMA com 1% de ALS

P/3ALS - PMMA com 3% de ALS

P1/ALC - PMMA com 1% de ALC

P/3ALC - PMMA com 3% de ALC

P/1VERM - PMMA com 1% de VERM

P/3VERM - PMMA com 3% de VERM

SUMÁRIO

1.Introdução.....	18
2.Revisão bibliografica.....	21
2.1. PMMA.....	21
2.2. Alumina.....	23
2.3. Vermiculita.....	24
2.4. Compósitos com matriz de PMMA.....	25
3. Materiais e Metodos.....	30
3.1. Materiais.....	30
3.2. Metodologia.....	31
3.2.1. Síntese da alumina ALS.....	31
3.2.2. Piroexpansão da VERM.....	32
3.2.3. Preparação das cargas cerâmicas.....	33
3.2.4. Caracterização das amostras.....	36
4. Resultados e Discussão.....	40
4.1. Caracterização das cargas cerâmicas.....	40
4.1.1. FRX.....	40
4.1.2. DRX.....	42
4.1.3. Análise granulométrica.....	47
4.1.4. MEV.....	49
4.1.5. Análise termogravimétrica.....	52
4.1.6. FTIR das aluminas.....	55
4.2. Caracterização dos compósitos.....	62
4.2.1. Ensaio mecânico de tração e impacto.....	62
4.2.2. Ensaio de dureza shore d e microdureza vickers.....	66
4.2.3. Ensaio de abrasão.....	68

4.2.4. Ensaio de risco.....	70
4.2.5. MEV e MO.....	73
4.2.6. Análise térmica diferencial.....	83
4.2.7. Ensaio de inflamabilidade.....	85
4.3. Estudos reológicos.....	89
4.3.1. Reometria de torque.....	89
4.3.2. Reometria capila e de placas paralelas.....	90
4.3.2.1. Em regime permanente.....	90
4.3.2.2. Em regime dinâmico-oscilatório.....	100
5. Conclusões.....	107
6. Sugestões futuras.....	108
7. Referências bibliográficas.....	109

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de produtos eficientes com excelente desempenho e custo competitivo tem sido o alvo de empresas, cujo objetivo é atender às necessidades do mercado. Neste contexto, a ciência e a engenharia de materiais trouxeram importantes contribuições, pois têm possibilitado o aperfeiçoamento de materiais já existentes e, principalmente, o estudo e obtenção de novos materiais com propriedades diferenciadas para aplicações em produtos inovadores. Assim, estimulados pelo crescente interesse do mercado, pesquisadores no mundo inteiro vêm desenvolvendo novos materiais, principalmente os materiais compostos, híbridos ou compósitos obtidos pela combinação de polímeros com cargas inorgânicas (Benvenuti et al., 2009). Os compósitos poliméricos correspondem a uma classe de materiais em que as propriedades, de um modo geral, podem ser melhores que as dos polímeros utilizados sem cargas, em virtude das possíveis interações entre a superfície da carga com a matriz polimérica. Essas interações podem resultar em mudanças significativas nas propriedades físicas, no comportamento térmico, mecânico e reológico do compósito (Esteves et al., 2004). Quando estas cargas estão dispersas no polímero em dimensões nanométricas, têm-se os nanocompósitos poliméricos (Araújo e Mélo, 2012).

Dentre os vários polímeros comerciais, o PMMA é utilizado como matriz em blendas e compósitos poliméricos, por apresentar várias características interessantes. Esse polímero, chamado de vidro acrílico, é um material termoplástico rígido e transparente. Tem substituído o vidro em muitas aplicações, pois além de transparente é mais resistente ao impacto. Outras vantagens estão relacionadas com sua menor densidade, o que facilita o manuseio e diminui custos com transporte, além do fato de não gerar estilhaços quando quebrado, comprometendo a segurança. É um dos principais concorrentes do policarbonato (PC), pois é um plástico de baixo custo, com excelentes propriedades óticas, boa resistência à descoloração e a perda da transmissão da luz. Entretanto, o PMMA possui alta inflamabilidade, baixa resistência à abrasão e ao risco e limitações de propriedades mecânicas e de processamento por fusão (Arimatéia, 2014).

Em virtude das limitações apresentadas pelo PMMA, há anos, estudos vêm sendo desenvolvidos com compósitos empregando o PMMA como matriz polimérica, mas a dificuldade é modificá-lo sem comprometer sua transparência. Neste caso, a solução tem sido incorporar cargas inorgânicas nanométricas que não comprometem a transparência do PMMA e, dentre estas cargas, estão a alumina e as argilas (Avella et al., 2001; Kashiwagi et al., 2003; Ahmad et al., 2007; Essawy, 2008; Wang et al., 2010; Ribeiro, 2013; Silva et al., 2014).

A alumina (Al_2O_3) é um material cerâmico que tem sido empregado em compósitos com matriz de PMMA para aumento da resistência à abrasão e ao risco, modificação de propriedades térmicas, dentre outras características (Ash et al., 2004; Laachachia et al., 2006; Cinausero et al., 2008; Alzarrug et al., 2015; Sharma et al., 2016; Zhang et al., 2018), pois sua densidade não é muito alta podendo manter o baixo peso do compósito quando utilizada em baixas concentrações. Além disso, sua cor branca pode favorecer em situações onde a estética é requerida, além de sua síntese ser realizada facilmente por diversas rotas. (El-Mahdy et al., 2005; Freitas et al., 2006; Sharma et al., 2012; Cordeiro et al., 2010). Argilas de vários tipos também têm sido empregadas na modificação das propriedades de vários polímeros (Araújo e Mélo, 2012), incluindo o PMMA (Arimatéia, 2014), em virtude de sua abundância na natureza e baixo custo. No entanto, para a obtenção de melhor desempenho no compósito, em geral é necessário modificá-las com tensoativos orgânicos e, durante a mistura, esfoliar e dispersar individualmente as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica (Xiongwei et al., 2005; Kim e Wilkie, 2008; Brostow et al., 2010; Araújo e Mélo, 2012; Nicolaidis et al., 2012; Ribeiro, 2013; Tsai et al., 2013; Arimatéia, 2014; Prado et al., 2015).

De acordo com o verificado na literatura, algumas pesquisas têm sido desenvolvidas em compósitos com matriz de PMMA, entretanto, não foram encontrados trabalhos que utilizaram as mesmas cargas na composição dos compósitos com PMMA e a mesma rota de obtenção dos mesmos, conforme se propôs neste trabalho de tese. A maioria das pesquisas obtiveram os compósitos via polimerização *in situ*, polimerização em solução e moldagem por compressão (Okamoto et al., 2001; Hwu et al., 2002; Hasan et al., 2014; Patel et al., 2014; Sezavar et al., 2015) e, poucos utilizaram a mistura física por extrusão, devido as dificuldades de dispersão das cargas (Ribeiro, 2013), além dos estudos se concentrarem nas

propriedades térmicas e na tenacificação do PMMA (Gao et al., 2001; Choi et al., 2001; Ash et al., 2004; Laachachia et al., 2005), com pouca exploração da processabilidade e das propriedades físicas de superfície, como a resistência à abrasão e ao risco (Brostow et al., 2010; Arimatéia, 2014).

Este trabalho de tese teve como propósito continuar a linha de pesquisa e desenvolvimento de compósitos com matriz de PMMA e cargas cerâmicas, iniciado durante a pesquisa realizada no curso de mestrado em parceria com a UFRN e UNICAMP no projeto FINEP (Arimatéia, 2014). Na pesquisa inicial foi utilizado como matriz polimérica o PMMA modificado com elastômero e três cargas cerâmicas, uma argila organofílica, uma alumina sintetizada em laboratório e uma alumina comercial, sendo os compósitos obtidos por fusão em extrusora com dupla rosca. Entretanto, neste estudo prévio, a influência das aluminas foi pouco explorada e a influência de argilas não modificadas não foram investigadas. Portanto, considerando estes aspectos, esta pesquisa de tese tem como objetivo estudar e desenvolver compósitos com matriz de PMMA (neste caso sem elastômero em sua composição) com três cargas cerâmicas: alumina sintetizada em laboratório, alumina comercial e uma argila piroexpandida do tipo vermiculita, misturados em extrusora dupla rosca e moldados por injeção e compressão. A influência da concentração destas cargas na matriz de PMMA foi avaliada em diversas propriedades, tais como: mecânicas, térmicas, reológicas, inflamabilidade, superficiais e na morfologia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O POLI (METACRILATO DE METILA) (PMMA)

O PMMA é um material termoplástico, rígido e transparente, considerado um dos polímeros mais versáteis. Comercialmente, é o mais importante membro de uma gama de polímeros acrílicos que pode ser considerado estruturalmente derivado do ácido acrílico como é mostrado na Figura 1 (Brydson, 1999).

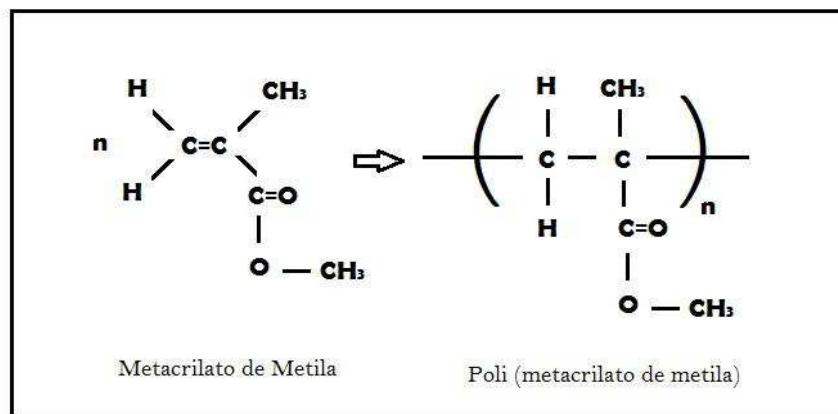


Figura 1 - Estrutura química do ácido acrílico e do PMMA.

O PMMA é um dos polímeros amorfos que pertence à família dos acrilatos. O grupo metila apresentado na posição adjacente impede que o polímero se apresente na forma cristalina e a livre rotação da estrutura em torno das ligações C-C. É um polímero incolor podendo apresentar transição vítrea entre 100°C e 130°C. Está entre os polímeros que têm alta resistência à exposição solar, boa estabilidade térmica, pois é conhecido por suportar temperaturas de até 100°C e tão baixas quanto -70°C. Possui também ótimas propriedades ópticas e um bom grau de compatibilidade com o tecido humano (Brydson, 1999; Ali et al., 2015).

Dentre os metacrilatos é o que apresenta maiores possibilidades de aplicações tecnológicas. Sua resistividade superficial é maior que a de muitos outros polímeros, aliada ao baixo custo e à alta transparência. Devido às suas características ópticas é muito usado em vidraças, painéis, letreiros e principalmente em outdoors, pois sua resistência à radiação ultravioleta é muito elevada. Além disso, é comumente usado na fabricação de lentes de contato e na área odontológica. Dentre as aplicações, as chapas representam uma grande parcela do mercado, sendo oferecidas em uma ampla gama de dimensões, espessuras, cores e padrões especiais. Assim, atendem às necessidades dos mais diversos segmentos de mercado, tais como sinalização, luminosos, arquitetura, decoração de interiores, mobiliário, urbanismo, portas, janelas, espelhos, utilidades domésticas, coberturas, barreiras acústicas, lavatórios, banheiras, indústria automotiva, médico hospitalar e de uso geral (Arimatéia, 2014).

No entanto, o PMMA possui algumas limitações como a baixa resistência ao risco e a abrasão, além de comportamento deficiente frente ao fogo, que são fatores que impedem um uso mais amplo deste material. Alguns têm buscado alternativas para melhorar o comportamento do PMMA frente ao fogo. Uma alternativa eficaz tem sido a adição de nanopartículas, tais como argilas, sílica, nanotubos de carbono, óxidos metálicos, etc. A eficiência desta estratégia tem sido atribuída à restrição da mobilidade das cadeias do polímero, às propriedades térmicas do material de enchimento, aumento da transferência de calor no interior do material, a migração de bolhas de gás e a liberação de compostos voláteis combustíveis (Laachachia et al., 2006; Laoutid et al., 2009). Além de melhorias nas propriedades térmicas, tem sido reportado na literatura que algumas cargas podem aumentar o desempenho mecânico do PMMA, podendo atuar em outras limitações apresentadas pelo material, como a baixa resistência à abrasão e ao risco (Arimatéia, 2014).

2.2. ALUMINA

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um composto químico de alumínio e oxigênio. Também é conhecido como alumina, um nome usado frequentemente pelas comunidades mineiras, de cerâmica e da ciência dos materiais. É o principal componente da bauxita, o principal minério de alumínio. Trata-se de um óxido anfótero, reagindo tanto com ácidos quanto com bases. É o responsável pela resistência às intempéries do alumínio metálico (Constantino et al., 2002). Em sua forma cristalina, chamada coríndon, tem dureza suficiente para ser empregada como abrasivo e como componente de ferramentas de corte. A cerâmica à base de alumina é um material de extrema importância tecnológica, empregado em diversos segmentos, tendo a fase cristalina alfa como a mais estável termicamente.

Além de seu processo natural de obtenção, outros métodos químicos de síntese têm sido explorados na obtenção deste pó cerâmico, visando principalmente controle de suas características (pureza, morfologia, tamanho médio de partículas e homogeneidade química). Houve um aumento do interesse no desenvolvimento de pós de alumina nanométrica devido o seu alto potencial de aplicações como revestimentos, abrasivos, suportes de catalisadores, isoladores térmicos, prevenção à poluição, agentes de sinterização de cerâmicos, materiais biocompatíveis para compósitos em aplicações médicas e dentárias e nanocompósitos para aplicações estruturais e elétricas (Baskaran et al., 2001; Chen et al., 2009; Hasan et al., 2014). O comportamento da alumina na obtenção de compósitos poliméricos também tem despertado o interesse de pesquisadores (Godoy et al., 2010; Baskaran et al., 2011) pois a alumina possui características interessantes para aplicação industrial, entre elas o baixo custo de matéria-prima e de produção. Também são propriedades de interesse, o ponto de fusão, condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos, resistência a alta temperatura e rigidez dielétrica. É bioinerte, com boa resistência a corrosão, alta resistência à compressão e baixo ângulo de molhamento (Kawachi et al., 2000). A sua baixa densidade é uma das maiores vantagens, pois mantém o baixo peso do compósito, além da sua cor branca favorecer o seu emprego em situações onde a estética é requerida (El-Mahdy et al., 2005).

Uma das principais aplicações da alumina em compósitos poliméricos está relacionada com a melhoria de propriedades térmicas. Há alguns anos, a alumina trihidratada era o agente retardante de chama mais utilizado e, o seu consumo, correspondia a 45% do volume total de todos os retardantes de chama consumidos no mundo, porém a mesma é empregada em materiais processados em temperaturas abaixo de 250°C (Canaud et al., 2001). Além do mais, este tipo de partícula apresenta sinergia com outros retardantes de chama mais comuns e convencionais, o que a torna mais apelativa para aumentar as resistências ao fogo dos compósitos poliméricos (Laachachia et al., 2009; Ilia e Drehe, 2010; Cinausero et al., 2011). Outra aplicação relevante está relacionada com o seu uso na melhoria das propriedades relacionadas com risco, abrasão e outras propriedades mecânicas (Vassileva e Friedrich, 2006; Chen et al., 2009; Omrani e Rostami, 2009; Omrani et al., 2009; Lim et al., 2010; Zhang et al., 2010).

2.3. VERMICULITA

A vermiculita é um silicato hidratado de formato lamelar, contendo quantidades variáveis de ferro, magnésio, potássio e alumina. Suas características físicas são as mesmas das micas, no que se refere à clivagem típica, separando-se em finas lamelas flexíveis, porém sem elasticidade. Suas cores variam do bronze ao amarelo-amarronzado, com brilho perolado típico. (Santos e Navajas, 1981; Domenech e Peral, 2006). É um mineral inerte, quimicamente puro, não carcinogênico, sendo ainda não corrosivo, não combustível, não alérgico, inodoro, à prova de ataques de microorganismos e que não se encharca quando umedecido (Symons, 2002). A vermiculita brasileira possui ainda uma grande vantagem se comparada com a de outros países que é de não possuir amianto na sua composição mineralógica, o que agrega ainda mais valor á esse argilomineral nacional (Ugarte et al., 2008).

A origem do nome vermiculita vem do latim *vermicularis*, ou seja, na forma de um verme. Isto se deve ao fato de que sob aquecimento o mineral se expande macroscopicamente, assumindo um aspecto alongado e curvado, semelhante a um verme, e de baixa densidade. (Santos e Navajas, 1981; Brigatti et al., 2006; Slade e Gates, 2004). Esse efeito ocorre quando a vermiculita passa por um aquecimento brusco entre 800 e 1100°C, um processo rápido e simples e que proporciona

modificações estruturais na direção do espaço basal, possibilitando assim ampliar as aplicações do mineral vermiculita (Marcos e Rodriguez, 2009). Quando a vermiculita é aquecida neste intervalo de temperatura, durante um curto período de tempo, a água situada entre as camadas é rapidamente vaporizada, exercendo um efeito perturbador sobre as partículas, industrialmente chamado de esfoliação. Como consequência, um material altamente poroso é formado e esse se torna propício a muitos usos industriais. Neste processo, ocorre a remoção da água estrutural do mineral e também a desidroxilação da vermiculita, perdas consideradas irreversíveis (Marcos e Rodriguez, 2009).

2.4. COMPÓSITOS COM MATRIZ DE PMMA

As principais aplicações do PMMA estão relacionadas à confecção de artefatos transparentes, produtos para decoração, construção civil e componentes automotivos. Esse material é muito utilizado em aplicações que exijam transparência em peças com considerável espessura, leveza e resistência ao choque. Entretanto, existem limitações ao uso desse material, como a resistência ao impacto que não é muito alta, baixa resistência ao risco e à abrasão, alta inflamabilidade. Para atuar nessas limitações são empregados artifícios como a copolimerização com polímeros acrílicos de baixa massa molar ou a mistura com elastômeros (Huang e Chang, 2003; Dommen et al., 1997; Thiraphattaraphun et al., 2001). Entretanto, essas técnicas geralmente prejudicam a transparência do material, causando a diminuição da claridade óptica. Com a finalidade de se obter boas propriedades sem prejudicar a transparência do PMMA, alguns pesquisadores têm investido no desenvolvimento de compósitos e várias são as cargas utilizadas. Os estudos comprovam que a presença de partículas dispersas em matriz de PMMA melhora suas propriedades mecânicas e térmicas, sem prejuízos para a transparência.

A seguir, faz-se um levantamento dos trabalhos encontrados na literatura com compósitos utilizando matriz de PMMA, para a composição de um perfil do que já foi estudado e as lacunas que ainda podem ser exploradas.

Choi et al. (2001), Okamoto et al. (2001), Hwu et al. (2002), Cui et al. (2008), Nicolaidis et al. (2012), Tsai et al. (2013) e Prado et al. (2015) obtiveram nanocompósitos de PMMA com argilas bentoníticas por polimerização *in situ*. Alguns fizeram o uso de modificadores orgânicos. Já Gao et al. (2001) e Kim e Wilkie (2008) também utilizaram argilas bentoníticas com modificadores orgânicos em seus trabalhos, porém obtiveram os nanocompósitos por mistura em solução. Na maioria dos trabalhos, o estudo se concentra na estabilidade térmica da matriz, que melhora com a adição das argilas. Apenas Tsai et al. (2013) faz um breve estudo sobre as propriedades de superfície e de barreira, à gases e raio ultravioleta.

Kumar et al. (2003), Xiongwei et al. (2005), Brostow et al. (2010), Ribeiro (2013) e Arimatéia (2014) obtiveram compósitos de PMMA com argila bentonítica por mistura no estado fundido. Alguns fizeram uso de modificadores orgânicos, constatando que há interferência desses modificadores no processo de intercalação. As propriedades térmicas novamente foram investigadas em todos os trabalhos indicando melhorias na estabilidade térmica da matriz. Brostow et al. (2010) e Arimatéia (2014) fizeram uma investigação mais detalhada acerca da resistência ao risco e à abrasão, e constataram que as argilas melhoram as propriedades de superfície da matriz. Dhibar et al. (2009) estudaram os efeitos de três métodos para incorporação de argila no PMMA: por solução, por fusão e por polimerização *in situ*. A polimerização *in situ* promoveu melhor intercalação e dispersão da argila, bem como uma maior Tg,

Vahabi et al. (2016) estudaram a degradação térmica e o retardamento de chama de compósitos com cargas minerais, obtidos através de mistura por fusão. Foram usadas três cargas minerais, com geometrias diferentes: argila montmorilonita (placas), sepiolita (fibrilar) e óxido de zircônio (esférica). Os compósitos foram ainda combinados com polifosfato de amônio. Os compósitos contendo APP e sepiolita apresentaram o melhor comportamento ao fogo. Estudos reológicos foram realizados para estabelecer uma relação entre viscosidade e inflamabilidade. A adição do óxido de zircônio à matriz de PMMA faz a viscosidade diminuir, em consequência disso, a resistência ao fogo também diminui. Auliawan e Woo (2011) e He et al. (2013)

utilizaram argila do tipo vermiculita para produzir compósitos poliméricos de PMMA com outros polímeros. Os trabalhos investigaram os efeitos da vermiculita na mobilidade das cadeias poliméricas.

Kashiwagi et al. (2003) estudaram o efeito da sílica em escala nanométrica na inflamabilidade do PMMA. Os compósitos foram produzidos via polimerização *in situ* e apresentaram boa transparência e boa dispersão. A adição de 13% de sílica nanométrica não alterou a estabilidade térmica do PMMA, mas induziu uma pequena melhoria no módulo e reduziu a taxa de liberação de calor em 50%. O mecanismo de retardância à chama do sistema não foi eficaz. Neste mesmo ano, Ahmad et. al. (2007) também estudaram o efeito da sílica (SiO_2) e do óxido de titânio (TiO_2) no PMMA em escala nanométrica em compósito obtidos por polimerização *in situ*. A incorporação dos óxidos não alterou o mecanismo de degradação térmica do PMMA. Li et al. (2012), Singh et al (2011) e Silva et al. (2014) também obtiveram nanocompósitos de PMMA com sílica, no entanto seus estudos também abrangeram investigações acerca das propriedades de superfície. Li et al. (2012) prepararam nanocompósitos por prensagem a quente que apresentaram aumento da resistência ao desgaste por abrasão. Singh et al. (2011) investigaram a resistência ao impacto de painéis multicamada transparentes reforçados com sílica nanométrica. Adesivos poliméricos reforçados com nanopartículas de cerâmica exibiram resistência ao impacto significativamente superior em comparação com os adesivos poliméricos puros. Esses painéis possuem grande potencial em aplicações relacionadas a blindagens contra projéteis de baixo impacto. Já Silva et al (2014) optaram pela incorporação de sílica precipitada amorfa. Seu foco principal foi o aumento da dureza e da resistência à abrasão. O desenvolvimento dos compósitos PMMA/ SiO_2 foram obtidos por mistura no estado fundido. Em geral, observou-se que foi possível aumentar a resistência ao desgaste, risco e a dureza das chapas.

Shang et al. (2016), Liu et al. (2016), Pan et al. (2017) e Zakiyan et al. (2017) obtiveram nanocompósitos de PMMA com grafeno, nano tubos de carbono e carbono negro. Os compósitos apresentaram ganhos na resistência à flexão e na estabilidade térmica. O aperfeiçoamento no desempenho mecânico e térmico é atribuído à eficácia na dispersão do óxido de grafeno na matriz, que é dependente do método de preparação deste óxido e que permite ter o controle dessas propriedades para atender a aplicações específicas. Os compósitos com grafeno apresentaram ainda melhor capacidade de reter as correntes elétricas no polímero em comparação com os nanotubos, mas na blindagem às ondas eletromagnéticas, os nanotubos se mostraram superiores, em virtude de sua geometria promover uma estrutura que favorece a absorção e reflexão das ondas. Nos compósitos com carbon negro, houve um aumento da condução elétrica.

Laachachia et al. (2005) obtiveram nanocompósitos de PMMA com vários óxidos metálicos através de mistura no estado fundido. Estudaram o efeito combinado da adição de óxidos metálicos e argilas organofílicas aos sistemas compósitos e constataram que pode haver melhorias na estabilidade térmica e na resistência à chama destes materiais. Em 2007, publicaram mais detalhes acerca de seus estudos, tratando especificamente das interações entre o PMMA e a alumina, confirmando a atuação desta carga como reforço na estabilidade térmica do polímero (Laachachia et al., 2007).

Ash et al. (2004) e Hasan et al. (2014) obtiveram nanocompósitos de PMMA com alumina através de polimerização *in situ*. A inserção da alumina no sistema alterou a temperatura de transição vítrea (T_g). Algumas teorias são apresentadas para explicar a interação das nanopartículas de alumina com o PMMA, mas o efeito da dispersão e do tamanho das partículas parece ser o motivo das alterações na T_g . Foram apresentados ainda breves estudos sobre as propriedades mecânicas e a dureza dos nanocompósitos. Alzarrug et al. (2015) também optaram pela polimerização *in situ* para a produção de compósitos com PMMA e alumina. Os autores avaliaram o efeito de diferentes tipos de alumina nas propriedades mecânicas de compósitos e compararam as propriedades dos compósitos de PMMA contendo uma alumina sintetizada com algumas comerciais.

Cinausero et al. (2008) e Sezavar et al. (2015) também obtiveram nanocompósitos de PMMA com alumina mas optaram pela mistura no estado fundido. Cinausero et al. (2008) estudaram a influência da modificação da superfície da alumina na estabilidade térmica e na resistência à chama do PMMA. Foram obtidos nanocompósitos de PMMA com alumina bem dispersas e que exibiram melhor estabilidade térmica e resistência à chama. Já Sezavar et al. (2015) estudaram a influência da alumina em tamanho nanométrico no mecanismo de fratura do PMMA, que é do tipo frágil.

A partir do levantamento das principais pesquisas com compósitos de PMMA e cargas particuladas nos últimos 15 anos, nota-se um leve decréscimo nas pesquisas que envolvem sistemas compósitos de PMMA, talvez em virtude do desafio de manter sua transparência ou o interesse por polímeros que promovam maior sustentabilidade. No entanto, percebe-se que há interesse no desenvolvimento de sistemas de PMMA com cargas particuladas, mas poucos pesquisadores exploraram a melhoria da resistência à abrasão, ao risco e uma maior dureza, além da inflamabilidade, que é uma das principais limitações do PMMA. Para a incorporação das cargas no PMMA, a maioria dos pesquisadores utiliza a polimerização *in situ* do PMMA, enquanto que neste trabalho utilizou-se a mistura no estado fundido, com auxílio de extrusora e injetora, que são processos mais utilizados pelas indústrias de mistura e processamento de artefatos poliméricos. Além disso, neste trabalho, propõe-se o uso de uma carga sintetizada em laboratório, a alumina, e outra que é extraída de minas da região do Nordeste, como é o caso da argila vermiculita, cujas pesquisas para desenvolvimento de compósitos com PMMA não foram reportados na literatura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

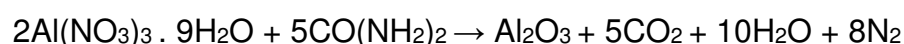
- Como matriz polimérica utilizou-se o PMMA (PMMA) Acrigel® LEP100, fornecido pela Unigel Plásticos S/A (informações técnicas do fabricante no Anexo 1);
- Alumina nanométrica sintetizada (ALS) cuja síntese é feita por combustão do nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) da Vetec, $\text{PM}=375,13$ g/mol, e ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) da Vetec, $\text{PM}=60,06$ g/mol (Freitas et al., 2006; Sharma et al., 2012; Silva et al., 2015) (Equação 1 e 2). A síntese, processamento e caracterização desta alumina são realizados na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) segundo metodologia utilizada por Cordeiro et al. (2010) e Silva et al. (2012), no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (informações técnicas dos insumos no Anexo 2 e 3);
- Alumina Trihidratada micrométrica (ALC), fornecida pela Alcoa Alumínio S.A. – Brasil, com características de retardância à chama (informações técnicas do fabricante no Anexo 4);
- Argila vermiculita fina (VERM) piroexpandida em forno mufla a 900°C , proveniente da Mina Nova, localizada no município Santa Luzia-PB, cedida pela UBM – União Brasileira de Mineração;

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. SÍNTESE DA ALUMINA ALS

O processo de síntese da alumina foi realizado por meio da reação de combustão, conforme as Equações 1 e 2, entre o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), que é a fonte dos cátions para a produção do óxido metálico, e a ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), que é o combustível redutor (Freitas et al., 2006; Sharma et al., 2012). Segundo metodologia utilizada por Silva e colaboradores (2015), para a produção de 100g, utilizou-se 71,41g de nitrato de alumínio e 28,58g de ureia. Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos estabelecida pela estequiometria de acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos. Misturou-se os dois componentes manualmente, em um recipiente de alumínio apropriado para a realização do processo de combustão. A mistura foi aquecida inicialmente sobre uma placa de aquecimento, onde rapidamente entrou em ebulição e tornou-se viscosa (Figura 2a). Com a continuidade do aquecimento, a solução aumentou de volume e tornou-se espumosa. Uma grande quantidade de gases começou a se desprender e foram liberados até acontecer a autoignição (combustão) (Figura 2b e 2c). Após o início da combustão (aparecimento de uma chama luminosa), o pó de alumina começa a se formar na forma de flocos esvoaçantes (Figura 2d, 2e e 2f). Um resumo do processo de síntese pode ser observado na sequência de fotos apresentadas na Figura 2.

(1) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:



(1)

(2) DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DO $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:



(2)

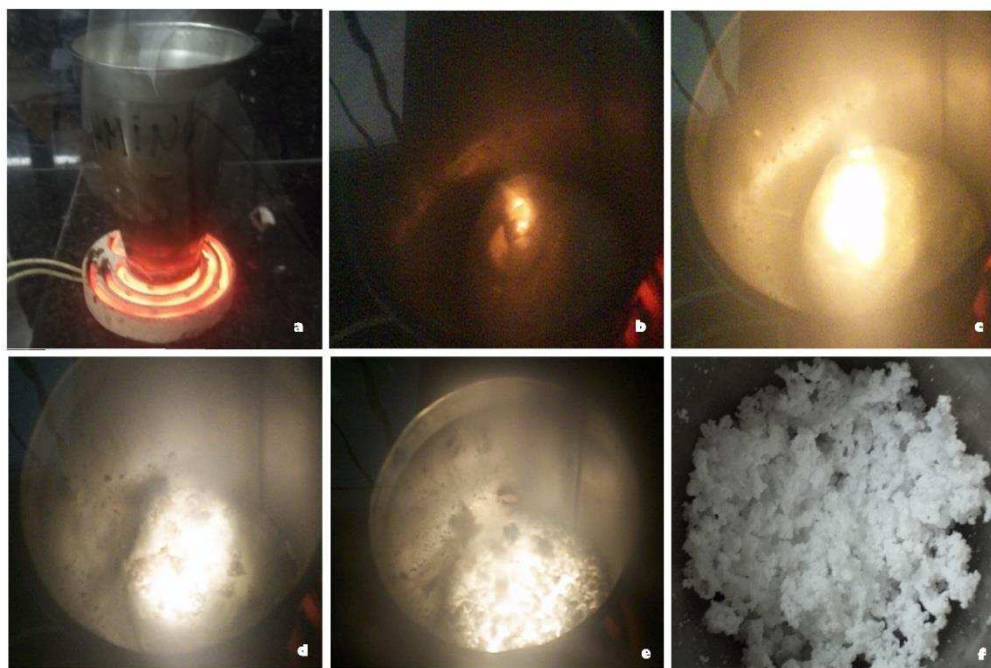


Figura 2 – (a) Aquecimento da mistura; (b) Autoignição da espuma após alguns minutos de ebulição; (c) Aumento da luminosidade da chama, que surge após a autoignição; (d) Aparecimento dos flocos de Alumina; (e) Flocos esvoaçando; (f) Produto final obtido;

3.2.2. PIROEXPANSÃO DA VERMICULITA

A amostra de vermiculita foi submetida a aquecimento para processo de piroexpansão a aproximadamente 900°C por 2 minutos. Empregou-se um forno mufla marca Quimis, modelo Q – 318D24 de 4000W, com termopar de NiCrNi e controlador digital de temperatura, conforme a Figura 3. A mufla é composta de cadinho de aço inoxidável, nas dimensões de 15x10x2,5cm, comportando em média de 50g de amostra, provida de haste de 50cm de comprimento, a qual permitirá um adequado manuseio do cadinho dentro da mesma. Após o processo térmico de piroexpansão, a amostra foi beneficiada em moinho de bolas tipo periquito e em seguida passada em peneira ABNT n°200, com abertura de 74 μ m.

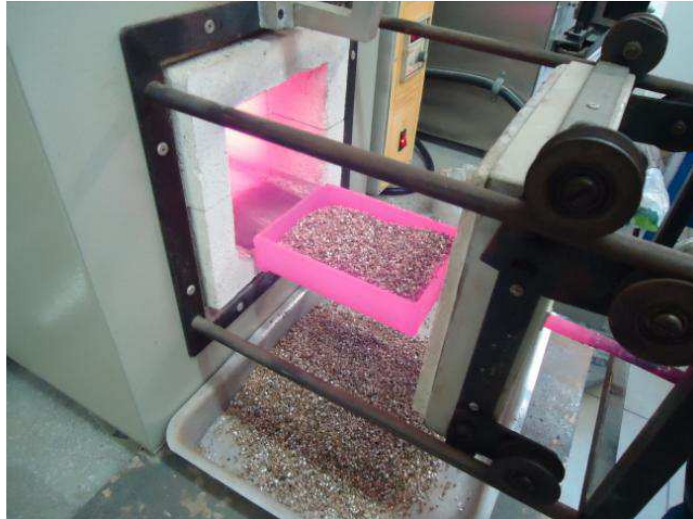


Figura 3 – Piroexpansão da vermiculita. (Silva, 2012)

3.2.3. PREPARAÇÃO DAS CARGAS CERÂMICAS

Na Figura 4 são apresentadas as imagens dos materiais cerâmicos após serem desaglomerados manualmente com o auxílio de almofariz e posteriormente passados em peneira ABNT nº 200 (abertura de 74 μ m).

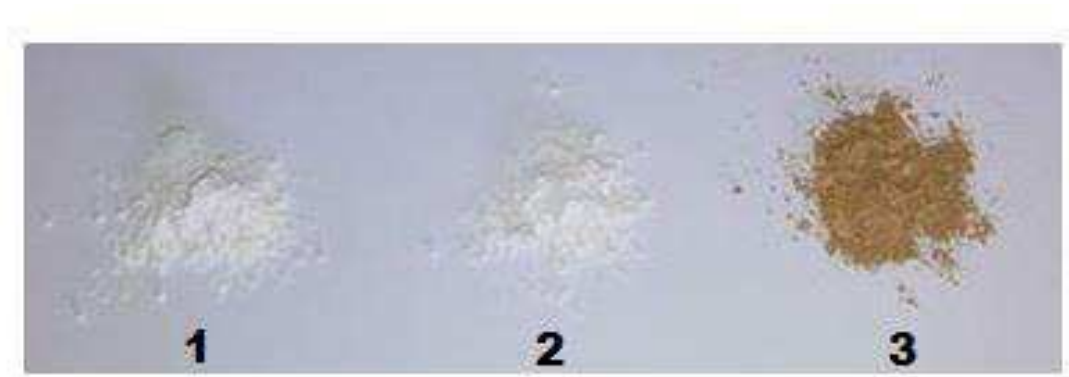


Figura 4 – Cargas cerâmicas incorporadas na matriz de PMMA: 1) Alumina sintetizada (ALS), 2) alumina comercial (ALC) e 3) vermiculita (VERM);

Para evitar perdas e facilitar a incorporação de materiais pulverulentos em matrizes poliméricas no estado fundido, é necessária a preparação prévia de concentrados das cargas com o polímero. Portanto, antes da preparação dos concentrados, o PMMA foi secado em estufa a vácuo por 15 h, a 60° C. Foi utilizado um misturador fechado da Polylab QC Rheomix 600 da Thermoscientific, onde os concentrados com as cargas cerâmicas foram preparados a 60rpm, sob temperatura de 200°C, com 45g de PMMA e 5g de carga cerâmica. Em seguida, os concentrados foram triturados em um moinho de facas. O PMMA puro e os concentrados foram colocados em estufa a vácuo por 15 h, a 60°C para posterior processamento em uma extrusora dupla-roscas corrotacional, ZSK de 18 mm, da Cooperion-Werner-Pfleiderer, com os seguintes parâmetros: 200°C na primeira zona e 230° nas demais zonas; velocidade de roscas de 250 rpm e alimentação manual. As formulações que foram extrusadas foram às seguintes:

- 1 e 3% de ALS com PMMA;
- 1 e 3% de ALC com PMMA;
- 1 e 3% de VERM com PMMA;

Na Figura 5 são apresentadas as imagens dos compósitos com 1% das cargas cerâmicas após processamento em extrusora.

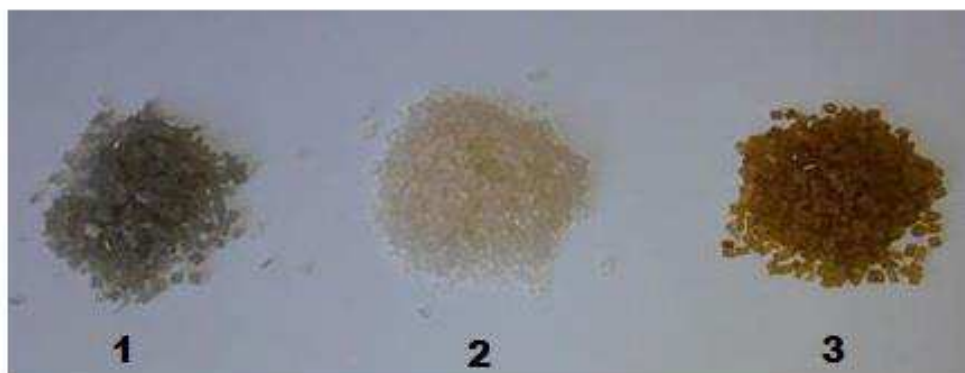


Figura 5 – Compósitos obtidos após a extrusão: 1) PMMA/ 1% AL S; 2) PMMA/ 1% AL C e 3) PMMA/ 1% VERM;

Após a extrusão, as misturas foram colocadas em estufa com circulação de ar a 60°C. Posteriormente, os compósitos foram moldados por injeção a 250°C, com temperatura de molde de 40°C, em uma Injetora Arburg Allrounder 270C. Antes da injeção, os compósitos foram secados em estufa a vácuo por 15 h, a 60° C. Para realização de ensaios abrasivos, fez-se necessária a confecção de placas de tamanho 10cm x 10cm. Para obtenção destas placas, fez-se a fusão prévia do material, através de um misturador fechado do tipo termocinético, da M. H. equipamentos LTDA, modelo 4651, e sua posterior prensagem em prensa hidráulica, com temperatura de prensagem variando de 200 a 250°C.

Na Figura 6 são apresentadas as imagens dos corpos de prova dos compósitos obtidos após a injeção e também uma das placas confeccionadas para abrasão.

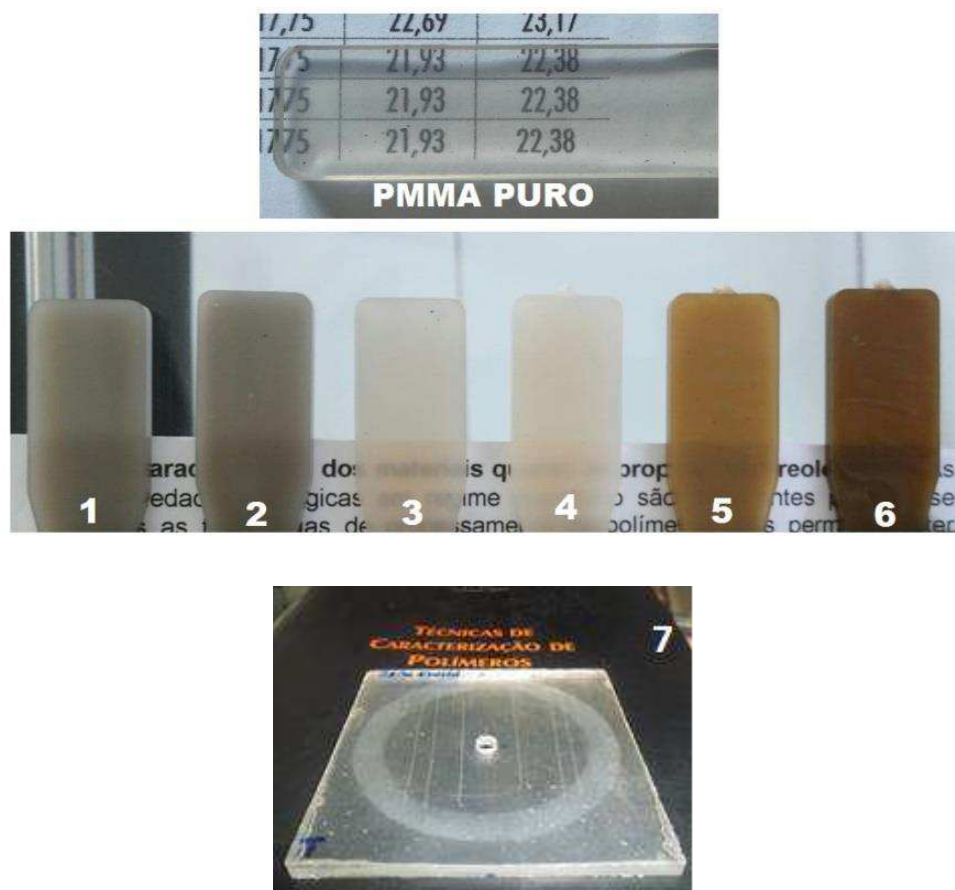


Figura 6 – Compósitos obtidos após a injeção na seguinte sequência: 1 e 2) 1 e 3% de AL S; 3 e 4) 1 e 3% de AL C; 5 e 6) 1 e 3% de VERM; 7) Placas para Abrasão;

3.2.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

- **Difração de raios X (DRX):** As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varreduras de 10 a 80° e de 10 a 40°, com velocidade de varredura de 2°/min.
- **Fluorescência de raios X (FRX):** As análises químicas das cargas cerâmicas foram realizadas por fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi o modelo EDX 700 da marca SHIMADZU.
- **Análise granulométrica:** A análise granulométrica por difração de laser utilizou o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de aglomerados. As amostras foram realizadas em um equipamento da marca Malvern modelo Mastersize 2000.
- **Análise termogravimétrica (TGA):** As análises foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu. Foi utilizada a taxa de aquecimento 10°C/min com a temperatura variando da temperatura ambiente a 1200 °C, utilizando atmosfera de N₂.
- **Análise térmica diferencial (ATD):** As análises foram conduzidas em aparelho DTG 60-H da Shimadzu. Foi utilizada a taxa de aquecimento 10°C/min com a temperatura variando da temperatura ambiente a 800 °C, utilizando atmosfera de N₂.
- **Espectrofotometria vibracional molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):** As análises de FTIR foram realizadas com as aluminas na forma de pó, em um espectrômetro Nicolet AVATAR TM 360 ESP, varredura de 4000 e 400cm⁻¹.

- **Ensaio mecânico de Tração e Impacto:** Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento LR 10K da LLOYD Instruments, operando a uma velocidade de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638. Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST.
- **Ensaio de Dureza e Microdureza Vickers:** O ensaio de dureza foi realizado em um durômetro analógico Shore D da Woltest, apenas para avaliação qualitativa da dureza apresentada pelos materiais. A microdureza Vickers foi realizada em um microdurômetro modelo Shimadzu HMV-G com uma aplicação de uma carga de 1kgf durante 10s.
- **Ensaio de Resistência à Abrasão:** Para determinar a resistência por abrasão das chapas, dos materiais confeccionadas, foi utilizado equipamento da Taber Industries, modelo 5135 abraser (Rotary plataforma abraser), do Laboratório de Compósitos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D4060-95. O rebolo utilizado foi o CS-10, com peso padrão de 1000g e o teste foi realizado com 100 ciclos. O resultado deste ensaio é dado na forma de índice de desgaste (I) de acordo com Equação 3:

$$I = \frac{[(A-B)1000]}{c} \quad (3)$$

Onde:

A=Peso da amostra antes do ensaio de abrasão [mg]

B=Peso da amostra após o ensaio de abrasão [mg]

C=Número de ciclos utilizados no ensaio

- **Ensaio de Risco de Hoffman:** O ensaio de risco foi realizado com um aparelho, desenvolvido por pesquisadores da Universidade do Rio Grande do Norte (UFRN), baseado no equipamento do ensaio de risco de Hoffman. O equipamento consiste em um carro contendo um peso padrão de 200g aplicado sobre uma superfície deslizante com riscador de aço comercial da marca Cortag. Com o movimento do carro, a agulha risca o material. Os riscos produzidos foram posteriormente analisados através de microscopia óptica.
- **Inflamabilidade horizontal (UL 94 HB):** O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagam a chama após a retirada da chama inicial. É utilizado com o objetivo de classificar como HB o material polimérico com uma velocidade de queima abaixo de um valor mínimo especificado (40mm/min). A execução é dada por corpos de prova injetados, de modo a apresentarem a normalização da *Underwrites Laboratories*, (Norma UL 94). As dimensões dos corpos de prova são as seguintes: 125 ± 5 mm de comprimento, $13 \pm 0,5$ mm de largura e espessura mínima de $3,0 \pm 0,2$ mm. Em média 20 corpos de prova foram testados.
- **Microscopia óptica e eletrônica de varredura (MO e MEV):** Foram realizadas análises morfológicas através de fotomicrografias obtidas nos seguintes modelos de microscópios eletrônicos de varredura: modelo Veja 3 da Tescan, utilizando uma tensão de 20kv e modelo SSX 550 Superscan da Shimadzu, utilizando uma tensão de 15kv. As superfícies de fratura das amostras entalhadas foram recobertas com ouro usando um SPUTTER COATER SCDO 50 da BAL-TEC. A análise dos riscos foi realizada em um microscópio óptico modelo OPTON TNB-01T.
- **Reometria de torque:** A caracterização reológica e a preparação dos concentrados foi realizada em um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler a 60 rpm, sob temperatura de 220°C.

- **Reometria em regime permanente e oscilatório:** O comportamento reológico dos compósitos em baixas taxas de cisalhamento foi avaliado por meio de ensaios reológicos em regime permanente de cisalhamento em um reômetro oscilatório Physica MCR301 da ANTON PAAR, sob atmosfera de ar. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1mm, sendo o intervalo de taxa de cisalhamento avaliado foi entre 0,01 e 10 s⁻¹ e o de frequência de oscilação foi de 0,1 a 600 rad/s, com amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear, em que a deformação utilizada para todas as amostras foi de 3%. A temperatura utilizada foi de 230 °C.
- **Reometria capilar:** Os ensaios de reometria capilar foram utilizados para avaliar o comportamento reológico dos compósitos em altas taxas de cisalhamento. Os ensaios foram realizados em um Reômetro Capilar SR20 da CEAST (Figura 10), em temperatura de 230° C, capilar (L/D=30) com diâmetro de 1mm e comprimento de 30 mm, e taxa de cisalhamento variando de 100 a 10000 s⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS CARGAS CERÂMICAS

4.1.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Na Tabela 1, são apresentados os resultados da composição química das cargas cerâmicas, obtidos após análise por FRX.

Tabela 1 - Composição química das cargas cerâmicas utilizadas nos compósitos.

	ALS (%)	ALC (%)	VERM (%)
Al₂O₃	99,92	98,21	15,80
Fe₂O₃	0,03	0,06	10,01
SiO₂	-	1,56	44,86
K₂O	0,01	-	3,61
MgO	-	-	20,65
Na₂O	-	0,12	-
CaO	-	-	2,77
MgO	-	-	20,65
TiO₂	-	-	1,10
Outros Óxidos	0,05	0,05	1,20

Pela FRX da ALS, percebe-se a eficiência do processo de síntese pelo grau de pureza do produto obtido, cerca de 99,92% de Al₂O₃. Não há indícios do contaminante SiO₂ em virtude do processo de obtenção desta alumina, que é via reação de combustão entre o nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O), que é a fonte dos cátions para a produção do óxido metálico, e a ureia ((NH₂)₂CO), que é o combustível redutor. Há teores residuais de alguns óxidos que podem ser de contaminantes presentes nos insumos e no reator, usados para a reação de combustão (Cordeiro et al., 2010; Sharma et al., 2012; Silva et al., 2015). Pela FRX da ALC, pode-se observar baixos níveis de contaminantes provenientes de óxidos metálicos, resultando em produtos com baixos teores de insolúveis, importante fator em diversas aplicações químicas.

A ALC apresenta 98,21% de Al₂O₃. Os óxidos SiO₂, Fe₂O₃ e Na₂O apresentam-se como principais impurezas, o que é coerente com a origem desta alumina, cuja

extração é feita da bauxita, por meio do processo de Bayer. A bauxita é uma mistura natural de óxidos de alumínio, antes considerada mineral. Seu principal componente é o Al_2O_3 , mas também contém sílica, óxido de ferro, dióxido de titânio, silicato de alumínio e outras impurezas em quantidades menores. Os principais hidróxidos de alumínio encontrados em proporções variadas na bauxita são Gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), também conhecida como Alumina Trihidratada e os isômeros Boehmita e diásporo. Para a retirada dos óxidos que constituem a bauxita, há uma etapa no processo Bayer (Digestão) que consiste em adicionar hidróxido de sódio (NaOH) diluído em água, pois os óxidos de alumínio, que são anfóteros, reagem com o NaOH formando água e aluminato de sódio (Constantino et al., 2002; Soares et al., 2014). O principal objetivo desta etapa é dissolver o óxido de alumínio e reduzir o teor de sílica para garantir a pureza adequada dos produtos finais.

Quimicamente, a composição da vermiculita é rica em óxidos. É o que se pode perceber pela FRX obtida para a VERM. É composta em grande parte por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e magnésio (MgO). O silício está presente em maiores porcentagens do que o alumínio, o que é característico da estrutura de um filossilicato, enquanto os elementos magnésio e ferro podem ser os elementos de substituição isomórfica. Além disso, parte do silício pode ser de sílica presente normalmente na vermiculita, bem como outros minerais acessórios que compõem esse argilomineral (Hindman, 1994). A vermiculita pode ser derivada da Biotita, Flogopita, Diopsídio, Hornblenda e Serpentina por um dos processos seguintes: (i) intemperismo ao longo da zona de falha até a profundidade de 100m; (ii) alteração hidrotermal a baixa temperatura (menos que 350°C) de piroxenito, peridotitos, dunitos, carbonatitos e anfibolitos, cortados por granodioritos e pegmatitos, ambos alcalinos. Em decorrência de as alterações relativas ao processo de formação da vermiculita não serem completas, é comum a ocorrência do mineral intercalado com biotita ou clorita. Os elementos químicos contidos na vermiculita, em especial ferro, alumínio e magnésio, estão relacionados a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas. Esta, de um modo simples, pode ser entendida como uma solução aquosa aquecida, usualmente acima de 50°C , caracterizada por composição química complexa, dada por diversas substâncias dissolvidas. (Hindman, 1994; Ugarte et al., 2008).

4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 7 é apresentado o padrão difratométrico obtido para ALS e seu possível arranjo cristalino.

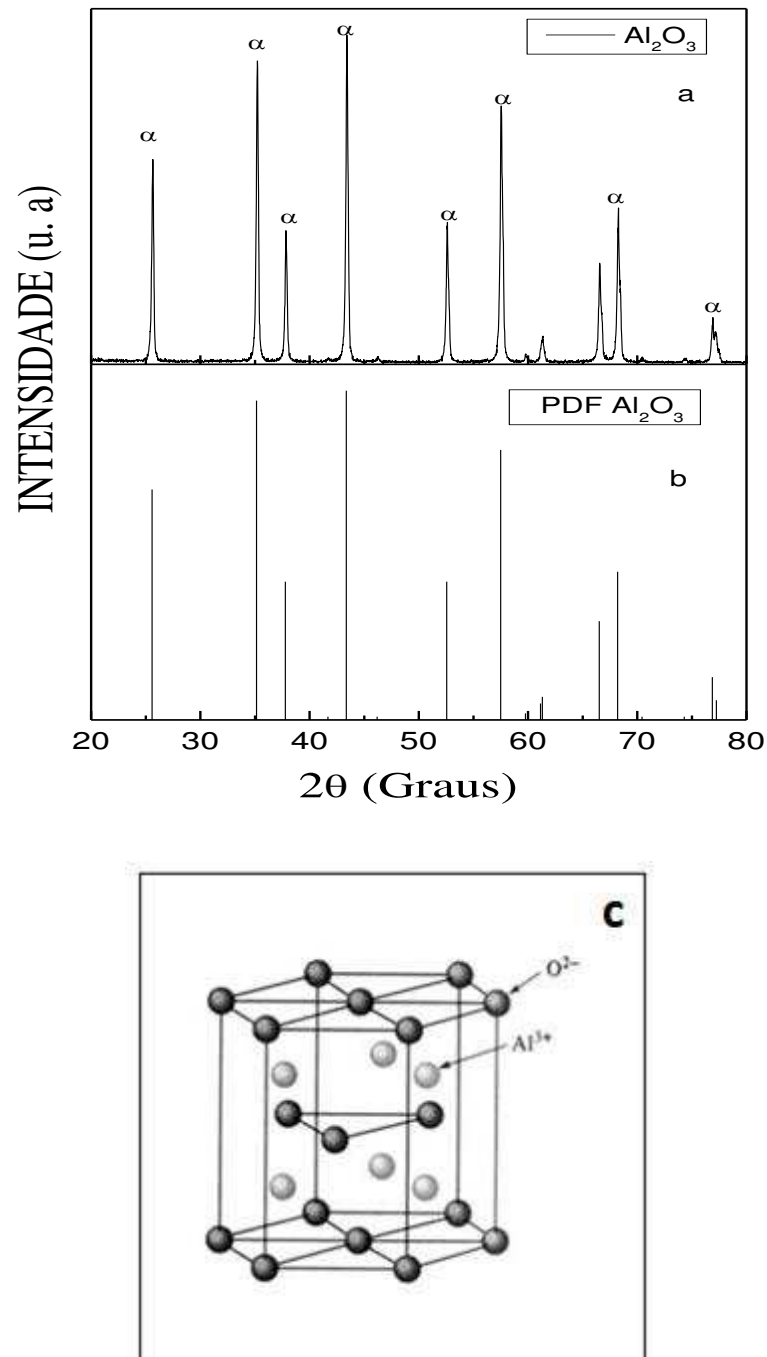


Figura 7 – Padrão difratométrico apresentado pela ALS (a), Cartão de número ICDD 00-42-1468 (b) e a estrutura cristalina apresentada pelo corídon (Jonh, 1999) (c).

O padrão difratométrico apresentado pela ALS na Figura 7a é semelhante encontrado no cartão de número ICDD 00-42-1468, cuja fase cristalina majoritária identificada é da α - Al_2O_3 , a mesma estrutura cristalina apresentada pelo mineral coríndon (Santos et al., 2000b; Sirotinkin et al., 2012; Tripathi et al., 2012; Sathyasseelan et al., 2013). Esse mineral possui uma estrutura cristalina romboédrica, apresentando-se na forma de placas hexagonais ou prismas hexagonais em virtude da presença de um arranjo quase hexagonal onde íons de Al^{3+} estão ordenados simetricamente em interstícios octaédricos, estando cada íon de alumínio próximo de seis íons de oxigênio equidistantes (Figura 7c) (Gitzen, 1970; Hart, 1990; Chawla, 1993; Toniolo et al., 2005). Pode-se observar ainda, que todos os picos apresentam-se com elevada intensidade e elevada largura basal, em todas as reflexões observadas, indicando que as amostras apresentam características nanométricas e elevada cristalinidade (Castro e Gouveia, 2003; Freitas et al., 2006; Cordeiro et al., 2010; Sharma et al., 2012).

Na Figura 8 é apresentado o padrão difratométrico obtido para ALC e seu possível arranjo cristalino. A ALC corresponde a um hidróxido de alumínio cristalino hidratado amplamente comercializado. Existem cinco hidróxidos de alumínio cristalinos naturais: três de fórmulas $\text{Al}(\text{OH})_3$, cujos nomes dos minerais são Gibbsita, Baierita e Nordstrandita, e dois de fórmula AlOOH , Boemita e Diásporo (Santos, 1985a; Santos, 1985b). O padrão difratométrico apresentado pela ALC na Figura 8a corresponde à estrutura cristalina do mineral Gibbsita, pois se assemelha ao padrão encontrados nos cartões de número ICDD 33-0018, cuja fase cristalina majoritária que é identificada nos mesmos é da γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ junto com outros contaminantes (Santos et al., 2000b; Prado et al., 2012; Sathyasseelan et al., 2013; Gangwar et al., 2014; Reddy et al., 2014).

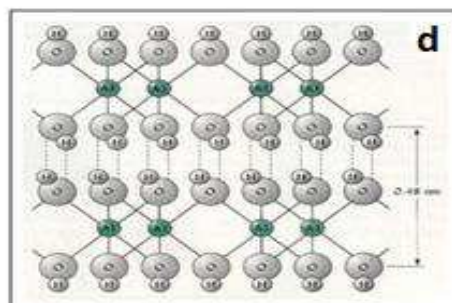
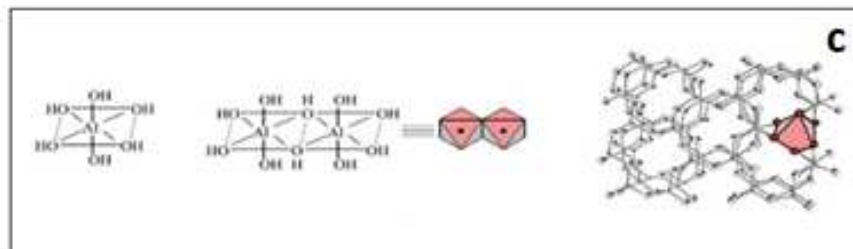
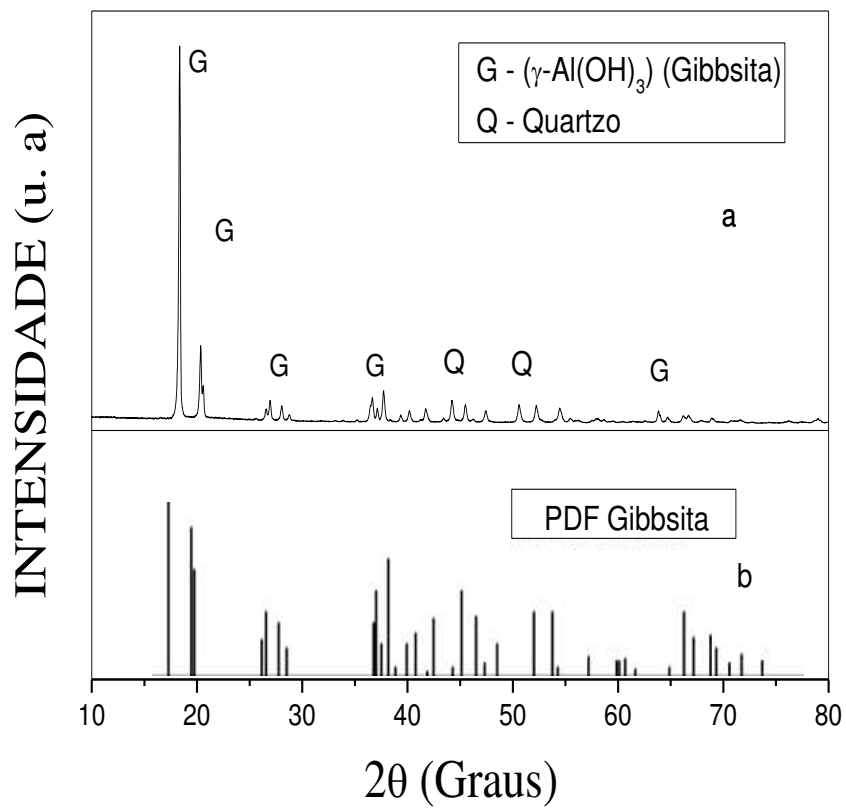
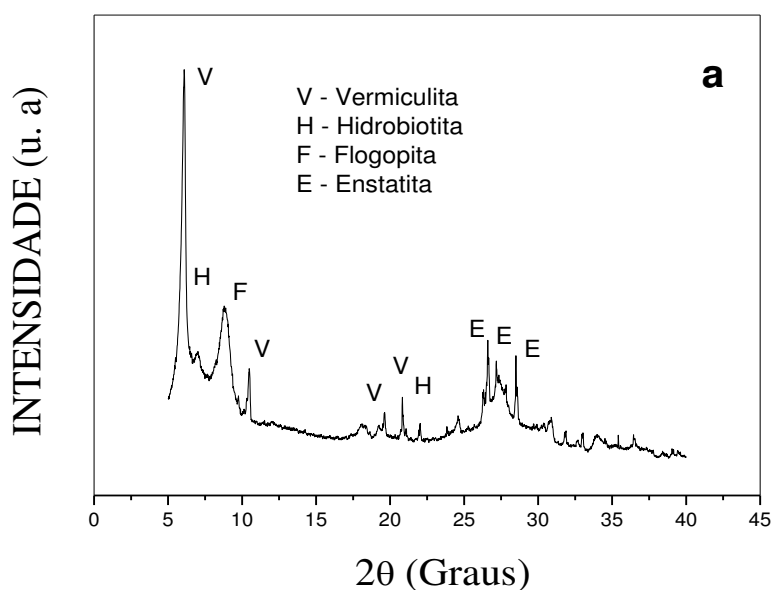


Figura 8 – Padrão difratométrico apresentado pela ALC (a), Cartão de número ICDD 33-0018 (b), arranjo cristalino da gibbsita segundo Constantino et al. (2002) (c) e segundo Jonh (1999) (d).

A gibbsita apresenta-se na natureza geralmente com hábito pseudo-hexagonal tabular (Santos et al., 2000a). Cristaliza no sistema monoclínico, podendo ser visualizada como folhas de empacotamento hexagonal fechado (Figura 8c), abertas acima e abaixo, entre as várias camadas de empacotamento. Em cada folha hexagonal, cada alumínio é octaédricamente coordenado a seis grupos OH^- e cada hidroxila é coordenada a dois alumínio com um sítio octaédrico vazio (Figura 8d). Essas unidades octaédricas arranjam-se de modo a originar uma camada bidimensional (Figura 8c). A gibbsita também pode ser visualizada como duplas camadas de OH^- com cátions de alumínio ocupando $2/3$ dos interstícios. O empacotamento ocorre de tal forma que cada grupo de hidroxila se alinha ao outro, de maneira que estes estão alinhados acima e abaixo uns dos outros segundo as cargas (Figura 8c). (Gitzen, 1970; Santos, 1985a; Hart, 1990; Chawla, 1993; Santos et al., 2000b; Santos et al., 2001; Soares et al., 2014) Vale ressaltar que nas lamelas da gibbsita, $1/3$ dos sítios octaédricos não estão preenchidos por íons Al^{3+} , ou seja, existem interstícios de simetria octaédrica. A falta de uma carga sobre as camadas de Gibbsita significa que não haverá carga para reter íons entre as camadas e atuar como uma "cola" para manter as camadas juntas. As camadas somente manter-se-ão juntas por forças residuais de ligação e isto resultará em um material macio e facilmente clivável (Hart, 1990; Constantino et al., 2002; Soares et al., 2014).

Na Figura 9 é apresentado o padrão difratométrico obtido para VERM piroexpandida e seu possível arranjo cristalino.



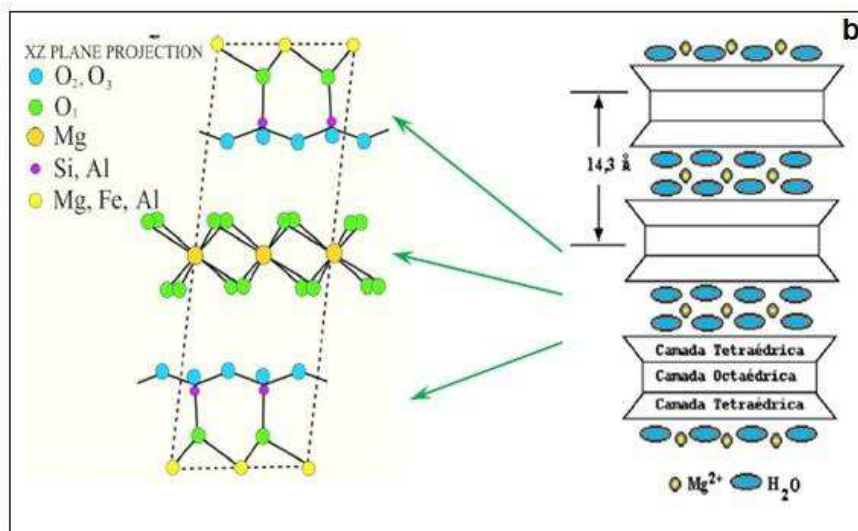


Figura 9 – Padrão difratométrico apresentado pela VERM (a) e sua estrutura cristalina (Bigham et al., 2001) (b).

Observando-se a Figura 9a, pode-se observar o pico característico da vermiculita ($2\theta = 6,14^\circ$) referente as reflexões basais do plano (002), que é o reflexo mais característico deste argilomineral (ICDD 16-0613 e ICDD 74-1732), bem como outros picos de baixa intensidade (Marcos e Rodriguez, 2016; Suctu, 2015; Koksai et al., 2015). Esta amostra apresenta interestratificações de vermiculita com hidrobiotita e flogopita, apresentando ferro e magnésio em camadas octaédricas. Para a piroexpansão desse argilomineral, fez-se uma calcinação a aproximadamente 900°C , o que resultou na formação da fase enstatita. (Marcos e Rodriguez, 2016; Suctu, 2015; Koksai et al., 2015)

A vermiculita corresponde a um mineral hidratado, que pode resultar da alteração de uma mica, mais comumente a biotita. Os minerais comumente associados à vermiculita são: a biotita, hidrobiotita, piroxenita, apatita, anfibólio, sienito, serpentinito, flogopita, diopsídio, clorita, amianto, talco e minerais argilosos (Hindman, 1994; Ugarte et al., 2008). A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas (Figura 9b). Os grupos tetraédricos e octaédricos têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando Si^{4+} e Al^{3+} , eventualmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos

tetraédricos, e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} , eventualmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica (Figura 9b). Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (forma trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidos (formas dioctaédricas) (Aguiar e Novaes, 2002; Muñoz e Castelló, 2003; Ugarte et al., 2008). Cabe mencionar que a estrutura cristalina tetraédrica ou octaédrica favorece a troca catiônica ao processo de intercalação da vermiculita, em que nova classe de materiais pode se formar, com a adsorção do agente intercalante (Ugarte et al., 2008; Santos e Masini, 2007).

4.1.3. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Na Figura 10 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das aluminas e da argila vermiculita piroexpandida e seus respectivos diâmetros médios, obtidos na curva acumulada em 50%.

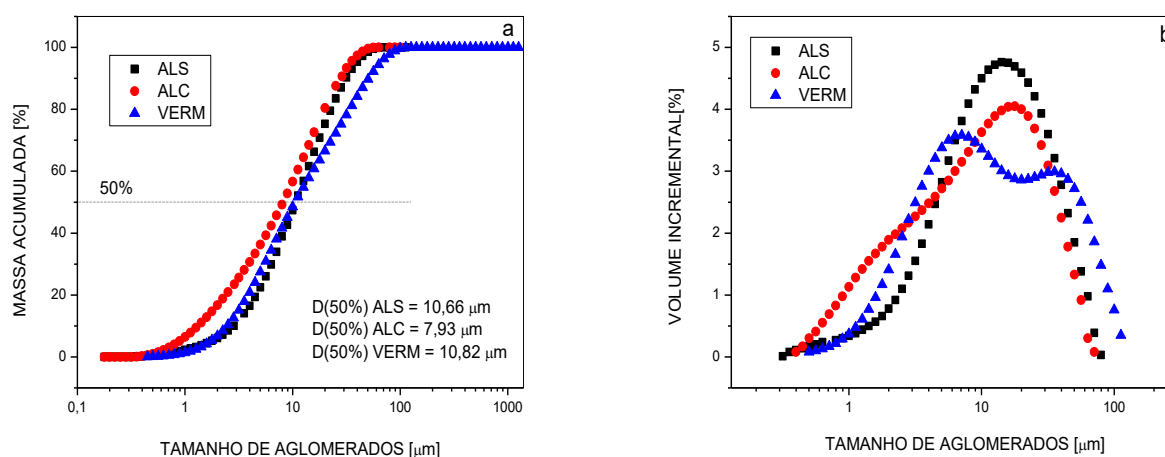


Figura 10 – Curvas de distribuição granulométrica das cargas cerâmicas.

As cargas minerais cerâmicas correspondem a uma população de partículas de tamanho variável. Sendo assim o termo “tamanho” somente será correto em se tratando de partículas em uma população monodispersa, o que não é caso das cargas utilizadas neste trabalho. É por isso que se utiliza o tamanho ou diâmetro mediano

das partículas como parâmetro para análise, que é definido como sendo a dimensão onde a metade da massa da população é inferior a um determinado diâmetro. (Mareri et al., 1998; Moore e Edward, 1996) Com base neste conceito, a ALC apresentou o menor diâmetro mediano, seguida da ALS e da VERM, com maior diâmetro mediano, valores obtidos pelas curvas acumuladas em 50% (Figura 10a). Observando-se as curvas apresentadas na Figura 10b, nota-se que a ALS e a ALC apresentam comportamento monomodal, com seus aglomerados de partículas se concentrando apenas em torno de uma faixa de diâmetros, o que induz a formação de apenas um pico na curva e a VERM, comportamento bimodal, com seus aglomerados de partículas se concentrando em torno de duas faixas de diâmetros, induzindo a formação de dois picos na curva. Percebe-se ainda que a ALC e a VERM possuem uma variação considerável no tamanho dos aglomerados de suas partículas, enquanto que os aglomerados apresentados pela ALS abrangem uma faixa mais estreita de diâmetros.

Segundo Lange (1989) aglomerados com diâmetro mediano entre $5\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$ são caracterizados como duros e de difícil desaglomeração. Acima de $10\mu\text{m}$ são considerados agregados. Os pós cerâmicos constituídos por partículas de tamanho nanométrico ($<0,1\ \mu\text{m}$) e seco, geralmente apresentam formação de aglomerados moles. Com base neste conceito e nos resultados obtidos pela análise granulométrica, as cargas cerâmicas não apresentaram populações nanométricas. No entanto, o difratograma apresentado pela ALS (Figura 7a) indicou a presença de partículas nanométricas, resultados observados também por Freitas et al. (2006) e Cordeiro et al. (2010), que obtiveram óxidos de alumínio pela mesma rota de síntese. Para a ALC, os resultados obtidos, estão dentro da faixa de diâmetros apresentada pela sua ficha técnica (Anexo3).

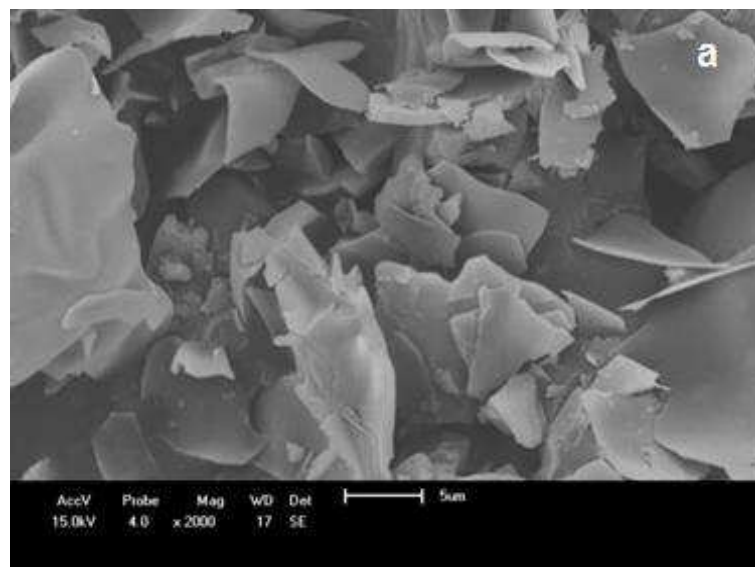
A detecção do tamanho exato das partículas durante o ensaio granulométrico está relacionada à sua dispersão em meio aquoso, que é necessária para a realização do ensaio. Como o hábito das cargas cerâmicas é de se apresentarem sempre agregadas, a total individualização das partículas durante o ensaio é difícil e a força de adesão é ainda maior para menores tamanhos de partículas. A diminuição do diâmetro médio das partículas faz com que as forças gravitacionais diminuam que são as forças que as mantêm separadas, e a ação das forças de Van der Waals e eletrostáticas passam a ser significativas provocando aglomeração tanto maior quanto

menor for o tamanho da partícula. (Mareri et al., 1998; Moore e Edward, 1996) É provável que a difícil dispersão da ALS durante o ensaio tenha sido o motivo da curva de distribuição granulométrica não ter indicado a presença de partículas nanométricas.

A interação entre as partículas – agregação – é um dos principais fatores a serem observados durante o processamento de compósitos com matriz polimérica. Os dois principais fatores que determinam a agregação das partículas são o tamanho da partícula e a anergia livre superficial (Mareri et al., 1998; Moore e Edward, 1996). A interação partícula/partícula resulta em distribuição não homogênea da carga, problemas no processamento, problemas na aparência e redução nas propriedades mecânicas. O efeito da agregação nas características dos compósitos será sempre piorar suas propriedades, principalmente a resistência ao impacto. (Mareri et al., 1998; Moore e Edward, 1996; Sahnoune et al., 2008)

4.1.4. MEV

A seguir são apresentadas as imagens feitas por microscopia das cargas cerâmicas que foram utilizadas indicando partículas com morfologias diferenciadas.



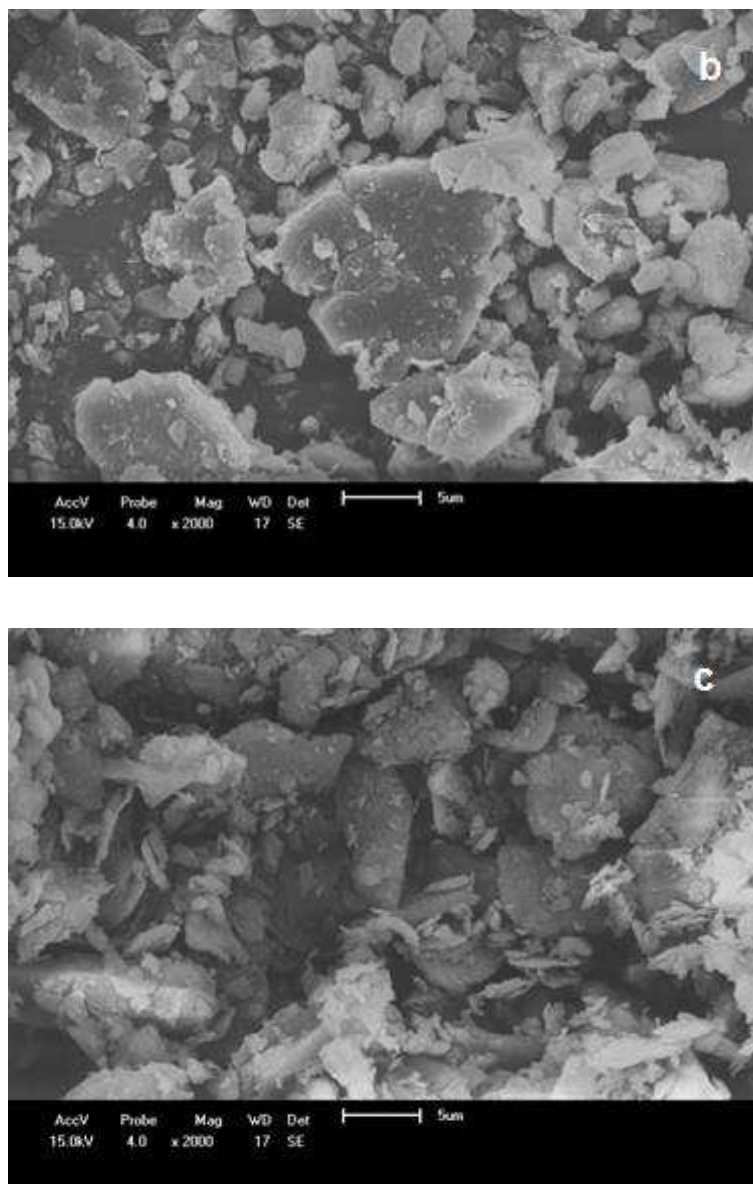


Figura 11 – Micrografias da (a)ALS, (b)ALC e (c)VERM, com aumento de 2000x.

A fase cristalina majoritária apresentada pela ALS (Figura 7a) foi identificada como sendo a mesma do mineral coríndon, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuja estrutura cristalina é romboédrica, o que faz este mineral apresentar-se normalmente na forma de placas hexagonais ou prismas hexagonais (Santos, 2000a; Sathyaseelan et al., 2013; Soares et al., 2014; Tripathi et al., 2012). A morfologia dos cristais formados depende das condições iniciais de síntese, no caso dos minerais, da síntese hidrotérmica (Filho et al., 2016). Pela imagem apresentada na Figura 11a, a ALS apresentou-se sob a forma de placas finas com geometrias irregulares e de tamanhos variados (Cordeiro et al., 2010; Freitas et al., 2006; Sharma et al., 2012; Silva et al., 2015). Podem-se observar ainda aglomerados quebradiços, indicando a existência de forças de Vander Waals.

Visto que a ALS é resultado de uma reação de combustão entre o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e a ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), realizada em laboratório, sua morfologia apresentou-se diferenciada do mineral coríndon cuja fase majoritária se forma acima de 1000°C . Trata-se de uma mesma fase cristalina, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mas com sínteses diferentes. A ALC, identificada como sendo a Gibbsita, segundo Mackenzie et al. (1975) e Sweegers et al. (2001), apresenta-se comumente na forma de partículas tabulares ou prismáticas também de base hexagonal. Esta morfologia típica pode ser observada na imagem apresentadas na Figura 11b. Pode-se perceber claramente aglomerados de cristais bem como a formação de alguns prismas de base hexagonal e/ou pseudo-hexagonal, com arestas afiadas e contornos irregulares, podendo esta última característica ser efeito da moagem que foi realizada para melhor incorporação no polímero (Filho et al., 2016; Kiyoura et al., 2000; Santos et al., 2000a; Sathyaseelan et al., 2013).

A vermiculita é um argilomineral lamelar com empilhamento em camadas. A piroexpansão da vermiculita é um processo rápido e simples e proporciona modificações estruturais na direção do espaço basal, possibilitando assim ampliar as aplicações do mineral. Quando a vermiculita é aquecida a $\approx 1000^\circ\text{C}$ durante um curto período de tempo, a água situada entre as camadas é rapidamente vaporizada, exercendo um efeito perturbador sobre as partículas, industrialmente chamado de esfoliação. Como consequência, um material altamente poroso é formado e esse torna-se propício a muitos usos industriais. As partículas de vermiculita são expandidas na direção normal ao plano de clivagem basal para vinte ou trinta vezes do seu tamanho original. (Midgley e Midgley, 1960; Couderc e Douillet, 1973; Justo et al., 1989; Marcos et al., 2009) Observando-se a Figura 11c, percebe-se que as camadas da vermiculita piroexpandida estão esfoliadas, estão na forma de placas e têm distribuição irregular de tamanho. A sua morfologia característica após o processo de piroexpansão, que lembra um acordeão ou uma sanfona, foi desestruturada após a moagem da mesma, por isso sua apresentação na forma de placas irregulares. (Koksal et al., 2015; Suctu, 2015; Li e Yang, 2013)

Comparando-se os tamanhos dos aglomerados das cargas cerâmicas, têm-se a confirmação do que foi observado no ensaio granulométrico das mesmas, que a ALC e a VERM abrangem uma faixa de tamanhos de aglomerados bem maior a ALS, apresentando esta última uma uniformidade maior (Figura 10b).

4.1.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 12 são apresentadas as curvas da análise termogravimétrica (TG/DTG) das aluminas ALS e da ALC. Pela análise, percebem-se diferenças nos eventos térmicos apresentados pelas mesmas, provavelmente em virtude das diferentes fontes de obtenção. A ALC é obtida através do tratamento do mineral bauxita, o que implicará em uma composição inerente ao ambiente do qual foi extraída. Já ALS foi sintetizada em laboratório por reação química controlada entre o nitrato de alumínio nonahidratado e a ureia, insumos que podem não ter sido totalmente consumidos durante a reação e que podem estar influenciando no comportamento térmico desta alumina.

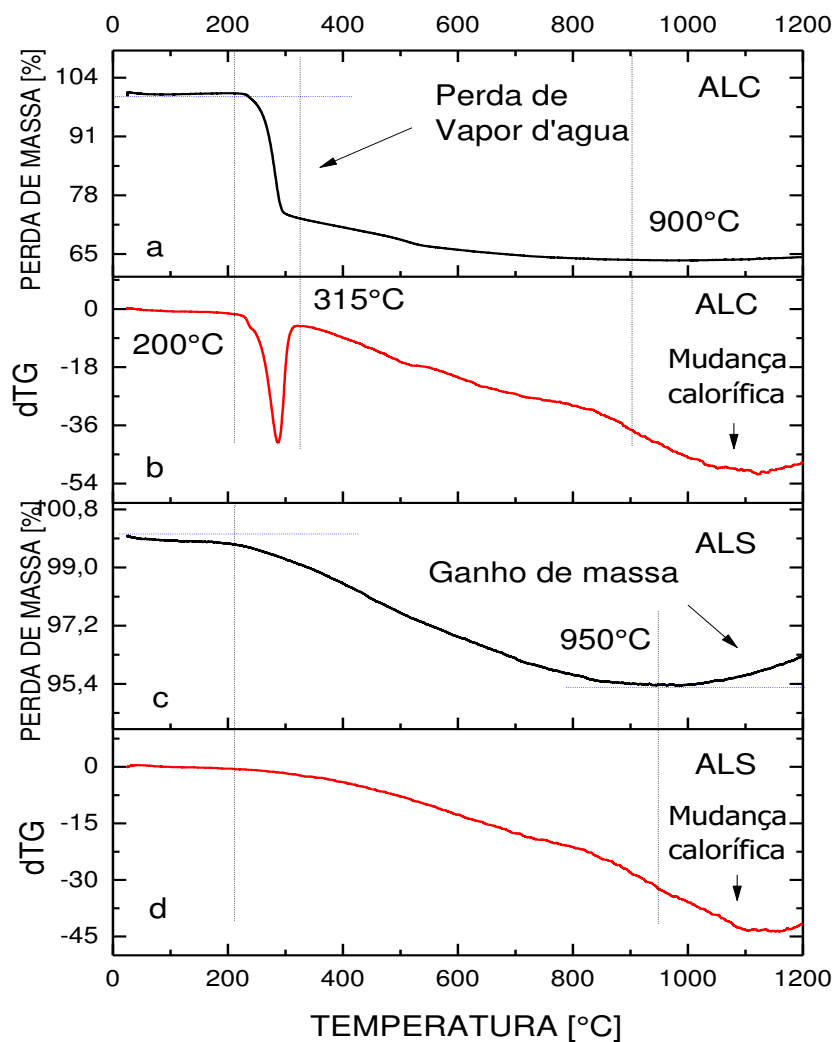


Figura 12 – Curvas termogravimétricas das aluminas utilizadas.

Observando-se as curvas de perda de massa e a sua derivada, apresentadas para a ALC, nota-se uma perda acentuada de massa entre 200°C e 315°C (Figura 12a) relativa a liberação de água na forma de vapor e caracterizada pelo pico intenso endotérmico apresentado pela curva derivada (Figura 12b), que indica intensa variação calorífica. Visto que uma das aplicações da ALC é como retardante a chama, em virtude da alta percentagem de água em sua composição, a evidência deste evento já era esperada. Com o aumento da temperatura, a amostra segue perdendo massa, provavelmente relacionada à perda de matéria orgânica e a liberação de hidroxilas presentes na bauxita gibbsítica (Figura 12a) (Toniolo et al, 2005; Santos, 1992; Cartaxo et al., 2011, Soares et al., 2014). Em torno de 900°C, pela curva derivada (Figura 12b), percebe-se uma variação calorífica indicada pelo início um pico endotérmico mais alargado que se estende até o fim do ensaio antecedido por uma discreta inflexão na curva. A partir deste ponto, nota-se ainda um discreto aumento de massa (Figura 12a). Sabe-se que, em relação à alumina, entre 800°C e 1000°C pode haver a nucleação de uma nova fase, a alumina pode passar da fase γ para a fase α . Conforme observado no difratograma da ALC apresentado anteriormente (Figura 8a), a fase majoritária apresentada por esta alumina é a fase γ , então pode está ocorrendo a nucleação de α -Al₂O₃ (Toniolo et al, 2005; Santos, 1992; Cartaxo et al., 2011; Soares et al., 2014). O discreto ganho de massa pode estar associado ainda à oxidação de elementos metálicos das fases MgAl₂O₄ e SiO₂, característicos de aluminas provenientes da bauxita (Santos, 1992).

Observando-se as curvas, apresentadas para a ALS, percebe-se que o ensaio já começa com perda de massa (Figura 12c). Estas perdas a baixas temperaturas, antes de 200°C, podem estar relacionadas ao início da decomposição dos insumos utilizados para síntese desta alumina e que não reagiram (Equação 1), o nitrato de alumínio nonahidratado e a ureia, cujos pontos de fusão são 73°C e 133°C, respectivamente, e sua faixa de temperatura de decomposição vai de 100°C a 300°C (Anexos 1 e 2). A amostra segue perdendo massa à medida que se aumenta a temperatura (Figura 12c). Entre 200°C e 800°C, têm-se as perdas de massa referentes à perda de matéria orgânica, água livre e adsorvida e é possível que haja ainda, a presença de cloretos, sulfatos e óxidos metálicos, que podem estar sendo decompostos neste intervalo, presentes em porcentagens pequenas como contaminantes dos insumos (Anexos 1 e 2). É possível que neste intervalo de

temperatura, essas decomposições estejam alterando o aspecto da curva derivada da ALS (Figura 12d) em relação à curva derivada da ALC (Figura 12b). Nota-se que a derivada da ALC está bem mais inclinada (Figura 12b), com a sua curva de perda de massa caindo rapidamente (Figura 12a), enquanto que a derivada da ALC parece apresentar variações caloríficas com liberação de calor (Figura 12d) e sua perda de massa parece ser mais lenta (Figura 12c). Em torno de 950°C, pela curva derivada (Figura 12d), percebe-se uma variação calorífica indicada por uma inflexão discreta na curva seguida pelo início um pico endotérmico mais alargado que se estende até o fim do ensaio. Neste ponto, nota-se ainda um aumento de massa mais visível do que se observou para a ALC (Figura 12c). Entre 800°C e 1000°C pode haver a nucleação de uma nova fase, como já mencionado, mas no caso da ALS, seu difratograma não apresentou evidências da fase γ (Figura 7a) (Toniolo et al, 2005; Santos, 1992; Cartaxo et al., 2011; Soares et al., 2014). O ganho de massa pode estar associado à oxidação de elementos metálicos que podem estar presentes nesta alumina em baixos percentuais (Santos, 1992).

Na Figura 13 são apresentadas as curvas da análise termogravimétrica (TG/DTG) da vermiculita piroexpandida. Pode-se observar dois picos endotérmicos em torno de 60°C e 177°C relacionados ao desprendimento de pequena quantidade de água, fisicamente absorvida pela superfície. Picos acima de 800°C são referentes à formação da fase Enstatita. (Sutcu, 2015; Koksall et al., 2015; Valaskova et al., 2009; Perez-Maqueda et al., 2003)

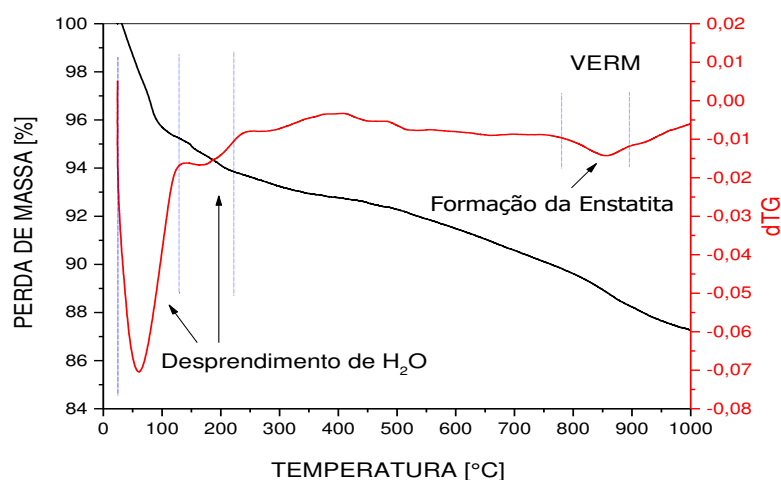


Figura 13 – Curva termogravimétrica da vermiculita piroexpandida.

4.1.6. FTIR das aluminas

Os espectros obtidos na região do infravermelho das aluminas ALS e da ALC são apresentados na Figura 14.

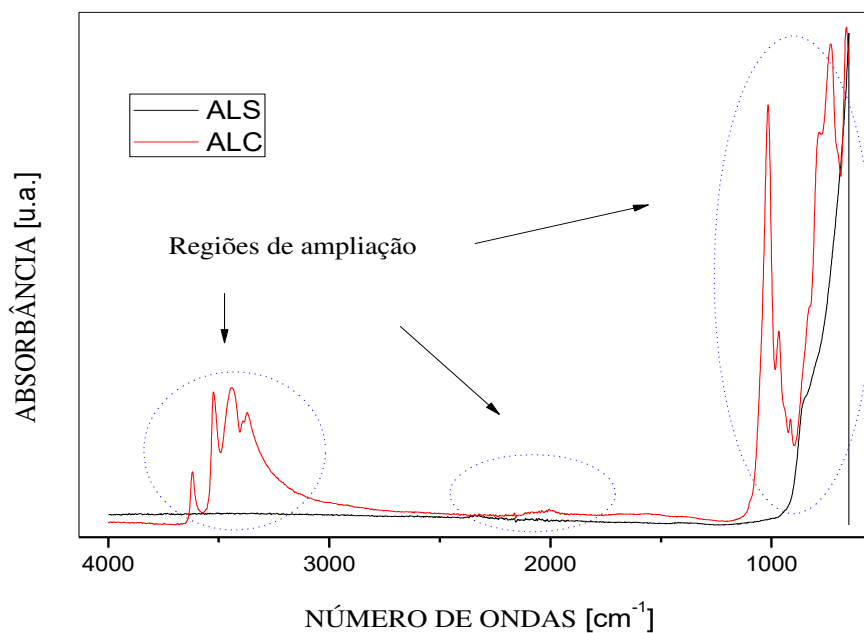


Figura 14 – FTIR das aluminas ALS e ALC.

Para uma melhor análise das bandas de absorção apresentadas na Figura 14 foram feitas ampliações das regiões em que se observou uma variação na intensidade das mesmas. As ampliações foram marcadas na Figura 14 com círculos pontilhados e são apresentadas a seguir nas Figuras 15, 16 e 17.

Na Figura 15 é apresentada a ampliação das bandas de absorção apresentadas na Figura 14 na região de 3800 cm⁻¹ à 3000 cm⁻¹.

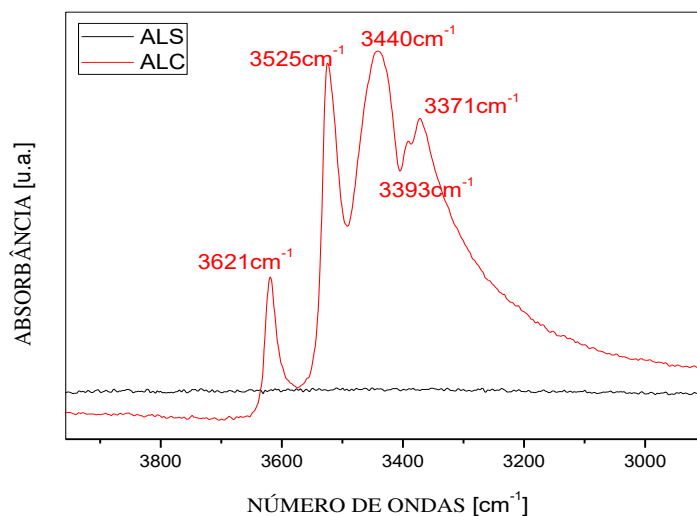


Figura 15 – Ampliação das bandas de absorção apresentadas na Figura 14 na região de 3800 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} .

Tabela 2 – Descrição das bandas de absorção identificadas na Figura 15.

Número de Ondas (cm^{-1})	Descrição
ALC	
~3621 à ~3371	(~3700 à ~3100) Vibrações características da água; (~3400) Estiramento de hidroxilas; (~3700 à ~3200) Modos vibracionais das ligações Al-OH;

Na Tabela 2 são identificados os modos vibracionais característicos para as bandas de absorção apresentadas na Figura 15. Observando-se o espectro apresentado para a ALC, aparecem algumas bandas de absorção referentes à água e ao estiramento de hidroxilas, o que indica a presença de água na estrutura cristalina e também adsorvida na superfície. O aparecimento destas bandas para ALC era esperado visto que, em comparação com a ALS, que não apresentou bandas de absorção nesta região, a ALC possui uma quantidade relevante de água em sua estrutura, conforme reportado pelo fabricante e comprovada pela análise termogravimétrica (Anexo 3 e Figura 12). As bandas de absorção apresentadas pela ALC nesta região da ampliação também são características dos modos vibracionais da ligação Al-OH. Visto que a estrutura da ALC, com base no seu difratograma (Figura 8), foi identificada como sendo da gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), que possui o alumínio octaedricamente coordenado a seis grupos OH^- e cada hidroxila é coordenada a dois alumínio, também era esperado o aparecimento das bandas de absorção características destas ligações. (Constantino et al., 2002; Gitzen, 1970; Chawla, 1993; Hart, 1990; Soares et al., 2014).

Na Figura 16 é apresentada a ampliação das bandas de absorção apresentadas na Figura 14 na região de 2400 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} .

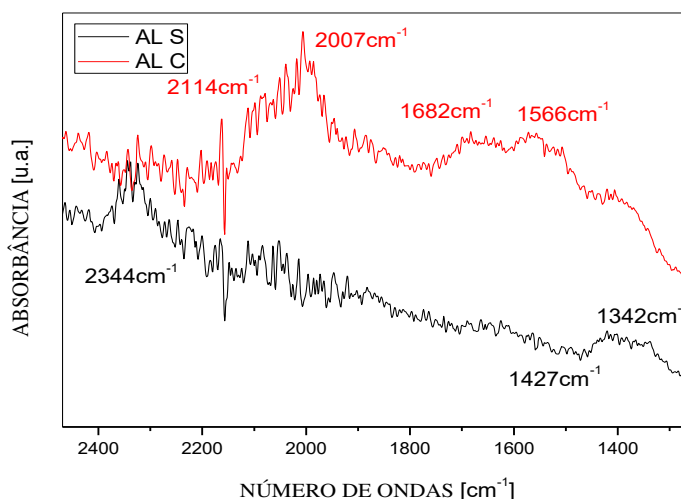


Figura 16 - Ampliação das bandas de absorção apresentadas na Figura 14 na região de 2400 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} .

Tabela 3 – Descrição das bandas de absorção identificadas na Figura 16.

Número de Ondas (cm¹) ALC	Descrição
~2114 à ~2007	(~2100 à ~2140) Ligações triplas C-C em alcinos terminais; (~2165 à ~2110) Isonitrilas R-N-C; (~2140 à ~1990) Isotiocianatos N-C-S; (~1950) Alenos C-C-C;
~1682 e ~1566	(~1600 à 1670) Ligações C-C para alcenos e dienos; (~1710) Ligações C-O em ácidos carboxílicos saturados; (~1680 à ~1690) Ligações C-O em ácidos carboxílicos insaturados e aromáticos; (~1650) Ligações R-C-N-R em amidas associadas; (Bandas duplas ~1550 e ~1380 sendo a primeira mais intensa) Ligações de nitro compostos alifáticos; (~1550 à ~1610) Ligações relacionadas a sais carboxilatos;

Número de Ondas (cm¹) ALS	Descrição
~2344	(~2400 à 2250) Vibrações das ligações O-C-O; (~2260) Vibrações das ligações N-H;
~1427 e ~1342	(~1590 à ~1550) Absorções referente à deformação angular de ligações H-N-H; (~1580 à ~1495) Absorções referente à deformação angular de ligações N-H;

Na Tabela 3 são identificados os modos vibracionais característicos para as bandas de absorção apresentadas na Figura 16. Observando-se o espectro apresentado para a ALS, em torno de 2344cm^{-1} , percebe-se o aparecimento de uma banda de absorção apenas no espectro da ALS, banda que está dentro da faixa de absorção característica das ligações O-C-O e da ligação N-N, ligações características de compostos presentes nos produtos da reação de síntese da ALS (Equação 1) (Freitas et al., 2006; Sharma et al., 2012; Silva et al., 2012). Ainda para o espectro da ALS, percebe-se uma banda de absorção entre 1427cm^{-1} e 1342cm^{-1} . Próximo a esta faixa de absorção têm-se as absorções referentes à deformação angular de ligações do H-N-H e de ligações N-H. É possível que o aparecimento desta banda de absorção para a ALS seja um indício de que a reação de combustão durante a síntese não consumiu totalmente os insumos, pois ligações entre nitrogênio e hidrogênio estão presentes na ureia, um dos insumos utilizados (Gontarz e Podsiadlo, 1984; Podsiadlo, 1995; Freitas et al., 2006). Esse fato pode estar sendo confirmado pelo evento térmico entre 100°C e 300°C descrito pela análise termogravimétrica da ALS (Figura 12), no qual sua curva derivada apresenta uma variação calorífica com aparente liberação de calor que pode corresponder a decomposição dos insumos utilizados durante a síntese que não reagiram. (Toniolo et al., 2005; Gitzen, 1970; Chawla, 1993; Hart, 1990; Cartaxo et al., 2011; Soares et al., 2014)

Observando-se o espectro apresentado para a ALC, na ampliação apresentada na Figura 16, nota-se o aparecimento de bandas de absorção de 2114cm^{-1} a 2007cm^{-1} . Próximo a esta faixa de absorção têm-se as absorções referentes às ligações triplas em alcinos terminais, isonitrilas, isotiocianatos e alenos. Visto que a ALC é oriunda da extração do mineral bauxita, o que implicará em uma composição inerente ao ambiente do qual foi extraída, é possível que a mesma possua contaminantes. Ainda na ampliação da Figura 16, para a ALC, há bandas de absorção entre 1682cm^{-1} e 1566cm^{-1} . Para o aparecimento destas bandas têm-se as ligações características de alcenos e dienos, ácidos carboxílicos saturados, ácidos carboxílicos insaturados e aromáticos, amidas associadas, ligações de nitro compostos alifáticos e sais carboxilatos, que podem ser oriundos de contaminações em virtude do processo de obtenção desta alumina. (Toniolo et al., 2005; Gitzen, 1970; Chawla, 1993; Hart, 1990; Soares et al., 2014; Constantino et al., 2002)

Na Figura 17 é apresentada a ampliação das bandas de absorção apresentadas na Figura 14 na região de 1200 cm^{-1} à 600 cm^{-1} .

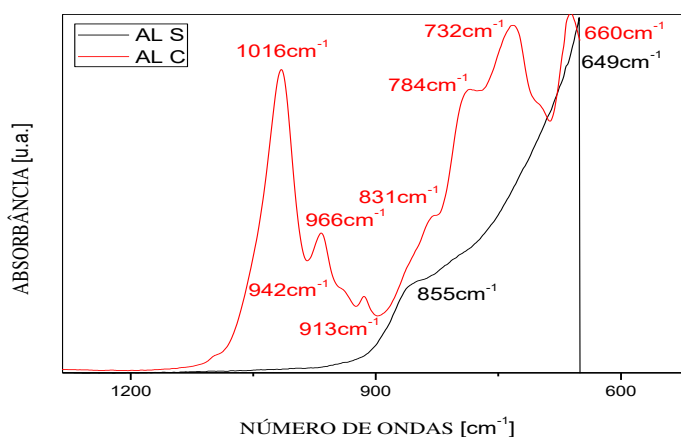


Figura 17 – Ampliação das bandas de absorção apresentadas na Figura 14 na região de 1200 cm^{-1} à 600 cm^{-1} .

Tabela 4 – Descrição das bandas de absorção identificadas na Figura 17.

Número de Ondas (cm^{-1}) ALC	Descrição
~1016 , ~966, ~942, ~913, ~831, ~784, ~732 e ~660	(~1000) Ligações primitivas de Al-O das aluminas de transição que estão começando a se formar; (~840 à 800) Alcenos trissubstituídos; (~900 à 500) Modos vibracionais da ligação Al-O em ambientes octaédricos presentes em aluminas de transição;
Número de Ondas (cm^{-1}) ALS	Descrição
~855 e ~649	(~900 à 500) Modos vibracionais da ligação Al-O em ambientes octaédricos presentes em aluminas de transição; (~635, ~583 e ~443) Modos vibracionais da ligação Al-O em ambientes octaédricos presentes em aluminas α ;

Na Tabela 4 são identificados os modos vibracionais característicos para as bandas de absorção apresentadas na Figura 17. Observando-se o espectro apresentado para a ALS, percebe-se o aparecimento de duas bandas de absorção que se sobrepõem e são bem longas, e ainda aparentam continuar para comprimentos de ondas menores, que não foram alcançados pelo ensaio. Estas bandas estão dentro da faixa de absorção característica das ligações Al-O em ambientes octaédricos presentes em aluminas de transição e aluminas α (Mardilovich et al., 1995; Freitas et al., 2006; Dressler et al., 2007; Salem et al., 2014). Com base no difratograma da ALS (Figura 7) identificou-se a presença da fase cristalina majoritária α -Al₂O₃, sob a forma do mineral coríndon, que possui uma estrutura cristalina romboédrica compreendendo uma rede hexagonal, onde íons de Al³⁺ estão ordenados simetricamente em 2/3 dos interstícios octaédricos. É possível que haja baixos percentuais de aluminas de transição, que foram detectados por esta técnica sensível, visto que para chegarem à fase α , faz-se necessário passar pelas fases intermediárias. Em comparação com a ALC, percebe-se que a proporção de aluminas α é bem maior em virtude da banda de absorção aparentar ser mais intensa, o que indica que a fase majoritária é realmente a do mineral α -Al₂O₃, sob a forma do mineral coríndon. Para o espectro da ALC foram detectadas bandas mais intensas nas áreas que estão dentro da faixa de absorção característica das ligações primitivas Al-O de aluminas de transição que estão começando a se formar, além dos espectros característicos das ligações Al-O em ambientes octaédricos presentes em aluminas de transição (Mardilovich et al., 1995; Freitas et al., 2006; Dressler et al., 2007; Salem et al., 2014). Com base no seu difratograma (Figura 8), a ALC foi identificada como sendo o mineral gibbsita (γ -Al(OH)₃), que possui o alumínio octaedricamente coordenado a seis grupos OH⁻ e cada hidroxila é coordenada a dois alumínio, o que confirma o aparecimento destas bandas de absorção.

A análise das aluminas por espectrofotometria, associada aos resultados da difração de raios-x e a análise termogravimétrica, forneceu informações relevantes acerca da estrutura química destas duas cargas cerâmicas. Na primeira ampliação apresentada na Figura 15, entre 3800 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹, nota-se uma diferença relevante e já esperada entre as duas aluminas: a ALC apresenta bastante água na sua estrutura cristalina e também adsorvida na superfície, enquanto que a ALS não apresenta nenhuma banda de absorção característica nesta região. A ALC é uma

alumina muito utilizada como retardante de chama em alguns produtos em virtude desta característica. Na segunda ampliação apresentada na Figura 16, nota-se mais uma diferença relevante entre as duas aluminas: embora só tenham sido percebidas por meio da ampliação feita, a ALS apresenta bandas de absorções discretas que podem indicar que a reação de combustão durante a síntese não consumiu totalmente os insumos utilizados. Já na terceira ampliação apresentada na Figura 17, percebe-se que as aluminas apresentam fases diferentes que confirmam as estruturas cristalinas identificadas por difratometria de raios-x anteriormente.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.2.1. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO E IMPACTO

Na Tabela 5 são descritos os resultados apresentados pelos compósitos frente ao ensaio mecânico de tração

Tabela 5 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de tração.

SISTEMA	R.T.* (MPa)	M.E.**(GPa)	ALONG.***(%)
PMMA	68,1 ± 3,6	3,1 ± 0,1	3,8 ± 0,6
P/1ALS	72,7 ± 7,9	3,4 ± 0,1	4,1 ± 0,9
P/3ALS	58,6 ± 6,3	3,3 ± 0,2	2,9 ± 0,3
P/1ALC	55,6 ± 11,1	3,1 ± 0,2	2,8 ± 0,9
P/3ALC	53,2 ± 8,7	3,3 ± 0,2	2,4 ± 0,5
P/1VERM	45,1 ± 8,4	3,1 ± 0,1	1,9 ± 0,4
P/3VERM	52,5 ± 7,2	3,3 ± 0,1	2,3 ± 0,4

*RESISTÊNCIA À TRAÇÃO **MÓDULO ELÁSTICO ***ALONGAMENTO

Comparando os resultados obtidos entre os compósitos, a adição de 1% de ALS, apresentou tendência de maior resistência à tração, módulo e alongamento e, também, superiores aos resultados do PMMA. A ALS, pelo seu ensaio granulométrico (Figura 10), é a carga cerâmica que possui a distribuição granulométrica de partículas mais uniforme. O difratograma da ALS (Figura 7) indica que a mesma apresente características nanométricas, embora no ensaio granulométrico não tenha sido possível detectar partículas dessa grandeza em virtude de possíveis aglomerações. É possível que estas características tenham contribuído para o ganho destas propriedades, pois quanto menor for o tamanho das partículas, maior será a área superficial da carga e, conseqüentemente a quantidade de interfaces polímero/carga aumenta (Pukanszky et al., 1994; Rabello, 2000). Por outro lado, quanto maior a área superficial da carga maior será a dificuldade de dispersão na matriz ou o controle da viscosidade no processamento (Pukanszky et al., 1994; Rabello, 2000), o que foi observado quando se aumentou o carregamento no compósito para 3% de ALS, pois a extrusão foi mais difícil, conforme observado pelo aumento e instabilidade do torque na máquina e, provavelmente por essa razão, as propriedades mecânicas foram inferiores em relação ao compósito com 1% de ALS. A dispersão das partículas minerais na matriz polimérica tem grande influência sobre as propriedades mecânicas e principalmente sobre a tenacidade, como já mencionadas anteriormente. As partículas possuem a tendência de se aglomerarem e isso depende do balanço de forças gravitacionais, eletrostáticas e de Van der Waals. A diminuição do diâmetro das partículas faz com que as forças gravitacionais diminuam, que são as forças que as mantêm separadas, e a ação das forças de Van der Waals e eletrostáticas passam a ser significativas provocando aglomeração tanto maior quanto menor for o tamanho da partícula (Mareri et al., 1998).

Observando-se os resultados obtidos para os compósitos com a ALC, nota-se que os mesmos apresentaram resistência menor que o PMMA, no entanto a tendência foi à mesma dos compósitos com a ALS, ou seja, com 1% as propriedades foram superiores as de 3%. A ALC, pelo seu ensaio granulométrico (Figura 10), apresenta uma variação maior no diâmetro das partículas e aglomerados bem maiores que os apresentados pela ALS, que serão confirmados na análise de microscopia nas sessões mais à frente, além da presença de sílica em sua composição, conforme observado na análise por fluorescência (Tabela 1). Com a presença de aglomerados

maiores e partículas rígidas de sílica, as interfaces entre o polímero e a carga cerâmica serão relevantes no ensaio de resistência à tração. É na interface que se transmitem os esforços entre as duas fases por intermédio das forças de adesão. Quando a adesão é fraca pode ocorrer o destacamento desses aglomerados da matriz na região de interface, com o esforço de tração. Sendo assim a interface seria o lugar de iniciação da fratura do material. Isso é o que pode ter ocorrido com os compósitos com ALC. Com um carregamento de 1% de ALC o efeito dos aglomerados na interface já foi significativo, pois a resistência a tração reduziu em relação ao PMMA. E com o aumento do carregamento, esse efeito ficou ainda mais evidente com uma redução ainda maior desta propriedade. Aglomerados maiores e rígidos, com interfaces mais fracas, ocasionaram também aumento no módulo elástico, que expressa a resistência do compósito à deformação elástica, e conseqüente queda no alongamento apresentado pelo compósito até a ruptura. As propriedades mecânicas dependerão fortemente das características da interface, como a área superficial, a adesão, a espessura e as propriedades mecânicas da zona de interface. A adesão entre duas fases pode ser de natureza física (interdifusão, interações Van der Waals), química (ligações covalentes ou iônicas) ou mecânicas (atrito, ancoragem devido a rugosidade). (Pukanszky et al., 1994; Saujanya e Radhakrishnan, 2001)

Os compósitos com a argila vermiculita apresentaram propriedades inferiores, redução de 35% para P/1VERM e de 23% para P/3VERM, em relação ao PMMA. No entanto, o comportamento foi o inverso do apresentado pelos compósitos com as aluminas, pois com o aumento do carregamento de vermiculita a resistência à tração aumentou em 16%. Pelo o ensaio granulométrico (Figura 10), a VERM apresenta a maior variação no diâmetro das populações de suas partículas, com aglomerados bem maiores que os apresentados pelas aluminas o que ocasionaria uma redução nas propriedades mecânicas, pela fragilidade nas regiões de interface como já discutido anteriormente. No entanto, o fato da resistência à tração ter aumentado com o aumento do carregamento de VERM no compósito pode indicar que esses aglomerados podem ter sido reduzidos durante o processamento, fato que foi observado pela facilidade de extrusão apresentada pelos compósitos com a VERM e pelas análises de microscopia, que serão apresentados nas sessões à frente. No processo de extrusão quando as taxas de cisalhamento superam as forças de adesão

entre as partículas, os aglomerados são reduzidos. (Pukanszkyet al., 1994; Saujanya e Radhakrishnan, 2001)

Na Tabela 6 são descritos os resultados apresentados pelos compósitos no ensaio mecânico de impacto.

Tabela 6 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de impacto.

SISTEMA	R.I.* (J/m)
PMMA	19,6 ± 6,3
PMMA/1%AL S	10,4 ± 1,2
PMMA/3%AL S	10,9 ± 5,5
PMMA/1%AL C	10,9 ± 3,1
PMMA/3%AL C	10,9 ± 0,4
PMMA/1%VERM	18,7 ± 2,8
PMMA/3%VERM	18,6 ± 4,0

*RESISTÊNCIA AO IMPACTO

De um modo geral, a incorporação de partículas rígidas, com raras exceções, induz a uma deterioração da resistência ao impacto. As partículas ou os aglomerados atuam como concentradores de tensões e os defeitos iniciados em torno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou a falha do material (Araújo e Mélo, 2012). Sendo assim, quanto maior o tamanho da partícula ou do aglomerado, menor a resistência ao impacto. Foi o que aconteceu com todos os compósitos obtidos, a resistência ao impacto diminuiu com a inserção das cargas cerâmicas quando comparada com o resultado do PMMA. No entanto, os compósitos carregados com a argila vermiculita apresentaram reduções menores nesta propriedade, ou seja, os compósitos com alumina apresentaram redução em torno de 47% e os com a vermiculita de apenas 6% em relação ao PMMA. Esse comportamento pode estar

associado ao que foi discutido no ensaio de tração acerca desta carga cerâmica, que os aglomerados podem ter sido reduzidos durante o processamento, o que contribuiu para uma melhor dispersão da carga e conseqüente estabilização da resistência ao impacto.

4.2.2. ENSAIO DE DUREZA SHORE D E DE MICRODUREZA VICKERS

A Figura 19 ilustra o comportamento dos compósitos frente ao ensaio mecânico de dureza e a Tabela 7 apresenta os valores obtidos no ensaio.

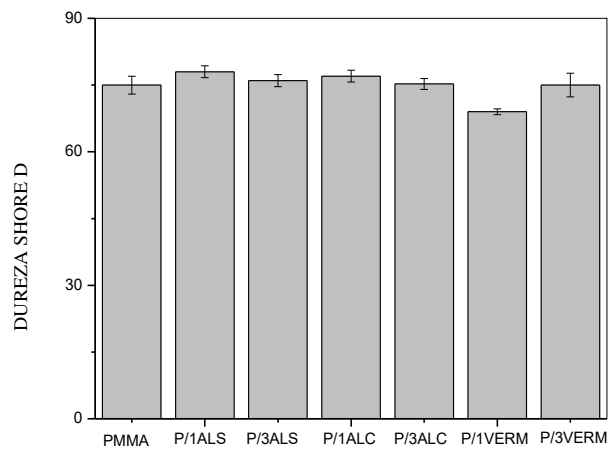


Figura 18 – Resultados do ensaio de dureza Shore D.

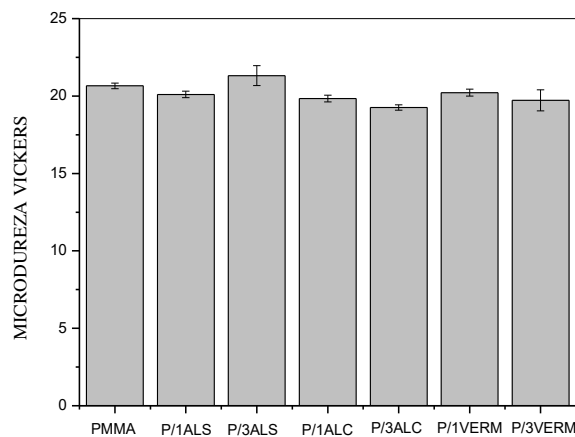


Figura 19 – Resultados do ensaio de microdureza Vickers.

Tabela 7 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de dureza.

SISTEMA	SHORE D	VICKERS
PMMA	75,0 ± 2,0	20,7 ± 0,2
PMMA/1%ALS	78,0 ± 1,3	20,1 ± 0,2
PMMA/3%ALS	76,0 ± 1,3	21,3 ± 0,6
PMMA/1%ALC	77,0 ± 1,3	19,8 ± 0,2
PMMA/3%ALC	75,2 ± 1,2	19,3 ± 0,2
PMMA/1%VERM	69,0 ± 0,7	20,2 ± 0,2
PMMA/3%VERM	75,0 ± 2,7	19,7 ± 0,7

Observando-se os resultados para o ensaio mecânico de dureza, percebe-se que o comportamento apresentado pelos compósitos apresenta-se com uma tendência semelhante à do ensaio mecânico de tração. Com as aluminas, o carregamento com 1% apresentou durezas maiores, mas com o aumento do carregamento a dureza reduziu. Com a vermiculita, o processo foi inverso, menor dureza para o menor carregamento. O discreto aumento apresentado pelos compósitos com alumina na dureza pode estar relacionado à alta dureza dessas cargas cerâmicas, sendo até mesmo utilizadas como materiais abrasivos. A fase cristalina alfa, que é a fase na qual se apresenta a ALS, é a preferida nas aplicações por ser mais resistente que as demais. No ensaio em questão, a ALS foi a que apresentou maior dureza, provavelmente em virtude de sua estrutura mais resistente. A dureza também está relacionada com a dispersão das cargas na matriz, pois quanto maior a dispersão maior a probabilidade de o ensaio abranger uma região que contenha a carga cerâmica. Os compósitos com a ALS apresentaram os maiores valores para a dureza, provavelmente em virtude da dispersão desta carga cerâmica ter sido a melhor, como já discutido em sessões anteriores. (Krell e MA, 1999; Bagwell e Messing, 1996).

4.2.3. ENSAIO DE ABRASÃO

A Figura 20 apresenta o comportamento dos compósitos durante o ensaio de resistência à abrasão. A Tabela 8 apresenta os valores do índice de desgaste obtidos durante o ensaio.

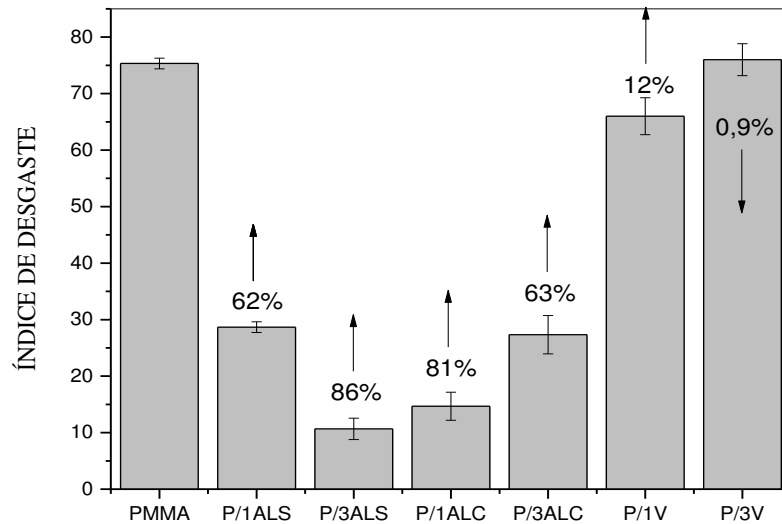


Figura 20– Índice de desgaste dos compósitos.

Tabela 8 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de abrasão.

SISTEMA	ÍNDICE DE DESGASTE
PMMA	75,33 ± 0,94
PMMA/1%ALS	28,67 ± 0,94
PMMA/3%ALS	10,67 ± 1,89
PMMA/1%ALC	14,67 ± 2,49
PMMA/3%ALC	27,33 ± 3,40
PMMA/1%VERM	66,0 ± 3,27
PMMA/3%VERM	76,00 ± 2,83

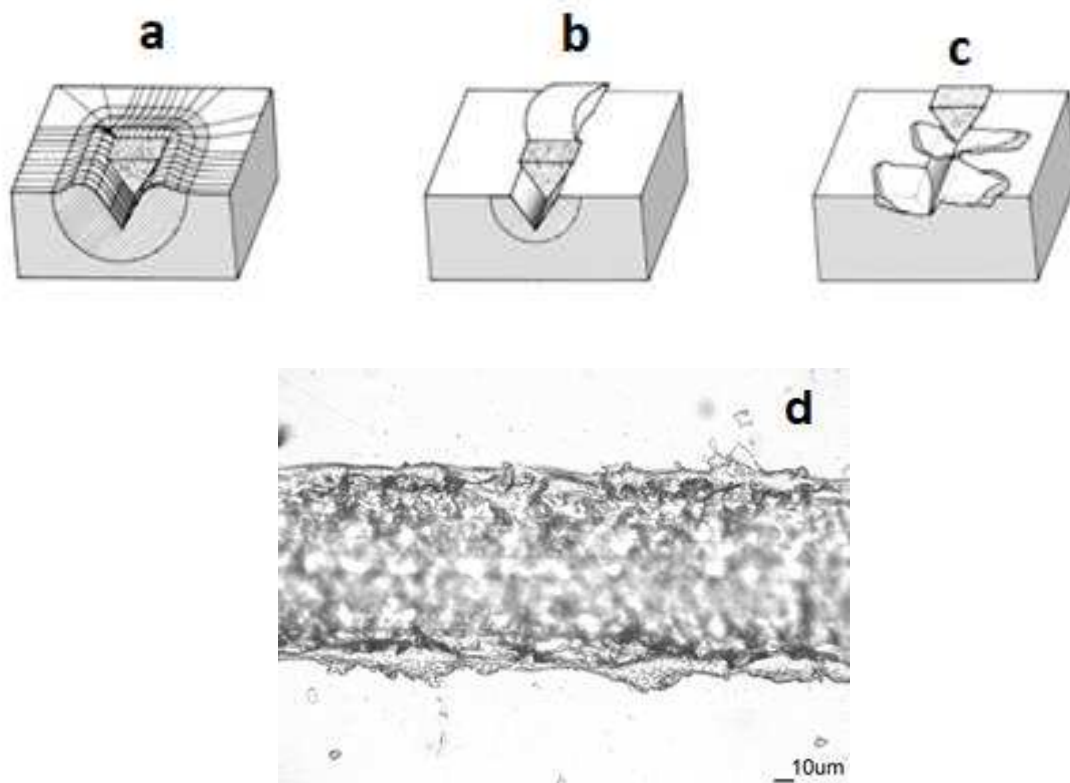
A resistência à abrasão de um corpo sólido corresponde a sua capacidade de suportar a progressiva remoção do material de sua superfície como resultado de ação de fricção, raspagem ou erosão. Resistência à abrasão é o fator mais importante no processo de desgaste de um material. Normalmente, a abrasão reduz a capacidade de manutenção do corpo afetado e, portanto, baixa resistência à abrasão é uma desvantagem relevante que os produtos modernos devem superar. Todos os compósitos obtidos neste trabalho apresentaram excelente melhoria desta propriedade (Figura 20). Quanto menor o índice de desgaste apresentado pelo sistema compósito maior é a resistência à abrasão. (Avella et al., 2001; Brostow et al., 2010b) A abrasão ocorre em situações em que há contato físico entre duas superfícies, onde uma das superfícies é consideravelmente mais dura que a outra. A aspereza da superfície mais dura pressiona a superfície mais macia, com fluxo da matriz polimérica da superfície mais suave ocorrendo em torno das asperezas da superfície mais dura, o que remove o material mais macio. (Avella et al., 2001; Silva et al 2014; Gahr 1987)

O melhor desempenho frente a este tipo de esforço foi apresentado pelos compósitos com 3% de ALS, provavelmente em virtude de o carregamento ser maior em relação aos compósitos com 1%, e também, seus aglomerados serem menores, estarem melhor distribuídos e terem características nanométricas em relação aos aglomerados de ALC. No caso dos compósitos com a ALC, percebe-se que o aumento do carregamento ocasionou uma queda na resistência à abrasão, pois a resistência com 1% de ALC foi maior que com 3%, o contrário da tendência observada nos compósitos com ALS. Isso pode ter acontecido pelo excesso e a má distribuição de seus aglomerados, como se pode observar nas micrografias nas sessões à frente, que ao invés de oferecerem resistência à abrasão, fragilizaram o compósito. (Brostow et al., 2003; Brostow et al., 2006; Brostow et al., 2010a; Brostow et al., 2010b) Os compósitos com 1% de vermiculita também apresentaram melhor resistência à abrasão, no entanto, com um carregamento maior houve uma leve queda. Com aglomerados maiores, as forças de adesão na interface são mais fracas e facilmente há a decoesão dos aglomerados, o que provocará aumento no índice de desgaste. (Pukanszky et al., 1994; Saujanya e Radhakrishnan, 2001).

O PMMA, juntamente com outros polímeros vítreos, como poliestireno, apresenta uma resistência relativamente baixa à abrasão, por exemplo, menor que o vidro. Em particular, seu desgaste é iniciado por formação de fissuras superficiais paralelas à direção de deslizamento como resultado de um alto coeficiente de atrito. Este último é provavelmente devido à presença de grupos polares ao longo das cadeias, que resultam em alta coesão molecular. Essas rachaduras podem se propagar até que as partículas de desgaste quebrem completamente fora da superfície. Obviamente, a obtenção de um PMMA com uma boa resistência à abrasão pode permitir que este material seja utilizado em muito mais aplicações e com uma maior duração. (Avella et al., 2001; Silva et al 2014; Gahr 1987)

4.2.4. ENSAIO DE RISCO

Na Figura 21 são apresentadas as fotomicrografias dos riscos realizados para avaliação segundo o ensaio de Hoffman.



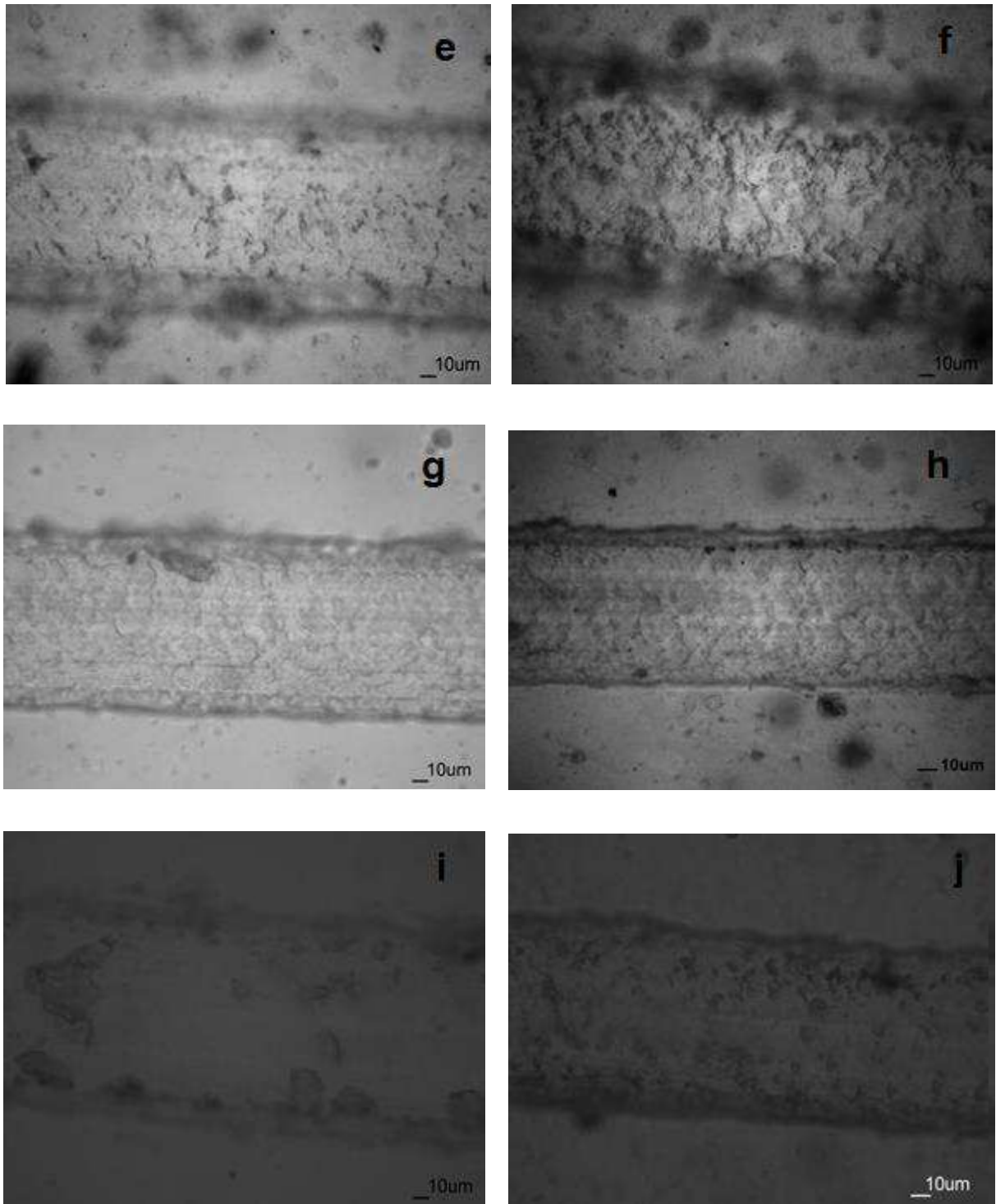


Figura 21 – Mecanismos de riscos (Gahr, 1987): a)Microcorte; b)Microsulcamento; c)Microlascamento; Riscos: d)PMMA; e)PMMA/1%ALS; f)PMMA/3%ALS; g)PMMA/1%ALC; h)PMMA/3%ALC; i) PMMA/1%VERM; j)PMMA/3%VERM

O desgaste provocado por um risco pode ocorrer em baixo ou alto nível, dependendo da razão entre a dureza da partícula que faz o risco e da superfície que está sendo riscada, e está relacionado a alguns mecanismos, dentre eles os principais são o microcorte (Figura 21a), microsulcamento (Figura 21b) e o microlascamento (Figura 21c). O microsulcamento e o microcorte são mecanismos dominantes em materiais mais dúcteis. A transição do mecanismo de microsulcamento para microcorte depende do coeficiente de atrito. Normalmente, o mecanismo passa de microsulcamento para microcorte com o aumento da dureza do material. Aumentos ainda maiores de dureza resultam na passagem de microcorte para microlascamento. (Avella et al., 2001; Silva et al 2014; Gahr 1987)

Avaliando-se os riscos feitos nos corpos de prova, pode-se observar que todos apresentam as características do tipo microlascamento, no entanto, algumas características diferenciam cada sistema. Avaliando-se o PMMA puro (Figura 21d), percebe-se que houve o destacamento de lascas do material, mas também é perceptível um sulco bem marcado com certa profundidade e com indícios de deformações plásticas nas suas extremidades. No caso dos compósitos com ALC (Figura 21g e 21h) também se percebe a formação do sulco, com um leve acúmulo de material nas extremidades, mas o aspecto da impressão deixada na superfície tem uma textura enrugada, com a remoção de algumas lascas de material, indicando que os compósitos com ALC ofereceram mais resistência ao risco que o PMMA puro. Essa resistência foi ainda maior no caso dos compósitos com ALS (Figura 21e e 21f), visto que se pode perceber claramente o destacamento mais acentuado de lascas de material e o sulco não apresentou muita profundidade. No caso dos compósitos com a argila vermiculita, também é evidente o desprendimento de lascas de material e uma textura enrugada, indicando aumento da dureza, no entanto, esse efeito não influenciou os resultados obtidos no ensaio de resistência à abrasão, talvez em virtude da geometria da vermiculita, que por se apresentar na forma de placas, facilitou a remoção de material durante o ensaio.

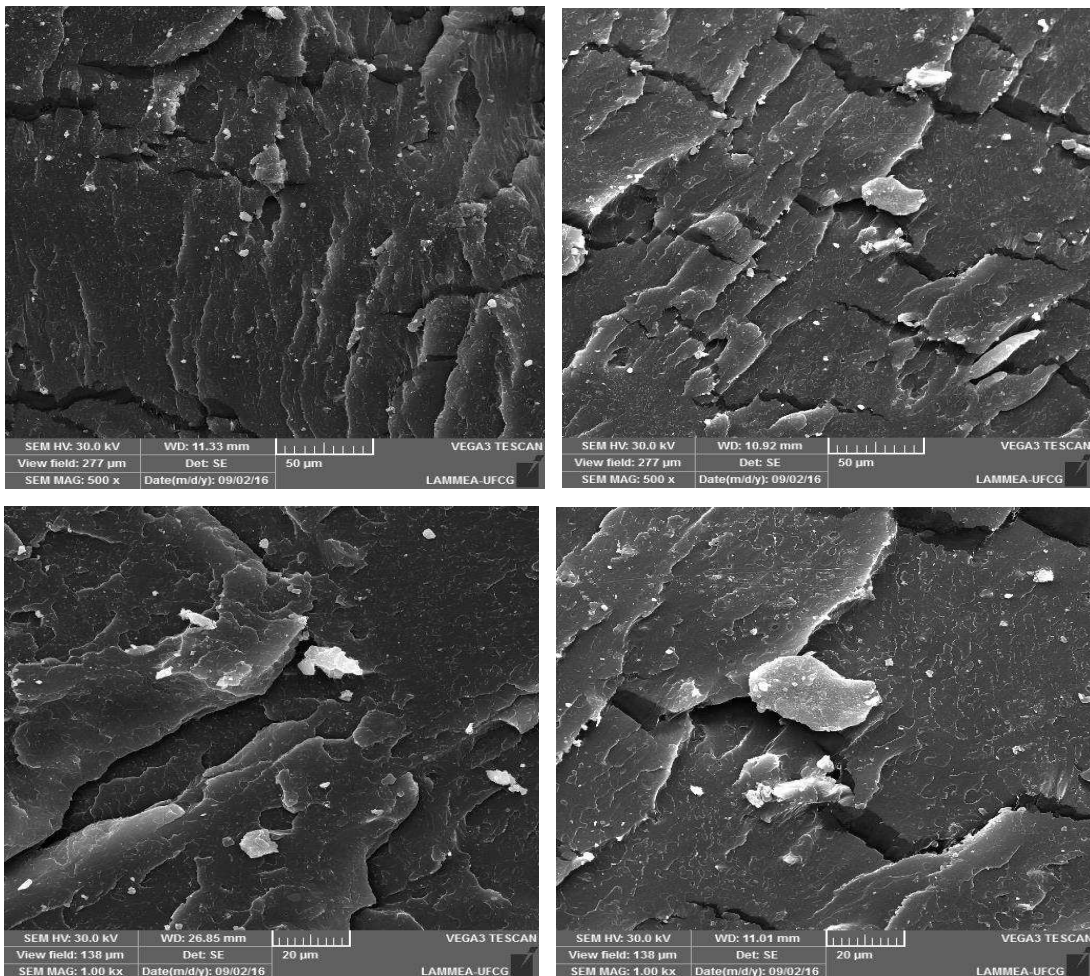
Esses resultados confirmam o que já havia sido observado no ensaio de abrasão, que os compósitos obtidos com ALS mostraram o melhor desempenho frente aos mecanismos de desgaste por abrasão e risco, embora os compósitos com ALC também tenham apresentado desempenho notável. Isso significa que as cargas

cerâmicas estão suportando parte da carga aplicada, oferecendo resistência à penetração na superfície do PMMA. (Avella et al., 2001; Silva et al 2014)

4.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E OPTICA

Da Figura 22 a 24 são apresentadas as imagens dos compósitos feitas por microscopia e associada a cada grupo de imagens, sua discussão.

As primeiras imagens a serem apresentadas são as dos compósitos com carregamento de 1% (à esquerda) e 3% (à direita) de ALS, com ampliações de 500, 1000, 2000 e 5000x, em sequência crescente de ampliação.



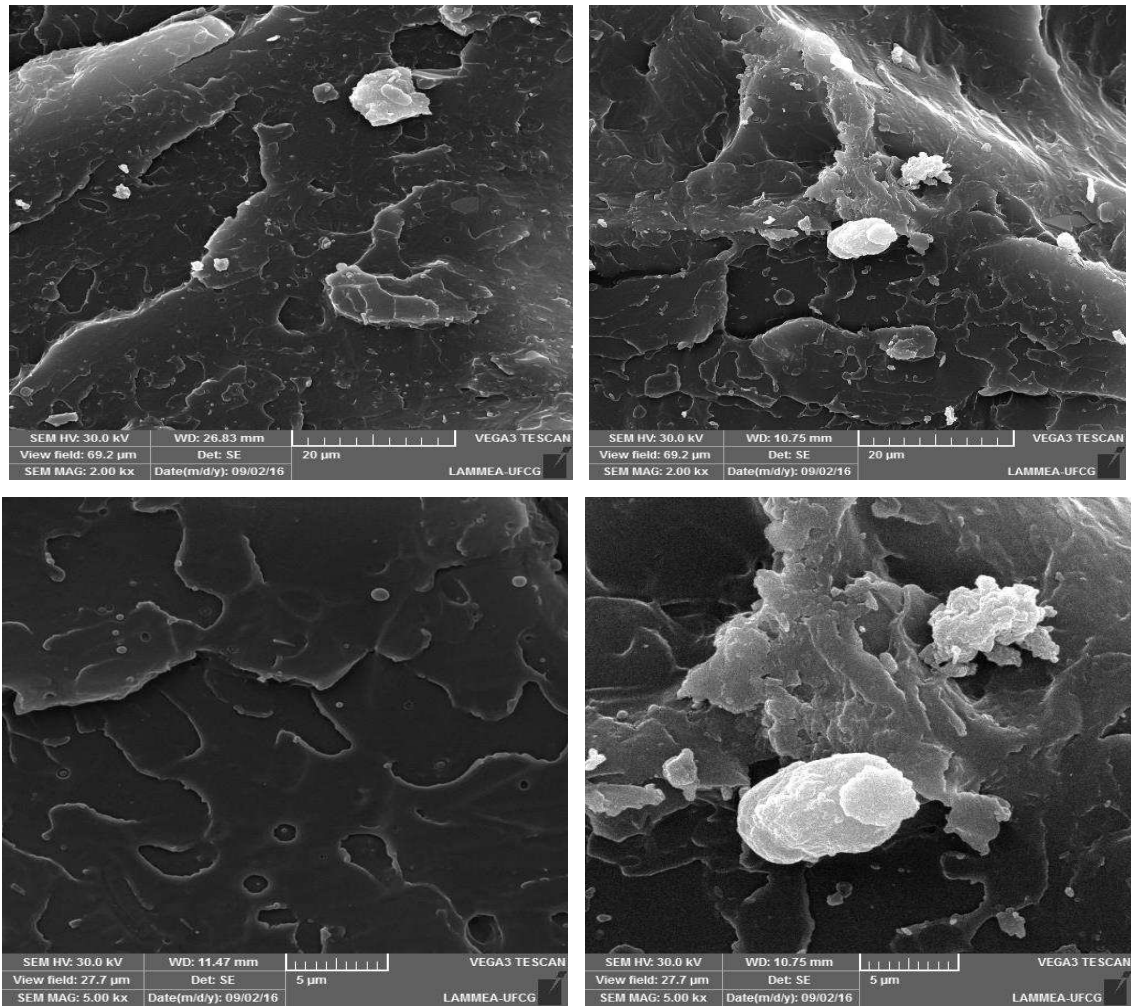
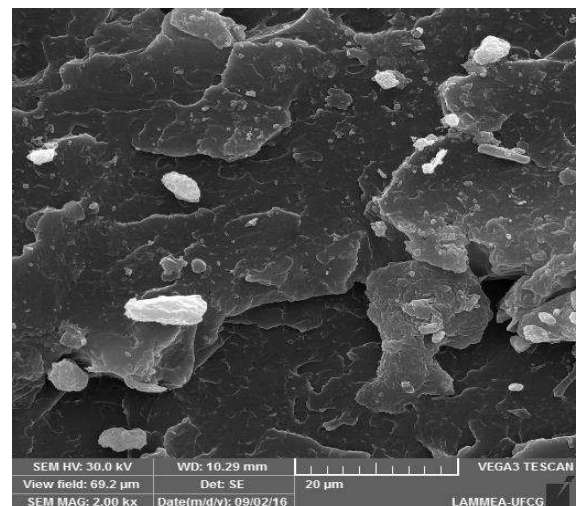
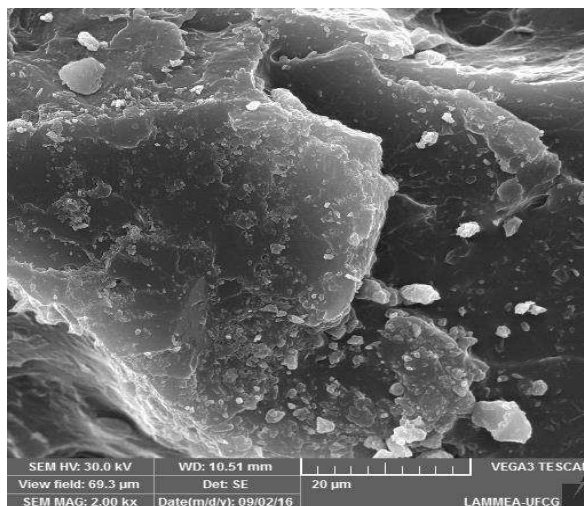
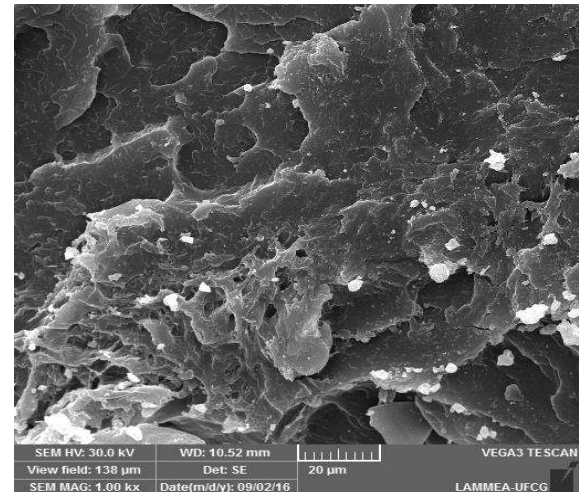
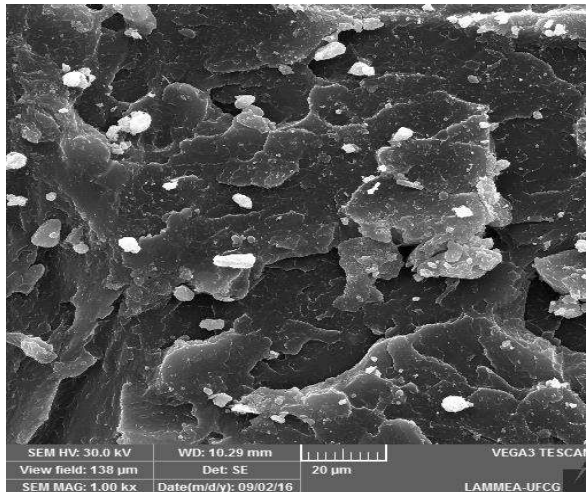
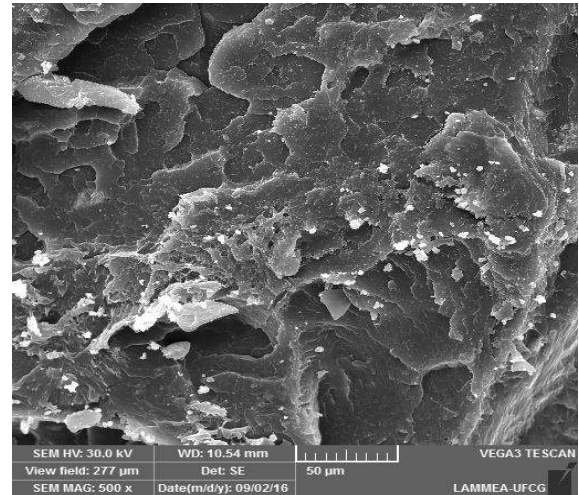
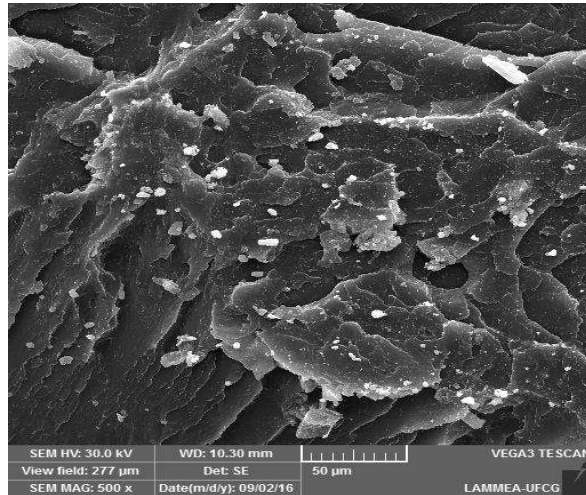


Figura 22 – Imagens com ampliações de 500, 1000, 2000 e 5000x dos compósitos com ALS com 1% (à esquerda) e com 3% (à direita).

Observando-se as imagens apresentadas na Figura 22, percebe-se o alto grau de dispersão da ALS na matriz e uma superfície de fratura com muitas trincas, indicando uma fratura do tipo frágil. O aspecto quebradiço apresentado pela superfície de fratura justifica o comportamento dos compósitos com ALS frente ao ensaio de impacto e de dureza. Para resistência ao impacto os valores apresentados pelos compósitos foram mais baixos que o da matriz e a sua dureza foi a maior apresentada pelos compósitos. Embora se perceba a presença de alguns aglomerados, nota-se que a maior parte da carga está distribuída em tamanhos de aglomerados bem pequenos e que, quando comparados com as outras cargas, os compósitos com 1% de ALS apresentam a melhor dispersão.

A seguir são apresentadas imagens dos compósitos com carregamento de 1% (à esquerda) e 3% (à direita) de ALC, com ampliações de 500, 1000, 2000 e 5000x, em sequência crescente de ampliação.



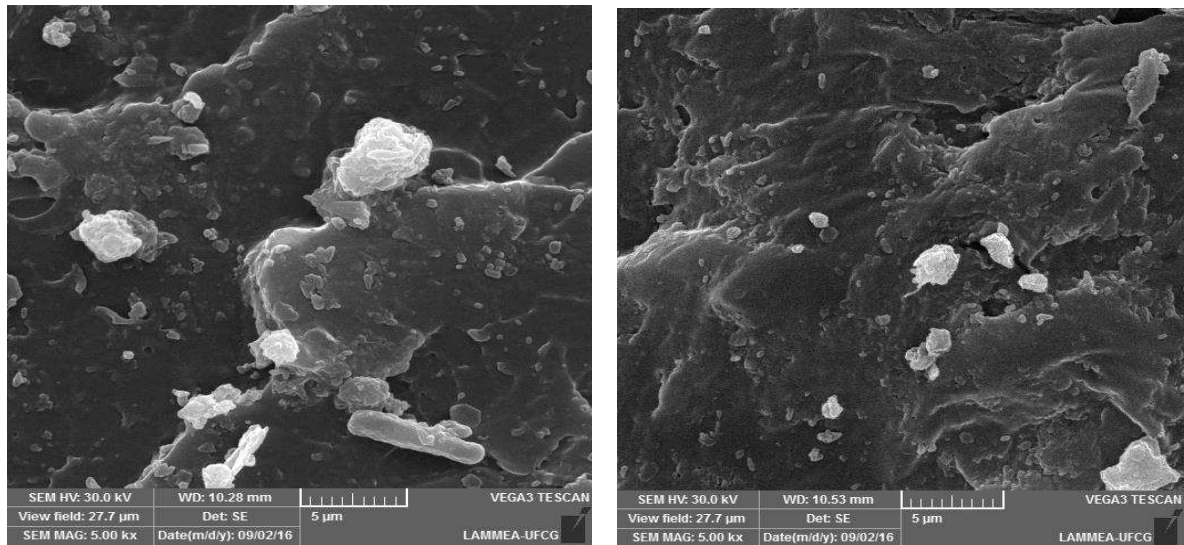
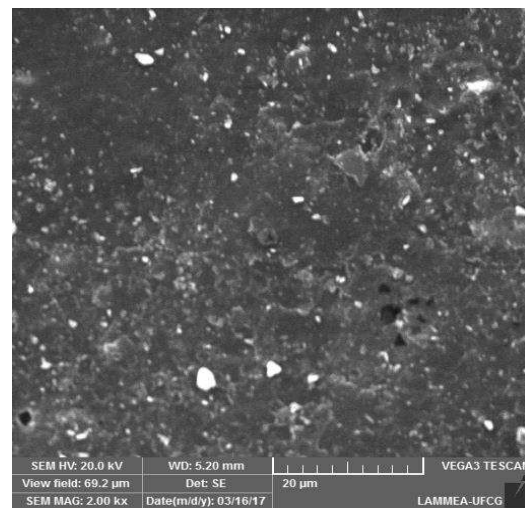
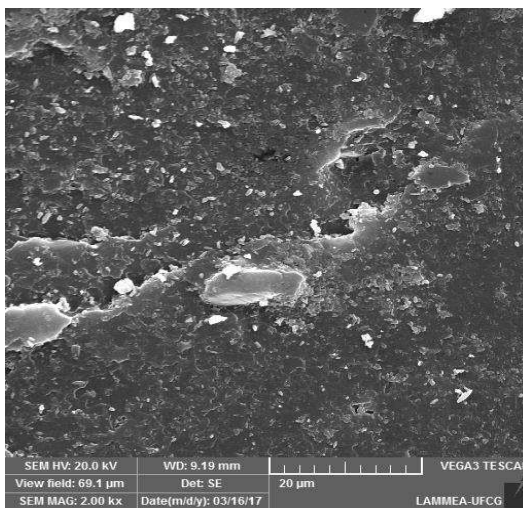
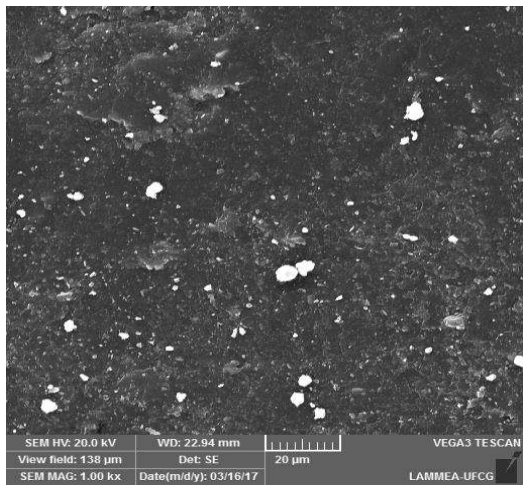
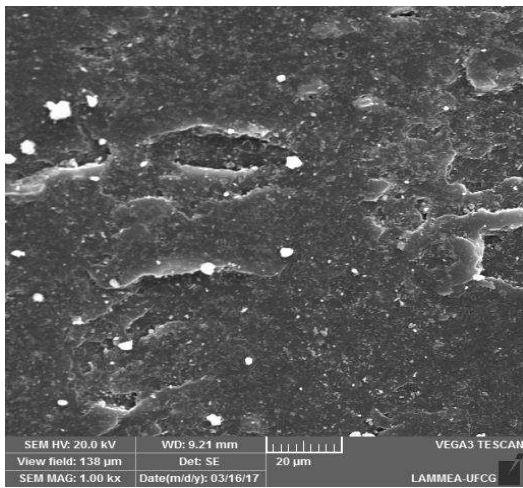
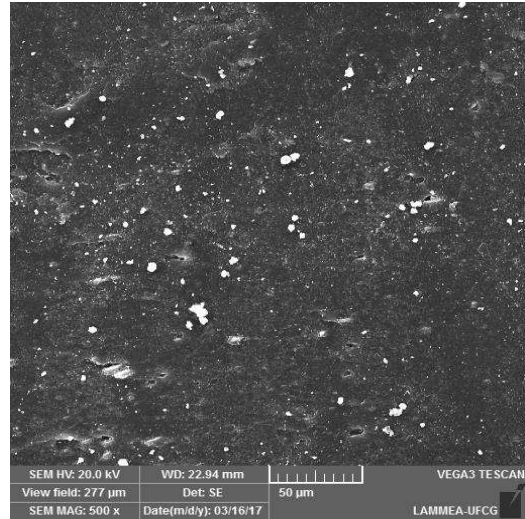
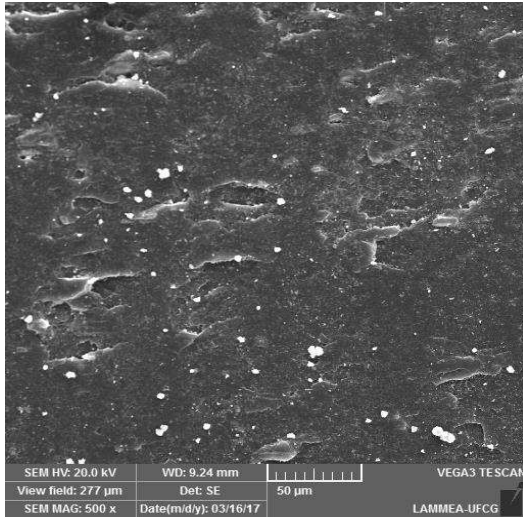


Figura 23 – Imagens com ampliações de 500, 1000, 2000 e 5000x dos compósitos com AL C com 1% (à esquerda) e com 3% (à direita).

Observando-se as imagens apresentadas na Figura 23, nota-se uma superfície de fratura do tipo frágil e com aspecto quebradiço, mas sem a presença das trincas que apareceram nas imagens dos compósitos com ALS. Já os aglomerados, em comparação com os compósitos com ALS, são bem maiores e bem mais visíveis, tanto mais quanto se aumenta o carregamento. Isso explica a resistência ao impacto apresentada por estes compósitos ter sido menor que o da matriz. Com a presença de aglomerados maiores e partículas rígidas de sílica, as interfaces entre a carga cerâmica e a matriz se tornam bem mais frágeis, sendo os aglomerados facilmente arrancados durante o ensaio de impacto. É na interface que se transmitem os esforços entre as duas fases por intermédio das forças de adesão. Quando a adesão é fraca pode ocorrer a decoesão nos pólos dos aglomerados. Sendo assim a interface seria o lugar de iniciação da fratura do material e o motivo do mau desempenho do material frente às solicitações mecânicas. (Pukanszky et al., 1994; Saujanya e Radhakrishnan, 2001)

A seguir são apresentadas imagens dos compósitos com carregamento de 1% (à esquerda) e 3% (à direita) de VERM, com ampliações de 500, 1000, 2000 e 5000x, em sequência crescente de ampliação.



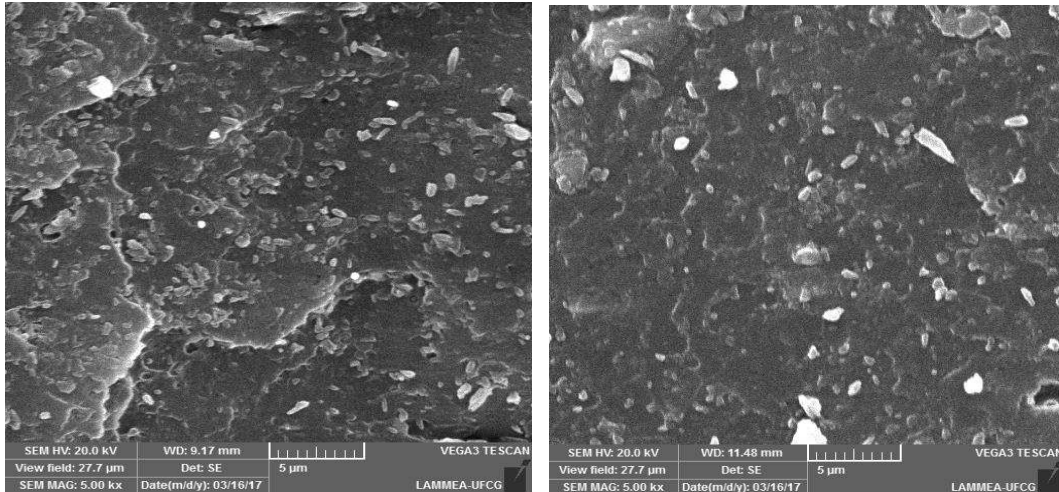


Figura 24 – Imagens com ampliações de 500, 1000, 2000 e 5000x dos compósitos com VERM com 1% (à esquerda) e com 3% (à direita).

Nas imagens da Figura 24, percebe-se nitidamente aglomerados de VERM, e tanto mais quanto se aumenta o carregamento. No entanto, os aglomerados de VERM são bem menores que os observados nos compósitos com ALS e a ALC. A superfície de fratura se apresenta com aspecto menos quebradiço em comparação com os outros compósitos e com indícios discretos de deformações plásticas, mas ainda é característica de uma superfície de fratura do tipo frágil. Essa morfologia mais diferenciada em relação aos demais compósitos, pode ter feito os com a VERM apresentarem ganhos nas propriedades mecânicas. Os compósitos com a VERM ofereceram a maior resistência ao impacto e um aumento na resistência à tração com o aumento do carregamento. No ensaio granulométrico, a VERM apresentou os maiores aglomerados e a maior variação no tamanho das populações de suas partículas, entre as cargas cerâmicas. No entanto, nas imagens da Figura 24, os aglomerados aparecem bem menores que os detectados no ensaio. É possível que esteja corroborando o que foi discutido no ensaio de tração que esses aglomerados podem ter sido reduzidos durante o processamento, fato que foi ratificado pela facilidade do processamento por extrusão apresentada pelos compósitos com a VERM e pelo ensaio de dureza e abrasão, que confirmam que a mesma apresenta uma menor rigidez. (Pukanszky et al., 1994)

Ao se fazer a análise das morfologias diferenciadas apresentadas pelos compósitos, compreende-se melhor o motivo dos mesmos responderem de forma diferente diante dos ensaios aos quais foram submetidos e comprova-se a importância da associação de ensaios para a compreensão do comportamento dos materiais. O melhor desempenho mecânico, de maneira geral, foi apresentado pelos compósitos com a argila vermiculita, cujas imagens indicaram boa distribuição sob a matriz e a superfície de fratura apresentou-se com sinais de deformações plásticas. Os compósitos com 1% de ALS apresentaram a melhor distribuição ao longo da matriz, com aglomerados bem menores que os apresentados pelos compósitos com ALC e com menor recorrência.

A grande dificuldade na produção de compósitos com PMMA é modificá-lo sem comprometer sua transparência. Quando se trata do uso de cargas cerâmicas para a produção desses compósitos, um fator que influencia na transparência é a dispersão dessas cargas na matriz (Arimatéia, 2014; Ribeiro, 2013). Nesse contexto a análise morfológica dos corpos de prova ganha relevância, visto que se pode observar a interação física entre a fase dispersa e a matriz. Como a matriz é amorfa, o que definirá a passagem ou não da luz, ou seja, a transparência, será a dispersão das cargas cerâmicas. Com o objetivo de se avaliar a transparência, na Figura 25 são apresentadas as imagens dos corpos de prova obtidos para o ensaio de tração associados à sua respectiva micrografia com ampliação de 500x. Na Figura 26 são apresentadas ilustrações de como provavelmente se dá a passagem de luz através dos mesmos associados às imagens obtidas por microscopia óptica

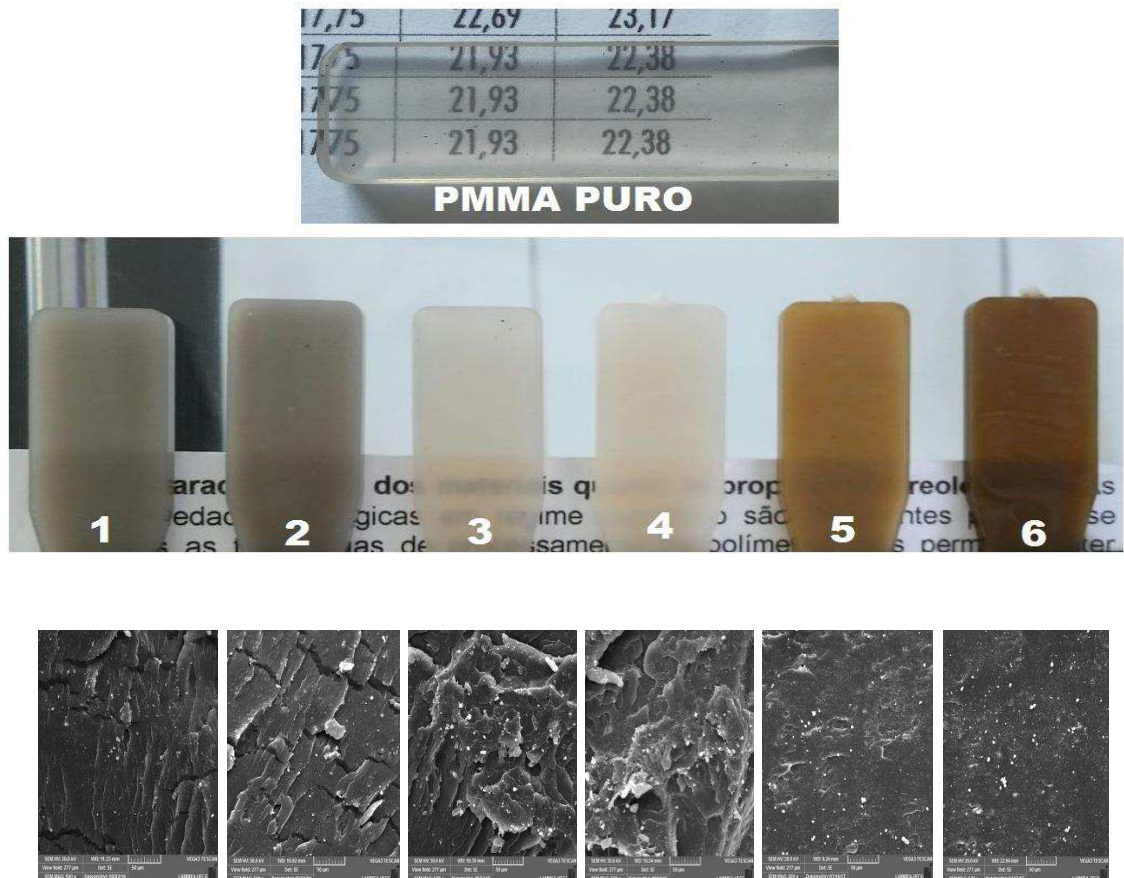
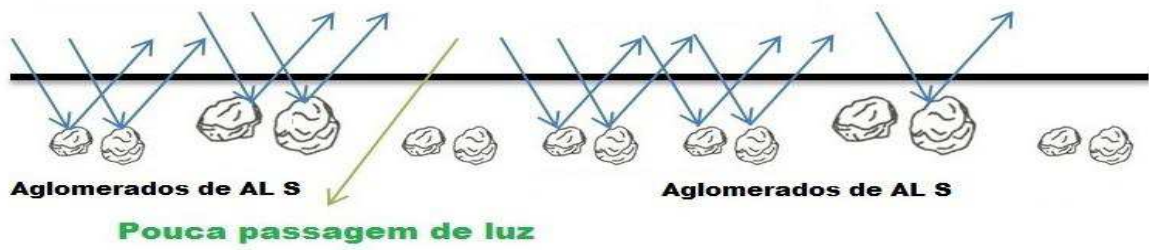
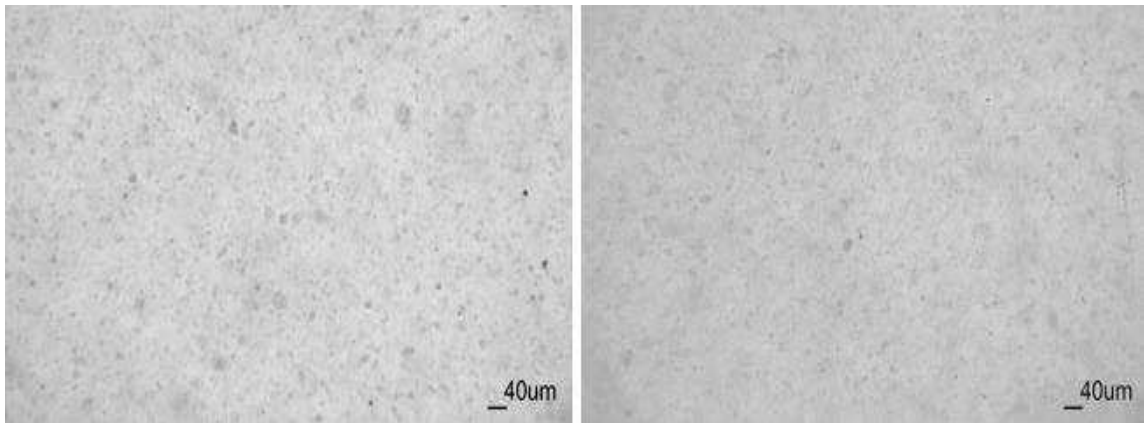


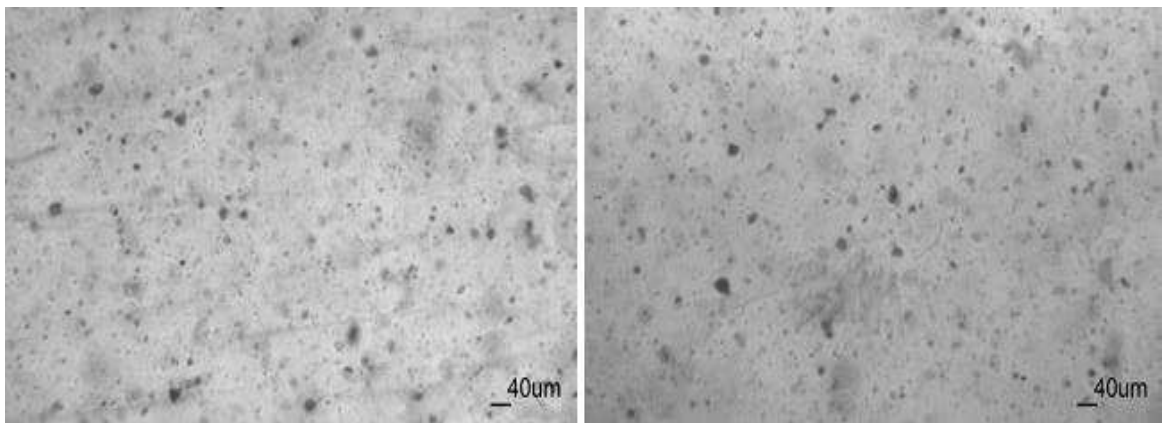
Figura 25 – Corpos de prova dos compostos com: 1 e 2) 1 e 3% de AL S; 3 e 4) 1 e 3% de AL C; 5 e 6) 1 e 3% de VERM; e suas micrografias obtidas por MEV.

Os compostos com ALC (Amostras 3 e 4) são os que apresentaram a menor translucidez, ou seja, a maior transparência, e a coloração esbranquiçada. No entanto, as micrografias indicaram os maiores aglomerados. Os compostos com a VERM (Amostras 5 e 6) apresentaram uma translucidez média entre os compostos e coloração marrom. As micrografias indicaram os menores aglomerados e boa dispersão. Os compostos com AL S (Amostras 1 e 2) apresentaram a maior translucidez, ou seja, a menor transparência com uma coloração acinzentada. As micrografias indicaram a melhor dispersão entre os compostos, com a visualização de pouquíssimos aglomerados.

a



b



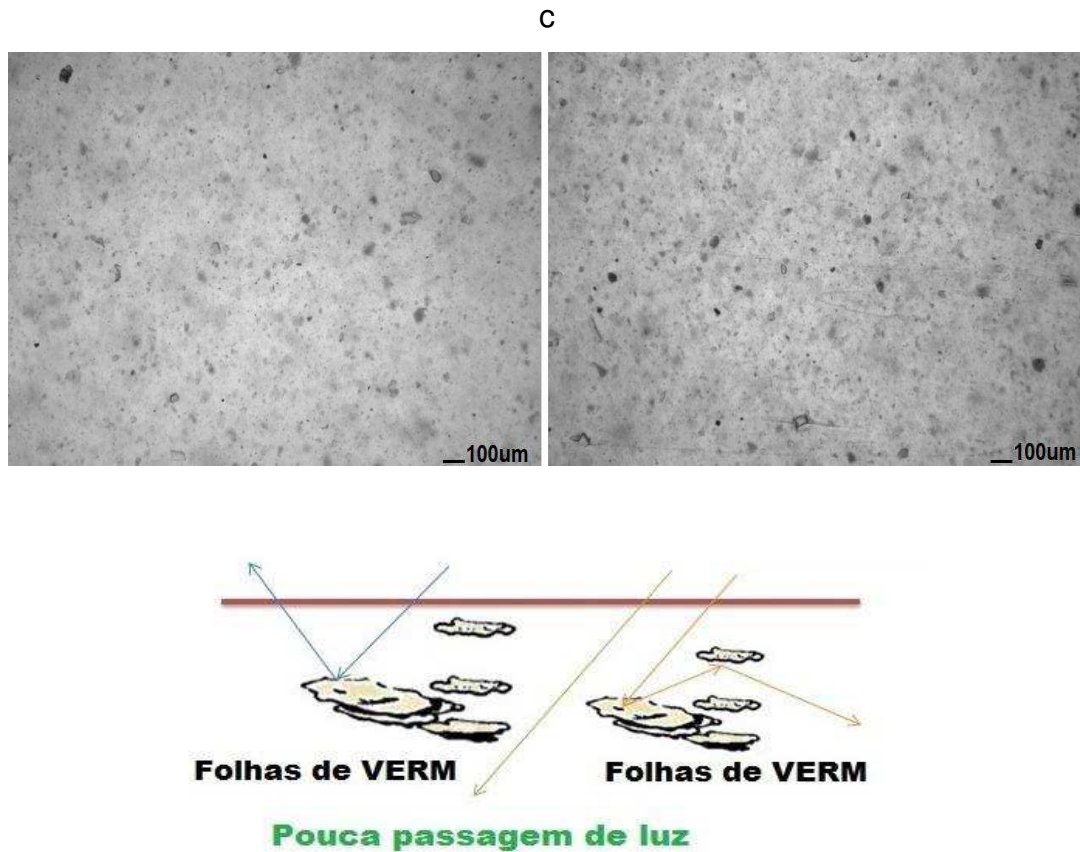


Figura 26 – Esquema ilustrativo da passagem de luz pelos compósitos associados às imagens obtidas por MO: a)PMMA com 1 e 3% de ALS; b)PMMA com 1 e 3% de ALC; c)PMMA com 1 e 3% de VERM;

Para os compósitos com ALS, embora nas micrografias se perceba a presença de alguns aglomerados, a maior parte da carga está distribuída em tamanhos bem pequenos. No entanto, a dispersão da ALS foi maior e, conseqüentemente, bloqueou mais à passagem (Figura 26a). Para os compósitos com ALC, os aglomerados são mais evidentes, mas parecem estar bem distribuídos ao longo da matriz de uma maneira que permite a maior passagem de luz (Figura 26b). Os compósitos com a VERM, também apresentaram aglomerados, com boa distribuição ao longo da matriz, mas a passagem da luz não foi tão boa como nos compósitos com a ALC, talvez por causa da geometria da vermiculita, por apresentar-se na forma de placas (Figura 26c).

4.2.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Na Figura 27 é apresentada a curva termogravimétrica dos compósitos.

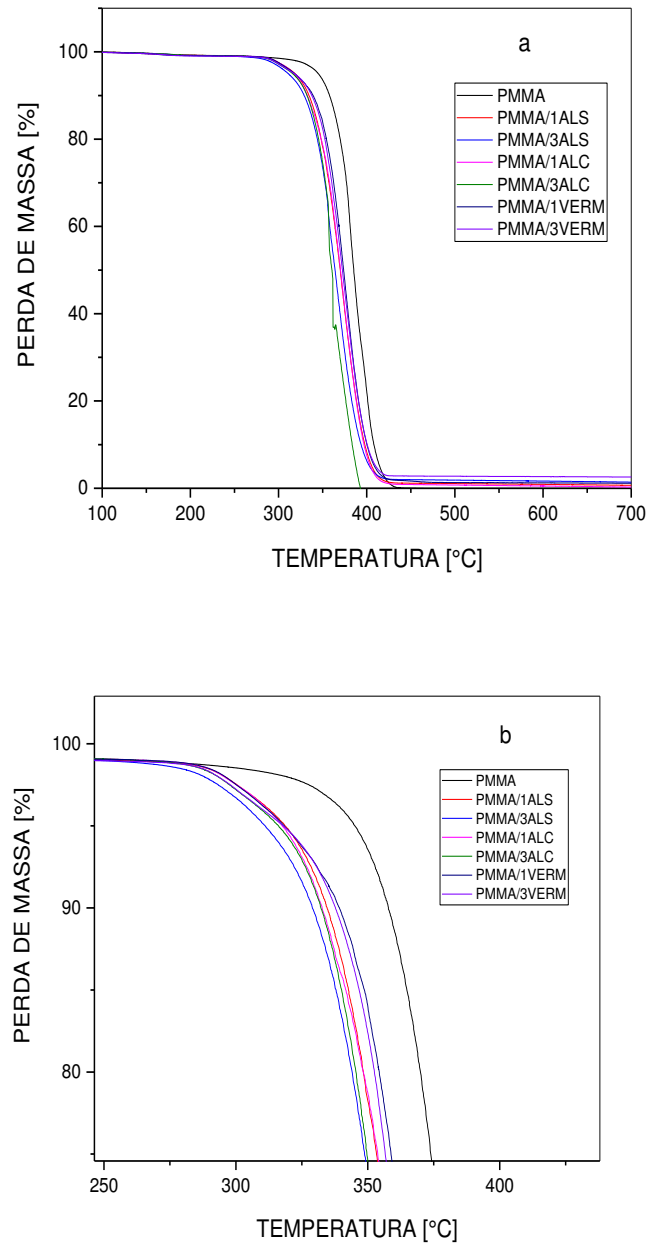


Figura 27 – Curvas termogravimétricas dos compósitos obtidos (a) e ampliação da área onde se inicia o processo de decomposição térmica dos compósitos (b).

Pelas curvas de termogravimetria pode-se investigar a estabilidade térmica dos compósitos. Percebe-se que as cargas cerâmicas antecipam o evento da degradação térmica. Os compósitos com 1% de carga cerâmica se mostraram mais estáveis que os contêm 3%. Na Figura 28 onde é apresentada a curva DTA, pode-se perceber que os eventos térmicos associados à degradação do PMMA são antecipados com a inserção das cargas cerâmicas.

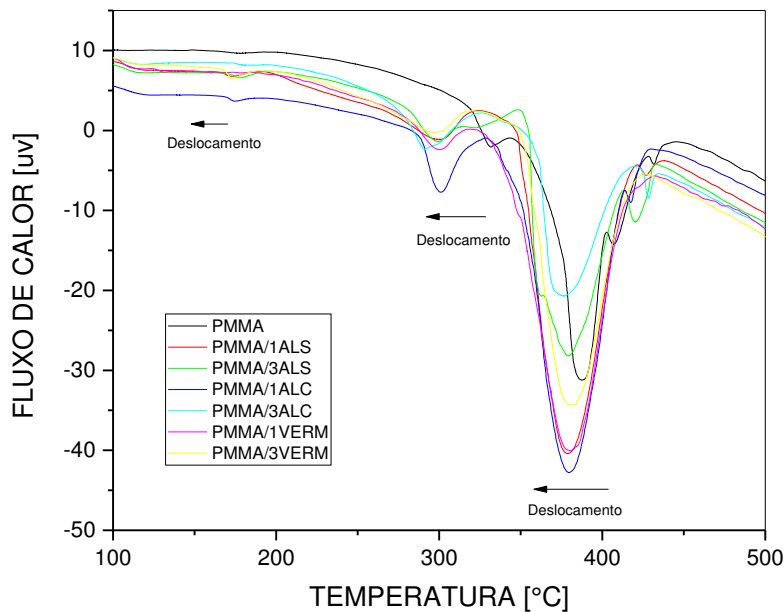


Figura 28 – Curvas de DTA para os compósitos obtidos.

A faixa de temperatura na qual se encontra a Tg do PMMA é em torno de 110 a 140°C. Nessa faixa de temperatura se percebe algumas alterações na curva DTA, mas a faixa de temperatura na qual há a transição vítrea do PMMA não ficou bem definida. Quanto à degradação, pode-se perceber pelo menos três etapas. A primeira etapa da degradação se dá por cisão de cadeias do tipo cabeça-cabeça. A segunda etapa se dá por cisão no fim das cadeias e a terceira por cisão aleatória, onde há o ataque da cadeia principal. (Chang et al., 2000)

4.2.7. ENSAIO DE INFLAMABILIDADE

A Tabela 9 mostra os valores e obtidos para os compósitos frente à queima realizada no teste de inflamabilidade horizontal. Observa-se que os compósitos com as cargas cerâmicas apresentaram velocidade de queima maior que a do PMMA. No entanto, com o aumento da carga, essa velocidade tende a diminuir, como indicado pelos valores obtidos. Os compósitos queimaram produzindo pouca fumaça e fuligem. Outra particularidade apresentada pelos compósitos foi o tempo de ignição no início do ensaio, o PMMA apresenta ignição em menos de 5 segundos ao ser submetido à chama, e os compósitos de 10 a 15 segundos, com a chama sendo aplicada diretamente no corpo de prova.

Tabela 9 – Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de inflamabilidade.

SISTEMA	VELOCIDADE DE QUEIMA (mm/min)
PMMA	33,6 ± 6,7
PMMA/1%AL S	40,5 ± 6,8
PMMA/3%AL S	38,4 ± 7,7
PMMA/1%AL C	43,2 ± 8,7
PMMA/3% AL C	42,9 ± 8,4
PMMA/1%VERM	39,8 ± 10,2
PMMA/3%VERM	36,7 ± 6,3

Na Figura 29 são apresentadas imagens da realização do ensaio de inflamabilidade nos corpos de prova.

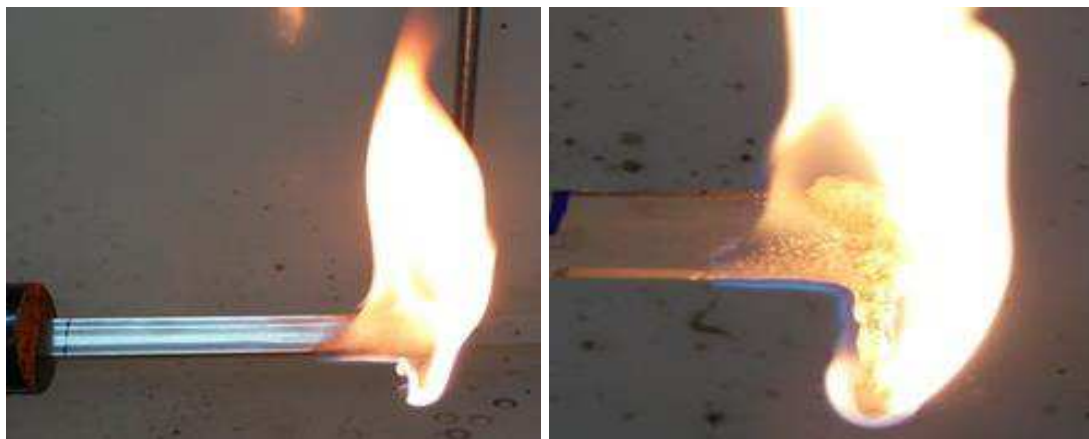


Figura 29 – Corpos de prova sendo queimados durante o ensaio de inflamabilidade.

O processo de queima de um polímero pode ser dividido em cinco etapas: I) Aquecimento; II) Pirólise; III) Ignição; IV) Combustão e propagação; V) Extinção. Na etapa de aquecimento, o calor de uma fonte externa é fornecido ao material que progressivamente tem a temperatura aumentada. A transferência de calor pode acontecer por contato direto com chama, por contato com gases quentes ou ainda por condução através de um corpo sólido. No ensaio em questão se dá por contato direto com a chama. Os principais fatores envolvidos nesta etapa são: calor específico, condutividade térmica e calor latente envolvido em eventuais mudanças de fase. (Toitzshc, 1983; Aseeva e Zaikov, 1986; Katz e Milewski, 1987)

Na segunda etapa, a pirólise, os diferentes componentes do material polimérico atingem suas temperaturas de decomposição e começam a liberar uma ou mais das seguintes substâncias: gases combustíveis, tais como alcanos, alcenos, formaldeído e monóxido de carbono; gases não combustíveis, tais como vapor d'água e dióxido de carbono; gases corrosivos, tais como cloreto de hidrogênio e brometo de hidrogênio; líquidos usualmente fragmentos das cadeias poliméricas; partículas sólidas tais como fuligem, fibra de vidro e cargas minerais; radicais livres. As diferentes combinações físicas destas substâncias é que darão origem à fumaça. O principal fator envolvido nesta etapa é a temperatura de início de pirólise de cada componente. Na maioria dos casos, a pirólise ocorre por um mecanismo de radicais livres, iniciado por traços de oxigênio ou outras impurezas oxidantes, que são incorporadas pelos polímeros durante seu processamento. Essa dinâmica não se faz diferente para o PMMA que inicia seu processo de degradação térmica por cisão na cadeia principal e

consequente formação de macrorradicais, que desencadeiam o processo de degradação. (Toitzshc, 1983; Aseeva e Zaikov, 1986; Katz e Milewski, 1987; Higashi et al., 1989; Holland e Hay, 2002)

Na terceira etapa, a ignição, os produtos da pirólise encontram-se com o oxigênio que se difunde em sentido contrário, numa região que poderíamos denominar de zona de queima gasosa, onde as condições de temperatura e concentração de gases combustíveis e de oxigênio atingem níveis tais que permitem a ignição por intermédio de uma fonte externa de calor ou, se a temperatura for suficientemente alta, por autoignição. Os principais fatores que influenciam esta etapa são as temperaturas de ignição e de autoignição e o chamado índice de oxigênio, definido como a concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão. É possível que as cargas cerâmicas estejam atuando nesta etapa do processo de queima, visto que se observou uma maior resistência dos compósitos à ignição. Essas cargas cerâmicas podem estar atuando como barreira à difusão do oxigênio no interior da matriz, atrasando o processo de ignição. Trata-se de uma ação física das cargas cerâmicas, onde há a formação de uma camada protetora, isolante térmica, que reduz a troca de calor entre a zona de queima gasosa e a superfície do polímero. O processo de retroalimentação térmica é retardado ou interrompido. (Toitzshc, 1983; Aseeva e Zaikov, 1986; Katz e Milewski, 1987)

Na quarta etapa há a combustão e a propagação. Os radicais livres gerados na pirólise desempenham importante papel na etapa de ignição, desencadeando reações de combustão altamente exotérmicas cujo calor liberado dá início a um processo denominado retroalimentação térmica. Tal mecanismo sustenta os processos de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível. Nesta etapa o fogo se propaga através da superfície do material atingindo outras regiões e tornando o processo da queima absolutamente irreversível. O principal fator que afeta esta etapa é o calor de combustão dos componentes do material polimérico. (Toitzshc, 1983; Aseeva e Zaikov, 1986; Katz e Milewski, 1987)

Observando-se o comportamento dos compósitos, nota-se que as velocidades de queima foram superiores à velocidade do PMMA, o que indica que, uma vez que a matriz entra em ignição e pega fogo, as cargas cerâmicas passam a favorecer a queima da matriz ao invés de protegê-la. Esse efeito pode estar relacionado à

formação de inúmeras bolhas características da fase de combustão, como pode ser claramente observado na Figura 27. A explosão das bolhas na superfície da amostra podem impulsionar as partículas cerâmicas para fora da área de combustão, desenvolvendo flóculos semelhantes a ilhas ao invés da camada protetora, fazendo com que as cargas cerâmicas tenham um efeito negativo (Kashiwagi et al., 2004; Kiliaris e Papaspyrides, 2010). No entanto, com o aumento do carregamento das cargas cerâmicas, nota-se uma tendência à diminuição da velocidade de queima, ou seja, quanto maior o percentual de carga cerâmica, o efeito positivo da camada protetora talvez se sobreponha ao efeito negativo gerado pelas bolhas, que reduz a transferência de gases combustíveis para a região de queima gasosa, o que contribui para a inibição das reações de combustão e consequente diminuição da velocidade de queima. (Toitzshc, 1983; Aseeva e Zaikov, 1986; Katz e Milewski, 1987)

O efeito da argila vermiculita foi mais significativo do que o das aluminas. A vermiculita piroexpandida e a alumina hidratada costumam ser empregadas como agentes antichama em alguns produtos. No entanto, a atuação da ALC não foi tão significativa provavelmente em virtude do processamento dos compósitos em altas temperaturas, que fez com que seu principal agente de combate ao fogo, o grande percentual de água em sua estrutura, evaporasse, o que confirma o evento térmico apresentado pela análise termogravimétrica a partir de 200°C associado à perda de água. Os compósitos com a ALS apresentaram uma resistência maior ao fogo do que os compósitos com a ALC, o que corrobora com sua análise termogravimétrica que mostrou que sua perda ao fogo é bem mais lenta.

A quinta e última etapa é a da extinção. Na medida em que o fogo vai se alastrando por todas as regiões do corpo polimérico, as quantidades de material combustível e de oxigênio vão diminuindo até um ponto em que o calor gerado pelas reações de combustão não é mais suficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica. O processo da queima entra então no seu estágio de extinção. O principal fator que afeta esta etapa é o índice de oxigênio do material polimérico. No caso dos corpos de prova não houve a auto extinção sendo necessário apagar a chama quando ela atingia a marca determinada pelas normas do ensaio. (Toitzshc, 1983; Aseeva e Zaikov, 1986)

4.3. ESTUDOS REOLÓGICOS

4.3.1. REOMETRIA DE TORQUE

Na Figura 30 são apresentadas as curvas obtidas por reometria de torque do PMMA e dos compósitos com 10% em peso de cargas cerâmicas.

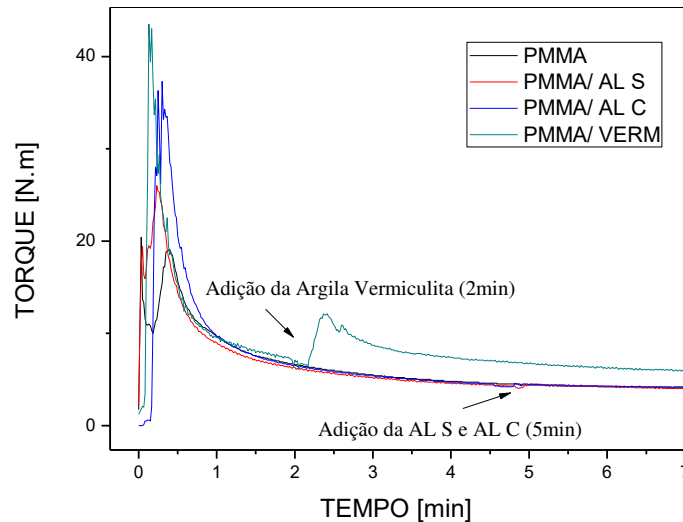


Figura 30 - Curvas de torque em função do tempo do PMMA do PMMA e dos compósitos.

As curvas reológicas de torque têm por objetivo uma investigação acerca da interatividade das cargas cerâmicas com a matriz de PMMA. Iniciam com o aumento do torque, ao se adicionar o PMMA puro à câmara, que se dá em virtude da amostra está em processo de amolecimento, pois com passar o tempo o torque diminui indicando mobilidade das cadeias pelo ganho de energia térmica. Na curva do PMMA com a VERM, a carga é adicionada com 2 minutos de processamento do PMMA puro, e nas curvas do PMMA com as aluminas, com 5 minutos. Após a adição das cargas cerâmicas, nota-se que a adição da ALS e a ALC quase não interfere na curva, mas a adição da VERM faz o torque aumentar. É importante salientar que esse ensaio de investigação foi realizado antes dos compósitos serem processados em extrusora, portanto as amostras não sofreram efeitos de mistura do processo de extrusão. O efeito no aumento do torque da curva do PMMA com VERM pode ser atribuído à presença de grandes aglomerados de VERM, conforme indicado pelo ensaio granulométrico, que apresentou os maiores aglomerados e a maior variação no

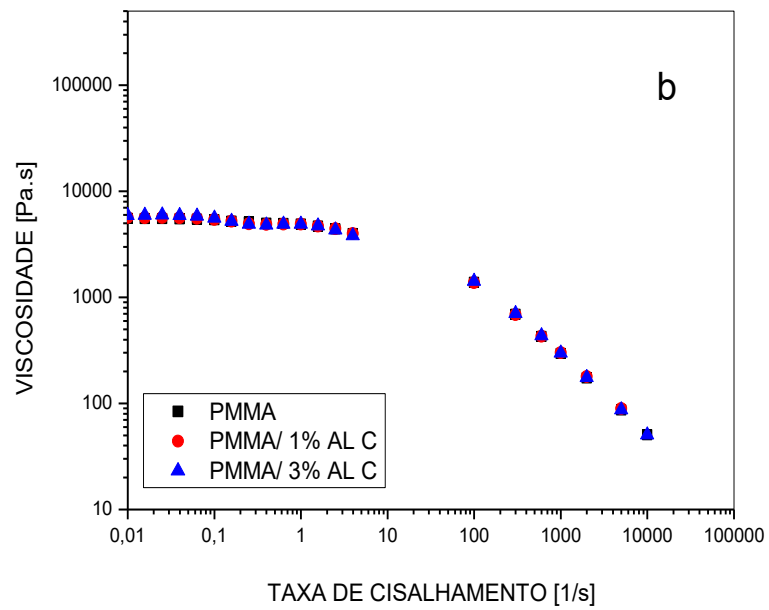
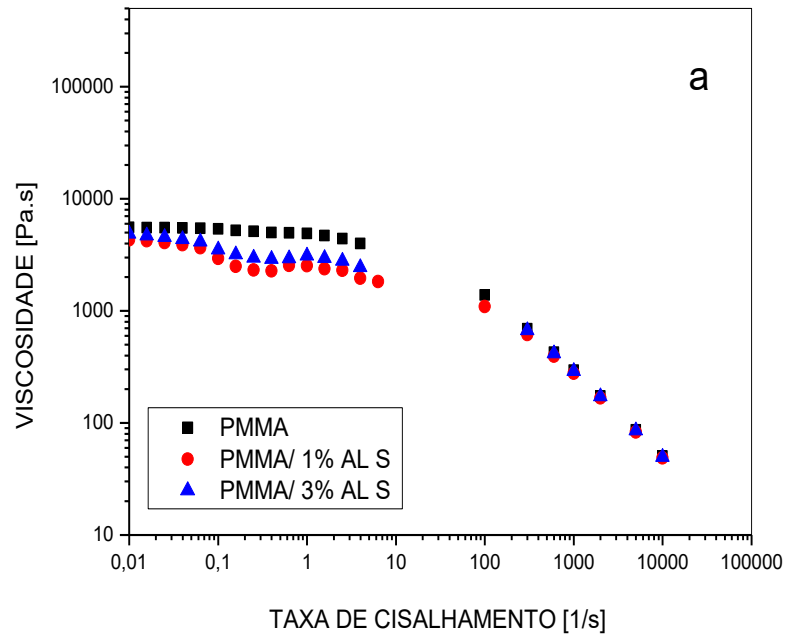
tamanho das populações de suas partículas, entre as cargas cerâmicas. Talvez os efeitos de mistura do reômetro não tenham sido suficientes para desaglomerar a argila vermiculita, de modo que houve um aumento do torque. Nota-se ainda que as cargas cerâmicas mantêm a estabilidade térmica dos compósitos mas não há interação química suficiente entre a matriz e as mesmas visto que as curvas, após a adição das cargas, permanecem com o torque estável.

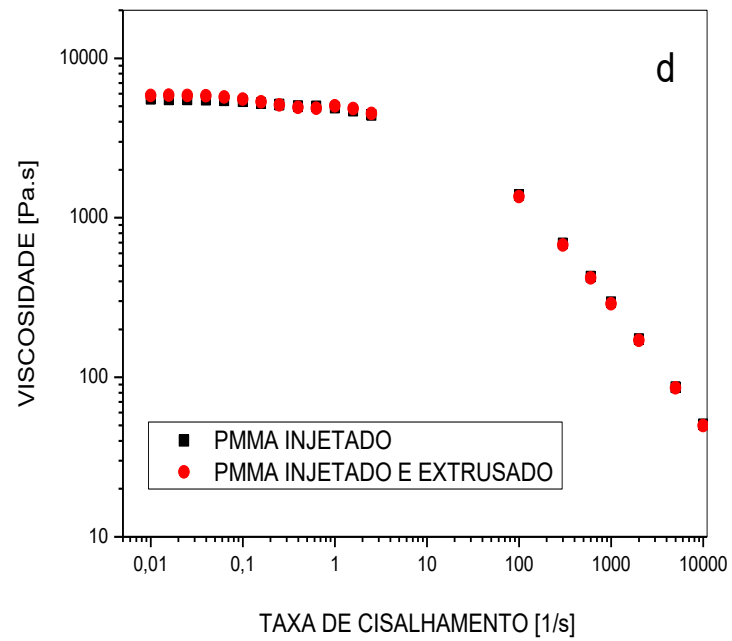
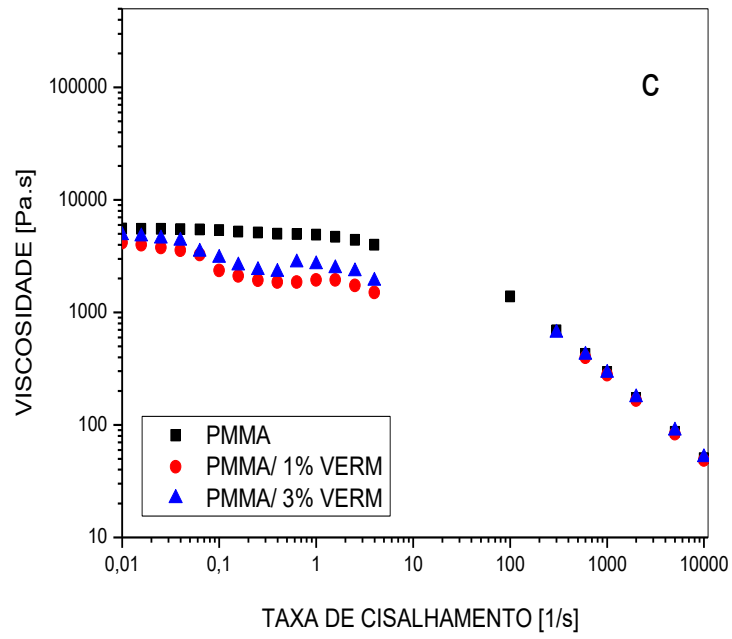
Não se espera que cargas cerâmicas, de natureza inorgânica, interajam quimicamente com materiais orgânicos, como os polímeros, menos ainda quando são processados através de mistura física por fusão. Sem algum tipo de tratamento químico, na maioria dos casos, a interação entre a matriz polimérica e a carga cerâmica é apenas física, o que não impede que algumas propriedades melhorem. No entanto, o estudo por reometria de torque é importante porque as cargas inorgânicas podem ser veículos de agentes catalizadores de degradação dessas matrizes poliméricas, além de fornecer informações sobre o processamento dos compósitos. No caso em questão, observou-se por reometria de torque que as cargas cerâmicas utilizadas não provocam a degradação térmica da matriz visto que as curvas permanecem estáveis e nem impossibilitam o processamento dos compósitos por extrusão e injeção, porque não aumentam de forma significativa o torque durante o processo de mistura (Araújo e Mélo, 2012).

4.3.2. REOMETRIA CAPILAR E DE PLACAS PARALELAS

4.3.2.1. EM REGIME PERMANENTE

Na Figura 31 são apresentadas as curvas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em baixas e altas taxas, para o PMMA e para os compósitos com as cargas cerâmicas. A determinação da viscosidade nos dois equipamentos de medição reológica é importante porque quantifica a resistência do material ao escoamento em uma ampla faixa de cisalhamento alcançada nos principais equipamentos de processamento de polímeros, como extrusão e injeção e que foram utilizados neste trabalho.





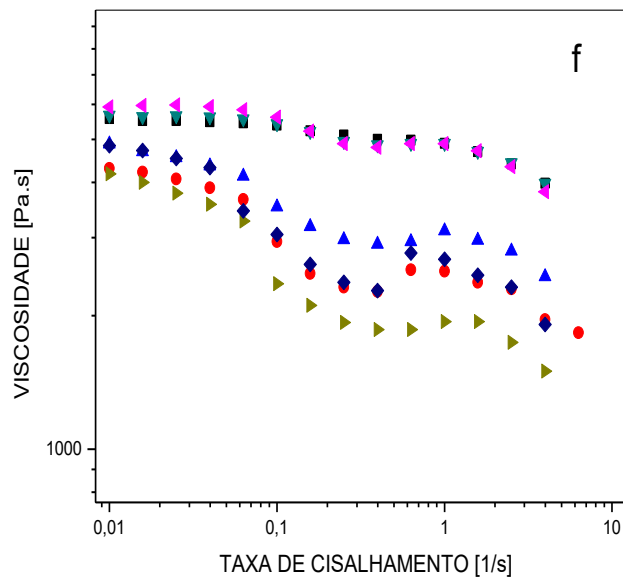
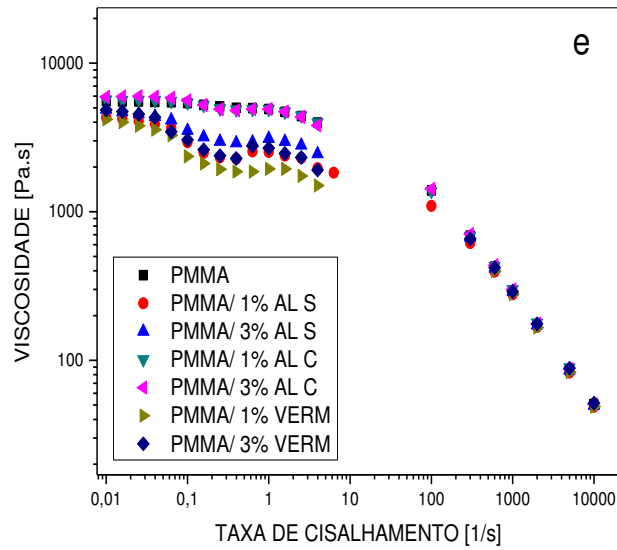


Figura 31 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento: a) PMMA/ALS; b) PMMA/ALC; c) PMMA/VERM; d) PMMA após processamento por injeção e extrusão; e, f) Todos os sistemas;

Observando-se os três primeiros gráficos (Figura 31a, b e c), percebe-se que para os compostos com a ALS e a VERM, a viscosidade diminui com a adição da carga em baixas taxa de cisalhamento ($0,01$ a 10s^{-1}), sendo a redução maior com 1% de carregamento e, menos pronunciada, para os compostos com VERM em relação

aos compósitos com ALS. Para os compósitos com ALC, nota-se que a viscosidade aumenta mais com 3% do que com 1% de carregamento. No caso dos compósitos obtidos, a redução na viscosidade pode ser atribuída às mudanças na estrutura molecular da matriz por efeitos de degradação, visto que o PMMA degrada por cisão de cadeia, ou à dispersão das cargas cerâmicas (Bretas e D'Ávila, 2010).

Pelo estudo reológico por reometria de torque, confirmou-se que a princípio, as cargas cerâmicas não causam degradação no material sob as condições utilizadas na análise. A matriz também não sofre degradação após o processamento por extrusão e injeção, pois ao se observar a Figura 31d, que apresenta o comportamento da viscosidade da matriz ao passar pelos processos de extrusão e injeção, percebe-se que a mesma permanece quase inalterada em toda faixa de cisalhamento. Então, é provável que alteração da viscosidade esteja relacionada à dispersão das cargas cerâmicas na matriz. Pela microscopia, teve-se uma ideia do grau de dispersão das cargas. Comparando-se as micrografias dos compósitos, os com a VERM apresentaram a melhor dispersão e os menores aglomerados. Logo, foram os compósitos com a VERM que apresentaram a menor viscosidade. Em seguida, vem à viscosidade dos compósitos com ALS, também com boa dispersão, mas com aglomerados um pouco maiores que a VERM. Já a ALC apresenta-se visivelmente com dispersão não tão boa quanto às outras cargas cerâmicas e com uma quantidade de aglomerados bem mais visíveis, produzindo os compósitos com maior viscosidade. À medida que as taxas de cisalhamento aumentam, todas as viscosidades diminuem drasticamente. Fluidos poliméricos que possuem este comportamento são chamados pseudoplásticos.

Em taxas de cisalhamento muito baixas, os líquidos pseudoplásticos se comportam similar aos líquidos Newtonianos, tendo uma viscosidade independente da taxa de cisalhamento. Quando a taxa de cisalhamento aumenta a um ponto em que o cisalhamento induz à orientação da molécula ou da partícula, a viscosidade diminui significativamente, apresentando um comportamento pseudoplástico (*shear thinning*). Em taxas de cisalhamento extremamente altas, a viscosidade será constante e menor. Nota-se que as curvas da viscosidade para os compósitos obtidos (Figura 31e) apresentam este perfil, um aparente platô indicando comportamento de fluido newtoniano em baixas taxas, mas com alterações na viscosidade apenas quando o cisalhamento está entre 0,1 a 1s^{-1} (Figura 31f), alterações que são mais

acentuadas nos compósitos com AL S e VERM. Logo após esse intervalo de cisalhamento, a viscosidade apresenta um novo platô e a partir de 100 s^{-1} é reduzida.

Uma das razões da viscosidade diminuir drasticamente em altas taxas de cisalhamento é a orientação das partículas e/ou moléculas na direção do fluxo e a contribuição da dissipação viscosa. Essas estruturas quando em repouso mantêm uma ordem interna aleatória e apresentam uma considerável resistência interna ao fluxo, ou seja, uma viscosidade elevada. Nas moléculas poliméricas em solução ou no estado fundido, os entrelaçamentos entre elas podem ser desfeitos e, as moléculas se alinham e se orientam na direção do fluxo, permitindo que elas escorreguem umas pelas outras mais facilmente. O cisalhamento também pode induzir à quebra de agregados, o que pode auxiliar um material a escoar mais rápido a uma determinada tensão de cisalhamento. (Bretas e D'Ávila, 2010). Este último comportamento foi observado durante a extrusão para os compósitos com a carga de vermiculita.

A redução na viscosidade dos compósitos pode ser correlacionada com o aumento da velocidade de queima nos compósitos, durante o ensaio de inflamabilidade. Com a inserção das cargas rígidas, esperava-se que a viscosidade do polímero aumentasse, pois isto diminuiria a formação de bolhas durante o ensaio de inflamabilidade e, por conseguinte, a libertação e a evolução dos gases na superfície do polímero durante a combustão. As bolhas além de impulsionarem as partículas cerâmicas para fora da área de combustão, desenvolvendo flóculos semelhantes a ilhas ao invés de uma camada protetora, causam efeito negativo. As velocidades de queima seguem o perfil apresentado pelas variações na viscosidade, pois com 1% de carga cerâmica a viscosidade reduz implicando em velocidade de queima maior, já com 3%, a viscosidade sofre um leve aumento implicando em diminuição na velocidade de queima. (Schramm, 2006; Kashiwagi et al., 2004; Kiliaris e Papaspyrides, 2010; Vahabi et al., 2016)

Na Figura 32 são apresentadas as curvas de fluxo, ou seja, a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, do PMMA e dos compósitos sob altas taxas de cisalhamento.

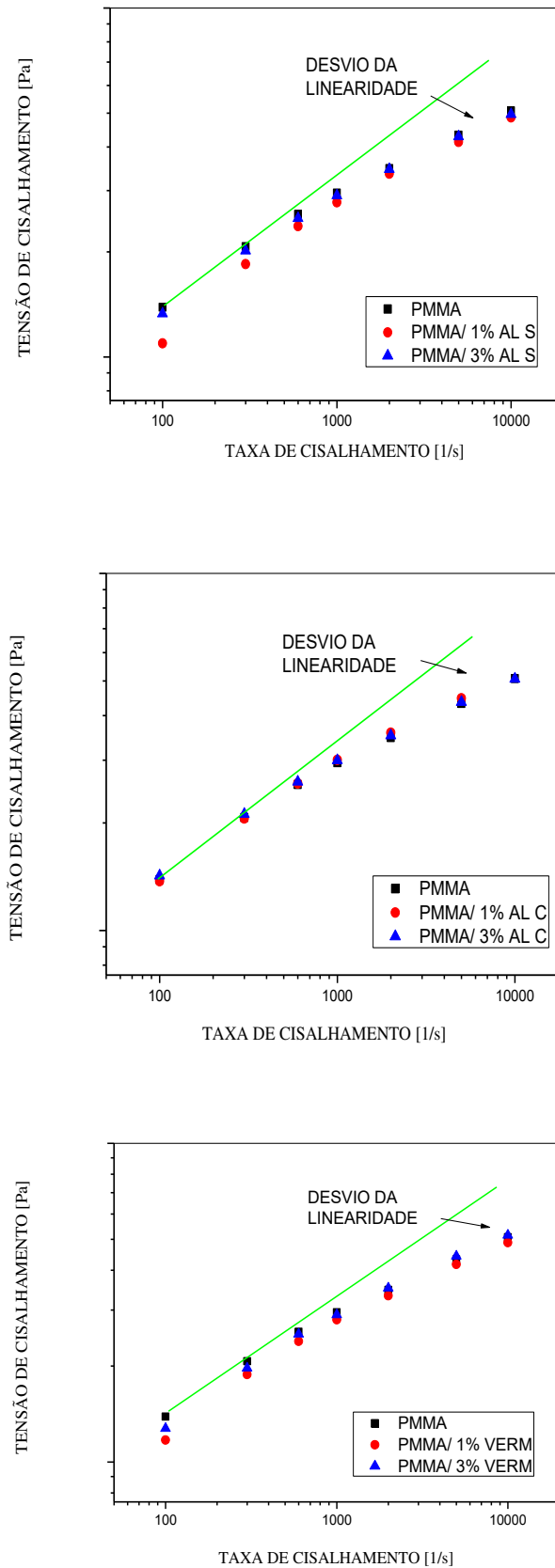


Figura 32 – Curvas de fluxo dos compósitos.

As curvas de fluxo podem fornecer uma indicação da natureza do fluido. Se os dados podem ser ajustados por uma linha reta com inclinação igual a 1, o fluido apresenta comportamento Newtoniano. Se os dados se ajustam em uma linha reta com inclinação diferente de 1, então o fluido segue a Lei das Potências e a inclinação da reta é igual a variável n , na equação que a rege. Uma curva com comportamento não-linear indica que o fluido é não-newtoniano e segue a Lei das Potências. (Bretas e D'Ávila, 2010)

Observando-se as curvas de fluxo dos compósitos obtidos, nota-se que o desvio da linearidade indica que os fluidos não têm comportamento Newtoniano. No entanto, para avaliar o desvio de linearidade utilizou-se o modelo da potência de *Ostwald - de Waele* (Equação 3), para ajustar os dados obtidos na Figura 32, pois é um dos modelos mais indicados para ajustar os dados em elevadas taxas de cisalhamento.

$$\tau = k\gamma^n \quad \text{(Equação 3)}$$

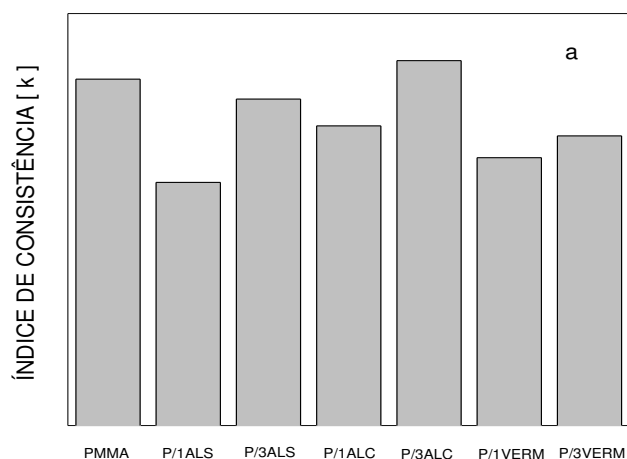
Onde: τ é a tensão de cisalhamento, k é o índice consistência, γ é a taxa de cisalhamento e o n é o índice da lei das potências.

O valor de n é uma medida do grau de afastamento do comportamento newtoniano. Quando $n=1$, a Equação 3 fica equivalente à do fluido Newtoniano. Quando $n<1$, a tensão diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento pseudoplástico. Se $n>1$, a tensão aumenta com a taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento dilatante. Os parâmetros da Equação 3, obtidos após a linearização das curvas de fluxo dos compósitos, são apresentados na Tabela 10. (Bretas e D'Ávila, 2010)

Tabela 10 – Parâmetros da equação após a linearização das curvas de fluxo.

SISTEMA	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²
PMMA	42040,71	0,2753	0,9871
PMMA/1%ALS	29514,81	0,3134	0,9673
PMMA/3%ALS	39614,12	0,2809	0,9841
PMMA/1%ALC	36375,59	0,3001	0,9877
PMMA/3%ALC	44289,42	0,2700	0,9856
PMMA/1%VERM	32511,72	0,3018	0,9765
PMMA/3%VERM	35156,85	0,2986	0,9835

Na Figura 33 são apresentados os parâmetros obtidos após o ajuste linear das curvas de fluxo, na forma de gráfico, para melhor visualização dos efeitos das cargas cerâmicas na matriz.



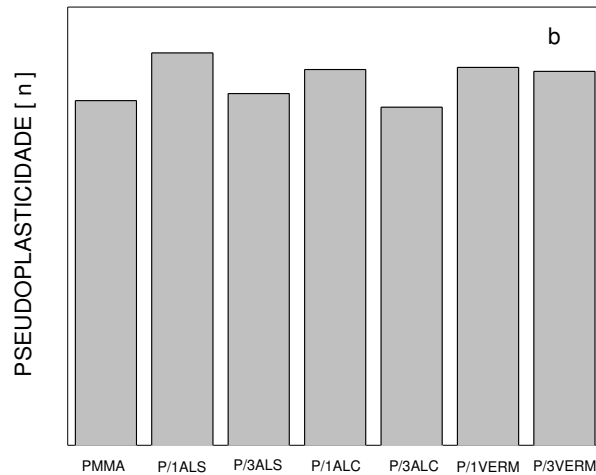


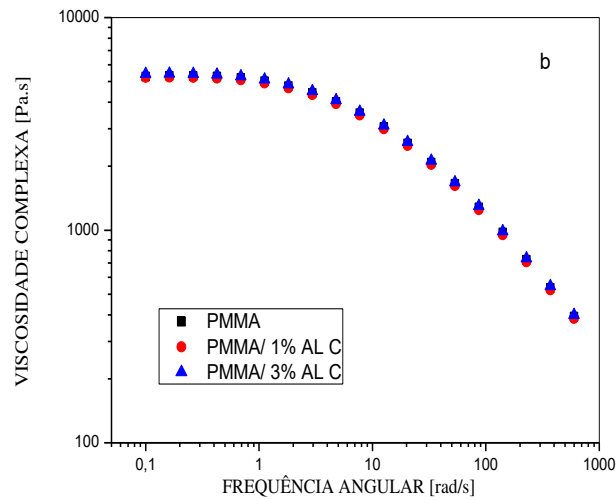
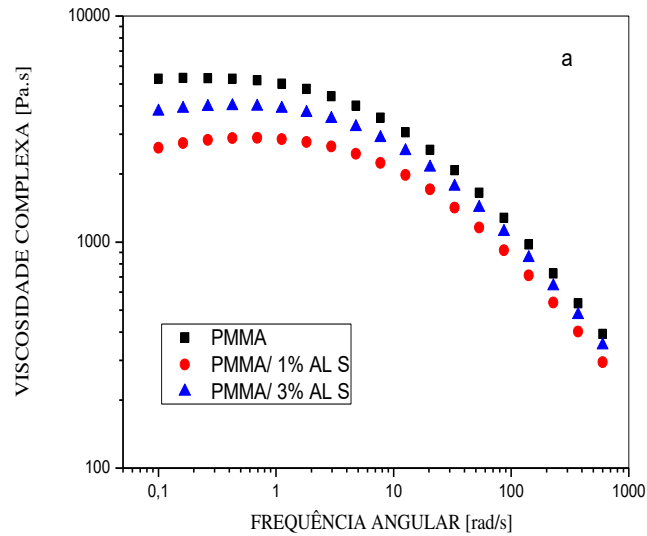
Figura 33 – Parâmetros obtidos após o ajuste linear das curvas de fluxo.

Se o índice de consistência (K) diminui, a viscosidade diminui. Ao se observar o gráfico para consistência, apresentado na Figura 33a, com a adição de 1% de carga cerâmica, todos os índices de consistência reduzem para índices abaixo do da matriz de PMMA, sendo mais acentuada a diminuição nos índices dos compósitos com ALS e VERM. Isso indica redução de viscosidade dos compósitos, o que foi confirmado anteriormente. O aumento do carregamento de 1% para 3% eleva o índice de consistência de todos os compósitos. No entanto, os compósitos com ALS e VERM continuam com índices abaixo do PMMA, mas os compósitos com ALC apresentam o índice acima (Tabela 10), indicado um aumento mais considerável da consistência. Isso também foi confirmado anteriormente, apresentando os compósitos com 3% de ALC a maior viscosidade.

Ao se observar o gráfico para o grau de pseudoplasticidade, apresentado na Figura 33b, com a adição de 1% de carga cerâmica, todos os valores obtidos para o parâmetro n são superiores ao do PMMA. Isso indica redução do caráter pseudoplástico dos compósitos. Já para o aumento do carregamento de 1% para 3% faz este parâmetro diminuir implicando no aumento do grau de pseudoplasticidade, isso significa que as cargas cerâmicas aumentam a sensibilidade da viscosidade dos compósitos ao cisalhamento.

4.3.2.2. EM REGIME DINÂMICO-OSCILATÓRIO

Na Figura 34 são apresentadas as curvas da viscosidade complexa em função da frequência angular do PMMA e dos compósitos com as cargas cerâmicas.



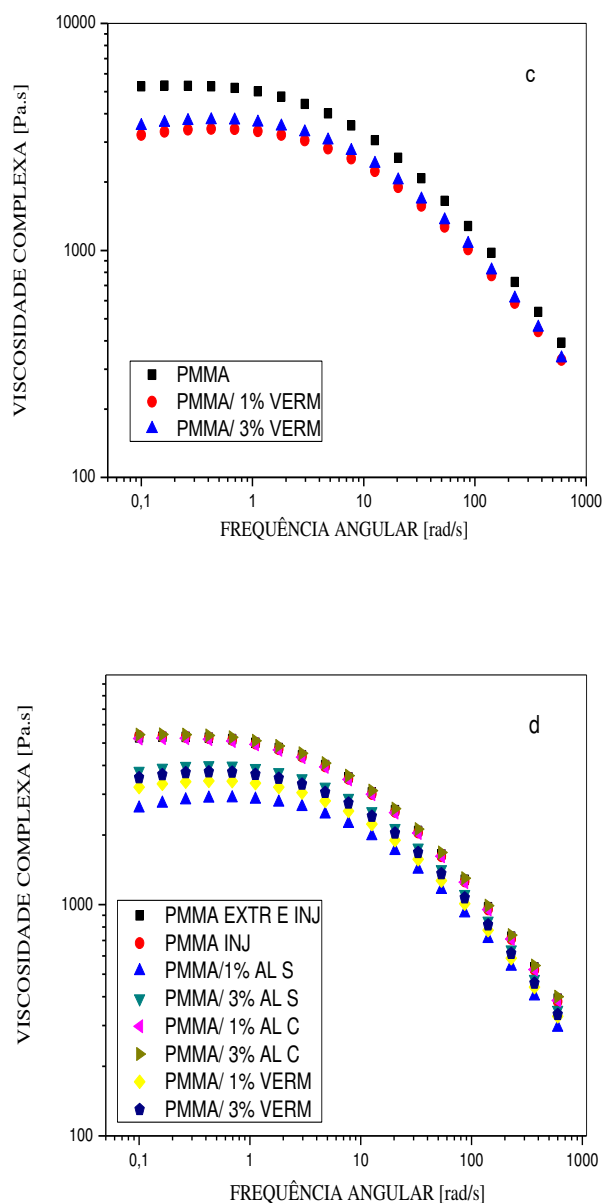
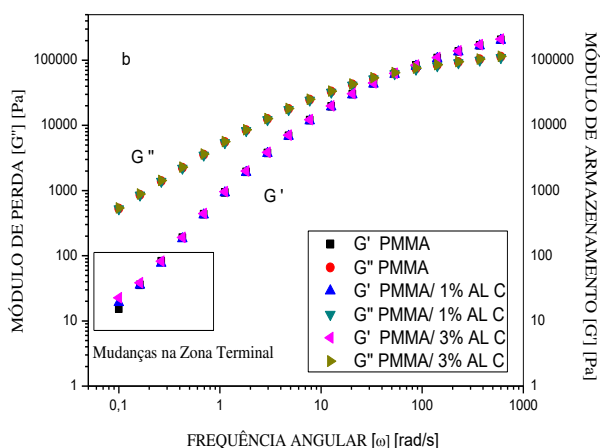
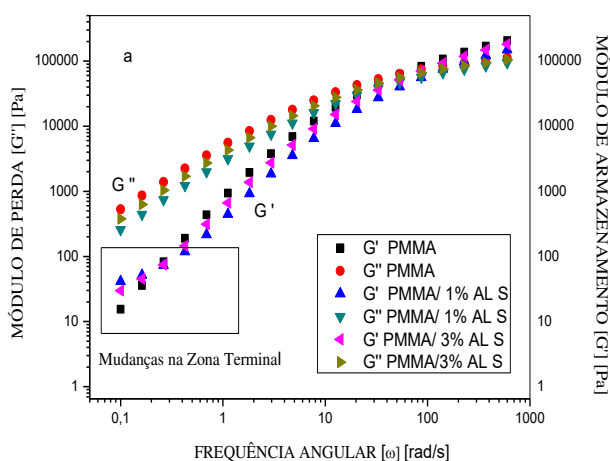


Figura 34 – Curvas da viscosidade complexa em função da frequência.

Observando-se as curvas da viscosidade complexa obtidas em regime dinâmico-oscilatório que são apresentadas na Figura 34, nota-se que o comportamento é semelhante ao das curvas da viscosidade em regime permanente. Para os compósitos com a ALS e a VERM, a viscosidade diminui com a adição da carga cerâmica, diminui mais com 1% do que com 3% de carregamento. No entanto, enquanto que a viscosidade em regime permanente foi menor para os compósitos com 1% de VERM, a viscosidade em regime dinâmico-oscilatório foi menor para os compósitos com 1% AL S. Para os compósitos com ALC, nota-se que a viscosidade aumenta, muito

discretamente, e aumenta mais com 3% do que com 1% de carregamento, mas este aumento é pequeno em relação às variações sofridas pela viscosidade dos compósitos com ALS e VERM. Em todos os compósitos, nota-se a formação de uma região de platô em baixas frequências, onde a viscosidade permanece quase que inalterada apresentando o comportamento de fluido newtoniano, e em altas frequências, uma redução significativa da mesma, indicando pseudoplasticidade. Isso se deve ao fato do alinhamento das moléculas e das partículas cerâmicas no sentido do fluxo, diminuindo a resistência à deformação. (Bretas e D'Ávila, 2010)

Nas Figuras 35a, b e c são apresentadas as curvas de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) em função da frequência angular para os compósitos obtidos, e na Figura 35d a, ampliação da zona terminal das curvas de G' desses compósitos.



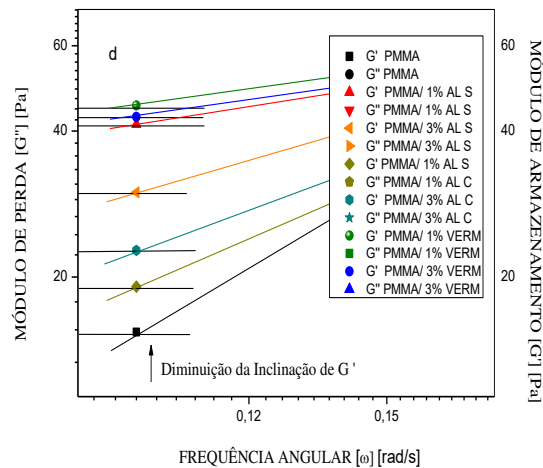
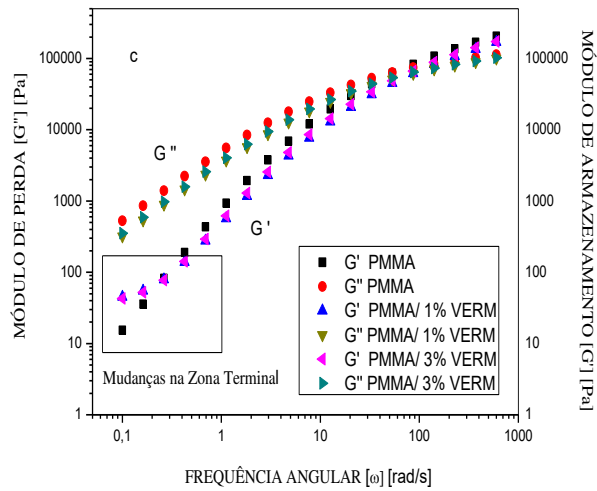


Figura 35 – Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') em função da frequência angular, dos compósitos obtidos.

O módulo de armazenamento em cisalhamento (G') é o parâmetro que quantifica a contribuição elástica do compósito durante cada ciclo de deformação e as inclinações na zona terminal desta curva fornecem informações acerca da dispersão da carga cerâmica na matriz. No caso do módulo de perda (G''), quantifica a contribuição viscosa ou dissipação de energia durante cada ciclo de deformação e as inclinações na zona terminal desta curva fornecem informações acerca do grau de distribuição das cargas cerâmicas na matriz.

Observando-se as curvas de G' nas Figuras 35a, b e c, nota-se que na zona terminal, as curvas sofrem alterações na inclinação. Na Figura 35d é apresentada a zona terminal das curvas de G' ampliada. Em ordem crescente, as inclinações se apresentam para os compósitos na seguinte ordem:

$$1\%AL S < 1\%VERM < 3\%VERM < 3\%AL S < 3\%AL C < 1\%AL C < MATRIZ$$

Quanto menor a inclinação de G' , melhor a dispersão da carga na matriz (Zhao et al., 2005). Logo, segundo o estudo do comportamento reológico, os compósitos que atingiram a melhor dispersão foram os com 1% de ALS e a menor, os compósitos com ALC. Isso confirma os resultados obtidos por microscopia, cujas imagens com ampliação de 500x são rerepresentadas abaixo, na Figura 36 e 37. Pelas imagens, pode-se perceber que a dispersão nos compósitos com 1% de ALS é o melhor dentre os compósitos, sendo os aglomerados visíveis muito pequenos. Com 3% de ALS já se pode perceber a presença de aglomerados maiores e mais visíveis. Em virtude disso, os compósitos com a VERM superam os compósitos com 3% de ALS na dispersão, apresentado aglomerados bem menores. Já a ALC, dentre as cargas cerâmicas, é a que se apresenta com os maiores aglomerados.

(Cassagnau, 2008; Marini et al., 2011)

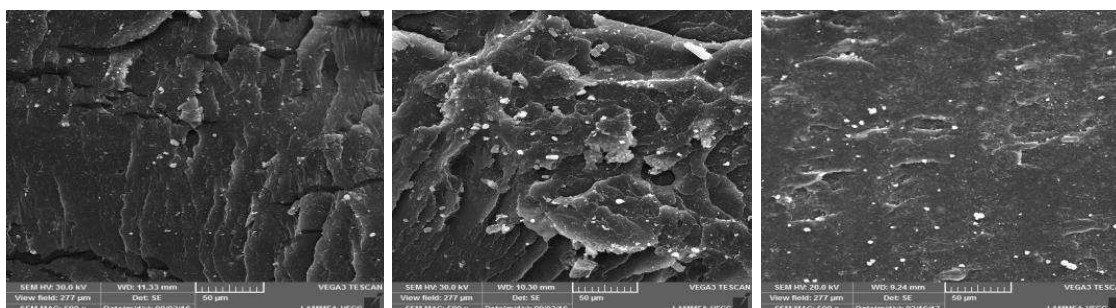


Figura 36 – Compósitos com 1% de AL S, AL C e VERM.



Figura 37 – Compósitos com 3% de ALS, ALC e VERM.

Observando-se as curvas de G'' nas Figuras 35 a, b e c, nota-se que as mesmas não sofrem alterações perceptíveis na inclinação. Quando a inclinação da curva G'' diminui, significa que a quantidade de fase dispersa está aumentando no sistema. No caso dos compósitos obtidos, como o carregamento foi muito baixo, entre 1 e 3%, essas mudanças não se mostraram perceptíveis. Observa-se ainda que as curvas de G' e G'' se cruzam, ou seja, o “*cross-over point*” aparece nos gráfico. Neste caso, o comportamento viscoso não se estende em toda faixa de frequência analisada (Schramm, 2006; Bretas e Ávila, 2010).

Além da inclinação na zona terminal de G' (módulo de armazenamento), outro indicativo de dispersão do material é obtido a partir da observação do coeficiente de amortecimento, o $\tan \delta$, que corresponde à relação entre o G'' e o G' (Abdel-Goad, 2011). Na Figura 38 são apresentados os valores de $\tan \delta$ para os compósitos obtidos.

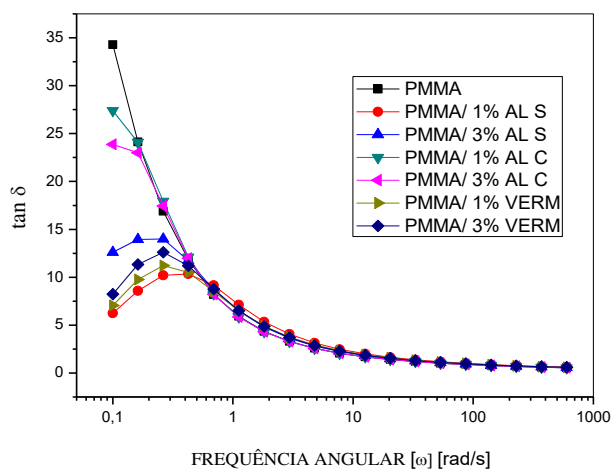


Figura 38 – Coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência.

A diminuição do coeficiente de amortecimento implica em um aumento no comportamento elástico do material. Observa-se na curva apresentada na Figura 38, que o coeficiente obedece à mesma ordem apresentada para módulo de armazenamento em cisalhamento (G'), só que com a grandeza inversa, ou seja, os compósitos que exibem maior comportamento elástico são os compósitos com 1% de ALS e os compósitos que mais se distanciam deste comportamento, são os com ALC. (Abdel-Goad, 2011)

5. CONCLUSÕES

Os compósitos carregados com a alumina sintetizada (ALS) apresentaram a maior resistência à tração, maior dureza e melhor distribuição na matriz, no entanto não houve melhorias na resistência ao impacto e na inflamabilidade. Os compósitos carregados com a alumina comercial (ALC) apresentaram queda da resistência à tração, na resistência ao impacto, os menores valores para inflamabilidade e um maior número de aglomerados em suas micrografias, no entanto houve aumento na dureza. Já os compósitos com a argila vermiculita apresentaram o melhor comportamento frente ao ensaio de impacto e de inflamabilidade, com aglomerados pequenos e bem distribuídos.

Os resultados obtidos para o índice de desgaste no ensaio de abrasão e as avaliações feitas com base no ensaio de risco de Hoffman foram promissoras. Todos os compósitos superaram o comportamento do PMMA puro. Os compósitos com ALS chegaram a apresentar um ganho de 85% na resistência à abrasão, os compósitos com ALC cerca de 81% e os compósitos com vermiculita cerca de 12%. Segundo a avaliação de riscos proposto por Hoffman, todas as composições indicaram, pela análise da morfologia dos riscos, aumento da dureza.

Constatou-se com essa pesquisa que é possível obter compósitos com maior resistência à abrasão e ao risco, e que os mesmos são processáveis em extrusora e injetora, que são os processos mais utilizados pelas indústrias de mistura e processamento de artefatos poliméricos. A maioria dos pesquisadores utilizou a polimerização *in situ* ou incorporação das cargas por solução, o que implica em uso de solventes. No campo da inflamabilidade, os compósitos com a argila vermiculita indicaram que carregamentos maiores que 3% podem diminuir a inflamabilidade do material. Quanto à transparência, uma das principais características do PMMA que se buscava manter, ela será função da espessura do artefato produzido com o compósito, sendo totalmente possível obter uma transparência razoável ao se manter uma espessura pequena. Além disso, a obtenção de compósitos com maior resistência à abrasão e menor inflamabilidade, a partir da incorporação de uma alumina sintetizada localmente (ALS) e uma argila vermiculita encontrada na região da Paraíba (VERM), agrega valor à produtos locais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produção de compósitos com uma maior variação em peso das cargas cerâmicas no sistema para que se compreenda melhor os efeitos da inserção das cargas cerâmicas;
- Introduzir o estudo de compósitos com a argila vermiculita natural, visto que há estudos que indicam que as melhorias na inflamabilidade podem ser maiores;
- Produção de compósitos com a alumina comercial antichama (ALC) via solução, para preservar a propriedade antichama da alumina, visto que não foi possível processar os compósitos a uma temperatura que preservasse essa propriedade;
- Produção de compósitos com a inserção no sistema de modificadores de impacto, visto que as cargas cerâmicas inseridas nos sistemas provocaram perdas nas propriedades mecânicas;
- Estudo do uso das cargas cerâmicas utilizadas no trabalho como pigmentos na produção de artefatos com PMMA;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, no. 6B, p. 1145-1154, 2002.

AHMAD, S.; AHMAD, S.; AGNIHOTRY, S. A. Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites. **Bull. Materials Science**, v. 30, n. 1, p. 31-35, 2007.

ALI, U.; JUHANNI, B. T. K.; ABD KARIM, A. B. D.; BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, p. 1–28, 2015

ALZARRUG, F. A.; DIMITRIJEVIĆ, M. M.; HEINEMANN, R. M. J.; The use of different alumina fillers for improvement of the mechanical properties of hybrid pmma composites. *Materials Design*, v. 86, p. 575-81, 2015.

ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A., **Nanocompósitos poliméricos: pesquisas na UFCG com argila s bentoníticas**. 1 ed. Campina Grande: Edufcg, 2012.

ARIMATÉIA, R. R. **Estudo e desenvolvimento de materiais híbridos de Poli (metacrilato de metila) (PMMA) com argila organofílica e Alumina visando aplicações tecnológicas**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ASEEVA, R. M.; ZAIKOV, G. E. **Combustion of polymer materials**. Hanser Publishers, 1986.

ASH, B. J.; SIEGEL, R. W.; SCHADLER, L. S. Glass-Transition Temperature Behavior of Alumina/PMMA Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 4371–4383, 2004.

AULIAWAN, A.; WOO, E.M. Nanocomposites Based on Vermiculite Clay and Ternary Blend of Poly(L-lactic acid), Poly(methyl methacrylate), and Poly(ethylene oxide), **Polymer composites**, p. 1916-1926, 2011.

AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; MARTUSCELLI, E. Novel PMMA/CaCO₃ Nanocomposites Abrasion Resistant Prepared by an in Situ Polymerization Process. **Nano Letters**, v. 1, n. 4, p. 213-217, 2001.

BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering**, v. 115, p. 45-63, 1996.

BASKARAN, R.; SAROJADEV, M.; VIJAYAKUMAR, C. Unsaturated polyester nanocomposites filled with nanoalumina. **Journal of Materials Science**, v. 46, 4864-4871, 2011.

BENVENUTTI, E.V.; MORO C.C.; COSTA, T.M.H.; GALLAS, M.R., Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BIGHAM, J. M., BHATTI, T. M., VUORINEN, A. e TUOVINEN, O. H. **Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron**. Hydrometallurgy, 59, p. 301-309, 2001.

BRETAS, R. E. S.; ÁVILA, M. A. D., **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos: EduFScar, 2010.

BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. **Structures and mineralogy of clay minerals Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, 2006.

BROSTOW, W.; DUTTA, M.; SOUZA DE, R.; RUSEK, P.; MEDEIROS, M.; ITO, E. N. Nanocomposites of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and montmorillonite (MMT) Brazilian clay: A tribological study. **Express Polymer Letter**, v.4, n. 9, p. 570–575, 2010.

BRYDSON, J.A. **Plastics materials**. 7 ed., Butter Worth Heinemann, London, 1999.

CANAUD, C.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade de Composições de Borracha EPDM Carregadas com Negro de Fumo e Hidróxido de Alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 1, p. 35-40, 2001.

CARTAXO, J. M.; GALDINO, M. N.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; G. A. NEVES, G. A. Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.63, p. 194-197, 2011.

CASSAGNAU, P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer*, v. 49, p. 2183-2196, 2008.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ da alumina. *Cerâmica*, v. 49, p. 55-60, 2003.

CHANG, T. C.; WANG, T. Y.; HONG, Y. S.; CHIU, Y. S. Organic–Inorganic Hybrid Materials. V. Dynamics and Degradation of Poly(methyl methacrylate) Silica Hybrids. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 38, p.1972–1980, 2000.

CHAWLA, K.K. **Ceramic matrix materials. Ceramic matrix composites.** London: Chapman & Hall, p. 32-33, 1993.

CHEN, C. H.; JIAN, J. Y.; YEN, F. S. Preparation and characterization of epoxy γ -aluminum oxide nanocomposites. *Composites A*, v. 40, p. 463, 2009.

CHOI, S. Y.; CHOI, M. H.; WANG, K. H.; KIM, S. O.; KIM, Y. K.; CHUNG, I. J. Synthesis of Exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposite via soap-free emulsion polymerization. *Macromolecules*, v. 34; p. 8978–8985, 2001.

CINAUSERO, N.; AZEMA, N.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M.; ESSAHLI, M.; GANACHAUD, F.; CUESTA, J. M. L. Influence of the surface modification of alumina nanoparticles on the thermal stability and fire reaction of PMMA composites. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 19, p. 701-709, 2008.

CINAUSERO, N.; AZEMA, N.; LOPEZ-CUESTA, J. M.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, 1445-1454, 2011.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir de bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, p. 490-498, 2002.

CORDEIRO, V.V.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DIAS, G.; COSTA, A. C. F.M.; LIRA, H. L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 58-62, 2010.

COUDERC, P.; DOUILLET, P. Les vermiculites industrielles: exfoliation, characteristics mineralogiques et chimiques. **Bull. Soc. Fr. Ceram.**, v 99, p. 51-59. 1973.

CUI, L.; TARTE, N. H.; WOO, S. I. Effects of Modified Clay on the Morphology and Properties of PMMA/Clay Nanocomposites Synthesized by *in Situ* Polymerization. **Macromolecules**, v. 41, p. 4268-4274, 2008.

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. London: Addison – Wesley Publishing, 1972.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Artliber, 2005. ISBN 9788588098442.

DHIBAR, A. K.; MALLICK, S.; RATH, T.; KHATUA, B. B. Effect of Clay Platelet Dispersion as Affected by the Manufacturing Techniques on Thermal and Mechanical Properties of PMMA-Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 3012–3018, 2009.

DOMÈNECH, X.; PERAL, J. **Química Ambiental de sistemas terrestres**. Reverté, 2006.

DOMMEN, Z.; PREMALATHA, C. K.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S. Melt rheological behaviour of material rubber/poly(methyl methacrylate) natural rubber – g-poly(methyl methacrylate) blends. **Polymer**, v. 38, p. 5611-5625, 1997.

DRESSLER, M. Aluminum speciation and thermal evolution of aluminas resulting from modified Yoldas sols. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 2409-2419, 2007.

EL-MAHDY, M.H.; EL-GHERIANI, W.E.; IDRIS, B.A.; SAAD, A.A. Effect of coupling agents on the important physico-mechanical properties of acrylic resin reinforced with ceramic filler. **Ainshams Dental Journal**, v. 8, 2005.

EL-MAHDY, M.H.; EL-GHERIANI, W.E.; IDRIS, B.A.; SAAD, A.A. Effect of coupling agents on the important physico-mechanical properties of acrylic resin reinforced with ceramic filler. **Ainshams Dental Journal**, v. 8, 2005.

ESSAWY, H. A. Poly (methyl methacrylate)-kaolinite nanocomposites prepared by interfacial polymerization with redox initiator system. **Colloid Polymer Science**, v. 286, p. 795-803, 2008.

ESTEVEZ, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química nova**, v. 27, No. 5, p. 798-806, 2004.

FILHO, R. W. N. D.; ROCHA, G. A.; MONTES, C. R.; COELHO, A. C. V. Synthesis and Characterization of Boehmites Obtained from Gibbsite in Presence of Different Environments. **Materials Research**, v. 19, p. 659-668, 2016.

FREITAS, N. L.; FAGURY, E. N.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of α -Al₂O₃ powders. **Materials Science Forum**, v. 530-31, p. 631-636, 2006.

GANGWAR, J.; GUPTA, B. K.; KUMAR, P.; TRIPATHI, S. K.; SRIVASTAVA, A. K. Time-resolved and photoluminescence spectroscopy of θ -Al₂O₃ nanowires for promising fast optical sensor applications. **Journal Dalton Transactions**, v. 43, p. 17034-17043, 2014.

GAO, Z.; XIE, W.; HWU, J. M.; WELLS, L.; PAN, W. P. The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 467-475, 2001.

GITZEN, W.H. **Alumina as a ceramic material**. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1970.

GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Efeito da adição de polímero precursor cerâmico na sinterização de alumina. **Cerâmica**, n. 56, p. 97-104, 2010.

GONTARZ, Z.; PODSIADLO, S. **Polish journal of chemistry**, v. 58, p. 3, 1984.

GOOGLE. Alumina assessment. 2015. <Disponível <https://www.google.com.br/search?estruturaquimicaalumina>>

HART, L. D. **Alumina chemicals: Science and technology handbook**. Westerville: OH, 1990.

HASAN, S. A. B.; DIMITRIJEVIĆ, M. M.; KOJOVIĆ, A.; STOJANOVIĆ, D. B.; ĐURIČIĆ, K. O.; HEINEMANN, R. M. J. The effect of alumina nanofillers size and shape on mechanical behavior of PMMA matrix composite. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 79, 1-19, 2014.

HIGASHI, N.; SHIBA, H.; NIWA, M. Thermal Degradation of Poly (methylmethacrylate). Polymer with head to head linkages. **Macromolecules**, v. 22, p. 4652-4654, 1989.

HINDMAN, J. R. Vermiculite. **Industrial minerals an rocks**, 6th edition, Society of mining, metallurgy and exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 1103-1111, 1994.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The effect of polymerization conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA. **Polymer Degradation and stability**, v.77, p. 435-439, 2002.

HUANG, C. F.; CHANG, F. C. Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-co-PMAA copolymers. **Polymer**, v.44, p. 2965–74, 2003.

HWU, J. M.; JIANG, G. J.; GAO, Z. M.; XIE, W.; PAN, W. P. The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 1702–1710, 2002.

ILIA, G.; DREHE, M. Grafted 2-chloroethylphosphonic acid on inorganic supports used as flame retardant for unsaturated polyester resins. **Fire and Materials**, v. 34, 271-283, 2010.

JOHN, D. L. **Química inorgânica: Não tão concisa**. Edgard Blucher, 1999.

JUSTO, A.; MAQUEDA, C; RODRIGUEZ, J. L. P. Estudio Químico de Vermiculitas de Andalucía y Badajoz. **Boletín Sociedad Española de Mineralogía**, v. 9, p. 123–129, 1989.

KASHIWAGI, T.; HARRIS, J. R. H.; ZHANG, X.; BRIBER, R. M.; CIPRIANO, B. H.; RAGHARAN, S. R. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 881-891, 2004.

KASHIWAGI, T.; MORGAN, A. B.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS, R. H.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Thermal and Flammability Properties of a Silica–Poly(methylmethacrylate) Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2072–2078, 2003

KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. U. **Handbook of fillers for plastics**. Van Nostrand Reinhold Company, 1987.

KAWACHI, E.Y.; BERTRAN, C.A.; REIS, R.R.; ALVES, O.L. Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, n. 23, 2000.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 902-958, 2010.

KIM, S.; WILKIE, C. A. Transparent and flame retardant PMMA nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, p. 496-506, 2008.

KIYOHARA, P. K.; SANTOS, H. S.; COELHO, A. C.; SANTOS, P. S. Structure, Surface Area and Morphology of Aluminas from thermal decomposition of $(\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Crystals. **An. Academia Brasileira e Ciências**, v. 72, p. 471-496, 2000.

KOKSAL, F.; GENÇEL, O.; KAYA, M. Combined effect of silica fume and expanded vermiculite on properties of lightweight mortars at ambient and elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 88, p. 175-187, 2015.

KRELL, M.; MA, H. Nanocorundum – Advanced synthesis and processing. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 8, p. 1141-1153, 1999.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1728-1734, 1996.

KUMAR, S.; JOG, P. J.; NATARAJAN, U. Preparation and Characterization of Poly(methyl methacrylate)–Clay Nanocomposites via Melt Intercalation: The Effect of Organoclay on the Structure and Thermal Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, 1186–1194, 2003.

LAACHACHIA, A.; FERRIOL, M.; COCHEZ, M.; LOPEZ CUESTA, J. M.; RUCH, D. A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al_2O_3) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, vol. 94, 1373-1378, 2009.

LAACHACHIA, A.; LEROY, E.; COCHEZA, M.; FERRIOL, M.; CUESTA, J. M. L.; GAUDON, P. M. Effect of Al_2O_3 and TiO_2 nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, 327-334, 2006.

LAACHACHIA, A.; LEROY, E.; COCHEZA, M.; FERRIOLA, M.; CUESTA, J. M. L. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 344-352, 2005.

LAACHACHIA, A.; RUCH, D.; ADDIEGO, F.; FERRIOL, M.; COCHEZ, M.; LOPEZ CUESTA, J. M. Effect of ZnO and organo-modified montmorillonite on thermal degradation of poly (methyl methacrylate) nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, 670-678, 2007.

LANGE F. F. **Rockwell International Science Center**, American Ceramic Society, 67, p. 83-89, 1989.

LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J. M.; DUBOIS, PH. New prospects in flame retardant Polymer materials. **Materials Science and Engineering**, v. 63, 100-125, 2009.

LI, C.; YANG, H. Expanded vermiculite/paraffin composite as a solar thermal energy storage material. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, p. 2793-2798, 2013.

LI, Z. The friction and wear properties of nano-SiO₂ and -TiO₂ particle-reinforced PMMA composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v.27, p. 793-800, 2012.

LIM, S-H.; ZENG, K.; HE, C. Preparation, morphology and mechanical properties of epoxy nanocomposites with alumina fillers. **International Journal of Modern Physics B**, v. 24, p. 136, 2010.

LIU, A. B. X.; PAN, A. Y.; ZHENG, B. G.; SCHUBERT, W. D. Rheological and electrical behavior of poly(methyl methacrylate)/carbon black composites as investigated by creep recovery in shear. **Composites Science and Technology**, v. 128, p. 1-7, 2016.

MACKENZIE, R. C.; FOLLET, E. A.; MELDAU, R. The oxides of iron, aluminium and manganese. In: J. Gard (Ed.). *Electron optical studies of clays*. London: Mineralogical Society, 315-350, 1975.

MARCOS, C.; ARANGO, Y.C.; RODRIGUEZ, I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 368–378, 2009.

MARCOS, C.; RODRÍGUEZ, I. Expansion behaviour of commercial vermiculites at 1000 °C. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 492–498, 2009.

MARCOS, C.; RODRIGUEZ, I. Thermoexfoliated commercial vermiculites for Ni²⁺ removal. **Applied Clay Science**, v. 132, p. 685-693, 2016.

MARDILOVICH, P. P.; GOVYADINOV, A. N.; MUKHUROV, N. I.; RZHEVSKII, A. M.; PATERSON, R. New and modified anodic alumina membranes. Part. I.

Thermotreatment of anodic alumina membranes. **Journal Membrane Science**, v. 98, p. 131, 1995.

MARERI, P.; BASTIDE, S.; BINDA, N.; CRESPIY, A. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment. **Composites Science and Technology**, v. 58, p. 747-752, 1998.

MIDGLEY, H.G.; MIDGLEY, C. M. The mineralogy of some commercial vermiculites. **Clay Min. Bull.**, v. 4, p. 142-150, 1960.

MIOT, C.; PROUST, C.; HUSSON, E. Dense ceramics of BaTiO₃ produced from powders prepared by a chemical process, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, p.1163-170, 1995.

MOORE, J.; EDWARD, P. Polypropylene hand book: **Polimerization, characterization, properties, processing, applications**. Munich: Hanser Publishers, 1996.

MUÑOZ, L. S.; CASTELLÓ, J. B. C. Materias Primas y Aditivos Cerámicos, **Enciclopedia Cerámica**, vol. 2, 1ª Edição, Editora Faenza Ibérica S.l., 2003.

NIKOLAIDIS, A. K.; ACHILIAS, D. S.; KARAYANNIDIS, G. P. Effect of the type of organic modifier on the polymerization kinetics and the properties of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 240–251, 2012.

OKAMOTO, M.; MORITA, S.; TAGUCHI, H.; KIM, Y. H.; KOTAKA, T.; TATEYAMA, H. Synthesis and structure of clay-poly(methyl methacrylate) and clay-polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. **Polymer**, v.41, p. 3887-3890, 2001.

OMRANI, A.; ROSTAMI, A.A. Understanding the effect of nano-Al₂O₃ addition upon the properties of epoxy-based hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 517, p. 185, 2009.

OMRANI, A.; SIMON, L.; ROSTAMI, A.A. The effects of alumina nanoparticles on the properties of an epoxy resin system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 145, 2009.

Pagina 1916-1926

PAN, A. Y.; LIUA, B. X.; KASCHTAA, J.; HAOA, C. X.; LIUB, C.; SCHUBERTA, D. W. Viscoelastic and electrical behavior of poly(methyl methacrylate)/carbon black composites prior to and after annealing. **Polymer**, v. 113, p. 34-38, 2017.

PATEL, A.; BECIC, J.; BUCKENER, S. W.; JELISS, P. A. Reactive aluminum metal nanoparticles within a photodegradable poly (methyl methacrylate) matrix. **Chemical Physics Letters**, v. 591, p. 268-272, 2014.

PEREZ-MAQUEDA, L.; BALEK, V.; POYATO, J.; PEREZ-RODRIGUEZ, J.; SUBRT, J.; BOUNTSEWA, I. Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD. *Journal Thermal Analytical Calorimetry*, v.71, p. 15-26, 2003.

PING, H.E.; CHEN, B.; WANG, Y.; XIE, Z.; DONG, F. Preparation and characterization of a novel organophilicvermiculite/poly(methyl methacrylate)/1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate compositegel polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v.111, p.108-113, 2013.

PODSIADLO, S. **Thermochem Acta**, v. 256, p. 367, 1995.

PRADO, B. R.; BARTOLI, R. J.; ITO, E. N. perspectivas em nanocompósitos de pmma/mmt obtidos via polimerização in situ e agitação por ultrassom. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 16, p. 229-237, 2015.

PRADO, C. M. R.; ALVES, M. I. R.; LELES, M. I. G.; MEDEIROS, R. I.; OTTO, C. R. N.; DAMASCENO, F. C.; BRAIT, C. H. H.; FRANCO, P. I. B. M.; FILHO, N. R. A. estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. **Cerâmica**, v. 58, p. 111-117, 2012.

PUKANSZKY, B.; BELINA, K.; ROCKENBAUER, A.; MAURER, F. H. G. Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties filler of PP composites. **Composites**, vol. 25, n. 3, p. 205-214, 1994.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**, São Paulo: Ed. Artliber, 2000.

REDDY, T. R.; THYAGARAJAN, K.; MONTERO, O. A.; REDDY, S. R. L.; ENDO, T. X-Ray Diffraction, Electron Paramagnetic Resonance and optical Absorption Study of Bauxite. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 2, 114-120, 2014.

RIBEIRO, L. A. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com argila s montmorilonita organicamente modificadas para aplicação tecnológica**. 2013. 196f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SAHNOUNE, F.; CHEGAAR, M.; SAHEB, N.; GOEURIOT, P.; VALDIVESO, F.; ALGERIAN, N. kaolinite used for mullite formation. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 304-310, 2008.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, p. 108-116, 2014.

SANTOS, P. S. Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte II – gibbsite; baierita; nordstrandita. **Cerâmica**, v. 31, p. 29-36, 1985.

SANTOS, A. L. V.; MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 37, p. 167-174, 2007.

SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K.; SANTOS, P. S. A route for synthesis of microcrystalline gibbsite in Na⁺ free medium. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p. 1525-1527, 2000.

SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S.; KIYOHARA, P. K. Thermal transformations of star-shaped gibbsite microcrystals. **Acta Microscopica A**, p. 379-380, 2001.

SANTOS, P. S. Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte III – boemita e diásporo. **Cerâmica**, v. 31, p. 67-70, 1985.

SANTOS, P. S.; NAVAJAS, R. Estudos sobre a piroexpansão de vermiculitas brasileiras. **Cerâmica**, v. 27, p. 423-449, 1981.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, p. 104-114, 2000.

SANTOS, P.S.; **Ciência e Tecnologia das argilas**, 2ª Edição, São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

SATHYASEELAN, B.; BASKARAN, I.; SIVAKUMAR, K. Phase Transition Behavior of Nanocrystalline Al₂O₃ Powders. **Soft Nanoscience Letters**, v. 3, p. 69-74, 2013.

SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behavior of PP/nanoparticulate comosite. **Polymer**, n. 42, p. 6723-6731, 2001.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. São Paulo: Artliber, 2006.

SEZAVAR, A.; ZEBARJAD, S. M.; SAJJADI, S. A. A study on the effect of nano alumina particles on fracture behavior of PMMA. **Technologies**, v. 3, p. 94-102, 2015.

SHANG, Y.; TIEHU, L.; YUTING, Y.; LI, H.; DANG, A.; ZHANG, L.; CHEN, X.; ZHANG, Y.; XIONG, C.; ZHAO, T. Effect of the graphene derived from thermal reduction within matrixon the performance of graphene/poly (methyl methacrylate) composites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 215–221, 2016.

SHARMA, A.; MODI, O. P.; GUPTA, G. K. Combustion Synthesis of Nanocrystalline Al₂O₃ Powder using Aluminium Nitrate and Urea as reactants - Influence of Reactant Composition. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, 3819-3824, 2012.

SHARMA, S.K.; SUDARSHAN, K.; SAHU, M.; PUJARI, P. K. Investigation of free volume characteristics of the interfacial layer in poly(methyl methacrylate)–alumina nanocomposite and its role in thermal behaviour. **RSC Advance**, v. 6, p. 67997-8004, 2016.

SILVA, A. L. et al. Preparation of Organovermiculite for Adsorption of Organic Compounds. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1451-1456, 2012.

SILVA, E.S.; RIBEIRO, L. A.; COSTA, M. C. B.; ITO, E. N. Rheological and mechanical characterization of poly (methyl methacrylate)/ silica (PMMA/SiO₂). **Materials Research**, v. 17, p. 926-932, 2014.

SILVA, M. C.; SILVA, F. N.; LIRA, D. S.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. High energy millings of alumina synthesized by combustion reaction using a vertical shaft attritor mill : Influence of the milling time length. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 155-160, 2015.

SINGH ,Y. D.; KUMAR, A.; RAI, K. N. Nanosil strengthening of PMMA composite panels. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.25, p 591-606, 2011.

SIROTINKIN, V. P.; SHAMRAI, V. F.; SAMOKHIN, A. V.; ALEKSEEV, N. V.; SINAIKII, M. A. Phase Composition of Al₂O₃ Nanopowders Prepared by Plasma Synthesis and Heat-Treated. **Inorganic Materials**, v. 48, p. 342-349, 2012.

SLADE, P. G.; GATES, W. P. The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. **Applied Clay Science**, v. 25, p. 93-101, 2004.

SOARES, G. A B.; COSTA, G. M.; AVELAR, A. N. Quantificação mineralógica de bauxita boehmítica por difração de raios-x. **Revista Escola de Minas**, v. 67, p. 41-46, 2014.

SUCTU, M. Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks. **Ceramics**, v. 41, Issue 2, Part B, p. 2819–2827, 2015.

SUTCU, M. Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks. **Ceramics International**, v. 41, 2819-2827, 2015.

SWEEGERS, C.; CONINCK, H. C.; MEEKS, H.; ENCKEVOST, W. J. P.; HIRALAL, I. D. K.; RIJKEBOER, A. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. **Journal Crystal Growth**, v. 233, p. 567-582, 2001.

SYMONS, M. W. **Method of Preparing Exfoliated Vermiculite For The Manufacture of a Finished Product**. US: Patent v. 6, 107, 2002.

THIRAPHATTARAPHUN, L.; KIATKAMJORNWONG, S.; PRASASSARAKICH, P.; DAMRONGLERD, S. Natural rubber methyl methacrylate/ poly (methyl methacrylate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 428-439, 2001.

TOITZSHC, J. **Internatinational Plastic Flammability Handbook**. Hanser Publishers, 1983.

TONIOLO, J. C.; LIMA, M. D.; TAKIMI, A. S.; BERGMANN, C. P. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 561-571, 2005.

TRIPATHI, H. S.; GHOSH, A.; HALDER, M. K.; MUKHERJEE, B.; MAITI, H. S. Microstructure and properties of sintered mullite developed from Indian bauxite. **Bull. Mater. Sci.**, v. 35, p. 639–643, 2012

TSAI, T. Y.; LIN, M. J.; CHUANG, Y. C.; CHOU, P. C. Effects of modified Clay on the morphology and thermal stability of PMMA/clay nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, p. 230-237, 2013.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Rochas e Minerais Industriais**, 2a Edição. CETEM, 2008.

VAHABI, H.; LIN, Q.; VAGNER, C.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M.; LAHEURT, P. Investigation of thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate) composites by combination of APP with ZrO₂, sepiolita or MMT. **Polymer Degradation and Stability**, v. 124, p. 60-67, 2016.

VALASKOVA M, MARTYNKOVA GS, SMETANA B, STUDENTOVA S. Influence of vermiculite on the formation of porous cordierites. *Applied Clay Science*, v. 46, p. 196-201, 2009.

VASSILEVA, E.; FRIEDRICH, K. Epoxy/alumina nanoparticle composites II: Influence of silane coupling agent treatment on mechanical performance and wear resistance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 4410, 2006.

WANG, X.; WU, L.; LI, J. Influence of nanozirconia on the thermal stability of poly(methyl methacrylate) prepared by *in situ* bulk polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, p. 163-170, 2010.

XIONGWEI, Q.; TONGHUA, G.; GUODONG, L.; QINGYAN, S.; LIUCHENG, Z. Preparation, Structural Characterization, and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites by Bulk Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, 348–357, 2005.

ZAKIYAN, S. E.; AZIZI, H.; GHASEMI, I. Influence of chain mobility on rheological, dielectric and electromagnetic interference shielding properties of poly methyl-methacrylate composites filled with grapheme and carbon nanotube. **Composites Science and Technology**, v. 142, p. 10-19, 2017.

ZHANG, H.; et al. The effects of alumina nanofillers on mechanical properties of high-performance epoxy resin. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p. 7526, 2010.

ZHANG, R.; MAYER, J. Y. S. L.; CHARALAMBIDES, M. N. Development of an image-based numerical model for predicting the microstructure–property relationship in alumina trihydrate (ATH) filled poly(methyl methacrylate) (PMMA). **International Journal of Fracture**, v. 211, p. 125-48, 2018.

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, p. 8641-8660, 2005.

ANEXO 1


FICHA TÉCNICA Acrygel® LEP100

DESCRIÇÃO Média fluidez, boa resistência térmica e boa relação rigidez/impacto.
Principais aplicações: iluminação automotiva, utilidades domésticas e peças técnicas.

	Método	Valores Típicos	Unidades
Propriedades Físicas			
Índice de Fluidez (230°C / 3,8 kg)	ASTM D-1238	3,8	g/10 min
Densidade	ASTM D-792	1,19	g/cm ³
Propriedades Mecânicas			
Resistência à Tração (ruptura)	ASTM D-638	70	MPa
Alongamento (ruptura)	ASTM D-638	4	%
Impacto IZOD Entalhado	ASTM D-256	14	J/m
Dureza Rockwell (escala M)	ASTM D-785	95	-
Propriedades Térmicas			
Temperatura de Deflexão Térmica (1,8 MPa; 3,2mm)	ASTM D-648	96	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N, 120°C/h)	ASTM D-1525	108	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat (50N, 50°C/h)	ASTM D-1525	100	°C
Contração do Moldado	ASTM D-955	0,3 - 0,6	%
Propriedades Óticas			
Transmitância	ASTM D-1003	92	%
Índice de Refração	ASTM D-542	1,49	-

Moldagem por Injeção

Condições de Processamento Recomendadas*

Pré-secagem: 85°C / 4 horas

Temperatura do Molde: 60°C

Zonas da Injetora	Zona 1 (Bico de Injeção)	Zona 2	Zona 3	Zona 4 (Alimentação)
Temperatura (°C)	235	240	230	220

*Valores indicativos. As condições ideais devem ser determinadas experimentalmente para cada processo e dependem do desenho da peça, número de cavidades, projeto do molde e máquina.

Nota:

Valores típicos. Não devem ser usados com a intenção de especificação. As normas acima são referências literárias sobre a metodologia analítica utilizada. Corpos de prova injetados sob condições ideais de processamento. As propriedades podem ser afetadas pela quantidade e tipos de pigmentos. As propriedades óticas informadas são válidas para produto natural sem tingimento.

Todas as informações presentes são dadas de boa fé e não é uma garantia do produto. Contate nosso departamento técnico para especificação do produto. Consulte nosso departamento técnico sobre necessidades de conformidade e homologação em normas nacionais e internacionais.

ANEXO 2

**284 UREIA P.A.**

UREA P.A.

UREA P.A.

CH₄N₂O

PM:60,06

BOLETIM DE GARANTIA

Ponto de Fusão	132 - 135°C
Insolúveis em H ₂ O	Máx. 0,01%
Resíduo após ignição	Máx. 0,01%
Cloreto (Cl)	Máx. 5 ppm
Sulfato (SO ₄)	Máx. 0,001%
Metais Pesados (Como Pb)	Máx. 0,001%
Ferro (Fe)	Máx. 0,001%

ONU:NT CLASSE: NT CAS: [57-13-6] PT.FUSÃO: 133°C PT.EBULIÇÃO: ND°C
 PT.FULGOR:ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: NT IATA/CAO: NT NCM: 31021090



284.08
 284.09
 284.EG

FR 500 GR
 FR 1000 GR
 BARRICA 50 KG

VETEC QUÍMICA FINA LTDA

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

ANEXO 3



134 NITRATO DE ALUMÍNIO NONAHIDRATADO P.A. ACS

ALUMINIUM NITRATE NONAHYDRATE P.A.

ALUMÍNIO NITRATO NONAHIDRATO P.A.

Al (NO₃)₃. 9H₂O

PM:375,13

BOLETIM DE GARANTIA

Teor	98,0 - 102,0%
Insolúveis em H ₂ O	Máx. 0,005%
Cloreto (Cl)	Máx. 0,001%
Sulfato (SO ₄)	Máx. 0,005%
Subst. não ppt por NH ₄ OH (como SO ₄)	Máx. 0,05%
Metais Pesados (Como Pb)	Máx. 0,001%
Ferro (Fe)	Máx. 0,002%
Cálcio (Ca)	Máx. 0,005%
Magnésio (Mg)	Máx. 0,001%
Potássio (K)	Máx. 0,002%
Sódio (Na)	Máx. 0,005%

ONU:1438 CLASSE: 5.1 CAS: [7784-27-2] PT.FUSÃO: 73°C PT.EBULIÇÃO: ND°C
 PT.FULGOR:ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: 5.1/III IATA/CAO: 5.1/III NCM:
 28342930



R: 8-36/38

134.08

134.09

134.EG

FR 500 GR

FR 1000 GR

EMB 50 KG

VETEC QUÍMICA FINA LTDA

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

ANEXO 4



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do produto	ALUMINAS HIDRATADAS
Número da FISPQ	839
Histórico da FISPQ	Data de criação: 26 de Dezembro de 2002 Ultrapassa: 7 de Outubro de 2008 Data da última revisão: 19 de Janeiro de 2011
Número do CAS	21645-51-2
Sinónimo(s)	Alumina Trihidratada, Trióxido de Alumínio Séries ATH, Alumina Hidratada Bayer, C-30, KB-30, DC-30, KH-30.
Usos recomendados	Retardante de fogo, Revestimento
Informação do fabricante	Alcoa World Alumina LLC 201 Isabella Street Pittsburgh, PA 15212-5858 US Health and Safety E-mail: accmsds@alcoa.com Health and Safety Tel: +1-412-553-4649 Health and Safety Fax: +1-412-553-4822 Alcoa Alumínio S.A. - Brasil Rodovia Poços de Caldas/Andradas, km 10 CEP 37.719-900 Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil Tel.: (+55 35) 2101-5000 E-mail: pfacomercialprimarios@alcoa.com.br
Informação para Emergências	Brasil: ABIQUIM: 0800-118270 (24 Horas); ALCOA: +1-412-553-4001 (Telefone de Emergência - 24 Horas, só se fala inglês)
sítio Internet	Para atual Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos consulte os web sites da Alcoa: www.alcoa.com ou internamente em my.alcoa.com , Comunidade de Segurança, Saúde e Meio Ambiente

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Classificação de acordo com a Norma ABNT NBR 14725-2:2009

Classificação Não classificado como perigoso

Informações suplementares

Perigos físicos e químicos Aquecer o material acima dos 200 °C resultará numa libertação súbita de vapor de água.

Perigos para o meio ambiente Não se espera que o produto seja perigoso para o meio ambiente.

Riscos à saúde

As declarações que se seguem resumem os efeitos normalmente observados na saúde em casos de superexposição. As situações específicas de cada usuário devem ser avaliadas por um profissional qualificado. Outras informações sobre a saúde são disponibilizadas na Seção 11.

- **Olhos** Pode causar irritação leve.
- **Pele** Pode causar irritação leve.
- **Inalação** Pode provocar irritação leve do trato respiratório superior.
- **Ingestão** Pode causar irritação leve.
- **Carcinogenicidade e risco reprodutivo** Não constituem risco carcinogênico ou reprodutivo.



**Hidróxido de Alumínio - HYDROGARD-GP
(Especificações Técnicas)**

Características	Típico	Especificação
Análise Química (%)		
Al ₂ O ₃	65,2	Min. 63,7
SiO ₂	0,017	Máx. 0,064
Fe ₂ O ₃	0,013	Máx. 0,034
Na ₂ O – Total	0,34	Máx. 0,36
Umidade (110°C)	0,17	Máx. 0,50
L.O.I. (110 - 1000°C)	34,2	34,00 – 35,00
Insolúveis em Ácido	0,38	Máx. 1,50
Análise Física		
Peso Específico (g/cm ³)	2,42	
Densidade Solta (g/cm ³)	0,7	
Densidade Compactada (g/cm ³)	1,3	
Índice de Refração	1,57	
Dureza (Mohs)	2,5	
Alvura TAPPI (%)	83	
Absorção de Óleo (%)	23	
Granulometria (%)		
+#325	1,4	Máx. 4,0
D90 (μm)	29,9	20,2 – 37,6
D50 (μm)	10,2	7,2 – 12,4
D10 (μm)	2,5	2,0 – 3,2

Data da Revisão: Março / 2010

- Análise Química feita por ICP (Induction Coupled Plasma) ou Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X
- Absorção de Óleo determinada pela Norma ASTM D 1483 / 60
- Densidades determinadas pela Norma ASTM-B-527-81
- Análise granulométrica feita por peneiras da Série ASTM E 11-87

