MESSIAS DOS SANTOS MACHADO

Nanocompósito de poliestireno reciclado, bentonita sódica e hemi-hidrato de sulfato de cálcio: Obtenção e Caracterização.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo Para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia de Materiais.

Orientador: Professor Doutor Hélio Wiebeck.

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Dos Santos Machado, Messias

Nanocompósito de poliestireno reciclado, bentonita sódica e hemi-hidrato de sulfato de cálcio: Obtenção e Caracterização. / M. Dos Santos Machado -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

229 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Materiais Poliméricos 2.Reciclagem 3.Nanocompósitos 4.Compósitos
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

“A alegria não chega apenas no encontro do achado, mas faz parte do processo da busca. E ensinar e aprender não pode dar-se fora da procura, fora da boniteza e da alegria”.

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre”.

“Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo”.

Paulo Freire.

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha esposa e aos meus filhos, por toda a paciência em minhas conversas insistentes, e à minha mãe, por toda a sua dedicação aos filhos e netos mostrando sempre a importância dos estudos e das boas escolhas na vida.

Agradecimentos

A Deus e aos seus mensageiros protetores que nos guiam e proporcionam a oportunidades de vivermos e aprendermos, constantemente, nesta vida.

Ao Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Doutor Hélio Wiebeck, um ser humano de excelente qualidade que, com paciência e bom humor, nos conduz a conquista de relevantes conhecimentos. Utilizando o seu saber para o bem comum.

Ao Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Doutor Francisco Rolando Valenzuela-Díaz, outro grande ser humano, por seus ensinamentos, paciência, amizade fortalecidos com a minha permanência, por um ano, no laboratório Semi industrial, do departamento de Química, assim como por suas correções e participações em minhas atividades doutorandas.

Aos demais Professores da Universidade de São Paulo que participaram do programa Interinstitucional com o Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES), o que proporcionou condições, a alguns professores interessados em capacitação, de participar do processo, de aprender e adquirir novos conhecimentos, aperfeiçoar-se na arte da pesquisa e sistematização de conhecimento, fortalecendo a prática docente e alcançando um elevado nível de conquista pessoal.

Aos colegas do curso pelas trocas de ideias, sempre muito proveitosas.

À Professora e pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Doutora Esperidiana Moura pelas dicas, orientações e oportunidades de aprendizado no IPEN.

À Professora Cristina Borba, pelos ensinamentos e treinamentos proporcionados em língua Inglesa e pela amizade.

À Professora, Doutora, Maria das Graças Valenzuela pela assistência e colaboração no laboratório, sem a qual teríamos um grau de dificuldade ainda maior.

Aos colegas do IPEN pelos ensaios e análises ali realizados;

À nova amiga Juliana Galvão Santana, pela importante colaboração na produção dos materiais, realização dos ensaios e extrusão e, sobretudo, pela amizade;

À Mariana Sartori pela ajuda e intermediação junto à empresa NZ Cooperpolymer na realização de alguns importantes ensaios;

Ao Sr. Valdir Ostorero da Empresa Engeflex do Brasil – Polímeros pelo fornecimento do HIPS 484 e do GPPS.

Aos profissionais do Laboratório do Semi industrial, Valquíria de Fátima Justo Bacharel em Química Industrial, e Técnico em química, Wilson da Silva Maia, pelas colaborações nos procedimentos laboratoriais diversos.

Ao Professor Dr. Alex Borges pelas colaborações e troca de ideias; e ao Prof. Dr. Kinglston Soares pela revisão, orientações e opiniões.

Ao técnico de Laboratório de Ultraestrutura Celular do Departamento de Morfologia da Universidade Federal do ES, Jairo Oliveira pelo apoio nas microscopias óticas e de transmissão.

Às técnicas do Laboratório de química e da Coordenadoria de Metalurgia, do IFES; Paola, Samira e ao Técnico Ricardo Boldrini;

Ao técnico do laboratório de ensaios mecânicos do IFES Cláudio do Patrocínio Junior, pela atuação em alguns ensaios de tração;

Ao José Veríssimo Silva dos Santos, técnico do laboratório do PMT, um excelente profissional que sempre procurou servir sem exigir retribuições;

Aos colegas do PMT, Kleber Vacciolli, Eder Baroni, Natalia, Lorena, Vitor Bridi, que se dispuseram, em alguns momentos a auxiliar nas análises laboratoriais e ensaios;

A Suellen Cristhine Cardozo Alves, secretaria da Pós-Graduação, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, sempre atenciosa, serena e prestativa no atendimento e nos diálogos;

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalhando nos proporcionando, ao longo da jornada, confiança e solidariedade.

À CAPES, USP e IFES pela oportunidade e incentivo a pesquisa no País.

Aos Professores, Doutores membros da banca por terem aceito participar da avaliação desta tese.

Relação de Trabalhos realizados.

1. **Características do nanocompósito poliestireno-bentonita sódica, como alternativa de reaproveitamento de poliestireno descartado.** Machado, Messias dos Santos; Valenzuela-Diaz, Maria das Graças, Moura, Esperidiana, Valenzuela-Diaz, Francisco Rolando; Wiebeck, Hélio. Congresso Brasiltec & Viniltec 2013. SPE **2013**. IPEN, SP, Brasil. Resumo e Pôster.
2. MACHADO, M.S. et al. **Obtaining the polystyrene-bentonite nanocomposite as method for polystyrene recycling.** In: 143rd Annual Meeting & Exhibition. San Diego. Ca. Characterization of Mineral, Metals and Materials: p.147-155, **2014**. USA. Pub. by John Wiley & Sons. ISBN: 978-1-118-88786-8. Trabalho completo, capítulo de Livro e Apresentação Oral.
3. **A RECICLAGEM DE PLÁSTICO DE VIDA CURTA, O POLIESTIRENO, COMO MATRIZ DE NANOCOMPÓSITO.** MACHADO, Messias dos Santos; Osuka, W.H.N.; Valenzuela, M.G. da S.; Espinosa, D. C. R. Tenório, J.A.S.; Valenzuela-Diaz, F. R.; Wiebeck, H. 12.º Congresso da Água / 16.º ENASB / XVI SILUBESA. 16p.**2014**. Lisboa, Portugal. Apresentação oral de trabalho e trabalho completo publicado nos anais do congresso.
4. **A RECICLAGEM DE PLÁSTICO DE VIDA CURTA, O POLIESTIRENO, COMO MATRIZ DE NANOCOMPÓSITO.** MACHADO, Messias dos Santos; Wiebeck, H. Adaptado para Palestra técnica. PLASTSHOW **2014**. SP, BRASIL.
5. **A reciclagem de Plástico de vida curta, o Poliestireno, como matriz de nanocompósito.** IX Seminário de Valorização de Resíduos Sólidos e Meio Ambiente, **2014**. Premiado em 3º lugar; Trabalho acadêmico.
6. MACHADO, M. S.; Wiebeck, Hélio. **RECICLAGEM DE POLÍMEROS UTILIZANDO SOLVENTES NÃO AGRESSIVOS.** In: XIV SLAP. CONGRESSO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS, **2014**, Porto de Galinhas. Ipojuca, Pernambuco, Brasil. 2014. v. 1. p. 101-104. Key note - Apresentado pelo Prof. Dr. Hélio Wiebeck.
7. MACHADO, M.S. et al. **Estudo de propriedades de filmes de nanocompósitos poliestireno reciclado e argila bentonita sódica comercial.** In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de novembro de **2014**, Cuiabá, MT, Brasil. **Anais do Congresso**, Cuiabá, MT.2014. p. 8060-8069. Apresentação de Pôster e trabalho completo.
8. MACHADO, Messias dos Santos; ESPER, Fábio José; MOURA, Esperidiana A.B.; VALENZUELA-DIAZ, Francisco Rolando; WIEBECK, Hélio. **Sulfato de cálcio como reforço em nanocompósito de polímero e argila.** 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 17 a 20 de maio de **2015**. Barra dos Coqueiros, SE. Brasil. Resumo/Pôster.
9. Messias dos S. Machado; Mariana N. Sartori; Fábio José Esper; Esperidiana A.B. Moura; Francisco R. Valenzuela-Diaz; Hélio Wiebeck. **Estudo das propriedades,**

para aplicação, do nanocompósito obtido em matriz de poliestireno, de copos descartáveis, com bentonita e hemi-idrato de sulfato de cálcio. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, C B Pol. Outubro, **2015**, Natal, RN. **Anais** do Congresso.

10. Messias dos Santos Machado, Renato B. Godoy, Andressa Silva, Roberta Lima, Rene R. Oliveira, Francisco Valenzuela-Díaz, Esperidiana Moura. **Influence of Clay Exfoliation on the Properties of EVOH/Clay Flexible Films.** In: 144rd Annual Meeting & Exhibition. Orlando. Florida. USA. Characterization of Mineral, Metals and Materials: Pages: 273–279, **2015**. Published online: 20 FEB 2015, DOI: 10.1002/9781119093404.ch34. Trabalho completo. Capítulo de livro.

11. MACHADO, M. S.; LIMA, R.; OLIVEIRA, R.; ESPERIDIANA MOURA; WIEBECK, H.; VIJAYA RANGARI ; SHAIK JEELANI . **Investigation on Mechanical and Thermal Behaviors of Copolyester/pla Blend Reinforced with TiO₂ Nanoparticle.** ORLANDO: TMS, **2015** (Pôster científico).

Resumo

Nesta Tese foram preparados, em solução, filmes híbridos de argila e poliestireno provenientes de copos descartáveis comercializados no mercado brasileiro, com acetato de etila e glicerol. Posteriormente, foi adicionado o Hemi-hidrato de sulfato de cálcio como carga de reforço. Tanto a argila quanto o glicerol, assim como o hemi-hidrato de sulfato de cálcio, foram utilizados nos percentuais relativos à massa do poliestireno fragmentado correspondendo a 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 7%. Dos filmes, nos percentuais 3, 4, 5 e 7, excluiu-se o percentual de 4% e os demais foram fragmentados e submetidos a extrusão, com resfriamento natural, à seco, produzindo-se grãos com os quais foi avaliado o índice de fluidez e injetados para a moldagem de corpos de prova rígidos. O desempenho dos corpos rígidos, foi comparado com os resultados do HIPS 484, e o GPPS comercializados no mercado brasileiro. Os filmes foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), além dos testes de resistência à tração, fluorescência de raios X, EDS e FTIR. Amostra do filme, ultrafino, obtido a partir da solução com o percentual de 5% foi observada ao microscópio ótico e no microscópio eletrônico de transmissão, assim como amostras de corpos rígidos microtomizadas. Nos corpos rígidos, além das análises instrumentais citadas, foram avaliadas a resistência à flexão, módulo de flexão, resistência à tração, alongamento e resistência ao impacto Izod. O desempenho sob chama foi avaliado em amostras de filme e também do corpo rígido. Resultados do DRX, e da MET foram coerentes com a bibliografia para nanocompósitos argila-polímero e, associado às respostas dos demais ensaios, indicaram um material de boa qualidade morfológica e boas propriedades mecânicas comparadas ao HIPS 484 e ao GPPS. Sob a chama o material produzido apresentou maior resistência à queima avaliado pela quantidade aparente de material residual para um mesmo tempo sob fogo. Constatou-se, também, uma boa dispersão das cargas na matriz polimérica, assim como uma adequada interação entre os elementos orgânicos e inorgânicos do material, a delaminação parcial da argila e quebra da estrutura do hemi-hidrato. Isto resultou em um bom desempenho mecânico e térmico do compósito que pode ser atribuído, tanto a uma forte influência dos íons metálicos presentes nas cargas inorgânicas, quanto às adições presentes na formulação dos copos descartáveis.

Abstract

In this work were prepared in solution, hybrid films of montmorillonite clay and polystyrene from disposable cups sold in the Brazilian market, with ethyl acetate and glycerol. Subsequently, the calcium sulphate hemihydrate was added as reinforcing filler. Both clay and glycerol, as well as calcium sulfate hemihydrate were used in percentage relative to the mass of the fragmented polystyrene corresponding to 1%, 2% and 3% and 3%, 4%, 5% and 7%. Of the specimens, the percentage 3, 4, 5 and 7, excluding the percentage of 4% and the rest were fragmented and subjected to extrusion, with natural cooling to dry, producing grains with which the flow rate was evaluated and injected to the molding of rigid specimens. The performance of rigid bodies were compared with HIPS 484 results and GPPS sold in the Brazilian market. The films were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), in addition to tensile strength tests, x-ray fluorescence, EDS and FTIR. Film sample, ultrathin, obtained from the solution to the percentage of 5% was observed in optical microscope and transmission electron microscope, as well as samples of rigid bodies after the microtome. In rigid bodies, in addition to instrumental analyzes described above were evaluated flexural strength, flexural modulus, tensile strength, elongation and Izod impact strength. The performance under fire was evaluated in film and the rigid body samples. Results of XRD and TEM were consistent with the literature for clay nanocomposites and polymer-associated responses of other tests indicated a morphological good quality material and good mechanical properties compared to 484 HIPS and GPPS. Under the flame, the material produced showed higher resistance to burning evaluated by the apparent amount of residual material for an equal time under fire. It was found, also good dispersion of the fillers in the polymer matrix, and an appropriate interaction between the organic material and inorganic elements, delamination of the clay and breaking the hemihydrate structure. It Results in a good mechanical and thermal performance of the composite that can be attributed, both, to a strong influence of metal ions present in the inorganic fillers as additions in the formulation of disposable cups.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	30
2.	OBJETIVOS.....	34
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	35
3.1.	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS POLÍMEROS, POLIESTIRENO DE USO GERAL (GPPS) E O POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) DENTRE OUTROS.....	35
3.2.	RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	42
3.3.	OBTENÇÃO E USO DE NANOCOMPÓSITOS ARGILA-POLIESTIRENO – ESTADO DA ARTE.....	46
3.3.1.	Diferença entre o compósito e nanocompósito de argila.....	48
3.3.2.	A modificação das argilas, o poliestireno e outros polímeros.	52
3.3.3.	Sobre o mecanismo de intercala, esfoliação e estudos de casos	56
3.3.4.	Caracterização do nanocompósito (ou nano efeito).	61
3.4.	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DA PESQUISA.	71
3.4.1.	A argila	71
	3.4.1.1. Sobre a estrutura dos argilominerais.....	72
	3.4.1.2. Parâmetros de caracterização das argilas.....	77
3.4.2.	O acetato de Etila.....	86
3.4.3.	1,2,3 – Propanotriol.....	88
3.4.4.	Hemi-hidrato de sulfato de Cálcio (Gesso)	88
4.	CRITÉRIOS, MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO DE ANÁLISES.	95
4.1.	MATERIAIS.....	96
4.2.	MÉTODO.....	99
4.2.1.	Primeira etapa (Experimento 1)	102
4.2.2.	Segunda etapa (Experimento 2)	104

4.2.3.	Terceira etapa (Produção em maior escala para extrusão)	105
4.2.4.	Quarta etapa.....	108
4.3.	ANÁLISES, ENSAIOS E EQUIPAMENTOS.....	109
4.3.1.	Análise por Difração de raios X (DRX)	109
4.3.2.	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	110
4.3.3.	Análise termogravimétrica (TGA: TG/ DTG)	111
4.3.4.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	111
4.3.5.	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	112
4.3.6	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	112
4.3.7.	Ensaio de resistência à tração.	113
4.3.8.	Análise por Fluorescência de raios X.....	115
4.3.9.	Ensaio do índice de Fluidez.....	116
4.3.10.	Ensaio de resistência à flexão.....	116
4.3.11.	Ensaio de resistência ao impacto com entalhe.....	117
4.3.12	Análise de tempo queima e propagação de chama.....	117
4.3.13.	Microscopia ótica (MO)	118
	4.3.13.a. Para análise das soluções.....	120
	4.3.13.b. Para a análise dos corpos rígidos.....	120
4.3.14.	Microscopia Eletrônica por transmissão de elétrons (MET)	122
	4.3.14.a. Para análise das soluções.....	123
	4.3.14.b. Para a análise dos corpos rígidos.....	123
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	124
5.1	PRIMEIRA ETAPA: ANÁLISES INICIAIS.....	125
5.1.1.	Caracterização da argila.....	125
	5.1.1.a. CTC e Inchamento.....	125
	5.1.1.b. Difração de Raios X (DRX)	126
	5.1.1.c. FTIR.....	127

5.1.2.	Caracterização do copo.....	128
	5.1.2.a. DRX.....	128
	5.1.2.b. FTIR.....	130
5.2.	PRIMEIRA ETAPA: EXPERIMENTO 1.....	132
5.2.1.	Características visuais do material.....	132
5.2.2	Análises Instrumentais.....	133
	5.2.2.a. DRX com a adição da carga de bentonita.....	133
	5.2.2.b. FTIR com a adição da carga de bentonita.....	136
	5.2.2.c. Desempenho térmico do material.....	138
	5.2.2.d. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	139
	5.2.2.e. Características mecânicas das amostras.....	148
5.2.3.	Conclusão do experimento 1.....	151
5.3.	SEGUNDA ETAPA: EXPERIMENTO 2.....	152
5.3.1.	Características visuais.....	152
5.3.2.	Análises Instrumentais.....	153
	5.3.2.a. DRX.....	153
5.3.3.	Conclusão parcial do experimento 2.....	157
5.4.	TERCEIRA ETAPA - CONTINUAÇÃO DO EXPERIMENTO 2: AUMENTO DOS PERCENTUAIS DE CARGA, PSMACH - 3, 4, 5, 7.....	158
5.4.1.	Características visuais.....	158
5.4.2.	Análises instrumentais.....	158
	5.4.2.a. DRX.....	158
	5.4.2.b. FTIR.	160
	5.4.2.c. Desempenho térmico.	163
	5.4.2.d. Microscopia eletrônica de Varredura.....	166
	5.4.2.e. Características mecânicas.	174
5.4.3.	Conclusão do experimento dois – Terceira etapa.....	176

5.5.	QUARTA ETAPA - GRÃOS E CORPOS RÍGIDOS.....	176
5.5.1.	Características Visuais	176
5.5.2.	Análises Instrumentais	177
	5.5.2.a. DRX e FTIR.	177
	5.5.2.b. Microscopia eletrônica de varredura.....	178
	5.5.2.c. Características mecânicas das amostras.....	181
	5.5.2.c.1. Índice de Fluidez (MFI)	181
	5.5.2.c.2. Tração, Flexão e Impacto.....	182
5.5.3.	Conclusão da quarta etapa	184
5.6.	INVESTIGAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS – EDS E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	185
5.6.1.	Espectroscopia de dispersão de energia por raios X (EDS)	185
5.6.2.	Fluorescência de raios x	188
5.6.3.	Conclusão	188
5.7	O DESEMPENHO DO MATERIAL SOB CHAMA.....	191
5.8	MICROSCOPIA ÓTICA (MO).	196
5.8.1.	Da Solução	197
5.8.2.	Da Amostra microtomizada (corpo rígido)	202
5.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	204
5.9.1	Da Solução	204
5.9.2.	Da Amostra microtomizada (corpo rígido)	211
6	CONCLUSÕES	213
6.1	QUANTO A HIPÓTESE.....	213
6.2	QUANTO AO MÉTODO.....	213
6.3	QUANTO A FORMAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO POLÍMERO- ARGILA.....	213
6.4	QUANTO ÀS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	214
6.5	QUANTO A APLICAÇÃO DO MATERIAL.....	214

7	CONTRIBUIÇÕES AO CONHECIMENTO.....	215
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	216
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	217

Lista de figuras

Figura 1:	Microscopia eletrônica de transmissão do HIPS destacando a morfologia das Fases.....	37
Figura 2:	Mecanismo de formação do copolímero enxertado PB-PS.....	38
Figura 3:	Comparação entre as morfologias da blenda PP/HIPS sem e com a adição de 5% SEBS como agente compatibilizante. Micrografia por MEV com Aumento de 1000x.....	42
Figura 4:	Produção do compósito polímero-argila convencional.....	49
Figura 5:	Morfologia do Compósito convencional (A) comparado às possíveis morfologias dos nanocompósitos (B, C e D)	50
Figura 6:	Produção do nanocompósito polimérico de argila	51
Figura 7:	Técnicas de obtenção de nanocompósitos poliestireno-argila organofílica.....	53
Figura 8:	Identificação da estrutura tetraédricas (T) e octaédricas (O) das camadas e espaço interlamelar, com o sódio.	54
Figura 9:	Polímero intercalado entre as camadas da montmorilonita. Destaca-se a interação entre as cadeias.....	57
Figura 10:	Mecanismo de esfoliação, delaminação, das camadas do silicato. O empilhamento de camadas deixa de existir ficando as lamelas dispersas na matriz polimérica.....	57
Figura 11:	Caminhos tortuosos para um permeante atravessar o polímero. Ordenada ou desordenadamente, a existência das lamelas promove a descontinuidade linear de um permeante ao mesmo tempo em que funcionam como elemento de reforço de resistência aos esforços mecânicos.....	58
Figura 12:	Difratograma de raios X e imagem de microscopia eletrônica de varredura típicos para nanocompósitos argilosos. (a) montmorilonita pura;(b) nanocompósito intercalado;(c) nanocompósito intercalado e floculado;(d) nanocompósito esfoliado.....	64

Figura 13:	<p>Linha (A): Micrografias típicas por microscopia eletrônica de transmissão para as misturas imiscíveis, nanocompósito intercalado e esfoliado. Linha (B): Esquema típico representando as mudanças na difração raios X em relação a argila pura para cada um dos tipos. Linha (C): representação esquemática do mecanismo que rege cada um dos tipos. [46].</p>	65
Figura 14:	<p>Microscopia eletrônica de transmissão comparativa de três nanocompósitos distintos (a), (b) e (c) e a difração de raios X correspondente de cada um deles. (a) Poliestireno-MMT sódica, inorgânica; (b) e (c) Poliestireno-C₁₈MMT, orgânica, modificada com cloreto de trimetiloctadecilamônio em diferentes processos de pré-dispersão.....</p>	67
Figura 15:	<p>Lamelas alinhadas “unidas” nas extremidades.....</p>	68
Figura 16:	<p>Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um nanocompósito Poliestireno-MMT sódica, contendo 7.6 % em peso de montmorilonita com o surfactante catiônico cloreto de vinilbenzildimetildodecilamônio (VDAC). Pré-disperso no monômero de estireno e (B) o difratograma comparativo dos picos da argila MMT (a) e do nanocompósito obtido (b)</p>	68
Figura 17:	<p>Imagem de microscopia eletrônica de transmissão, comparativa, de dois nanocompósitos: (a) Poliestireno-VDAC-NaMMT (sódica), contendo 5.6 % em peso de montmorilonita com o surfactante catiônico cloreto de vinilbenzildimetildodecilamonio (VDAC); e (b) Poliestireno-VDAC-CaMMT (cálcica) 5.6%.....</p>	69
Figura 18:	<p>Micrografia por microscopia eletrônica de transmissão de um nanocompósito com 1% de carga. Surfactante cloreto de octadecildimetilamônio, poliestireno sindiotático e bentonita de wyoming. A boa dispersão é identificada pelos poucos manchamentos em linha e grandes áreas transparentes.....</p>	70
Figura 19:	<p>Estrutura das Esmeclitas – Montmorilonita.</p>	75
Figura 20:	<p>Detalhe do espaçamento basal, galeria e espessura da lamela da argila Montmorilonita.....</p>	77
Figura 21:	<p>Microscopia ótica de uma argila Bentonita sódica comercial. Ampliação: 13x.....</p>	78
Figura 22:	<p>Ensaio de Inchamento de Foster.....</p>	79

Figura 23:	Destilador de Kjeldahl, empregado na avaliação da CTC da argila.....	80
Figura 24:	Exemplos de difratograma de duas argilas Esmeclitas.....	82
Figura 25:	Exemplo de uma Micrografia do microscópio eletrônico de varredura de uma amostra de argila do tipo bofe do Nordeste Brasileiro.....	83
Figura 26:	Micrografias dos gessos alfa e beta.....	90
Figura 27:	Estrutura molecular do gesso destacando-se os seus principais constituintes e superposição das camadas.....	91
Figura 28:	Aspecto morfológico da pasta endurecida, pós inchamento onde destaca-se um emaranhado de cristais diferenciados.....	92
Figura 29:	Gesso puro – Hidratado onde percebe-se uma rede cristalina fortemente interconectada e partículas mais longas.....	93
Figura 30:	Morfologia típica do gesso com deficiência na hidratação total dos grãos.....	93
Figura 31:	Agitador Orbital com velocidade e temporização controlável.	97
Figura 32:	Detalhe das fôrmas e acessórios de nivelamento e controle de volume e espessura do material.....	98
Figura 33:	Esquema da solubilização do poliestireno dos copos descartáveis empregado na primeira etapa da pesquisa. Na segunda etapa foi acrescido o hemi-idrato de sulfato de cálcio.	100
Figura 34:	Técnicas de análises empregadas em cada etapa do experimento.....	101
Figura 35:	Fragmentação dos copos que antecede o preparo da solução.	102
Figura 36:	Solução no agitador orbital.....	103
Figura 37:	Folhas mais espessas produzidas para fragmentação e extrusão.....	106
Figura 38:	Material produzido e pronto para injeção.....	107
Figura 39:	Corpos de prova injetados para os ensaios de tração impacto e flexão.....	108

Figura 40:	Corpos de prova para ensaios de resistência à tração.....	113
Figura 41:	Tiras cortadas em guilhotina, a partir das folhas, para os ensaios de tração.....	114
Figura 42:	Corpos de prova para os ensaios de tração conforme ASTM D 638.....	114
Figura 43:	Equipamento de análise por fluorescência de raios X.....	115
Figura 44:	Prensa térmica utilizada na preparação das amostras.....	115
Figura 45:	Plastômetro utilizado para análise do índice de fluidez.....	116
Figura 46:	Ensaio de resistência ao impacto IZOD. (A) entalhador elétrico para corpo de prova do teste de impacto; (B) Equipamento utilizado para teste de impacto.....	117
Figura 47:	Procedimento empregado nos testes de queima x chama.....	118
Figura 48:	Microscópio ótico.....	119
Figura 49:	Homogeneizador da solução pré-análise.....	119
Figura 50:	Preparo da instrumentação pré-análise da solução.....	120
Figura 51:	Corpos de prova rígidos preparado e utilizado para microtomia.....	121
Figura 52:	Amostras do HIPS, cortadas no Micrótopo com facas de vidro.....	121
Figura 53:	Amostras do PSMACH 5 cortados no Micrótopo, com facas de diamante.....	122
Figura 54:	Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Ultraestrutura Celular do Departamento de Morfologia da Universidade Federal do Espírito Santo. Adquirido com o apoio da FINEP (CT – INFRA. Fundo de Infra- estrutura)	123
Figura 55:	Resultado dos Testes de inchamento em água (50ml); Acetato de Etila puro (50ml); Acetato de Etila com glicerol (1g), (50ml) e Acetato de Etila +glicerol (1g) + Hemi-idrato de Sulfato de Cálcio (1g), (50ml)	126
Figura 56:	Gráfico de difração de raios X da argila utilizada no estudo.....	126

Figura 57:	Espectro de infravermelho destacando-se a região dos picos vibracionais das ligações nas moléculas presentes na Bentonita utilizada no experimento.....	128
Figura 58:	Difratograma do fragmento do copo, destacando os picos mais expressivos. Amostra controle.....	129
Figura 59:	Difratograma da amostra 00A. Uma das amostras do filme obtido após a dissolução em solvente, sem carga.....	129
Figura 60:	Difratograma da amostra 00B. Segunda amostra do filme obtido após a dissolução em solvente, sem carga.	130
Figura 61:	Espectro do poliestireno atático, virgem, destacando-se a provável região característica com ligações C-H (1) e a região (2) de diferenciação com o poliestireno dos copos descartáveis, onde aparece indicativos da existência de duplas ligações de carbono C=C e C=O.....	131
Figura 62:	Espectro de transmitância obtido de uma amostra do fragmento de um dos copos descartáveis utilizado na pesquisa.....	131
Figura 63:	Aparência final dos filmes obtidos no experimento 1	133
Figura 64:	Difratograma da amostra I - Com 1% de carga em massa de argila. Em destaque a eliminação do pico característico da argila.....	134
Figura 65:	Difratograma da amostra II - Com 2% de carga em massa de argila. Em destaque a eliminação do pico característico da argila.....	134
Figura 66:	Difratograma da amostra III - com 3% de carga em massa de argila. Em destaque a eliminação do pico característico da argila.....	135
Figura 67:	Comparação na região $2\theta = 16,91^\circ$ e destaque na região $2\theta = 6,79^\circ$	135
Figura 68:	Comparação na região de baixo ângulo de $2\theta = 1^\circ$ a $2\theta = 10^\circ$	136
Figura 69:	Espectro de infravermelho mostrando o efeito da carga de argila sobre o fragmento do copo sem carga e nos três percentuais, sobre a absorção das ligações comparados ao material sem carga (branco)	137

Figura 70:	Micrografia do microscópio eletrônico de varredura da aresta, seção transversal do filme ampliado 200x.....	140
Figura 71:	Micrografia do microscópio eletrônico de varredura da aresta, seção transversal do filme ampliada 800x.....	140
Figura 72:	Micrografia do microscópio eletrônico de varredura da aresta (fratura), ampliada 5000x, mostrando detalhe da presença, provável, de inclusões da fase borracha na amostra solidificada após a evaporação do solvente. Partículas, aproximadamente, esféricas.....	141
Figura 73:	Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 1% de carga, ampliada 250x.....	142
Figura 74:	Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 1% de carga, ampliada 650x.....	142
Figura 75:	Micrografia do microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe da presença de aglomerações da fase argila (seta tracejado curto) e sua interação com a matriz (seta tracejado longo) no percentual de 1%, na amostra solidificada após a evaporação do solvente, ampliada 5000x.....	143
Figura 76:	Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 2% de carga, ampliada 250x.....	144
Figura 77:	Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 2% de carga, ampliada 500x.....	144
Figura 78:	Micrografia do microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe da presença provável de inclusões da fase borracha na amostra solidificada após a evaporação do solvente, 2%, ampliada 5000x.....	145
Figura 79:	Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 3% de carga, ampliada 250x.....	146
Figura 80:	Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 3% de carga, ampliada 500x.....	146

Figura 81:	Micrografia do microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe da presença de concentrações da fase argila (seta de tracejado curto) e sua interação com a matriz polimérica (elipse tracejada) no percentual de 3%, na amostra solidificada após a evaporação do solvente, ampliada 2500x.	147
Figura 82:	Corpos de prova para ensaio de resistência à tração conforme ASTM D638-10.....	149
Figura 83:	Aparência dos novos filmes com a adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	153
Figura 84:	Difratograma de raios X do hemi-hidrato de sulfato de cálcio utilizado na Pesquisa.....	154
Figura 85:	Difratograma de raios X de uma das amostras do filme obtido após a dissolução em solvente, com 1% de carga em massa, com a adição do hemi-hidrato. Amostra IV.....	155
Figura 86:	Difratograma de raios X de uma das amostras do filme obtido após a dissolução em solvente, com 2% de carga, em massa, com a adição do hemi-hidrato. Amostra V.....	155
Figura 87:	Difratograma de raios X de uma das amostras do filme obtido após a dissolução em solvente, com 3% de carga, em massa, com a adição do hemi-hidrato. Amostra VI.....	156
Figura 88:	Difratograma de raios X comparando o efeito das cargas de argila e gesso com relação ao controle e a formação do nano efeito na argila.....	157
Figura 89:	Comparação entre os difratogramas de raios X das quatro amostras com percentuais distintos, 3% - PSMACH 3; 4% - PSMACH 4; 5% - PSMACH 5 e 7% - PSMACH 7.....	159
Figura 90:	Comparação ampliada entre os difratogramas de raios X das quatro amostras com percentuais distintos, 3% - PSMACH 3; 4% - PSMACH 4; 5% - PSMACH 5 e 7% - PSMACH 7.....	160
Figura 91:	Espectros de FTIR comparando-se as bandas características das vibrações dos elementos constituintes do material, individualmente. (a) – Glicerol; (b) – BSC (MMT); (c) – Hemi-hidrato de sulfato de cálcio e (d) – Fragmento do copo da blenda de poliestireno.....	161
Figura 92:	Espectro de FTIR com a comparação entre as transmitâncias dos materiais com percentuais de carga de argila e com carga de argila mais hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	162

Figura 93:	Termograma do segundo grupo de amostras com a adição de nano cargas e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nas proporções de 3 %. Amostra 3 – Massa: 4,016mg – LAREX, Operador: Victor, 17/07/2014.....	163
Figura 94:	Termograma do segundo grupo de amostras com a adição de nano cargas e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nas proporções de 4%. Amostra 4 – Massa: 6,77mg – LAREX, Operador: Victor, 18/07/2014.....	164
Figura 95:	Termograma do segundo grupo de amostras com a adição de nano cargas e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nas proporções de 5%. Amostra 5 – Massa: 6,77mg – LAREX, Operador: Victor, 18/07/2014.....	164
Figura 96:	Termograma do segundo grupo de amostras com a adição de nano cargas e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nas proporções de 7%. Amostra 7 – Massa: 5,937mg – LAREX, Operador: Victor, 18/07/2014.....	165
Figura 97:	Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a face e perfil do material com 3% de carga e com o hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	167
Figura 98:	Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a face e perfil do material com 4% de carga e com o hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	168
Figura 99:	Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a face e perfil do material com 5% de carga e com o hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	169
Figura 100:	Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a face e perfil do material com 7% de carga e com o hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	170
Figura 101:	Micrografia fratura da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe ampliado 5000x da rede de fios da matriz polimérica (elipse tracejada) e fases solidas do mineral, isoladas (seta de tracejado curto) no percentual de 3%, na amostra solidificada, com hemi-hidrato de sulfato de cálcio, após a evaporação do solvente.	171
Figura 102:	Micrografia da fratura da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe ampliado 2500x da rede de fios da matriz polimérica e fases solidas do mineral isoladas (seta de tracejado curto), no percentual de 4%, na amostra solidificada, com hemi-hidrato de sulfato de cálcio, após a evaporação do solvente.....	172

Figura 103:	Micrografia da fratura da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe ampliado 5000x da rede de fios da matriz polimérica e fases solidas do mineral isoladas, no percentual de 5%, na amostra solidificada, com hemi-hidrato de sulfato de cálcio, após a evaporação do solvente.....	172
Figura 104:	Micrografia da fratura da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe ampliado 5000x da rede de fios da matriz polimérica e fases solidas do mineral isoladas, no percentual de 7%, na amostra solidificada, com hemi-hidrato de sulfato de cálcio, após a evaporação do solvente.....	173
Figura 105:	Amostras cortadas, em fitas retangulares, conforme a ASTM 882. Experimento 2.	174
Figura 106:	Avaliação da flexibilidade aparente do material produzido.....	175
Figura 107:	Aspectos visuais da amostra do material produzido comparada ao comercializado. A seta indica o material produzido, PSMACH.....	177
Figura 108:	Micrografia da superfície da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a superfície do corpo de prova injetado do PSMACH 5, ampliado 2000x. Superfície rica em partículas minerais resultante da adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	178
Figura 109:	Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a fratura do corpo de prova injetado do PSMACH 5, ampliado 78x. região rica em partículas minerais resultante da adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	179
Figura 110:	Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura da fratura do corpo de prova injetado do PSMACH 5, ampliado 4400x.....	180
Figura 111:	Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura da fratura do corpo de prova injetado do PSMACH 5, ampliado 2000x.....	180
Figura 112:	Corpos de prova injetados para os ensaios mecânicos.....	182
Figura 113:	Micrografia da face do corpo de prova injetado do PSMACH 5, indicando os pontos de análise das substâncias e os respectivos espectro correspondentes: 30, 31,32 e 33.....	186

Figura 114:	Micrografia da aresta do corpo de prova injetado do PSMACH 5, indicando os pontos de análise das substâncias e os respectivos espectros correspondentes: 39 a 45.....	187.
Figura 115:	Ensaio de queima ASTM D635-98.....	192
Figura 116:	Resíduos da Queima das amostras rígidas injetadas após 60 segundos de chama controlada.....	194
Figura 117:	Detalhe da extinção do GPPS e do HIPS (PSHI) após 60 segundo de chama controlada.....	195
Figura 118:	Detalhe do resíduo da queima por 60 segundos PSMACH 3	195
Figura 119:	Detalhe do resíduo da queima por 60 segundos do PSMACH 5 – parte fixada ao suporte do teste. Resíduo dividido em duas partes devido a ruptura.....	195
Figura 120:	Detalhe da queima por 60 segundos do PSMACH 7.....	196
Figura 121:	Microscopias óticas da Amostra controle 00.....	198
Figura 122:	Microscopias óticas da Amostra com nano argila e glicerol....	200
Figura 123:	Microscopias óticas da Amostra com nano argila, glicerol e hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	201
Figura 124:	Micrografias do microscópio ótico comparativas entre o HIPS e o PSMACH 5.....	203
Figura 125:	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra controle 00, em solução, formando um filme ultrafino.....	205
Figura 126:	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do filme ultrafino gerado a partir da solução da mistura solvente, polímero e nano argila.....	207
Figura 127:	Microscopia eletrônica de transmissão com destaque da interação entre os minerais e as lamelas e o suposto estireno-butadieno.....	208
Figura 128:	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do filme resultante após a adição do HH de sulfato de cálcio. Ampliado 250000x. Escala 100nm.....	209

Figura 129:	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com vista superior das lamelas do mineral dispersas na matriz. Ampliada 250000x. Escala 200nm.....	210
Figura 130:	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com vista da dispersão das partículas do HH e Montmorilonita na matriz polimérica. Magnitude 25000x. Escala 1µm.....	210
Figura 131:	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a direcionalidade das cadeias poliméricas e lamelas dispersas.....	211
Figura 132:	Microscopia eletrônica de transmissão da amostra rígida, indicando o efeito da adição de Montmorilonita e hemi-hidrato de sulfato de cálcio.....	212

Lista de tabelas e quadros

Tabela 1	Temperaturas características T_g e T_m do Polibutadieno.	39
Tabela 2	Formação percentual de isômeros geométricos no Polibutadieno em função do metal catalizador.	39
Quadro 1	Quadro 1- Resumo comparativo entre três minerais, dentre os quais as Esmectitas Montmorilonitas, de sua composição à estrutura.	74
Tabela 3	Comparação qualitativa e quantitativa das substâncias presentes em Bentonita sódica comercial de três procedências distintas, destacando-se os elementos em comum.	85
Tabela 4	Explicitação resumida dos dados da termogravimetria (TG) do primeiro grupo de amostras, sem sulfato de cálcio, indicando a variação da T_g .	139
Tabela 5	Média final dos ensaios de resistência à tração.	150
Tabela 6	Explicitação resumida dos dados da TG indicando a melhoria do desempenho térmico.	165
Tabela 7	Média final dos ensaios de resistência à tração.	175
Tabela 8	Média final dos ensaios das propriedades mecânicas dos materiais produzidos em comparação com os materiais comerciais.	184
Tabela 9	Composição química dos espectros correspondentes à superfície da amostra indicada na figura 113.	186
Tabela 10	Composição química dos espectros correspondentes à superfície da amostra indicada na figura 114.	187
Quadro 2	Resultado das análises de EDS e Fluorescência de raios-x.	190
Tabela 11	Média da velocidade de queima em função da dosagem.	193

Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas.

AFM – Microscopia de força atômica.

APHA – American Public Health Association.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

BSC – Bentonita Sódica Comercial.

CQMA – Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN.

CPC – Cloreto de cetilpiridina (Cetyl Pyridium Chloride)

CTC – Capacidade de troca catiônica.

DH – Di-Hidrato.

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial.

DRX / XRD – Difração de raios X.

DMTA – Análise Térmica, Mecânica e Dinâmica

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia.

EPS – Poliestireno expandido.

FINEP- Empresa Pública Financiadora de Estudos e Projetos.

FTIR /FT-IR – Infravermelho por transformada de Fourier.

GPPS – Poliestireno de uso geral.

HIPS (PSHI) - Poliestireno de alto impacto.

HCl – Ácido Clorídrico.

HH - Hemi-Hidrato.

HH β – Gesso Beta.

HH α – Gesso Alfa.

IF / MFI – Índice de Fluidez.

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

LAREX – Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa da USP.

MEV /SEM– Microscopia (ou microscópio) Eletrônica de Varredura.

MEV-FEG – Microscópio Eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo.

MET /TEM- Microscopia (ou microscópio) Eletrônica de Transmissão.

MESH – Indicativo do número de aberturas por polegada linear de peneiras padrão ASTM

MHOS – Escala de dureza de materiais

MMT – Montmorilonita.

MO – Microscopia (ou microscópio) ótica.

PB – Polibutadieno.

PCN – Nanocompósitos poliméricos com argila.

PLA – Ácido poli lático

PMSol- Laboratório de materiais particulados e sólidos não metálicos.

PMT /USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

PP – Polipropileno.

PS – Poliestireno

PSMACH 3 – Material produzido na Tese a partir de matriz de poliestireno reciclado com 3%, em massa, de adições específicas.

PSMACH 4 – Material produzido na Tese a partir de matriz de poliestireno reciclado com 4%, em massa, de adições específicas.

PSMACH 5 – Material produzido na Tese a partir de matriz de poliestireno reciclado com 5%, em massa, de adições específicas.

PSMACH 7 – Material produzido na Tese a partir de matriz de poliestireno reciclado com 7%, em massa, de adições específicas.

RPM – Rotações por minuto.

RSU – Resíduos sólidos urbanos.

SBS – Poliestireno-Polibutadieno-Poliestireno.

SEBS – Estireno-etileno-butadieno-estireno.

sPS – Poliestireno sindiotático.

TGA – Análise termogravimétrica.

T-O-T – Tetraédrica – Octaédrica -Tetraédrica.

T_g – Temperatura de transição vítrea.

T_m – Temperatura de fusão cristalina.

VDAC – Vinildimetildodecilamônio.

d – Distância interplanar.

η - Ordem da difração.

λ - Comprimento de onda.

θ - Ângulo de difração.

Sen – Seno.

μm – micrometro.

Å – Angström.

nm – Nanômetros.

mEq – Mili equivalente.

MPa – Mega Pascal.

kN – Kilonewton.

°C – Graus Celsius.

mL – mililitros.

mm – milímetros.

Σ, σ – Desvio padrão

1. INTRODUÇÃO.

O uso do plástico, desde a sua descoberta e aplicação em escala industrial, tem se desenvolvido de modo significativo e isto se dá devido as suas propriedades físicas, tais como densidade, resistência mecânica, resistividade elétrica e até condutividade quando submetido a processo específico tornando-o condutor ou semicondutor.

Basicamente, o emprego dos plásticos pode ser resumido em aplicações de embalagens, na construção civil, em instalações e usos hospitalares além dos plásticos de engenharia que envolvem maiores tecnologias de processamento e composição para obterem-se maiores e melhores desempenhos. Uma das maneiras de melhoria de tais propriedades é a formação de compósitos ou nanocompósitos com matrizes e cargas dosadas e controladas para atender a propriedades específicas.

O uso dos plásticos no Brasil e no mundo tem apresentado uma demanda crescente em função de suas qualidades, facilidades de obtenção e baixo custo [01-07] e, conseqüentemente, percebe-se o aumento de sua contribuição nos resíduos sólidos urbanos (RSU). A destinação destes, hoje, no Brasil e demais países, se resumem em quatro alternativas: envio aos aterros, Incineração (com ou sem recuperação energética), reciclagem mecânica, reciclagem química. Além disso, determinados produtos como polímeros biodegradáveis podem ser submetido à reciclagem orgânica ou compostagem [05 - 07]. A eficiência com que se gerencia o sistema e as cidades é que definirá o sucesso de um ou outro método. Até recentemente, a existência dos lixões era permitida no Brasil sendo uma solução catastrófica em termos ambientais.

Quando lançados em aterros controlados ou dispersos no meio ambiente, os plásticos se enquadram entre os resíduos problemáticos, devido a sua difícil e demorada degradação. Nesse sentido, porém, observa-se a necessidade de se prover meios de reduzir ou eliminar os problemas ambientais por ele causado. O meio mais adequado, em resumo, é o uso racional, responsável, dos produtos plásticos e o estímulo a reciclagem.

O propósito deste trabalho consiste em avaliar a hipótese de que é possível utilizar os resíduos de copos descartáveis de poliestireno, comercializado no Brasil, como matriz de um novo material compósito polímero-argila, avaliado em escala nanométrica,

empregando-se o poliestireno da formulação dos copos e a argila montmorilonita, comercializada como Bentonita sódica Brasileira e propor uma forma de reciclagem desses copos. O sucesso desta pesquisa abre caminho para aplicações deste material residual evitando que o mesmo seja descartado como lixo. Ao mesmo tempo, com a tecnologia do nanocompósito, se introduz valor a este material na intenção de despertar interesse em diversas aplicações.

Khan et al 2014 [08], também, acreditam que a introdução de nanotecnologia no resíduo polimérico também aumenta o seu valor econômico e estudaram as propriedades dielétricas, térmicas e magnéticas do resíduo de copo descartável de poliestireno transformado em fibras e dopados com nanopartículas de NiZn ferrita, comprovando a potencialidade da técnica aplicada e a potencialidade do material para diversas aplicações.

Sabe-se, contudo, que, para se desenvolver um processo de reciclagem de determinado material é importante que o mesmo apresente características atrativas no aspecto econômico. Porém, a pesquisa não desenvolve estas questões, estando o foco na exploração da potencialidade da engenharia e da química do material.

Neste âmbito, dois aspectos são importantes, ou desafiantes, quando se estuda a resina plástica pós-consumo com objetivos de reciclagem; são eles: A contaminação do material que pode ter acontecido durante o uso e incorporado ao mesmo e a degradação do polímero envolvido. Quer seja por envelhecimento, ou por efeitos da temperatura, se estes fatores afetarem reologicamente o polímero poderá comprometer a sua aplicação [09]. Outro aspecto que pode contribuir para a degradação do polímero são as múltiplas extrusões que causam cisões nas cadeias poliméricas e, quando submetidos à altas temperaturas, pode ocorrer a degradação ou, até, a despolimerização [10]. Na pesquisa, o parâmetro reológico considerado foi o índice de fluidez do material obtido, por ser uma referência adequada quanto à processabilidade do polímero [11]. Isto é, conseguindo-se um índice de fluidez adequado ao processamento o material pode ser considerado satisfatório nestes termos, ou seja, em termos reológicos. Além disso, outras propriedades importantes são avaliadas, como Resistência mecânica à tração, Flexão, comportamento ao fogo, e estabilidade térmica, para assegurar a evolução do material e sua aplicabilidade.

Em trabalhos pesquisados, que envolvem a produção de nanocompósitos poliestireno e argila, é recorrente a utilização dos polímeros virgens e da argila organofílica ou

organofilizada buscando-se a intercalação do polímero na argila ou a esfoliação desta, quer seja no processo de polimerização, quer seja no processamento do mesmo na extrusora. Utiliza-se os seguintes métodos: Intercalação do polímero ou pré-polímero por solução; polimerização *in situ*; intercalação no polímero fundido; processamento no estado sólido, ou pela combinação de duas ou mais técnicas [12]. Neste trabalho, além de se utilizar o poliestireno proveniente de copos descartáveis, emprega-se a argila como comercializada, sem preparos adicionais (organofilização) em laboratório e outras adições. Explorando-se o mecanismo de solvatação e *casting* (por evaporação de solvente) em fôrmas de vidro específicas para o experimento.

No presente trabalho não se pretende elucidar nem cobrir toda a gama de conhecimento sobre o assunto pois, apesar dos nanocompósitos argila-polímero estarem sendo objeto de estudos nas últimas três décadas, “...*ainda estamos longe do fim do túnel em termos do entendimento completo dos mecanismos de aumento, de propriedades dos nanocompósitos*”. GAO, Fengge (2004, p.50. trad.) [13]. Por outro lado, pretende-se propor uma nova alternativa de valorização do resíduo de poliestireno de copos descartáveis por meio da nanotecnologia e tornando possível a sua aplicação em outros produtos, especialmente os voltados para a construção civil onde, na produção, se pretende alcançar um longo ciclo de vida. Com isso reduzindo o volume de resíduos, melhorando e aumentando a aplicabilidade da matéria prima empregada na fabricação destes produtos e, talvez, outros de formulações similares.

Para entendimento cronológico do texto, no capítulo seguinte faz-se uma breve e objetiva revisão bibliográfica sobre alguns fundamentos teóricos importantes no estudo dos nanocompósitos poliméricos dentro do qual estuda-se os aspectos teóricos sobre os polímeros, notadamente o poliestireno e outros de interesse imediato; em seguida trata-se da reciclagem de polímeros; seguido de um tópico relacionado à obtenção e uso dos nanocompósitos onde apresenta-se o estado da arte sobre a obtenção e uso do nanocompósito polímero-argila finalizando a seção com aspectos relevantes sobre as principais substâncias empregadas na pesquisa.

A metodologia empregada é explicitada no capítulo seguinte, assim como as técnicas de caracterização empregada. Um algoritmo indica a ordenação e sequência empregada nos ensaios e análises instrumentais e na sequência as características dos equipamentos empregados e método, quando específico.

Os resultados obtidos e discussão à luz das referências e resultados específicos são, objetivamente, apresentados associados às imagens e demais mecanismos que facilitarão o entendimento da pesquisa.

Por fim, apresenta-se a conclusão do trabalho com relação aos objetivos pretendidos e sugestões para estudos futuros.

2. OBJETIVOS

Geral.

Utilizar copos descartáveis de poliestireno, argila bentonita sódica comercial como principais materiais, e adições, para desenvolver um compósito particulado, como alternativa de reciclagem do poliestireno criando-se um novo material híbrido.

Específicos.

- Preparar filmes a partir de solução utilizando o acetato de etila como solvente;
- Estudar o desempenho da argila bentonita sódica comercial na obtenção de nanocompósito na solução preparada;
- Aplicar as técnicas de caracterização de argila e de nanocompósito e de avaliação do desempenho do material, frente às grandezas físicas de interesse, utilizando para tais fins, na caracterização do nanocompósito de forma direta: Difração de raios X (DRX) baseada na alteração de espaços basais da argila, microscopia eletrônica de transmissão (MET). E, de forma indireta, por meio de avaliação de desempenho do material produzido nos ensaios de Resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto, índice de fluidez no estado fundido, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), DSC e FTIR. E por fim, a avaliação qualitativa de composição química (Fluorescência de raios X e EDS) e desempenho sob chama. A aplicação das técnicas de caracterização é um dos objetivos específicos pois são determinantes para avaliação da qualidade e aplicabilidade do material produzido.

3. REVISÃO DA LITERATURA.

3.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS POLÍMEROS, POLIESTIRENO DE USO GERAL (GPPS) E O POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) DENTRE OUTROS.

Polímeros são materiais cuja estrutura molecular é baseada em sequências repetidas de meros com base nos átomos de carbono. De modo geral, apresentam propriedades como ductilidade, flexibilidade, baixa densidade, boa resistência e em alguns casos, compatíveis para aplicações comparáveis com os metais e cerâmicas [14]. Desde 1935, quando Wallace E. Carothers inventou o nylon [15], as pesquisas e usos dos materiais poliméricos tem se desenvolvido bastante. Porém, estes ainda, podem ser considerados como um material relativamente novo em comparação com as demais matérias-primas tais como aço, argila, cerâmica, com grande potencial de desenvolvimento em conhecimento e aplicações.

Devido a sua natureza, isto é, devido a forma como é produzido, no processo de polimerização, pode ser um sólido amorfo, com as cadeias dispostas sem ordem, atática, o que pode ocorrer quando o mesmo tem grupos laterais em sua composição, que dificulta a ordenação no arranjo espacial das mesmas. Porém, em alguns polímeros, exceto no poliestireno atático, que não cristaliza nem forma esferulitos [16], é possível se conseguir um certo grau de ordenação, favorecida pelo tipo de cadeia, quando estas se agrupam formando os Micélios ou cristalitos, em regiões dispersas na massa do sólido, coerente com os sólidos cristalinos. Nestes casos, os polímeros adquirem um certo grau de cristalinidade e são ditos semicristalinos e suas propriedades físicas (mecânicas, óticas e térmicas) são definidas em função desse arranjo; podem variar desde totalmente amorfo, até cerca de 95% de cristalinidade [14]. Um mesmo polímero, o poliestireno, por exemplo, pode ser totalmente amorfo, quando atático, ou semicristalino quando na configuração sindiotática ou isotática; a definição de um ou outro tipo dependerá dos requisitos de projeto do material. A cristalinidade favorece o empacotamento das cadeias e conseqüentemente, interferirá na densidade do polímero fazendo com que, por exemplo, um polímero semicristalino tenha maior densidade que um polímero amorfo, mesmo que ambos tenham o mesmo

peso molecular. A temperatura de fusão do polímero também se altera assim como a sua cristalinidade [17].

Dentre os diversos tipos de plásticos produzidos mundialmente o poliestireno é bastante relevante por ser muito empregado em embalagens e vários produtos de engenharia, com tecnologia e propriedades que sugerem a possibilidade de reuso ou reciclagem. É um polímero termoplástico, obtido por meio da polimerização do estireno e comercializado, basicamente, sob três formas; o GPPS (*General purpose polystyrene*) poliestireno para uso geral; na forma expandida – EPS - (Isopor) e como HIPS, poliestireno de alto impacto [18,19]. Além dessas formas o poliestireno é utilizado em formulações específicas nos plásticos de engenharia, em situações em que é necessário o aproveitamento de suas propriedades, fazendo parte de blendas poliméricas e copolímeros.

A primeira produção comercial do poliestireno se deu no início dos anos 30 (1930) pela empresa alemã “Farben Company”, e em 1937 foi introduzido nos Estados Unidos pela empresa “Dow Chemical Company”, que produziu o *grade* denominado *Styron* [18].

Suas propriedades podem ser resumidas e avaliadas qualitativamente como; excelente em aplicações elétricas e óticas, boa estabilidade térmica e dimensional, além de baixo custo, resistente a álcalis e ácidos, transparência e baixa absorção de umidade e densidade de 1,05g/cm³ [14,18]. O que leva a aplicações típicas em, por exemplo, revestimentos de parede, caixas para instalações elétricas, carcaças de instrumentos, brinquedos e partes de eletrodomésticos, utensílios domiciliares e artefatos decorativos e de edificações. A escolha de uma das três formas citadas (GPPS, EPS, HIPS) ou como constituintes de blendas poliméricas, copolímeros, compósitos e nanocompósitos, dependerá da aplicação e do desempenho esperado. Quanto à síntese, os métodos comumente empregados são a polimerização em massa, polimerização em solução e polimerização *in situ*. Dentre estes, quanto se trata da obtenção de nanocompósitos, a polimerização *in situ* tem demonstrado maior eficiência na obtenção dos nanocompósitos esfoliados [12,20].

O poliestireno de alto impacto, HIPS, é o resultado da polimerização *in situ*, do estireno em uma solução de borracha, no qual as cadeias de poliestireno crescem aderidas às de polibutadieno, enxertando-a e formando um copolímero com alta resistência ao impacto - devido a adequada interação interfacial entre a matriz de polibutadieno e o

poliestireno em formação - em comparação com o poliestireno homopolímero, de comportamento frágil. Isto faz com que este material passe a ter grandes aplicações em peças e eletrodomésticos em que esta propriedade é exigida. A melhoria de desempenho é explicada por quatro fatores importantes: o fato de ser inserido na matriz de PS, um material amorfo, rígido, com restrições de mobilidade nas cadeias (T_g entre 90°C e 100°C) um outro polímero amorfo flexível – polibutadieno, ($T_g \leq -40^\circ\text{C}$); ao grau de ligações cruzadas do polibutadieno; à boa adesão interfacial entre a fase PS e a fase Borracha propiciada pela boa interação química entre ambas e, finalmente, à formação de oclusões, na polimerização, de fases contínuas de poliestireno no interior da fase borracha (polibutadieno), aumentando a fração volumétrica desta, resultando em uma adequada combinação de propriedades [21]. A morfologia, vista ao microscópio eletrônico de transmissão, figura 1, indica partículas esféricas de PB dispersas na matriz de PS, caracterizando um sistema com duas fases bem definidas, com as partículas de PB com diâmetro em torno de 1 μm [21,22,23].

Figura 1 – Microscopia eletrônica de transmissão do HIPS destacando a morfologia das fases. (A) HIPS produzido por polimerização em massa ou solução. Morfologia tipo *salami*. Fase dispersa – borracha - (escura). Fase contínua e inclusões - o poliestireno (clara) [21]. (B) Destaque para os domínios das fases específicas da borracha, esférico, e a fase contínua de Poliestireno [22].

O mecanismo de enxertia na formação de uma cadeia de Estireno-polibutadieno, é ilustrado na figura 2. Nesta, um hidrogênio do monômero do polibutadieno é subtraído por um radical presente no meio reacional (podendo ser um iniciador, por exemplo) e

em seu lugar se estabelece a ligação C-C entre o carbono do monômero (radical) do PS e o carbono do radical polibutadieno formando-se o copolímero enxertado polibutadieno-poliestireno.

Figura 2- Mecanismo de formação do copolímero enxertado PB-PS [21].

Ressalta-se que o mecanismo de crescimento da cadeia molecular do polibutadieno, por sua vez, no processo de polimerização, pode dar origem a três isomerias distintas, dando origem a três tipos de formação, quais sejam; a formação **cis**, **trans** e **vinil** [14,17,24,25]. O tipo de isômero está relacionado com referência à posição dos radicais em relação aos carbonos da dupla ligação e, no caso do polibutadieno, pode ocorrer a formação **cis** - 1,4; **trans** - 1,4 e **vinil** – 1,2 sendo que nesta última a ligação

dupla fica entre os carbonos apensados formando uma cabeça e uma cauda, por onde cresce a cadeia na polimerização [25]. A posição dos grupos vinis, anexados, em relação à cadeia principal definirá também a taticidade deste grupo, podendo ser isotático, sindiotático ou atático.

Assim, entende-se que cada uma das estruturas obtidas no processo implicará em um produto com características específicas. Podendo ocorrer mais de uma formação ao longo da cadeia, dependendo do catalizador empregado e no caso da polimerização em solução, também do solvente. Na tabela 1 apresenta-se a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m) para cada um dos tipos de Polibutadieno produzidos comercialmente.

Tabela 1 – Temperaturas características T_g e T_m do Polibutadieno [25].

Polibutadieno	T_g (°C)	T_m (°C)
Cis 1,4	-106	2
Trans 1,4	-107	97 a 145
Sindiotático 1,2	-28	156
Isotático 1,2	-15	126
Atático 1,2	-4	-

Na polimerização iônica do polibutadieno são empregados catalizadores base metais alquil – álcalis e o metal empregado influenciara na quantidade, ou percentual, de formação **cis**, **trans** e **vinil**. Na polimerização por coordenação emprega-se a técnica, ou sistema, Ziegler-Natta cujos catalizadores compreendem os “complexos formados com metais de transição e alquil-derivados ou hidretos de metais dos Grupos I-III”. Este método pode gerar polibutadieno com os valores mais altos da formação cis 1,4, onde podem ser empregados os metais Cobalto, Titânio e Níquel, podendo-se, com o Cobalto e adições, se conseguir até 98% **cis** 1,4 butadieno [25]. Na tabela 2, ilustra-se o percentual de formação em função do tipo do metal catalizador empregado na polimerização iônica com veículos solventes não polares.

Tabela 2. Formação percentual estimada de isômeros geométricos no Polibutadieno em função do metal catalizador [25].

Metal do Catalizador	Formação de CIS 1,4 (%)	Formação de TRANS 1,4 (%)	Formação VINIL 1,2 (%)
Cobalto	98		
Lítio (Li)	35	52	13
Sódio (Na)	10	25	65
Potássio (K)	15	40	45
Rubídio (Rb)	7	31	62
Césio (Cs)	6	35	59

Em resumo, são duas as aplicações principais dos elastômeros: como agente compatibilizante e como modificadores da resistência ao impacto. Ainda, no caso do polibutadieno, e, certamente, em outros elastômeros, a T_g e T_m variam em função do percentual de cada formação presente na cadeia, para cada um dos tipos de polibutadieno produzido e isto influenciará nas características e aplicações do material produzido. Mesmo em busca de alternativas para reciclagens os elastômeros também são utilizados com este propósito, isto é, melhoramento das propriedades de blendas poliméricas pós-uso.

Além das características de síntese, o processamento, também, pode interferir na qualidade do material obtido; podendo ser avaliado, de imediato, pela comparação entre as T_g , T_m e viscosidade, por exemplo, além da resistência ao impacto e demais características mecânicas.

Em estudo comparativo entre os efeitos de três tipos de polibutadieno (polibutadieno de baixo **cis**, de alto **cis** e o polibutadieno-estireno copolímero) utilizados para tenacificar o poliestireno homopolímero Coutinho F.M.B. *et al* (2007) [23] constataram que a temperatura de processamento superiores a 180°C provocam degradação do material produzido a partir das misturas; ainda, em termos de resistência ao impacto, característica que pode-se considerar predominante, a blenda com Estireno-Butadieno copolímero apresentou resultados bastantes superiores aos outros dois materiais testados (baixo **cis** e alto **cis**), dos quais o polibutadieno de baixo **cis** teve o pior desempenho.

Além da aplicação nas blendas e nanocompósitos, o poliestireno (na forma GPPS, HIPS ou outros) pode fazer parte da formulação de híbridos com elementos químicos inorgânicos, puros, na busca de melhoria de propriedades diversas que, por interações iônicas, e em alguns casos ligações covalentes, podem ser incorporados ao plástico na fabricação dos mais variados artefatos; como embalagens metalizadas, por exemplo como visto no trabalho de Soares, E.P. (2002) [26].

A miscibilidade e compatibilidade entre polímeros na blenda é outro aspecto importante, desde a composição de blendas até as misturas visando reforço de propriedades e/ou utilização de reciclados. A miscibilidade entre componentes depende fortemente da composição e afinidade química das partes e temperatura sob a qual a mistura ocorre, ainda, a condição amorfa ou semicristalina é um favorecedor da miscibilidade entre polímeros [27]. Esta miscibilidade é avaliada pela T_g única;

resultado de uma forte interação molecular, e no caso de pares semicristalinos, além da T_g única, a manutenção das T_m (temperatura de fusão cristalina) de cada componente; podendo serem miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis [27]. Ressalta-se que a mistura é uma interação molecular, daí, entre as substâncias envolvidas ocorre, necessariamente, algum dos tipos de interação característica, ou seja, interação iônica, íon-dipolo, dipolo-dipolo, interações doador-receptor, ou ligações de hidrogênio. Em caso de componentes imiscíveis, pode ser possível torná-los compatíveis, com o uso de agentes compatibilizantes ou agentes de acoplamento que vão agir reduzindo a tensão interfacial, proporcionando a interação química e tornando possível a ligação entre a fase dispersa e a fase contínua [27,28] e resultando em propriedades homogêneas macroscopicamente.

Os critérios de miscibilidade e compatibilidade são aplicáveis, também, de certo modo, quando se estuda a junção de polímeros orgânicos com materiais inorgânicos, em híbridos. Os híbridos são caracterizados por cadeias poliméricas que contém um elemento inorgânico como o Silício, Titânio ou Zircônio, por exemplo, como elementos da cadeia, e esta, por sua vez, é ligada covalentemente a uma outra cadeia polimérica; ou, também, uma cadeia linear orgânica unida a outra inorgânica pelo processo Sol-Gel [29]. Em ambas, a interação entre as partes é fundamental para se compor o híbrido e avaliar miscibilidade entre as fases também refletida, principalmente, nas alterações da T_g , morfologia, comportamento térmico e propriedades mecânicas.

Outros polímeros e blendas poliméricas, além do PS, podem ser adicionados de inorgânicos na busca de melhoria de propriedades como no trabalho desenvolvido pelo grupo de Lima *et al* (2015) [30] no qual nanopartículas de Óxido de Titânio (TiO_2) foram adicionadas à blenda PBAT/PLA resultando em um novo material com excelentes propriedades mecânicas e térmicas com vasta possibilidade de aplicações, indicando uma adequada interação entre as nanopartículas de óxido metálico e as cadeias poliméricas da blenda.

O emprego de uma outra blenda polimérica, específica, também pode funcionar como agente compatibilizante, alterando a miscibilidade, como exemplificado pelos estudos de Melo, T.J.A *et al* (2000) [31] no qual a morfologia e propriedades mecânica de resistência ao impacto da blenda PP/HIPS foi melhorada com a adição de SEBS (estireno-etileno-butadieno-estireno) que funcionou como agente compatibilizante entre o PP e o HIPS. A alteração na morfologia indicando a melhoria na interação entre as fases pode ser observada nas figuras 3 a e b. A figura 3a destaca a dispersão

da fase HIPS no PP e a fraca adesão entre as fases, com as regiões de interface bem definidas e a figura 3b, a melhoria da adesão entre as fases, caracterizada pela ruptura no plano da fase HIPS e a ausência das regiões de contorno da partícula evidenciadas, após a adição do agente compatibilizante.

Figura 3 - Comparação entre as morfologias da blenda PP/HIPS sem e com a adição de 5% SEBS como agente compatibilizante. Micrografia por MEV com Aumento de 1000x. [31]. (a) Morfologia de uma blenda PP/HIPS (70:30) sem o SEBS. (Setas brancas indicam a fraca adesão). Aumento: 1000 X. (b) Morfologia de uma blenda PP/HIPS (70:30) com 5% de SEBS. Aumento: 1000 X.

3.2. RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A degradação do polímero significa a perda de suas propriedades de forma continua ao longo do tempo. Pode ser entendido também como envelhecimento. Envolve a quebra de ligações da cadeia polimérica do material resultando em alteração química, redução de massa molar e consequente mudanças em propriedades físicas e químicas [17]. Pode ser causada ou iniciada no processamento do material quando o mesmo é submetido a altas temperaturas e esforços de cisalhamento [32].

A degradação depende da estrutura molecular podendo ocorrer pela ação catalítica da luz solar quando exposto [24]; ou radiações de alta energia, como o ultravioleta, por exemplo.

O processo, envelhecimento sob condições naturais, pode durar centenas de anos sem que o material seja totalmente consumido, o que faz com que a reciclagem destes

materiais deva ser permanentemente estimulada face aos problemas ambientais que pode proporcionar.

Segundo Piva e Wiebeck (2004) [33] devido ao grande volume de plásticos gerados e descartados, atualmente e em tendência crescente, a incorporação destes, quando descartados, como matéria-prima reintegrando-o ao processo produtivo é uma alternativa possível e utilizada para a reciclagem.

Ainda em termos de reciclagem de, e com, materiais poliméricos na Engenharia e Ciência de Materiais, identifica-se algumas linhas de pesquisas, recorrentes, com métodos ou técnicas apropriados para cada caso, que tratam dos seguintes temas: incorporação de materiais residuais diversos em polímeros virgens; a utilização de materiais poliméricos pós-uso, ou pós-processamento - no qual pode ter ocorrido algum processo de degradação - em novos produtos e, por fim, uma terceira que trata da pesquisa de nanocompósitos poliméricos; esta última a ser objeto de considerações específicas na subunidade 3.3, seguinte.

Na primeira, tradicionalmente, a incorporação de material residual de processos e materiais pós-consumo, orgânicos e inorgânicos, assim como fibras vegetais, fibras de vidro em polímeros virgens, ou não, tem sido uma constante em pesquisas ao longo de décadas no intuito de desenvolver novos produtos e promover ações de reciclagens na formação de compósitos. Estes estudos têm se fundamentado nas análises da estrutura e propriedades mecânicas dos materiais de modo geral e algumas específicas a determinadas aplicações como no estudo de Araujo *et al* (1997) [34], no qual trabalharam com resíduos de borracha provenientes da indústria de calçados e pneus, no intuito de promover uma destinação a estes resíduos, e concluíram que as adições proporcionam melhorias nas propriedades em percentuais específicos de 20% e 25% e, consideram que a blenda produzida seria adequada a aplicações em que se necessite de melhoria da resistência ao impacto em relação ao poliestireno. Em outro estudo, Borsoi, C. *et al* (2001) [35] pesquisaram fibras de algodão provenientes da indústria têxtil que foi empregada na produção de um compósito com poliestireno no qual o acréscimo de 20% de carga de algodão proporcionou melhorias de resistência à tração e módulo de elasticidade, dentre outras, mostrando-se como uma boa alternativa para a utilização do resíduo industrial têxtil na fabricação do compósito. Vianna, W.L. *et al* (2004) [36] estudaram o desempenho de alguns tipos de HIPS na formação de compósitos termoplásticos feitos com resíduos de farinha de madeira no qual destacaram, além da importância

de controle no processamento, que apesar da viabilidade em termos de custos e propriedades, maiores pesquisas precisavam serem feitas na busca da melhoria da estabilidade térmica e durabilidade dos compósitos que tratam da inserção de fibras celulósicas em matriz polimérica.

Os estudos citados [34,35 e 36], dentre outros, ilustram que a utilização de material residual incorporado a polímeros virgens não se torna uma ação simples e os resultados podem ser suficientes para atender a uma finalidade específica, porém, o maior alcance de aplicação do material está fundamentado na manutenção de suas propriedades de modo permanente, sobretudo às mecânicas e térmicas, que vão influenciar diretamente no processamento e na durabilidade do material, tornando-o comercializável.

Uma segunda linha de ação nas pesquisas em reciclagem diz respeito a utilização de polímeros pós-uso, em que se deseja melhorar, ou reforçar, algumas de suas propriedades, que podem ter sofrido degradação durante o uso, tornando-o apto a novas aplicações, geralmente em novas blendas poliméricas e em compósitos. Em resumo, percebe-se que o processo de degradação do polímero pode ser influenciado, basicamente, por sua estrutura molecular, cadeia polimérica, condições termomecânicas do processamento e condições de uso do material [17,24,32].

Como trata-se de uma aplicação pós-uso ou pós-processamento, o conhecimento de alterações de propriedades é importante para assegurar a adequação em novas aplicações. Cáceres e Canevarollo (2008) [32] estudaram a manutenção de propriedades do PS sob múltiplas extrusões e em seus relatos alguns pontos pode-se destacar: A degradação do PS é resultado da condição termomecânica no processamento (temperatura crítica e esforços cisalhantes) e degradação oxidativa, esta última dependente da quantidade de oxigênio presente; a degradação deste material tem um comportamento intermediário entre o fenômeno de despolimerização e cisão de cadeia aleatória; a presença de ligações instáveis, ou lábeis, favorecem o início da degradação; a temperatura de degradação ocorre entre 250°C e 400°C e que a perda de massa, em análise termogravimétrica, em temperaturas inferiores a 250°C é abaixo de 1%. Concluem pelo entendimento de que o processo de degradação termomecânica do poliestireno sob múltiplas extrusões, é do tipo aleatório e independente da massa molar inicial.

Ribeiro *et al* (2012) [37] estudando a recuperação das propriedades do HIPS, reciclado, com a incorporação de borracha SBS (estireno-butadieno-estireno

copolímero), de cadeia linear e cadeia radial, comparando a eficiência de ambas, constatou que o de cadeia radial foi mais eficiente na recuperação das propriedades avaliadas (Índice de fluidez, morfologia, tração, flexão, resistência ao impacto) em todos os percentuais de adição estudados; 5,10 e 15% em massa.

Montagna *et al* (2013) [38] estudaram a aplicação de resíduos de borracha de pneu, particulado em dimensões entre 500µm e 1000µm, em matrizes de polipropileno (PP) e HIPS, separadamente, e na blenda com estes dois polímeros, também pós-uso, e constataram a importância da dimensão da partícula na interação com a matriz e variação das propriedades mecânicas. Isto é, as partículas de 500µm causaram aumento da viscosidade, e consequente redução do índice de fluidez, na blenda PP/ Resíduo com resultado inverso na blenda HIPS/ Resíduo. Além disso, em ambos compósitos, ocorreu a diminuição das propriedades mecânicas, comparado com o PP e o HIPS pós-consumo utilizados como referência. O resultado foi atribuído à fraca interação entre as adições (resíduos de pneu) e as matrizes influenciado pela dimensão das partículas; confirmado pela microscopia eletrônica de varredura após a ruptura.

Xu *et al* (2002) [39] estudando as propriedades de carcaças de monitores e impressoras, descartados, na intenção de identificar a influência do percentual de reciclados na resina virgem, nas propriedades mecânicas (tensão, flexão e impacto), constataram que apesar de origens diversas, os materiais analisados apresentaram similaridade de composição, além de idênticos peso molecular e polidispersão, porém, com morfologias da fase borracha diferenciadas; apresentaram também propriedades mecânicas similares com base nas prescrições da norma ASTM (D638,D790,D256) e, de um modo geral, evidenciando melhorias de propriedades importantes com a adição do material reciclado. Em outro estudo, mais recente, destes materiais, carcaças de monitores descartados, Gabriel *et al* (2014) [40] constataram que apesar de diversidade de procedências todas são produzidas pelo mesmo polímero (SBS e/ ou HIPS) e as propriedades mecânicas encontradas tornam possível a sua reciclagem para aplicação em diversos segmentos da cadeia que utiliza o plástico.

Uma terceira linha de ação, não exclusiva em reciclagem, consiste em desenvolver nanocompósitos poliméricos, em que se busca, por intervenções intencionais na estrutura molecular do material, promover alterações que viabilizem as mudanças nas propriedades de modo permanente, produzindo materiais de maior qualidade

estrutural tornando-o mais resistentes e duráveis e, conseqüentemente, com maior diversidade de aplicações. Nesta linha trabalha-se, tanto com polímeros e blendas poliméricas virgens, quanto com reciclados; sendo que, neste último, também podem-se resgatar, ou compensar, algumas propriedades eventualmente, degradadas.

Esta linha norteia o presente estudo que trata do aproveitamento de copos descartáveis de poliestireno como matriz de nanocompósitos poliestireno – argila; ressalta-se, porém, que essa aplicação do poliestireno não é tão recorrente na literatura quanto a aplicação do poliestireno e outros polímeros virgens [41]. Nesta condição, ou seja, como polímeros virgens, também tem sido desenvolvido pesquisas de nanocompósitos de polímeros com inorgânicos; tanto na síntese do material, quanto em melhoria de seu desempenho, com resultados promissores para várias aplicações; como nas pesquisas de Werlang *et al* (1998) [29] e de Lima *et al* (2015) [30].

Na subunidade seguinte, 3.3, dá-se prosseguimento a revisão bibliográfica. Trata-se, especificamente, sobre o tema nanocompósitos; desde os conceitos elementares até o mecanismo de formação nos nanocompósitos polímero-argila, relatado na bibliografia sobre o tema.

3.3. OBTENÇÃO E USO DE NANOCOMPÓSITOS ARGILA-POLIESTIRENO – ESTADO DA ARTE.

Há séculos o homem tem estudado o desempenho dos materiais buscando entender o seu comportamento frente às solicitações físicas, solicitações quanto a agressividade do meio em que está inserido, enfim, todos os fatores que afetam direta ou indiretamente a sua performance. As áreas de interesse vão desde as suas características macroscópicas, até a sua constituição atômica entendendo-se que, ao se manipular sua forma, composição e arranjo estrutural (molecular) pode-se alterar significativamente o seu desempenho.

O que era uma curiosidade científica, no início dos anos 60, expressada inicialmente pelos físicos, estimulou o desenvolvimento de pesquisas buscando o domínio sobre a interação molecular entre as substâncias e elementos constituintes dos materiais, surgindo a nanociência com a popularização dos termos a ela relacionados como nanomateriais, nanotecnologia, nanopartículas, nanoescala, etc.[42]

Ressalta-se, porém, que os materiais nanoestruturados e as nanopartículas já existiam de forma natural ou industrializados (polímeros e metais, por exemplo) antes da popularização ou formalização da ciência [42].

Um aspecto fundamental no estudo de nanomateriais é a escala no qual são definidos, visto que as propriedades dos materiais podem variar significativamente com suas dimensões, quer sejam as propriedades físicas, quer sejam as reatividades químicas com outros materiais. Isto faz com que se possa interferir nas propriedades dos mesmos, ou projeta-los, para obtenção de determinados resultados.

Para efeito de maior clareza e entendimento desse estudo, cabe lembrar algumas definições usuais, já popularizadas, das quais sabe-se que; nanômetro (nm) é uma unidade de medida de dimensão, do sistema métrico, que corresponde a bilionésima parte do metro (10^{-9}); toda medida que se refere a esta dimensão, nessa escala, recebe o prefixo nano. Estas são dimensões na escala de átomos, ou escala atômica, e são utilizadas quando se relaciona dimensões com propriedades dos mesmos, e dos materiais compostos por estes.

Os nanomateriais são materiais que tem em sua composição estrutural elementos cuja dimensão em, pelo menos, uma das direções seja inferior a $1\mu\text{m}$ (ou 1000nm). É oportuno lembrar que não se trata de espaçamento de rede, tal como em cristais, mas de elementos constituintes [42]. Percebe-se, ainda, que este termo é bastante aplicado quando se promove alguma intervenção, intencional, na estrutura do material, visto que, em essência, todo o material pode ter em sua constituição elementos em escala nanométrica e, em princípio, seriam nanomateriais.

As nanopartículas podem ter uma estrutura amorfa ou cristalina além de, pelo menos uma das dimensões, ser menor que um micrometro ($1\mu\text{m}$) são potencialmente pequenas quanto átomos e moléculas, na ordem de $0,2\text{nm}$; essas escalas de dimensões, além da grande área superficial, geram efeitos químicos e físicos importantes, e sua superfície pode ser elemento de transporte de líquidos ou gases [42], sendo esta uma característica muito importante em algumas aplicações onde se necessite explorar, por exemplo, as propriedades de adsorção de determinadas substâncias. Um exemplo de nanopartículas são os argilominerais, como o utilizado no presente estudo, que podem ser utilizados como carga, em polímeros, com possibilidade de formação de nanocompósitos poliméricos.

Nanotecnologia é a concepção, síntese e aplicação de materiais e dispositivos, cujo tamanho e forma foram projetadas em nanoescala [42]. É na nanotecnologia que são exploradas as propriedades mecânicas, químicas, físicas, elétricas da matéria.

O desenvolvimento da nanotecnologia recebe um maior impulso com o avanço da microscopia, notadamente da microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, onde se pode observar os constituintes dos materiais e de elementos biológicos na escala dos átomos. Além disso, o desenvolvimento das técnicas de caracterização, aperfeiçoamento de métodos de análises e criação de bancos de dados reforçam o desenvolvimento da nanotecnologia, com o aumento de conhecimento sobre o comportamento previsto e esperado dos materiais.

Nesse processo surge a descoberta dos nanocompósitos, que são as misturas de materiais em que pelo menos um deles está em escala manométrica.

3.3.1. Diferença entre o compósito e nanocompósito de argila

O grão de argila é o resultado do empilhamento de milhares de lamelas com espessura na ordem de 1nm ligadas por tênues forças de van der Waals; as dimensões das lamelas podem variar de um diâmetro de 30nm a vários microns [13]; sendo registrado pela literatura comprimento em torno de 100 a 200nm. As lamelas possuem grande área específica ($\sim 760\text{m}^2/\text{g}$) e tendem a se empilhar face-a-face [43]. A simples mistura da argila com o polímero pode gerar o compósito convencional, composto por lamelas aglomeradas, formando tactóides que são pequenos aglomerados, ou grumos, dispersos no polímero, figuras 4 e 5A. Isto se dá devido a sua natureza hidrofílica. Nestes compósitos onde a argila funciona apenas como carga pode haver melhoria da rigidez e módulo elástico, porém, redução de resistência à tração e da tenacidade [13, 43]. Isto leva a crer que a medição e avaliação dessas propriedades do material produzido por meio de análises e ensaios é um forte indicativo inicial da formação do compósito ou do nanocompósito.

ROTA DE PRODUÇÃO DO COMPÓSITO CONVENCIONAL

Figura 4- Produção do compósito polímero-argila convencional. Adaptado [13].

Por outro lado, os nanocompósitos são resultado da separação total ou parcial das lamelas, individualmente, e não há a formação, intensa, de tactóides, podendo ocorrer alguns poucos, dependendo das reações e substâncias envolvidas. Sendo que a intenção no processo é eliminar as possibilidades de formação desses aglomerados de partículas. Isto faz com que a matriz polimérica interaja diretamente com estas lamelas proporcionando expressivas melhorias de várias propriedades ao nanocompósito tais como: resistência à tração, resistência à flexão, módulo elástico, temperatura de transição vítrea, desempenho térmico, dentre outras, em comparação com o polímero, copolímero, ou blenda polimérica pura. Essas transformações são explicadas pelo efeito de barreira produzido por cada uma das lamelas, com grande área específica e com isso grande área de interação com a matriz polimérica, efeito este que influencia tanto na transmissão de esforços mecânicos, absorção e deflexão de trincas, quanto na difusão de fluidos no interior do compósito, além outros efeitos físicos [13,43].

A dispersão da argila na matriz polimérica, aliada as demais características do silicato, assim como a polaridade iônica das substâncias e elementos presentes tanto na argila quanto na matriz, são fatores determinantes, que definirão o tipo, ou morfologia, de nanocompósito gerado que, resumidamente, pode ser intercalado ou esfoliado [43] sendo que na bibliografia pode-se encontrar outras morfologias sugeridas tais como,

por exemplo, intercalada, intercalada-floculada e esfoliada [13], ou intercalada, esfoliada-ordenada e esfoliada-desordenada, figura 5 [43]. Quando há somente a separação de fases não ocorre a formação do nanocompósito e sim do compósito convencional [43,44]. Dentre as morfologias citadas percebe-se que o tipo esfoliado tem apresentado melhores resultados, mais expressivos, de performance quanto à melhoria de propriedades em comparação com as referências, pois há melhor interação matriz-lamela do silicato. A morfologia intercalada também proporciona melhorias significativas e a obtenção de uma ou outra varia em função de formulação, procedimentos de síntese (método de obtenção), processamento e comportamento das substâncias no meio reacional.

A: Compósito convencional

B: Nanocompósito intercalado

C: Nanocompósito esfoliado ordenado

D: Nanocompósito esfoliado desordenado

Figura 5 – Morfologia do Compósito convencional (A) comparado às possíveis morfologias dos nanocompósitos (B, C e D) [43].

Outro fator importante é a rota de síntese, ou seja, o nanocompósito pode ser obtido durante a polimerização a partir dos monômeros, com as adições sendo incorporadas nessa fase, ou após o polímero, copolímero ou blenda já sintetizado, quando pode ser novamente dissolvido com a utilização de solvente, ou fundido por elevação da temperatura e efetuadas as adições. A figura 6 exemplifica estas possibilidades de

síntese, onde o caminho A (seta A), seria a formação do nanocompósito após a adição da argila aos monômeros na fase de polimerização; a seta C seria a formação do nanocompósito após a adição no polímero, copolímero ou blenda sintetizado, seta B.

Figura 6- Produção do nanocompósito polimérico de argila [13].

A obtenção bem-sucedida dos nanocompósitos poliméricos com argila (PCNs) ocorreu pela primeira vez no fim da década de 80 e início da década de 90, pela equipe da Toyota Pesquisa & Desenvolvimento, com a obtenção do híbrido Nylon 6/ Argila [45,47]. Desde então, tem sido objeto de várias pesquisas utilizando-se os diversos tipos de polímeros e blendas poliméricas na intenção de melhorar as propriedades e aplicações, além de agregar valores a esses polímeros tornando-o capaz de substituir alguns metais, justificado pela leveza e baixo custo e melhorar o seu desempenho em aplicações consagradas, tais como: peças e acessórios automotivos, acessórios e utilitários domésticos. Dentre os polímeros e matrizes poliméricas pesquisados, o commodity poliestireno é um dos mais populares, e amplamente utilizado em várias pesquisas de síntese e caracterização de nanocompósito poliestireno-argila [47].

Também é fato que, além da argila, muitos estudos são feitos com diversos, outros, materiais tais como fibras vegetais, nanopartículas de titânio, nanotubos de carbono, por exemplo. Cada um com características e metodologias de processamentos distintos resultando em propriedades também distintas.

Enfim, apesar da nanotecnologia ser uma área de estudo recente, os fenômenos em nanoescala podem ocorrer em várias situações; quando se produz uma blenda polimérica, ou utiliza-se o copolímero em bloco, por exemplo, as reações se dão em nanoescala; além do fato que, os fenômenos interfaciais em blendas e compósitos também envolvem nanoescala [46].

3.3.2. A modificação das argilas, o poliestireno e outros polímeros.

Observa-se que grande parte destes estudos se concentram em materiais virgens, no caso dos polímeros, com as argilas (montmorilonita) quimicamente modificadas durante o processamento, organofilizadas. A modificação consiste na troca dos cátions inorgânicos de Sódio (Na^+), presentes na montmorilonita, por cátions orgânicos para torna-la compatível, satisfatoriamente, com vários polímeros [47]. A compatibilidade se baseia na polaridade (polar, apolar) das substâncias envolvidas que vão favorecer ou impedir as reações e quebra de ligações entre as lamelas e ligação destas aos polímeros, de forma direta, ou indireta via substâncias compatibilizantes.

É também recorrente a obtenção dos nanocompósitos a partir dos monômeros, durante o processo de polimerização (denominada polimerização *in situ*) que, quando comparado com os outros dois métodos de processamento - a polimerização (obtenção) no estado fundido (dissolvido) e a polimerização (obtenção) em solução - se destacam por estarem apresentando, nas pesquisas, melhores resultados na esfoliação das lamelas. Um dos mecanismos que caracterizam a formação do nanocompósito de boa qualidade [19].

Yang *et al* 2009 [47], estudaram, na polimerização *in situ*, comparativamente, diferentes argilas modificadas e diferentes métodos de pre dispersão, da mesma no polímero, mostrado no esquema resumo, adaptado, da figura 7 e constataram que os métodos de obtenção influenciam nas características dos nanocompósitos obtidos, notadamente, na estrutura, transição vítrea e comportamento térmico.

Figura 7 – Técnicas de obtenção de nanocompósitos poliestireno-argila organofílica. Adaptado [47]

O conhecimento internacional de que se poderia utilizar a argila organofilizada ou organo-montmorilonita, como reforço em fase dispersa do polímero se deu a partir do início da década de 1990 [45,48]; coincidindo com o sucesso das pesquisas da equipe anteriormente citada [45,47]. Desde então, técnicas de síntese e caracterização tem sido pesquisadas na busca de melhorias nos procedimentos e na qualidade dos materiais produzidos que geram patentes dos processos, técnicas e formulações.

A utilização de poliestireno em estado puro ou em forma de blends poliméricas adicionados de argila organofílica para obtenção de nanocompósito é recorrente na bibliografia e os principais processos para fabricação de nanocompósito polímero-argila organofílica protegidos por patentes são: intercalação no estado fundido, polimerização *in situ* e solubilização/mistura do polímero com argila organofílica [49].

A montmorilonita, o mineral característico das argilas esmectíticas, figura 8, é naturalmente hidrofílica e precisa ser, à priori, transformada em hidrofóbica, ou organofílica, para que seja compatível com a matriz polimérica e surfactantes [12,15, 47]. Essa modificação torna a argila híbrida o que facilita a obtenção do nanocompósito esfoliado, na polimerização *in situ*, devido ao confinamento, inicial, da cadeia entre as galerias [20]; e posterior dispersão na matriz das nano camadas que formam as galerias. Para que seja chamada de organofílica é necessário que haja a troca do sódio, naturalmente presente na região entre as galerias, por um sal orgânico como de amônio, por exemplo [46].

Figura 8 - Identificação da estrutura tetraédrica (T) e octaédrica (O) das camadas e espaço interlamelar, com o sódio [46]

Uma outra forma de obtenção do nanocompósito, que não interferindo diretamente na argila, seria aumentando-se a polaridade da matriz polimérica [50]; esse aumento de polaridade também favorece o empacotamento, que favorece o aumento da cristalinidade (em semicristalinos), que aumenta a temperatura de fusão cristalina T_m [17]. No caso do poliestireno atático, amorfo, o aumento da polaridade pode ser feito com a introdução de um outro polímero polar, miscível que, mesmo que não transforme a estrutura amorfa para cristalina, auxilia no mecanismo de obtenção do nanocompósito pois, na argila, a polaridade da matriz facilita a adsorção da (s) cabeça (s) da cadeia polimérica na superfície entre as camadas da mesma [47]. Um aspecto importante na estrutura dos polímeros é que, nos mesmos, a inserção de um grande número de hidroxilas tende a torná-los hidrofílicos, além de facilitar a mobilidade entre as cadeias lineares e mantê-las unidas por ligações de hidrogênio [51].

Em resumo, o estudo do mecanismo de incorporação de nanoargila, notadamente a montmorilonita em poliestireno tem despertado interesse ao longo dos anos quer seja, na melhoria das propriedades mecânicas do material, quer seja na busca de melhorias no desempenho do polímero perante as chamas. Normalmente se utiliza a montmorilonita modificada por sais ou substâncias tornando-a organofílica, onde os íons, Na^+ , são substituídos por cátions da substância utilizada tornando-as aptas a interagir com os polímeros e demais elementos presentes no mesmo. Estes elementos podem ser: os iniciadores de polimerização, aditivos surfactantes ou plastificantes presentes na composição. Ainda, ressalta-se que o aspecto de grande importância, determinante na obtenção do nanocompósito, é o efeito interfacial entre as camadas do silicato e a matriz polimérica; sendo que a natureza hidrofílica da argila não favorece uma boa dispersão na fase orgânica do polímero e é essencial que se melhore a interação entre a argila e a matriz polimérica [52]; isto se dá alterando a natureza hidrofílica da argila, tratando-a com sais, organofilizando-as, ou alterando-se a polaridade do polímero, para que ela possa interagir superficialmente, nos espaços interlamelares, com a matriz polimérica e produzir um nanocompósito utilizável [50, 52, 54].

3.3.3. Sobre o mecanismo de intercalação, esfoliação e estudos de casos.

Quando a argila é modificada com sal, tornando-se hidrofóbica, ocorre o aumento da distância entre as lamelas, ou galerias [55]. Isto ocorre porque ao se tornar hidrofóbica ocorre a ocupação desses espaços interlamelares pelo surfactante (sal quaternário de amônio, por exemplo) e conseqüentemente há o aumento da distância entre as lamelas e enfraquecimento das forças de ligação entre uma lamela e outra. Dependendo do processo, primeiro o surfactante age penetrando nas lamelas e aderindo quimicamente (adsorção) à argila; depois, estes surfactantes se ligam ao poliestireno aumentando ainda mais estes espaços podendo separar totalmente as lamelas.

O fenômeno da esfoliação, ou completo desprendimento lamelar, depende da ocorrência de interação favorável e suficiente no polímero-silicato que, em princípio tenderá a “confinar” entre as lamelas os segmentos da cadeia polimérica, característico do fenômeno da intercalação [56]. Esse mecanismo está ilustrado nas figuras 9 e 10, onde na primeira mostra as cabeças das cadeias alifáticas dos compatibilizantes aderidos (adsorvidos) à face da lamela do silicato e a cauda da cadeia participando da interação molecular, entre os elementos da (s) cadeia (s) polimérica (s) que constituem a matriz. O fenômeno estabilizando-se, ocorre a formação do nanocompósito intercalado. Na segunda, Figura 10, a interação sendo mais intensa, são vencidas as forças de van der Waals que unem as lamelas fazendo com que estas fiquem dispersas e unidas aos constituintes da matriz polimérica, formando o nanocompósito esfoliado, ou delaminado.

Figura 9 - Polímero Intercalado entre as camadas da montmorilonita. Destaca-se a interação entre as cadeias. Adaptado [56].

Figura 10 - Mecanismo de esfoliação, delaminação, das camadas do silicato. O empilhamento de camadas deixa de existir ficando as lamelas dispersas na matriz polimérica. Adaptado [56].

Em vários sistemas poliméricos são possíveis as ocorrências dos mecanismos de formação dos nanocompósitos com as organo-argilas como, por exemplo, epóxis, poliuretanos, poli imidas, borracha nitrílica, poliéster, polipropileno, polisiloxanos, e etc. O tipo esfoliado é visto como o de melhor desempenho, ou melhor qualidade [43]. Cabe lembrar que, apesar disso, os ganhos em propriedades são os aspectos mais significativos e a depender da aplicação esperada para o material, o tipo intercalado pode atender, satisfatoriamente, às necessidades de projeto do mesmo.

Uma vez esfoliada, as lamelas poderão estar dispostas de forma ordenada ou desordenada na matriz polimérica formando caminhos tortuosos, figura 11. Quando as lamelas são ordenadas os caminhos são mais sinuosos, criando o efeito de

barreira, o que interfere na permeabilidade a gases e vapores e, também, no desempenho antichama. Após total dispersão no meio polimérico, devido ao grande número de lamelas e de a sua área específica (de superfície da lamela), estas compõem no interior do polímero, um grande número de elementos de reforço disponíveis para transferir esforços mecânicos aplicados ao material, desviar, ou absorver, prováveis trincas evitando a sua propagação e com isso melhorando a performance mecânica do nanocompósito [43].

Figura 11 – Representação dos caminhos tortuosos para um permeante atravessar o polímero. Adaptado [43,46].

As pesquisas para obtenção e aplicação dos nanocompósitos, tem envolvido grande número de pesquisadores com o objetivo de maximização de desempenho dos materiais, expressado pelo comportamento reológico, térmico, propriedades mecânicas, dentre outras; definição de percentuais adequados de carga em que os efeitos no material sejam satisfatórios, entendimento do mecanismo de síntese para cada tipo de matriz polimérica e substância empregada como aditivo, quer seja do polímero, quer seja da argila. A maioria, porém, com polímeros virgens e argilas modificadas. Exemplificando estas pesquisas, cita-se alguns trabalhos nos quais os mecanismos de esfoliação ou intercalação foram explorados por diferentes metodologias e substâncias empregadas.

Aphiwantrakul *et al* (2005) [56], investigaram a influência da capacidade de troca catiônica (CTC) na formação do nanocompósito argila-poliestireno e para tanto foram utilizadas duas bentonitas de origens distintas, uma com CTC= 97 mEq/100 e outra de 131 mEq/100; os autores analisaram os dois tipos de nanocompósito obtidos, intercalado e esfoliado, ou delaminado, a partir da dispersão da argila organofílica no monômero de estireno constatando que a diferença entre ambos se deu em função do tipo de tratamento da argila, caracterizado pela capacidade de troca catiônica de cada uma delas (CTC's distintos), para um mesmo surfactante, o octadecildimetilamônio e utilizando como um iniciador da polimerização o peróxido de benzoíla; concluindo que a intercalação do surfactante na argila organofílica influencia no tipo de nanocompósito gerado.

Fu, X. & Qutubuddin, S. (2000) [57], que sintetizaram o nanocompósito poliestireno - montmorilonita utilizando como surfactante o cloreto vinilbenzildimetildodecilamônio (VDAC), preparado em laboratório. Assim como a montmorilonita sódica que teve os íons sódio da argila substituídos pelos cátions do VDAC em meio aquoso, O VDAC contém o grupo vinil benzil que, constataram, ser eficaz na esfoliação da montmorilonita na matriz de poliestireno. O processo de formação do nanocompósito se deu pela polimerização por radicais livres de estireno contendo argila e VDAC dispersos.

Tseng, Cheng-Rui *et al* (2001) [53] utilizaram o Cloreto de Cetil Piridina (*Cetyl Pyridium Chloride* - CPC), um surfactante catiônico, parcialmente compatível com o poliestireno sindiotático, na síntese de um nanocompósito, que permitiu a intercalação do sPS nos espaços interlamelares da montmorilonita. Por serem miscíveis para concentrações acima de 10% o CPC também funcionou como plastificante para o sPS. Os autores destacam, ainda, dois fatores fundamentais que influenciam na obtenção da dispersão homogênea das camadas da argila no sPS híbridos, que são: O surfactante deve ser intercalado entre as lamelas da argila por meio de ligações iônicas; e, a cauda hidrofóbica da molécula do surfactante deve ser parcialmente compatível ou interagir com as moléculas do sPS.

Gilman, J.W. (1999) [58] destaca que nanocompósitos polímero-argila em muitos estudos tem mostrado melhoria de desempenho em comparação ao polímero puro em termos de estabilidade térmica e desempenho antichama e, a quantificação dessa melhoria nas propriedades físicas dependem do mecanismo de formação do nanocompósito; se delaminado (esfoliado) ou intercalado.

Zeng, C. & Lee, L.J. (2001) [59] utilizaram dois monômeros, o estireno (ST) e o metilmetacrilato (MMA) e, por meio da polimerização *in situ*, sintetizaram o nanocompósito utilizando a montmorilonita sódica, organo-modificada. Os mesmos perceberam que a hidrofiliabilidade assim como a polaridade dos iniciadores e monômeros afetam fortemente a dispersão da argila na matriz polimérica.

De um modo geral percebe-se que os estudos tem demonstrado que os nanocompósitos baseados em argila têm acrescentado melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos até um certo volume de carga, alterando a sua resistência mecânica à tração, flexão, assim como a T_g e o comportamento térmico da matriz polimérica, atuando também na cinética e cristalização quando em polímeros semicristalinos e, quando a argila é organicamente modificada, mesmo em pequenos níveis de carga pode ocorrer mudanças significativas na T_g e para cargas maiores (até 10% em massa) pode-se esperar alterações mais significativas, devido ao efeito plastificante e aumento da viscosidade em função do aumento da carga de argila [46]. A melhoria no aumento das propriedades do nanocompósito (híbrido), dependerá do grau de dispersão da argila no interior da matriz polimérica, além da necessidade de interação entre esta e as superfícies da argila [53].

Do exposto percebe-se que nesta área de conhecimento, nanocompósitos polímero-argila, as pesquisas têm sido focadas na busca da substância ideal para organofilização da argila, que promova a transformação da mesma; na apuração das técnicas de síntese, principalmente a busca de inovações (não patenteadas) e os efeitos dos polímeros, copolímeros e blendas no processo fundamentados nas polaridades, requisito visto como essencial na compatibilização com as argilas.

O desempenho do nanocompósitos PS-Argila em chamas também tem despertado interesse, tornando-o apto a aplicações, aumentando o seu potencial de utilização. Quanto aos percentuais de carga das argilas nos polímeros, observou-se que este valor, considerado ideal, está em torno de 5% com estudos tendo sido testados até, em torno, de 10%. Um outro aspecto de significativa relevância, porém pouco destacado, diz respeito ao cuidado com a toxicidade das substâncias utilizadas, e a serem utilizadas, nas adições aos polímeros e modificações das argilas para a produção de materiais que possam ser manuseados e utilizados por seres vivos e alimentos e que não envolva algum tipo de contaminação.

No campo da reciclagem dos plásticos, notadamente do poliestireno, espera-se que a inserção de nanotecnologia busque valorizar estes materiais tornando-os

economicamente atrativos [8], estimulando a sua reciclagem, promovendo ganhos socioambientais notáveis. Tem-se obtido resultados interessantes como, por exemplo, no trabalho de Perez-Guerrero et al (2011) [60], no qual inserem nanopartículas de sílica em poliestireno reciclado obtendo resultados significativos com ganhos na T_g , modulo elástico, resistência ao impacto do poliestireno reciclado, e estabilidade térmica ao nível do poliestireno virgem para a carga de 5%.

Alsewaillem, F.D. e Aljlil, S.A. (2013) [61] estudaram a utilização do nanocompósitos poliestireno reciclado-argila comparado com o mesmo compósito de poliestireno virgem, para a adsorção de metais pesados e concluíram que os compósitos com o reciclado apresentaram aceitáveis valores de capacidade de adsorção de íons comparados com os compósitos virgens tornando-o apto a aplicação em tratamento de águas residuais.

3.3.4. Caracterização do nanocompósito (ou nano efeito).

Como visto até o momento na mistura da argila com o polímero pode ocorrer a formação de compósito convencional (por alguns autores identificado como micro compósito) ou o nanocompósito, dependendo das condições do meio reacional e das características químicas das substâncias presentes, ou empregadas. Entende-se que as propriedades dos compósitos são inferiores ao nanocompósito, devido a formação de agregados ou tactóides do mineral que repercute em pequeno aumento da rigidez, mas sacrifica outras propriedades importantes como resistência à tração, alongamento, e tenacidade [43], o que não acontece nos nanocompósitos. Assim, melhoria nas propriedades mecânicas, assim como melhora no comportamento e desempenho térmico, alterações na T_g (diminuição) e alterações importantes de viscosidade - consequência de alterações reológicas que acontecem na matriz polimérica em função das reações com as camadas do silicato- podem indicar, *à priori*, de forma indireta, que pode ter havido a formação de um nanocompósito em um experimento.

Dentre os métodos analíticos, diretos, para caracterização do nano compósito, Beall & Powell (2011) [48], indicam a difração de raios X (XRD - *Wide Angle X-ray Diffraction*), microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), microscopia eletrônica de varredura (SEM- *Scanning Eléctron*

Microscopy) e microscopia de força atômica (AFM- *Atomic Force Microscopy*). Ainda segundo os autores uma outra forma de caracterizar o nanocompósito, seria de maneira indireta por meio da avaliação da viscosidade do fundido, a ser utilizada junto com a caracterização analítica. A avaliação da reologia e viscosidade é considerada importante pois a argila transmite ao material, em certa medida, as suas características reológicas, alterando a reologia e viscosidade do material em relação ao polímero puro.

Para tanto utiliza-se um reômetro onde a taxa de deformação é medida em função da taxa de cisalhamento e um viscosímetro. O comportamento do material frente a essas avaliações influenciará em índice de fluidez, característica importante para o processamento do nanocompósito polimérico. Então, a medição do índice de fluidez do material também informará de forma indireta sobre a qualidade do nanomaterial. Carastan (2007) [12], também destaca como métodos principais de caracterização a difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) e, além dele, outros trabalhos como Perez–Guerrero *et al* 2011 [60], dentre muitos, tem sido referenciados também utilizando a DRX, MET e microscopia eletrônica de varredura (SEM) somadas às análises térmicas como técnicas determinantes e suficientes para caracterização e avaliação dos nanocompósitos poliméricos, quer seja com polímeros virgens, quer seja com reciclados.

Em resumo, a caracterização direta do nanocompósito polímero-argila se dá, basicamente, por duas análises distintas; pelo DRX e pela microscopia eletrônica de transmissão (MET); podendo ser empregada a microscopia de força atômica (MFA) para maiores graus de informações, em análises em que é exigido maior rigor no desempenho do material. Outras análises como a microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica de alta resolução, análise química, junto com as análises térmicas DSC/TGA, DTMA, índice de fluidez, resistência ao impacto, além de resistência à tração e flexão fornecerão dados adicionais que servem, tanto para confirmar a obtenção do nanocompósito quanto para avaliar a sua qualidade e possível aplicabilidade. O desempenho do material frente às chamadas, também, é importante pois além de refletir os dados das análises térmicas indicam, possíveis aplicações do material. Por meio dessas análises se pode confirmar a obtenção, ou não, do nano compósito e de que tipo, ou morfologia, é o mesmo. Destacam-se três tipos de morfologia para o nanocompósito argila-polímero quais sejam, o intercalado,

o intercalado-floculado e o esfoliado [45]; outros autores definem apenas duas morfologias possíveis como intercalado ou esfoliado [46]; porém, observa-se que a homogeneidade da dispersão, da argila assim como os constituintes do meio racional podem gerar regiões com alguns tactóides característicos da floculação resultando no tipo intercalado-floculado. Cada um desses apresenta uma característica típica no difratograma de raios X e na microscopia eletrônica de transmissão; na figura 12 e 13 apresenta-se exemplos de cada um desses tipos que tem sido usado como referência em estudos sobre o assunto.

Na figura 12, as imagens a, b, c e d; representam o aspecto característico do difratograma de raios X, em que o eixo vertical traduz a intensidade do pico, que é função da distância entre os planos lamelares, regido pela lei de Bragg (Equação 1), na qual n é a ordem da difração do comprimento de onda (λ); θ é o ângulo de difração e com ele define-se a distância interplanar (d) da estrutura cristalina na direção do empilhamento das lamelas (001).

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Ainda na figura 12, (a) representa a argila organofílica pura, na qual percebe-se uma grande intensidade do pico característico em relação a posição no eixo horizontal - 2θ . Na imagem 12(b) que representa o fenômeno da intercalação, nota-se a diminuição significativa da intensidade do pico, reflexo da ocorrência do aumento da distância entre as lamelas pela acomodação de cadeias poliméricas entre as mesmas. Na imagem, figura 12(c), intercalado floculado, percebe-se que ocorre a diminuição do pico, porém com surgimento de outro de menor intensidade, indicando que a estrutura cristalina ainda está presente no nanocompósito, de modo significativo, representado pelos tactóides, ou flocos, de argila que podem estar agrupados em regiões do nanocompósito. E, na imagem 12(d) observa-se a total eliminação do pico característico da estrutura cristalina da argila, indicando a delaminação ou dispersão das lamelas individualmente na matriz polimérica;

Figura 12 – Difratomogramas e micrografias das amostras por microscopia eletrônica de transmissão típicos para nanocompósitos argilosos. (a) montmorilonita pura; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito intercalado e floculado; (d) nanocompósito esfoliado [45].

No esquema da figura 13, linha (B), assim como na figura 12(d), nota-se que além da diminuição da intensidade pode haver um deslocamento do pico, tendendo à origem do eixo, relativa a ângulos menores.

Figura-13 – Linha (A): Micrografias típicas por microscopia eletrônica de transmissão para as misturas imiscíveis, nanocompósito intercalado e esfoliado. Linha (B): Esquema típico representando as mudanças na difração raios X em relação a argila pura para cada um dos tipos. Linha (C): representação esquemática do mecanismo que rege cada um dos tipos. [46].

Comparando-se as duas, figuras 12 e 13, percebe-se que na intercalação pode ocorrer o pico, porém com baixa intensidade e na esfoliação precisa haver a sua eliminação completa que assegura o desprendimento das lamelas.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão se baseia na emissão de elétrons sobre a amostra que precisa ser transparente a estes, isto é, que possa ser atravessada pelo feixe de elétrons. A existência de partículas, ou regiões, com a presença ou com concentrações de materiais não transparentes é caracterizada pelo surgimento de manchas escuras, regiões de sombras, indicando a não ocorrência de penetração dos elétrons. As argilas, assim como metais, proporcionam este efeito e, para cada tipo de mecanismo de interação entre a matriz polimérica e as nanocargas, resulta uma imagem indicativa do fenômeno que está ocorrendo. Nas imagens das figuras 12 e 13

é possível perceber o efeito típico para estrutura intercalada e esfoliada, representada por linhas escuras horizontais, no plano de análise, indicando o perfil (espessura) das lamelas no caso de esfoliadas ou, quando mais espessas, o conjunto de lamelas afastadas umas das outras pela distância interplanar. Observa-se ainda, que nas esfoliadas, o desprendimento e dispersão das lamelas facilitam a sua visualização individualmente, podendo o comprimento na ordem de 100 a 200nm estar mais evidente e a linha escura extremamente fina, às vezes quase imperceptível necessitando de ampliação em milhares de vezes.

Pode ocorrer, ainda, que no plano de observação da amostra a lamela possa ser vista na direção do plano de sua superfície onde fica destacado, ou evidenciado o seu diâmetro, como exemplificado nas imagens da figura 14, onde foram produzidos nanocompósitos argila por três processos distintos (a), (b) e (c) para efeito comparativo, onde (a) é um nanocompósito de poliestireno com argila montmorilonita sódica, inorgânica, (b) e (c) são ambas com a argila organicamente modificadas com cloreto de trimetiloctadecilamônio porém, com dois processos de pré-dispersão da argila distintos; cuja obtenção é confirmada também pelo DRX das três amostras indicado na imagem (d) da figura, evidenciando a supressão dos picos característicos das argilas. Na imagem (d) a curva superior mostra, ainda, que no nanocompósito da imagem (a) ocorre a intercalação de cadeias do polímero, poliestireno, evidenciado pelos picos de pequena intensidade [47].

FIGURA 14- Microscopia eletrônica de transmissão comparativa de três nanocompósitos distintos (a), (b) e (c) e a difração de raios X correspondente de cada um deles. (a) Poliestireno-MMT sódica, inorgânica; (b) e (c) Poliestireno-C₁₈MMT, orgânica, modificada com cloreto de trimetiloctadecilamônio em diferentes processos de pré-dispersão [47].

A esfoliação está relacionada com a organofilização da argila, que definirá o número de cadeias alifáticas que irão aderir a superfície das lamelas, com a estrutura das galerias determinada pela distância basal inicial e pelo tipo de silicato ao passo que, as propriedades são influenciadas pela interação interfacial [62]. Cabe lembrar que, além dos fatores citados, a presença de cadeias alifáticas na matriz polimérica, poderá também influenciar na polaridade e na quantidade de cadeias aderidas às lamelas e, consequentemente, na obtenção da estrutura do nanocompósito. Um outro aspecto importante é que pode haver a esfoliação, ou intercalação, com uma certa ordem de modo que as lamelas estejam próximas, como se tocassem, em uma de suas extremidades, como cartas de um baralho, dando a impressão de uma linha contínua de grande extensão, podendo ser a união de várias lamelas alinhadas, figura 15 [46].

Figura 15- Lamelas alinhadas “unidas” nas extremidades [46]

A figuras 16 e 17 ilustram os nanocompósitos de argila montmorilonita e poliestireno obtidos com percentuais diferentes de carga de montmorilonita modificada pelo surfactante catiônico cloreto de vinilbenzildimetildodecilamônio.

Figura 16 – (A) Micrografia por microscopia eletrônica de transmissão de um nanocompósito Poliestireno-MMT sódica, contendo 7.6 % em peso de montmorilonita com o surfactante catiônico cloreto de vinilbenzildimetildodecilamônio (VDAC) pré-disperso no monômero de estireno e (B) as curvas comparativas dos picos da argila MMT (a) e do nanocompósito obtido (b). [57].

Figura 17 – Micrografia por microscopia eletrônica de transmissão, comparativa, de dois nanocompósitos: (a) Poliestireno-VDAC-NaMMT (sódica), contendo 5.6 % em peso de montmorilonita com o surfactante catiônico cloreto de vinilbenzildimetildodecilamonio (VDAC). (b) Poliestireno-VDAC-CaMMT (cálcica) 5.6% [63].

Quando ocorre uma esfoliação total, ou quase total, das lamelas na matriz polimérica as imagens resultantes são bastante diferentes das expostas nas figuras 15,16 e 17, como no trabalho de Aphiwantrakul *et al* (2005) [56], no qual os autores caracterizam o tipo de imagem de dispersão da argila no polímero de duas formas: “manchada” (*Cloudy*) e transparente; esta última quando não aparece o manchamento como nas imagens tradicionais e é o resultado de uma ótima dispersão, daí, impossibilita a avaliação das distâncias entre as lamelas do nanocompósito; então, na microscopia eletrônica de transmissão as diferentes dispersões da argila na matriz resulta em nanocompósitos distintos, intercalado e esfoliado, com imagens também distintas; esta última com maior transparência, figura 18. Mostrou, também, estudando o poliestireno sindiotático, que o percentual, de argila adicionada ao monômero pode influenciar nos picos identificados no DRX, relativos à intercalação, sugerindo que o aumento de carga pode restringir a expansão da argila na matriz e consequentemente alterar os ângulos de difração. Sobre este aspecto, visto que os percentuais de carga são, normalmente baixos, até cerca de 10% sugere-se maiores estudos e reflexões, pois os picos, mesmo de pequena intensidade só surgirão na intercalação ou semi-intercalação, onde só um trecho da lamela está em contato com a outra, ou quando ocorre a formação de tactóides, entendendo-se que nesses mecanismos, até cerca de 10%, têm maior influência a composição dos constituintes e sua atuação no meio reacional.

Figura 18 – Micrografia por microscopia eletrônica de transmissão de um nanocompósito com 1% de carga. Surfactante cloreto de octadecildimetilamônio, poliestireno sindiotático e bentonita de wyoming. A boa dispersão é identificada pelos poucos manchamentos em linha e grandes áreas transparentes [56].

Do exposto, no que se refere às duas análises mais comuns, e principais, para caracterização do nanocompósito polímero-argila fica evidente, na difração de raios X, a necessidade de haver a supressão do pico característico da argila indicando as alterações nos espaços interlamelares, ou esfoliamento, das lamelas que dependem, tanto das características do mineral, do polímero, e surfactante empregado quanto do método de obtenção. Observa-se também pelas imagens da microscopia de transmissão que, quanto mais dispersa estiverem as lamelas na matriz mais transparente é a imagem e menores, e mais finas, são as lamelas quando vistas em perfil na amostra do material. As análises descritas acima, em conjunto com as demais análises e testes específicos como resistência à tração, análises térmicas, infravermelho por Transformada de Fourier entre outros, nas amostras dos materiais, servirão para caracterizar e avaliar a qualidade do nanocompósito obtido e, de forma indireta, validação do método de obtenção.

Na unidade seguinte apresenta-se as considerações adicionais sobre as substâncias utilizadas na pesquisa, concluindo a revisão bibliográfica.

3.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DA PESQUISA.

Nesta seção trata-se de entender cada um dos principais constituintes da pesquisa iniciando-se pela argila que, devido a sua peculiaridade, tornam-se necessárias algumas considerações adicionais, complementado, de certa forma, as informações iniciadas na teoria sobre nanocompósitos argilosos. Em seguida, trata-se do acetato de etila, solvente utilizado na dissolução das cadeias poliméricas e estabilizando-as na fase líquida; do 1-2-3 propanotriol, ou glicerina, que entra como elemento de flexibilização de cadeia após solidificação e ao mesmo tempo interfere na polarização da solução; e, por fim, analisa-se o hemi-idrato de sulfato de cálcio, gesso, que utilizado como carga, possui uma estrutura diferenciada da argila, é essencialmente hidrofílico, além de possuir vários elementos químicos também presentes na argila. O gesso foi utilizado no experimento na intenção de promover melhorias no desempenho do nanocompósito de poliestireno reciclado- argila montmorilonita sódica comercial.

3.4.1. A argila.

A argila é um mineral que tem sido empregado há milênios, como material de construção na edificação de estruturas arquitetônicas simples e complexas, além de objetos utilitários do cotidiano. Existem em abundância no planeta e, de um modo geral, apresentam características interessantes que as tornam únicas para aplicações diversas destacando-se nas últimas décadas a sua aplicação como fase dispersa em nanocompósitos. As propriedades desse mineral dependem, fundamentalmente, de sua estrutura molecular e vão influenciar em sua aplicabilidade.

3.4.1.1. Sobre a estrutura dos argilominerais.

Os minerais existentes nos solos fazem parte de dois grupos distintos; os minerais primários que são os derivados dos solos originais e, portanto, preservam as suas características e composições estáveis, com pequenas alterações. Por exemplo as micas, os quartzos, os feldspatos, dentre outros; e os minerais secundários que se originam de três formas distintas: são os resultados das modificações das rochas, ou minerais primários, em contatos com a atmosfera (meteorização); podem surgir pela modificação estrutural de alguns minerais primários; ou são derivados, diretamente, do material originário. Dentre os minerais secundários destacam-se a argila e silicatos não cristalinos; os óxidos de alumínio e ferro; os carbonatos de cálcio e magnésio [64]. E dentre estes, o estudo será concentrado nas argilas que, geralmente, são filossilicatos de alumínio no estado cristalino, e assim são chamadas por serem formadas por duas unidades estruturais: um tetraedro de silício e um octaedro de alumínio que se interconectam formando a sua estrutura cristalina. As argilas são divididas em grupos minerais cujos principais são: a caulinita, Talco – Pirofilitas, Esmeclitas (que inclui a montmorilonita), Micas (a mica hidratada – Ilita) e Cloritas. Como características principais cita-se: morfologia, geralmente, plana ou lamelar com dimensões na ordem de 150 a 200nm e com 1nm de espessura, não tóxica e, por isso, segura para a maioria das aplicações; com alta resistência mecânica, grande área superficial, além de ser possível alterar o seu equilíbrio hidrófobo-hidrófilo conforme aplicação. A argila pode apresentar um índice de refração semelhante ao polímero de modo que as nanopartículas tendem a parecer transparente em um nanocompósito polimérico [48,65].

Como anteriormente mencionado, e visto no estudo dos nanocompósitos, na aplicação em polímeros podem ser utilizadas como carga na melhoria tecnológica dos mesmos. Essa melhoria abrange desde as propriedades mecânicas, até a estabilidade térmica a altas temperaturas, podendo apresentar melhores desempenhos na propagação de chamas e fumaças, reduzindo-as. Isto a torna um produto nobre para as mais variadas aplicações em utensílios, indústria e construção civil.

Comercialmente a argila, composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita passa por processo de industrialização e são conhecidas e comercializadas com o nome genérico de bentonita para vários tipos de aplicações,

com estrutura cristalina 2:1 (T-O-T) e a distância interplanar dependente dos cátions trocáveis e da quantidade de água presente. De modo geral tem um alto poder de inchamento podendo alcançar vinte vezes o seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å; área de superfície até 800m²/g e capacidade de troca catiônica (CTC) entre 60 e 170 mEq/100g e com a propriedade de poder diminuir a viscosidade sob agitação (tixotropia) tornando-a versátil a várias aplicações [64, 65]. Entre as esmectitas, a montmorilonita é o mineral mais abundante. Tem as partículas em formatos, geralmente, de lâminas [66]. Na fórmula química geral, M é a representação genérica de um elemento metálico, normalmente o sódio ou cálcio.

A formulação está sujeita a variações, como a inserção de outros elementos e impurezas, que dependem da formação geológica da jazida onde é obtida, contudo destacam-se os elementos marcantes, característicos como o Alumínio, Magnésio, Silício, Oxigênio e Hidrogênio.

No quadro 1- apresenta-se um resumo comparativo entre três minerais, dentre os quais as Esmectitas, de sua composição à estrutura, importantes, tanto para a caracterização, quanto para a escolha em aplicações distintas. No trabalho é empregada a montmorilonita por ser o argilomineral esmectítico mais frequentemente encontrado.

Quadro 1 - Resumo comparativo entre três minerais, dentre os quais as Esmeclitas Montmorilonitas, de sua composição à estrutura, Adaptado [64].

MINERAL	COMPOSIÇÃO	PROPRIEDADES		ESTRUTURA
Caulinita	Íons Centrais de Al na estrutura octaédrica.	Expansibilidade de	Não. Devido às fortes ligações entre lamelas.	1:1 ou T-O (uma camada tetraédrica de Si, mais. Uma camada octaédrica de Al). Espaçamento basal de 7Å. (Ver considerações adicionais sobre a Estrutura -1)
		R. Água	Fraca.	
		CTC	Baixa	
		Plasticidade.	Plástica mesmo com baixo teor de umidade.	
Illita	Aluminossilicatos de Al, Mg e K	Expansibilidade de	Baixa. Em água ou líquidos orgânicos	2:1 ou T-O-T (duas camadas tetraédricas de Si e Al envolvendo uma camada octaédrica de Al, Fe ou Mg). Espaçamento basal: retículo fixo (10 Å). (Ver considerações adicionais sobre a Estrutura -2)
		R. Água	Mediana. Medianamente eletronegativo.	
		CTC	Mediana. Medianamente eletronegativo.	
		Plasticidade.	Mediana	
Esmeclitas/ Montmori- lonita	Predomina Fe – Mg. Íons Centrais de Si, Fe ou Mg na estrutura octaédrica.	Expansibilidade de.	Alta. Devido as fracas ligações entre folhas adjacentes, presença de mais carga elétrica negativa	2:1 ou T-O-T (duas camadas tetraédricas de Si envolvendo uma camada octaédrica de Al, Fe ou Mg). Espaçamento basal: variável dependendo do grau de hidratação e espécie de cátions permutáveis. (Normal 14 Å podendo chegar a 17 Å. A 550°C - 10 Å). (Ver considerações adicionais sobre a Estrutura -3)
		R. Água	Alta. Mineral muito eletronegativo.	
		CTC	Alta. Mineral muito eletronegativo.	
		Plasticidade.	Plástica para teores de umidade maiores que a caulinita.	

Além do exposto, na figura 19, apresenta-se, esquematicamente, a morfologia lamelar da Esmectita/Montmorilonita onde identifica-se a estrutura tetraédrica (silício) e octaédrica (alumínio) que as compõem, assim como as regiões de interação entre lamelas e camadas.

Figura 19 – Estrutura das Esmectitas – Montmorilonita.
Adaptado [48, 65, 66].

O filossilicato Montmorilonita tem a peculiaridade de conter mais Fe e Mg em sua composição podendo o íon central da unidade octaédrica ser Si, Fe ou Mg.

É o resultado da substituição isomórfica do Alumínio (+3), trivalente, pelo Magnésio (+2), bivalente. Esta substituição só ocorre devido a semelhança de raio iônico entre os íons dos dois elementos [48, 49, 64]. Estruturalmente, é formada por duas camadas tetraédricas de Si mais uma camada octaédrica de Al, Fe ou Mg. Como pode ser visto nas figuras 23 e 24, onde se percebe que a ligação entre as lamelas ou folhas adjacentes se dá por meio do oxigênio e são ligações fracas do tipo van der Waals. Esse tipo de ligação permite a penetração de moléculas de água e orgânicas além de íons permutáveis, ordenando-se em camadas, entre as lamelas e altera o espaçamento basal, mínimo em torno de 14Å; cujos limites característicos, assim como a ordem de grandeza da espessura da lamela podem ser vistos na figura 24. Como consequência da substituição isomórfica a carga resultante do mineral montmorilonita torna-se negativa, porém o equilíbrio se restabelece pelo íons de outros elementos tais como o sódio, potássio, cálcio dentre outros que podem estar presentes no mineral natural [48,49, 64]. A presença predominante de um desses elementos químicos irá influenciar na capacidade da argila inchar, ou não, quando submersa em água, ou outro líquido, o que influenciará em muitas de suas aplicações e no comportamento em meio reacional.

Para efeitos práticos as bentonitas podem ser separadas em dois grupos, quais sejam; as que incham, ou expandem, em água (argilas sódicas) e as que não expandem em água, mesmo sob agitação; as produzidas no Brasil são cálcicas, ou policatiônicas, que para serem transformadas em sódicas passam por um processo de beneficiamento (ativação) utilizando-se o carbonato de sódio [49]. Estas, as não expansivas, tem o cálcio como cátion interlamelar predominante e a não expansividade pode estar associada a menor ionização do cálcio comparado ao sódio [49,67]. Essa expansão é resultado da penetração de água nos espaços interlamelares, cujas moléculas reagirão com os constituintes iônicos (contra íons) específicos, o sódio, por exemplo, resultando em forças de repulsão e no aumento do espaço basal (entre as bases das camadas) em sua estrutura, figura 20. Essa característica é muito importante na interação da argila e polímeros, por exemplo, na formação dos nanocompósitos.

Figura 20 – Detalhe do espaçamento basal, galeria e espessura da lamela da argila Montmorilonita [46,68].

Para que a argila possa ser utilizada precisa apresentar algumas propriedades favoráveis, após modificações em laboratório ou ativação, que a tornam viáveis à reação de síntese do material. Uma dessas modificações é a organofilização que consiste na utilização de sais quaternários (aminas quaternárias), carbonato de sódio ou hidróxido de sódio [67]; importante para promover a necessária troca de cátions que ocorre no mecanismo de formação do nanocompósito.

Além da utilização do sal quaternário na organofilização, hoje já existe patente com a utilização de um novo composto (fosfato de di-fenila resorcinol) que assegura melhores propriedades ao nanocompósito com menores custos, substituindo as aminas quaternárias [69]. Em revisão bibliográfica acerca das organofílicas, Paiva et al (2012) [70] descrevem técnicas de caracterização dessas argilas e suas aplicações; percebe-se, também, que as argilas mais utilizadas são as bentonitas.

3.4.1.2. Parâmetros de caracterização das argilas.

Para a utilização da argila é importante, inicialmente, a avaliação de algumas de suas características que irão influenciar em diversas aplicações, dentre as quais a sua,

capacidade de inchamento, a capacidade de troca catiônica e espaçamento basal típico. Por meio da microscopia ótica consegue-se perceber além do formato típico dos grãos, a coloração e a tendência a formação de aglomerados à temperatura ambiente, exemplificado na figura 21.

Figura 21 - Microscopia ótica de uma argila Bentonita sódica comercial. Ampliação: 13x. Autor.

O inchamento da argila em um determinado líquido, como visto anteriormente é uma propriedade muito importante pois é um primeiro indicador de que está havendo aumento do espaço basal devido a interação das forças moleculares resultante de interações iônicas das substâncias envolvidas. É causado pela hidratação dos cátions trocáveis existentes entre as camadas negativamente carregadas da estrutura cristalina [67,71]. No estado natural a hidratação do íon sódio causa a expansão das galerias, que formam a sua estrutura cristalina, e o consequente inchamento, facilitando sua dispersão em meio aquoso [46]. Esta característica é apurada, inicialmente, pelo ensaio de inchamento ou inchamento de Foster, figura 22, onde, imersa no líquido de interesse, água, solvente, por exemplo, se observa a variação do volume inicial da argila instantaneamente e após um intervalo de tempo especificado.

Figura 22 - Ensaio de Inchamento de Foster. Autor

Outra característica importante da argila é a sua capacidade de troca catiônica, ou CTC, um indicador da quantidade de íons trocáveis presentes na amostra para cada 100g de referência. Este valor depende da composição, intrínseca, da argila e da substância, surfactante por exemplo, empregados em sua transformação de inorgânica para orgânica, ou seja, substituição dos cátions inorgânicos pelos cátions orgânicos. O grau de negatividade de carga da argila, ou amplitude de carga, é caracterizada pela sua capacidade de troca catiônica [46]. Quanto maior esse número maior a facilidade de ocorrer a troca iônica nas galerias e com as substâncias nas quais são inseridas. Segundo L.B. Paiva *et al* [67] na organofilização a quantidade de intercalantes que irão aderir à superfície da lamela é limitada pela sua capacidade de troca catiônica e as técnicas de síntese não são únicas, ou seja, são vários os procedimentos que podem ser aplicados em para a organofilização em laboratório. Para avaliação da CTC pode-se utilizar o processo de destilação prévia de Kjeldahl, utilizando-se o aparelho da figura 23, e a equação [72]:

$$CTC = (N \times f \times VHCl \times 100) \div M \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

CTC: Capacidade de troca de cátions (mEq/100g);

N: Normalidade da solução de HCl (N=0,1);

F: Fator de conversão do ácido ($f = 1$);

V_{HCl} : Volume de HCl gasto na titulação (mL).

M: Massa da amostra (g)

Figura 23- Destilador de Kjeldahl, empregado na avaliação da CTC da argila [72].

Além da aplicação na formação dos nanocompósitos poliméricos, as argilas destacam-se, ainda, nas aplicações como catalisadores e adsorventes, devido as suas características intrínsecas, além das citadas, como grande área superficial, e estrutura lamelar [73]. Estas características também farão com que o aumento da viscosidade possa ocorrer em função do aumento da carga de argila [46] em misturas com polímeros por exemplo.

Quando utilizadas para a obtenção de nanocompósitos, são geralmente organofilizadas e como tal, podem ser comercializadas, em forma de pó com dimensão em torno de $8\mu\text{m}$ formado por lamelas empilhadas ou tactóides agregados. Os esforços mecânicos no processamento no estado fundido, podem interferir na separação das lamelas formando empilhamentos menores ou tactóides, que podem facilitar a interação com outras substâncias. Quando há interação combinada com os esforços de cisalhamento na partícula pode ocorrer a esfoliação que seria a separação

entre as lamelas [46]; uma característica de grande interesse pois facilita a reação entre a argila e a matriz do compósito.

A abrangência da aplicação assim como a eficiência das argilas organofilizadas na adsorção de contaminantes, foram avaliadas nos trabalhos de Amaral *et al* (2010) [74], que demonstraram a eficiência da argila organofílicas na adsorção de benzeno e tolueno em sistemas mono e bi componentes e em Pereira (2008) [72] que, a partir dos testes de sorção de gasolina e tolueno das organofílicas preparadas em laboratório, as recomendam para tal aplicação dos materiais testados e para sorção de hidrocarbonetos em geral. Tais trabalhos exemplificam a importância das propriedades das argilas organofilizadas devido a sua capacidade de interação como meio reacional.

Além das características citadas tais como inchamento, CTC, composição química e de sua estrutura lamelar, a microscopia ótica e algumas outras análises instrumentais podem ser utilizadas na caracterização do argilomineral onde destaca-se a difração de raios X (DRX) dos grãos e microscopia eletrônica de varredura.

A difração de raios X é uma análise que tem sido reportada na bibliografia como uma forma elementar de avaliação da formação de nanocompósitos argilosos-poliméricos. A avaliação consiste na comparação entre a distância interlamelar da estrutura cristalina da argila pura e a alteração proporcionada pela ocupação destes espaços pela substância polimérica, no compósito, podendo chegar ao limite de separação total das lamelas. O número de pontos associado ao passo de escaneamento da amostra assegura uma avaliação integral da mesma, resultando num espectrograma típico tornando o resultado uma informação confiável sobre o que ocorre na estrutura do material.

A análise de DRX mostra o espaçamento basal e suas alterações, com relação ao plano de referência, plano $d_{(001)}$, por exemplo, por isso é um ensaio importante para identificar o argilomineral, além de outras prováveis estruturas minerais que podem estar presentes em menores teores como mica, quartzos, etc., por meio dos picos característicos de cada elemento, ou mineral. A argila bentonita sódica comercial do nordeste Brasileiro, utilizada em estudo de caracterização de Ferreira *et al* [73] apresenta o pico característico, na posição $2\theta \sim 5$, correspondente a uma distância interplanar em torno de $15,06\text{\AA}$, ou $1,5\text{nm}$, exemplificado no difratograma, figura 24a. Na figura 24b, um exemplo de outra argila natural tipo “bofe”, também proveniente do nordeste brasileiro, Estado da Paraíba, onde nota-se, além de um primeiro pico

característico em torno da posição $2\theta \sim 5$ correspondendo a uma distância interplanar de 1,4nm, a presença de outros minerais esmectíticos identificados pelos picos em torno de 0,4nm, em posições em torno $2\theta \sim 15^\circ$ a 25° e do quartzo (0,32nm e 0,25nm) nas posições de 25° a 35° [72].

Figura 24 - Exemplo de Difratoograma de raios X de duas argilas Esmedtitas. (a) Argila bentonita sódica [72]. (b) Argila esmedtitas do tipo bofe [72].

Outra análise de grande importância no estudo de materiais, a análise por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) pode indicar tanto a forma estrutural da argila quanto sua composição química quando associado à Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS); podendo, a composição química, ser obtida também por Fluorescência de Raios X.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura a amostra, tornada condutiva pelo processo de imersão em ouro, pode ser observada na superfície, em escala nanométrica, podendo-se obter evidências de sua porosidade, homogeneidade, existência da formação de tactóides, trincas, fases e regiões interfaciais entre estas. Porém, estas observações ocorrem na superfície da amostra e por isso, utiliza-se a análise de uma dimensão plana, superficial, combinada com outra de uma segunda dimensão, espessura por exemplo. Assim, no caso de compósitos, ou nanocompósitos poliméricos de argila a homogeneidade, da mistura formas e arranjos característicos da matriz, auxilia na avaliação da qualidade do material e pode explicar, de forma indireta, o seu comportamento frente a ensaios mecânicos.

Associada a outras análises, capacita o entendimento do comportamento dos materiais e a emissão de um diagnóstico sobre os eventos presentes no mesmo. A figura 25 exemplifica a Microscopia Eletrônica de Varredura de uma argila do NE Brasileiro tipo “Bofe”, onde nota-se, por exemplo, escala de dimensão dos grãos, os aglomerados de partículas, além da forma lamelar das mesmas.

Figura 25 – Exemplo de uma micrografia por microscópio eletrônico de varredura de uma amostra de argila do tipo bofe do Nordeste Brasileiro [72].

Por ser um mineral proveniente de reservas naturais, a origem da bentonita, influencia diretamente em sua composição química qualitativamente e quantitativamente, e pode apresentar variações. Contudo para comercialização a mesma é catalogada e são fornecidas as especificações importantes com a qual se pode pré-avaliar a sua aplicabilidade. Como exemplo cita-se a composição de três bentonitas provenientes de regiões distintas, como o Estado do Wyoming [75], Estados Unidos da América, uma outra proveniente da Argentina [76] e uma terceira proveniente do Nordeste Brasileiro [73], na Tabela 3 que, ao comparar as constituições químicas, percebe-se a presença dos elementos típicos característicos da montmorilonita, esmectita, como o Alumínio, Silício, Ferro, Cálcio, Magnésio e como elementos de diferenciação entre as origens, o Potássio, Titânio, Fosforo, Manganês e Enxofre. Observa-se na especificação da montmorilonita de origem Argentina, quimicamente identificada como um silicato hidratado, que informações adicionais como teor de umidade, presença de impurezas como quartzo, gesso e feldspato e inchamento e a formulação química são fornecidas o, dependendo da aplicação, auxilia em sua especificação, sem prévios testes.

Exemplo de fórmula química geral, importante para a especificação, da bentonita de sódio, Silicato hidratado de origem argentina [75]:

Quando aplicado na síntese de nanocompósitos os elementos químicos presentes que, devido as suas propriedades físicas típicas interferirão nas propriedades finais dos materiais produzidos, sobretudo devido à presença e disponibilidade de cátions trocáveis, são determinantes para a formação dos nanocompósitos e para a possibilidade de quebra de ligações formando novos compostos quando o meio reacional se tornar favorável.

Tabela 3 - Comparação qualitativa e quantitativa das substâncias presentes em Bentonita comercial de três procedências distintas, destacando-se os elementos em comum, sendo a do Brasil policatiônica [73,75,76].

USA		ARGENTINA		BRASIL	
Substâncias presentes.	%	Substâncias presentes.	%	Substâncias presentes.	%
SiO ₂	66.9	SiO ₂ (gr/100gr)	63.03	SiO ₂	62.15
Al ₂ O ₃	16.3	Al ₂ O ₃ (gr/100gr)	17.30	Al ₂ O ₃	21.34
Fe ₂ O ₃	3.3	Fe ₂ O ₃ (gr/100gr)	4.33	Fe ₂ O ₃	10.17
H ₂ O (Cristal)	6.0	-	-	-	-
TiO ₂	0.12	TiO ₂ (gr/100gr)	0.69	-	-
-	-	P ₂ O ₅ (gr/100gr)	0.07	-	-
-	-	MnO (gr/100gr)	0.02	-	-
CaO	1.8	CaO (gr/100gr)	0.23	CaO	1.18
MgO	1.5	MgO (gr/100gr)	3.49	MgO	3.58
Na ₂ O	2.6	Na ₂ O (gr/100gr)	2.71	-	-
K ₂ O	0.48	K ₂ O (gr/100gr)	0.44	K ₂ O	0.29
-	-	SO ₃ (gr/100gr)	0.20		

Descrição comercial:

Montmorilonita de Sódio

Composição química:

, com impurezas de quartzo,

Feldspatos e gesso.

Umidade 13,5%

Inchamento: 28ml

Pelo exposto percebe-se que a escolha para aplicação da argila bentonita sódica comercial na formação de nanocompósito poliméricos é possível à partir de suas características típicas, sobretudo CTC e composição que, comparados às argilas modificadas, podem apresentar valores compatíveis de espaçamento basal, natural, e capacidade de troca de cátions além de, os elementos químicos presentes poderem tornar possível uma reação de modificação deste espaçamento em meio favorável, promovendo o mecanismo de intercalação ou esfoliação.

3.4.2. O acetato de Etila

Como trata-se de um trabalho de reciclagem do poliestireno utilizado em copos descartáveis a mistura deste com a nano argila no intento de obtenção do nanocompósito é condicionada ao ataque de um solvente, leve, que promova as alterações esperadas no plástico sem causar maiores danos ambientais. Para tanto opta-se pelo acetato de etila que é um solvente oxigenado ($C_4H_8O_2$), Ester simples, produto da reação do ácido acético e etanol em presença do ácido sulfúrico, considerado um solvente de grande eficiência e de toxicidade moderada, de uso comum em vários produtos químicos comercializados. Possui uma aparência límpida e aroma agradável, frutado; estável à temperatura ambiente e sob condições normais de uso solúvel na água, além de acetona, benzeno, clorofórmio, etanol, éter etílico e outros solventes clorados e oxigenados. Sua Evaporação relativa (em relação ao éter): 2,9 a 3,1 e o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (teórico) igual a 18,6 (MPa)^{1/2} [77]. Densidade 8,3g /100ml. pH 6,39; Ponto de fusão / congelamento: -83,6 °C; Ponto de ebulição 77,10°C e ponto de fulgor -4,4°C. Por combustão ou degradação térmica (pirólise) libera ácido acético, dióxido de carbono, etanol e monóxido de carbono. Degradação abiótica por Fotólise (meia vida de 20 anos a 25°C) e 93,9% biodegradável de forma aeróbica, após 28 dias [78].

O principal requisito para emprego de um solvente no polímero para efeito de reciclagem é que durante o processo (ataque do polímero com o solvente) a cadeia polimérica não sofra degradação por ação do solvente, ou que esta seja mínima [79]; mantendo, assim, as propriedades e características do polímero e consequentemente a sua capacidade de reação.

O poliestireno amorfo, puro, é um polímero apolar, com o parâmetro de solubilidade de Hildebrand igual a $18,4 \text{ (MPa)}^{1/2}$ [80]. Pelo princípio da semelhança entre soluto e solvente, terá uma dissolução mais eficaz no solvente também apolar; contudo, o poliestireno utilizado nos copos descartáveis não o é em estado puro, tratando-se de uma mistura com outros polímeros e substâncias empregadas na polimerização para melhorar as propriedades mecânicas do copo produzido, além do fato de poderem conferir certa polaridade à blenda pela alteração da geometria molecular e desequilíbrio da eletronegatividade entre os átomos envolvidos nas moléculas. O acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ou $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) é considerado um solvente orgânico, de polaridade intermediária (muito alta, alta, intermediária, baixa e apolar) [81] e se mostra eficiente na dissolução da blenda utilizada na fabricação dos copos descartáveis atuando sobre as cadeias poliméricas que não apresentam ligações cruzadas.

Outros estudos com solventes leves, naturais, utilizáveis, para efeito de reciclagem, em poliestireno que passaram por processo de extrusão, foram desenvolvidos por outros pesquisadores que indicam o Limoneno como uma boa alternativa ambientalmente adequada. Garcia, M.T. et al (2009) [79] concluíram que a solubilidade do poliestireno extrudado é afetada pela polaridade e estes são melhor dissolvidos em solventes apolares da família dos terpenóides (Hidrocarbonetos insaturados - C_{10}H_6) que são fisicamente e quimicamente semelhantes ao poliestireno extrudado e a solubilidade do solvente aumenta se a temperatura também aumenta, porém acima de 60° foi percebida uma pequena degradação da cadeia polimérica. Dentre os solventes por eles estudados destaca-se o Limoneno que apresentou melhores resultados em termos de polidispersão e maior temperatura de degradação do poliestireno na presença do solvente.

Em outro estudo Gutierrez et al (2012) [82] analisaram as técnicas de extração do solvente para a reciclagem do poliestireno e constatam que o Limoneno é extraível do poliestireno tornando-o um produto reciclável mais limpo e livre de solventes o que favorece as suas aplicações.

Apesar do Limoneno ter demonstrado sua eficiência nos estudos citados e ser um solvente ambientalmente adequado, optou-se pela aplicação do acetato de etila devido, também, a sua eficiência na dissolução da blenda de Poliestireno, facilidade de aquisição, baixa toxicidade e baixo custo o que torna o processo de reciclagem pelo método sugerido mais promissor e exequível, em maior escala.

3.4.3. 1,2,3 – Propanotriol (Glicerina)

O 1,2,3-Propanotriol, comercialmente identificado por Glicerina ou Glicerol, é um Álcool Glicílico, subproduto principal da transesterificação alcoólica de óleos e gorduras na produção do biodiesel. Na forma comercial tem a aparência de um líquido Incolor, de aroma inodoro e levemente característico e consistência viscosa, parâmetro de solubilidade de Hildebrand igual a 33,8 (MPa)^{1/2} [77]. Ponto de fusão 17,9°C, ebulição a 290°C e ponto de fulgor a 176°C; densidade de 1,26 g/cm³ a 20°C, classificado como um produto não perigoso [83,84].

É uma substância rica em hidroxilas (base) bastante utilizada em formulações como plastificante em materiais poliméricos, e em híbridos com argilomineral, além de ser eficiente também na adsorção de contaminantes altamente ácidos, como demonstrado por Leonel *et al* (2012) [83]; no caso, o Crômio.

As hidroxilas livres exercem importante função nas ligações entre os elementos das cadeias poliméricas proporcionadas por ligações iônicas, de hidrogênio, ou covalentes dependendo das polaridades e substâncias envolvidas no meio reacional. Esta característica é vista à priori, durante a reação e solidificação do material reconstituído, como um facilitador nas ligações entre as cadeias poliméricas envolvidas no “*grade*” de fabricação dos copos tornando o material mais flexível, e resistente, devido à forte adesão entre os elementos das cadeias e entre as cadeias poliméricas.

3.4.4. Hemi-hidrato de sulfato de Cálcio (Gesso).

Analisando-se a constituição química do gesso, também um mineral de estrutura cristalina, percebe-se que o mesmo apresenta elementos químicos similares aos presentes na argila bentonita sódica comercial, porém com ligação estrutural diferenciada. É um mineral altamente higroscópico e, à priori, tenderá absorver a água, ou umidade, possivelmente gerada no meio reacional. Lembrando que é necessária a transformação da argila da condição de hidrofílica para organofílica, ou hidrofóbica, e que esta transformação não foi feita inicialmente. A presença do gesso, ao absorver a umidade gerada na reação competirá com a argila evitando a presença

da umidade no processo de reação entre as cadeias poliméricas presentes na blenda, entre elas os surfactantes que farão a primeira adesão às lamelas da argila fortalecendo os mecanismos de intercalação e esfoliação. Além do fato que as demais substâncias presentes, metais, por exemplo poderem fazer parte da constituição do material sem interferência negativa nas propriedades finais e reforçar as polaridades do equilíbrio iônico na reação. Por estes fatores optou-se por empregar este mineral como reforço neste novo material nanocompósito.

A gipsita é um mineral que tem como substância química determinante o Sulfato de cálcio (32,5% de CaO; 46,6% de SO₃ e 20,9% de H₂O) [85]. Esta, assim como os silicatos e carbonatos, é abundante na superfície terrestre e desde muito tempo, assim como as argilas, tem sido utilizado nas mais variadas aplicações.

Possui dureza 2 na escala MOHS, coloração branca ou transparente, índice de refração 1,53 e densidade 2,32-2,4 g/cm³. Solúvel em água, HCl e em soluções concentradas de H₂SO₄. Pode ter como impurezas o Bário (Ba) e Estrôncio (Sr) dentre outras substâncias, e sua coloração depende dos compostos presentes nessas impurezas. Dependendo do seu aspecto é conhecida também por espato acetinado, alabastro ou selenita [85,86].

Os sulfato são representados, basicamente, por dois tipos: a anidrita e o gesso - CaSO₄. 2H₂O - também denominado sulfato de cálcio di-hidrato – DH. Este último tem valor econômico e é empregado na indústria da construção como ligante e para controle do tempo de pega na indústria do cimento; aplica-se também na fundição e modelagem de peças, na produção de papel e em áreas médicas [86].

Após a moagem e calcinação do mineral gipsita - CaSO₄. 2H₂O - obtêm-se gesso, tal como é comercializado. A calcinação, com temperatura entre 150°C e 190°C transforma o di-hidrato de sulfato de cálcio em hemi-hidrato, pela remoção de ¾ da água presente na substância. O processo é explicado pela equação:

A calcinação pode ser realizada à pressão atmosférica ou sob pressão controlada dentro de autoclaves; a estrutura cristalina resultante, assim como a aparência do cristal, dependerá de como foi obtido [85,87].

Os cristais resultantes da calcinação à pressão atmosférica são identificados como gesso beta (HHβ) e são caracterizados pela alta porosidade e heterogeneidade, figura

30a; já o obtido pela calcinação sob pressão controlada são chamados gesso α , hemi-hidrato alfa (HH α) e se caracterizam por apresentarem cristais maiores, bem definidos e estrutura “ligeiramente diferentes dos cristais do gesso beta”, figura 30b [85].

(a)

(b)

FIGURA 26. (a) Micrografias dos gessos alfa e beta. Gesso beta [85]. Alta porosidade, arranjo desordenado, pequenos cristais; Menores que 10 μ m. (b) Gesso alfa [85]. Formas mais regulares, sem poros, cristais grandes; 20 μ m

A estrutura cristalina, formato e tamanho do cristal indicam como o gesso se comportará no processo de hidratação, quando em presença da água, influenciando diretamente na velocidade de dissolução e forma de crescimento dos cristais de hidratação.

Quanto a estrutura cristalina do gesso, ressalta-se que alguns dos autores [85, 86, 87] a assumem como cristalina, prismática, monoclinica com pequenas diferenças entre o alfa e o beta. Porém, Follner *et al* (2002) [88] em outro estudo do comportamento endurecido do gessos alpha e beta em função da estrutura cristalina e da morfologia, confrontando as contradições na bibliografia, na qual consta que o gesso alfa se cristaliza em um sistema monoclinico e o gesso beta num sistema trigonal, com a outra afirmação de que não existe diferença cristalográficas entre o gesso alfa e o beta, e que os dois só diferem em tamanho e arranjo dos cristais; os autores concluem que deve ser considerado, também, a diferença estrutural que se forma quando as

moléculas de água ocupam os canais de diferentes maneiras e as curtas distâncias entre as posições ocupadas pelas moléculas de água é devido a presença dos íons do oxigênio. Sugerindo uma estrutura em colmeia, ou favo de mel, combinando a estrutura monoclinica com a trigonal. São, provavelmente, essas diferenças com relação a posição ocupada pela água confinada e livre, assim como as diferenças estruturais que causam a grande porosidade no gesso beta, relatado nas figuras 30 (a) e (b).

As figuras 31 (a) e (b) apresentam estrutura monoclinica, formada por camadas de sulfato de cálcio que se interconectam por ligações de hidrogênio entre o oxigênio do sulfato de uma camada de hidrogênio da água de hidratação da camada adjacente [85,88].

(a)

(b)

Figura 27 - Estrutura molecular do gesso destacando-se os seus principais constituintes e superposição das camadas [88]. (a) Relação entre as camadas, (b) Interação tridimensional entre os átomos envolvidos.

Ainda com relação a sua estrutura, em estudo dos cristais de gesso, Follner *et al* (2002) [88] indicam que os cristais de gesso podem ser classificados como um mosaico nos quais as dimensões, quantidades e a desordem na orientação dos blocos, ou células unitárias, são bastante dependentes das condições presentes durante a cristalização.

Acrescenta-se que as forças na direção [010] – entre as camadas, são fracas e aditivos, assim como íons estranhos à estrutura, moléculas orgânicas, podem introduzir defeitos estruturais alterando a estrutura, fazendo com que os cristalitos cresçam em determinadas direções, por ocasião da hidratação, proporcionando diferentes texturas em amostras distintas [88,89].

Ao se dissolver os grãos do hemi-hidrato em água, nos primeiros estágios, antes da hidratação total dos grãos o mecanismo de interação é regido pelas forças de van der Waals e ligações de hidrogênio e o estágio de inchamento acontece devido às forças de repulsão entre os mesmos quando em contato durante o crescimento dos grãos. O inchamento da pasta durante o endurecimento também está associado ao arranjo geométrico dos cristais o que a caracteriza como um emaranhado de cristais de diferentes formas e dimensões e consequente porosidade, exemplificado pela figura 28 [89].

Figura 28 – Micrografia da pasta endurecida, pós inchamento na qual destaca-se um emaranhado de cristais diferenciados [89].

Quando o gesso é colocado na água uma rede, emaranhado de agulhas é formada espontaneamente como consequência do efeito da cristalização. A morfologia dessa rede dependerá do grau de hidratação, assim como as dimensões dos cristais e porosidade [90]. A hidratação máxima do gesso puro gera um produto com uma rede cristalina fechada, formada por pequenos cristais e grandes partículas aleatoriamente orientadas e a porosidade remanescente definirá as propriedades mecânicas finais da peça, exemplificado pelas figuras 29 e 30 [91].

Figura 29 – Micrografia do Gesso puro – Hidratado onde percebe-se uma rede cristalina fortemente interconectada e partículas mais longas [91].

Figura 30 – Micrografia típica do gesso com deficiência na hidratação total dos grãos [91].

A microestrutura do gesso fresco e consequentemente endurecido, formada por agulhas paralelepípedicas mudam em função das condições de hidratação, das propriedades intrínsecas do gesso e de prováveis aditivos utilizados na preparação.

O estudo sugere que há um consenso entre os autores que a variação nas condições de hidratação muda o grau de interconexão, a textura, a forma, tamanho, de distribuição dos cristais que por sua vez influenciarão na porosidade e características mecânicas da peça produzida.

Dada a importância e fragilidade estrutural do gesso estudos são feitos associando a fibras e outros materiais formando compósitos com a intenção de melhorias nas propriedades mecânicas tal como Hernandez-Olivares *et al* (1992) [92] que estudaram a adição de fibras curtas de sisal e concluíram que este material, com dimensões e proporções adequadas, em relação à matriz, é uma boa alternativa para reforçar as propriedades mecânicas do gesso para diversas aplicações. Eve *et al* (2002) [91] estudando a viabilidade de adição de fibras de poliamida na matriz de gesso constata a interferência da higroscopicidade da fibra no mecanismo de hidratação dos grãos de gesso localizado próximo a elas com consequente perturbação do arranjo dos di-hidratos resultando em enfraquecimento da adesão da fibra com a matriz, comprometendo os resultados de resistência mecânica.

Uma outra forma da utilização do gesso seria como carga em polímeros e nanocompósitos poliméricos, como no presente trabalho, no qual as propriedades higroscópicas do gesso são utilizadas, e a sua composição química, resultando em melhoria de algumas propriedades como em estudos pregressos [93,94] nos quais foi introduzido o hemi-hidrato, ou gesso beta, como carga de reforço no nanocompósito poliestireno-argila obtendo-se melhorias nas propriedades mecânicas e no comportamento antichama do material produzido, a partir de resíduo do copo descartável de poliestireno.

Um fator importante, quer seja com fibras quer seja como carga em polímeros é que haja compatibilidade entre os componentes (e impurezas) do gesso e o polímero e, em caso de fibras, que haja uma boa adesão entre esta e a pasta evitando-se a criação de pontos frágeis e propagação de trincas tanto em um material, quanto em outro.

4. CRITÉRIOS, MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO DE ANÁLISES.

A pesquisa experimental foi desenvolvida em quatro etapas onde na primeira foram feitas as hipóteses, análises iniciais de caracterização da argila (CTC, Inchamento, DRX, MEV e FTIR) definição do solvente, experimentos com os copos de poliestireno, definição dos percentuais de carga de 1% a 3% e teste do método com a produção de filmes por *casting*, a partir da solução. O método de intercalação por solução também se mostrou eficiente no trabalho de Silva e Tavares (2013) [95], no qual foi utilizada montmorilonita em solução de poliestireno de alto impacto.

Os filmes obtidos foram submetidos a análises de DRX, MEV com e sem EDS, análises térmicas (DSC, TGA), mecânicas e análises de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) onde identificou-se a composição tanto dos componentes principais do experimento, quanto dos filmes gerados. Estes ensaios e análises iniciais foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo, Campus, Capital e no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Com os resultados promissores nas análises dos filmes produzidos na primeira etapa indicando que ocorreu a intercalação por meio da solução, inicia-se a segunda etapa na busca de resultados mais expressivos, com a hipótese de se modificar a formulação introduzindo-se o hemi-hidrato de sulfato de cálcio, por ser um também um mineral, abundante, reciclável, e apresentar em sua constituição alguns dos mesmos componentes da argila. Foram produzidos mais filmes, agora com a substância complementar, nos percentuais 3%, 4%, 5% e 7% e os resultados se mostraram interessantes para o mesmo método de obtenção e conjunto de análises, acrescido de análise química qualitativa, para conhecer os elementos químicos presentes, por Fluorescência de raios x, e EDS, na Coordenadoria de Metalurgia e Materiais do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do ES; nesta etapa, porém, percebeu-se a necessidade de controle da mistura e agitação da solução e do processo de evaporação do solvente para evitar a formação de uma estrutura com muitos poros, que poderia até ser útil para algumas aplicações, como membranas, por exemplo, não sendo este o propósito inicial.

Com os novos resultados mais expressivos em todos os testes de interesse, iniciou-se a terceira etapa onde definiu-se os percentuais de 3%, 5% e 7% para a reprodução do método e produção com maior volume de copos reciclados e dos demais ingredientes com vistas à produção de filmes mais espessos, para serem triturados, submetidos à extrusão para a produção dos grãos aptos à injeção e aos testes de Índice de Fluidez (IF), reflexo do comportamento reológico da mistura e importante para informar sobre a trabalhabilidade do material, em maior escala. Esta batelada de material foi identificada pelos códigos aleatórios PSMACH 3, PSMACH 5 e PSMACH 7, diferenciando-os dos corpos de prova produzidos e testados em forma de filmes. Foram, também, produzidos os corpos de prova rígidos, injetados, para os testes de resistência à tração, resistência ao impacto e resistência à flexão e para a repetição de algumas das análises, porém, agora comparados com os corpos de prova feitos com um GPPS e um HIPS, que são produzidos comercialmente e que foram, gentilmente, cedidos por uma empresa colaboradora. Para finalizar, na quarta etapa, o método foi reproduzido para a produção de soluções, líquidas, que junto com corpos de prova microtomizados a partir dos corpos rígidos de HIPS e de um dos materiais produzidos, identificado por PSMACH 5, foram realizadas as análises por Microscópio Óptico (MO), de alta resolução, e Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) no Laboratório de Ultraestrutura Celular do Departamento de Morfologia da Universidade Federal do Espírito Santo.

4.1. MATERIAIS

- Bentonita Sódica comercial, marca Bentogel, fornecida pela Bentonita do Nordeste S.A; em forma de pó, passando em mais de 99%, em massa, na peneira nº 200 MESH (malha de 0,075mm, ou 75µm).
- Copos descartáveis de poliestireno de fabricantes diversos, adquirido comercialmente para as análises iniciais e posteriormente recolhidos entre os resíduos do restaurante universitário do departamento de química da Universidade de São Paulo, Campus Capital. Intencionalmente não houve restrição de marca, ou fabricante, dado o caráter da pesquisa, isto é, de reciclagem de copos descartáveis.

- Hemi-hidrato de Sulfato de Cálcio, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, (Gesso de secagem rápida) fabricante Fortaleza, comercializado para aplicação como argamassa e revestimento.
 - Glicerina Bi-distilada; Fabricante: Empresa Synth. Estoque do LPSS – “Laboratório de Materiais não Metálicos Prof. Dr. Pêrsio de Souza Santos, PMT-USP (antigo LMPSol-PMT-USP). Parâmetro de solubilidade de Hildebrand (teórico) igual a $33,8 \text{ (MPa)}^{1/2}$
 - Acetato de etila, estoque do LPSS-PMT-USP (Empresa Synth). Teor de Pureza 99,5%; acidez 0,0009 meq/g; água 0,2%; cor 10 APHA; resíduos de evaporação 0,003%. Evaporação relativa (em relação ao éter): 2,9 a 3,1. Parâmetro de solubilidade de Hildebrand (teórico) igual a $18,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$.
 - Estufa de 60° C e capela com exaustão mecânica do LPSS-PMT-USP.
 - Guilhotina manual para corte dos filmes.
 - Moinho de faca, elétrico, sem controle de velocidade, do LPSS-PMT-USP.
 - Agitador orbital com velocidade variável e controlável do LPSS-PMT-USP.
- Figura 31.

Figura 31 – Agitador Orbital com velocidade e temporização controlável. Autor.

- Fôrmas de vidro e outros instrumentos
 - Foram desenvolvidas fôrmas especiais de vidro, figura 32, com bordas, em quantidade suficiente para produção de vários filmes por dosagem;
 - Os recipientes para a solução assim como todas as outras vidrarias, foram disponibilizadas no laboratório.

Figura 32 – Detalhe das fôrmas e acessórios de nivelamento e controle de volume e espessura do material. Foto: Autor.

- Extrusora dupla rosca, Haake Rheomex, modelo PTW 16/25, L/D=25, do Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN. Ajustadas em temperaturas no intervalo de 173°- 185°C, e velocidade da rosca 50 rpm.
- Máquina injetora Demag Egortech Pro 35-115 do Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola politécnica da Universidade de São Paulo. Ajustadas as temperaturas de 170 -180-185-196°C; Pressão de Injeção 90bar, pressão de recalque 75bar; contrapressão 35bar e tempo de resfriamento 15 segundos.
- Poliestireno de alto impacto (HIPS 484), embalagem de 1 kg, cedido pela empresa Engeflex do Brasil.
- Poliestireno de uso geral, homopolímero, (GPPS) embalagem de 1 kg, cedido pela empresa Engeflex do Brasil.

4.2. MÉTODOS

Dentre os métodos, citados na revisão bibliográfica, utilizados para a obtenção dos nanocompósitos optou-se pela adaptação da técnica de intercalação em solução. Adaptação, pois, utiliza-se como matriz polimérica o *grade* de poliestireno empregado na fabricação de copos descartáveis, diluído em solvente, leve, de baixa toxicidade, como uma forma de reciclagem deste material, e não o polímero virgem. Explora-se, no mecanismo de solvatação, as propriedades de trocas iônicas entre as substâncias presentes tanto na formulação dos copos, quanto na argila e nas adições empregadas como elemento de reforço, flexibilização e compatibilização entre os componentes; nestas adições ressalta-se as propriedades das hidroxilas, importante como agente de acoplamento e compatibilização e a higroscopicidade do hemi-idrato de sulfato de cálcio.

O poliestireno de uso comum (GPPS), atático, utilizado como matriz em blendas e copolímeros como componente principal no material da pesquisa, quando puro, é um soluto apolar [79], amorfo. Porém, devido as características físicas observáveis nos copos, supõe-se inicialmente que haja a existência de adições que conferem a este alguma flexibilidade e boa resistência mecânica para o uso e manuseio.

Emprega-se o acetato de etila, um éster, como solvente, de polaridade intermediária, ambos com cadeia carbônica ligada a hidrogênios; sendo que o acetato de etila possui cadeia carbônica curta e fracas forças intermoleculares e consequentemente alta volatilidade.

O fato de tratar-se de hidrocarbonetos, assim como as respectivas polaridades há compatibilidade química entre todos os componentes da formulação (Poliestireno dos copos, glicerol e Acetato de etila) A interação polímero-polímero não impede a interação com os demais componentes da formulação, o que faz com que a solubilização do poliestireno ocorra de forma favorável além do fato de a condição amorfa e a suposta linearidade da cadeia do poliestireno facilitarem a ação do solvente.

As moléculas dispersas no solvente facilitam a interação com a argila sódica pois há compatibilidade química entre os íons sódio, e demais componentes químicos da argila, e os átomos do glicerol, este atuando como elemento de ligação entre a cadeia do poliestireno na solução e a superfície das lamelas. As hidroxilas, assim como os

oxigênios, presentes, facilitam a condução de íons na solução. Os hidrogênios tanto no poliestireno como nos demais componentes são elementos importantes na ligação entre as cadeias desde a solvatação até reconstituição da fase sólida após a evaporação do solvente.

Na figura 33 representa-se esquematicamente o processo de obtenção da solução/dispersão.

Figura 33 - Esquema da solubilização do poliestireno dos copos descartáveis empregado na primeira etapa da pesquisa. Na segunda etapa foi acrescentado o hemidrato de sulfato de cálcio. Autor.

A troca, ou “movimentação” de íons na solução é um fator importante, senão determinante, para a formação do nanocompósito e, apesar das substâncias envolvidas serem de pequena, ou baixa, polaridade, a introdução de elementos ou radicais polares como as hidroxilas do glicerol, por exemplo, confere à solução um aumento de diferença de polaridade suficiente para que haja a transição iônica entre os constituintes, inclusive da argila, favorecendo a formação do nanocompósito [50]. As análises laboratoriais e instrumentais nas respectivas etapas e dos respectivos experimentos seguiram a sequência mostrada na figura 34.

Algoritmo do desenvolvimento das análises

Figura 34 – Técnicas de análises empregadas em cada etapa do experimento.

4.2.1. Primeira etapa (Experimento 1)

Preparação dos filmes.

Os copos descartáveis são coletados, lavados e deixados secar naturalmente, sobre uma bancada, em temperatura ambiente. Em seguida são cuidadosamente fragmentados no moinho de facas para que não haja contaminação com outros materiais e impurezas ambientais significativas, figura 35. Á seguir são separados em três lotes com a mesma massa onde serão adicionados os demais ingredientes, nos percentuais de 1%, 2% e 3%, referenciados a esta quantidade de fragmentos do copo.

A: fragmentação no moinho de facas.

B: Separação em porções.

Figura 35 - Fragmentação dos copos que antecede o preparo da solução.
Foto: Autor.

Após a separação das quantidades iguais dos fragmentos de copo, os percentuais de carga de argila são separados e reservados à temperatura ambiente. Estes valores devem ser compensados tanto em função do teor de umidade da argila quanto das condições de umidade ambiental visto que posteriormente, antecedendo a mistura,

cada porção isoladamente, será submetida à temperatura de 100°C por cerca de uma hora para redução da umidade livre.

Em seguida separa-se os mesmos percentuais (em relação aos fragmentos de copos) do glicerol e reserva-se, também com o cuidado de compensar, neste caso, a diferença que ficará retida no recipiente devido à viscosidade.

Com as porções reservadas, define-se os recipientes que conterão a dispersão durante o processo de agitação e prepara-se para efetuar a mistura em béquer com volume suficiente para toda a quantidade a ser produzida.

Após a secagem da argila na estufa, confere-se e registra-se as massas e procede-se a mistura introduzindo-se no béquer, os fragmentos de copo, o acetato de etila na proporção em torno de 2,25mL por grama de fragmento, mexendo-se a mistura durante o ataque do solvente aos mesmos. Colocada toda a quantidade de solvente, acrescenta-se a bentonita e o glicerol, mantendo a dispersão sob agitação manual, ou elétrico com haste, até a formação de uma mistura mais homogênea possível no béquer, o que se dá de forma rápida, com a mistura tendendo a formar um filme aderido as paredes do recipiente.

Terminado o procedimento manual, a mistura é despejada nos frascos limpos, que são lacrados e vão para o agitador orbital a 150 rotações por minuto (RPM) por cerca de 24 horas, figura 36. A quantidade de frascos a serem utilizados dependerá do volume de mistura produzida a cada instante.

Apesar do tempo de homogeneização ser rápido, observado nos experimentos iniciais, porém, não avaliado neste trabalho, a agitação neste tempo recomendado, 24hs, assegura um material de melhor qualidade, principalmente pelo fato de buscarmos uma máxima interação entre os componentes.

Figura 36 – Solução no agitador orbital. Foto: Autor.

Enquanto ocorre a homogeneização da solução, prepara-se as formas de material inerte que a receberão. Neste trabalho as formas foram desenhadas e produzidas especificamente para este fim. Para assegurar a regularidade em espessura dos filmes e evitando-se perdas, é importante que as formas possuam as faces laterais e sejam idênticas, e estejam niveladas, com isso consegue-se controlar o volume da solução e consequentemente a espessura do filme em cada uma delas.

Após as 24 horas de agitação a solução, na capela, é despejada nas formas controlando-se o volume em cada uma delas, deixando-as em repouso para a evaporação do solvente. Após 24 horas já ocorreu a evaporação do solvente e simultaneamente, a solidificação do material que se desprendem facilmente das formas. Em todas as bateladas foram produzidos materiais com espessura em torno de 0,4mm. Utilizando-se como referência a nomenclatura normalizada - ASTM D883 [96] para o plástico, estes podem ser caracterizados como folhas finas (*Thin Sheeting*), ou filmes, visto que a espessura é menor que 1mm (filmes finos são para espessuras menores que 0,25mm).

O material produzido, após avaliações de controle (que não são apresentadas neste trabalho) como por exemplo, a pesagem, medição de espessura, comparação entre a massa de solução e a massa solidificada, comparação com as massas dos residuais que ficaram retidas nos recipientes em forma de filmes e/ou material decantado, comparação com as massas iniciais dos copos inteiros e triturados utilizados no processo e demais avaliações para eventuais futuros trabalhos que envolvam a viabilidade de processamento, são então separados e identificados com a retirada de amostras para as diversas análises e ensaios laboratoriais. Nesta fase, as amostras para testes de tração foram preparadas no formato ASTM 638-10 [97].

4.2.2. Segunda etapa (Experimento 2)

Após a avaliação dos resultados dos ensaios e análises da primeira etapa decidiu-se pela adição de outra substância empregada como carga no intuito de melhorar algumas propriedades – mecânicas e térmicas. Por, também, ser um mineral e

apresentar uma composição química com elementos comuns com a argila, em sua maioria, foi empregado o hemi-hidrato de Sulfato de Cálcio (Gesso). Esta substância contribuiu para alteração, de um modo geral, das propriedades do compósito obtidos, mantendo-se o nano efeito característico do nanocompósito obtido na primeira etapa, e se mostrou compatível e adequada para aplicações em maiores escalas. Desta vez são produzidos os percentuais 3%,4%,5% e 7%, além da repetição dos percentuais só com a argila como carga mineral (1%, 2% e 3%).

Para efeito de manutenção dos diâmetros máximos de partículas, similares à argila, o gesso é passado na peneira de 200MESH, separado em frações relativas aos percentuais a serem adicionados e, assim como a argila, submetidos à secagem na estufa a 100°C. O ato da mistura e demais procedimentos são idênticos à etapa anterior sendo que na formação das folhas tendeu a surgir a ocorrência de maior porosidade devido a evaporação das moléculas de água resultantes da reação e solvente livre. Esta porosidade não compromete a aplicação do material, ao contrário, pode ser uma alternativa para aplicações onde se deseja tal porosidade, controlada, em filtragens por exemplo. A exaustão forçada no processo de evaporação pode interferir na geometria e quantidade desses poros.

Dos materiais produzidos nesta etapa, são retiradas as amostras, também com espessuras maiores que 0,25mm e menores que 1mm, para os ensaios e análises tal como na primeira etapa.

Tanto na primeira etapa, quanto na segunda, a espessura do material, está associada à relação soluto-solvente, e volume da forma, referenciada na quantidade de resíduos de copo de poliestireno empregada.

4.2.3. Terceira etapa (Produção em maior escala para extrusão e injeção).

Com os resultados obtidos confirma-se a importância da adição do hemi-idrato e planeja-se a quantidade de materiais a serem extrudados para a produção de grãos, os quais alimentaram a injetora para a produção dos corpos de prova rígidos. Para efeito comparativo de algumas propriedades, em escala comercial, foram produzidos também corpos de prova do poliestireno de alto impacto (HIPS) e do poliestireno de uso geral (GPPS), já em grânulos, gentilmente cedido pela Engflex do Brasil. Em

virtude das limitações, tanto em volume de material, quanto de disponibilidade para ensaios e pelo fato das referências bibliográficas terem como adequada uma carga de 5% para a produção de nanocompósitos argila-polímero, definiu-se como os percentuais de 3%, 5% e 7% para a produção dos corpos de provas rígidos denominados PSMACH 3, PSMACH 5 e PSMACH 7. Nesta etapa emprega-se cerca de 600 copos de 200ml, cada um com massa média de 1,826g, separados para cada percentual, com a mesma relação soluto-solvente empregada nas etapas anteriores, contudo, são produzidas folhas de maior espessura a serem posteriormente fragmentadas, figura 37, utilizando-se o mesmo moinho de facas utilizado na fragmentação dos copos.

As folhas, ou filmes, produzidas são trituradas (Detalhe na figura 37), assim como os copos, originalmente, e separadas em função dos percentuais para serem submetidos à extrusora. Uma carga extra foi preparada para descontaminação, teste e ajuste da extrusora cujos cordões produzidos foram descartados.

Figura 37 - Folhas mais espessas produzidas para fragmentação e extrusão. Autor.

A extrusão foi feita em uma extrusora dupla rosca (já identificada em no item 4.1) no Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN;

produzindo fios contínuos, resfriados à seco e posteriormente fragmentados em grãos no mesmo laboratório. Cada percentual de carga referencial de argila 3%, 5% e 7% foram separados e lacrados para serem injetados posteriormente, figura 38. Desse material foram extraídas amostras para os testes de índice de fluidez conforme ASTM D 1238 [98].

Figura 38- Material produzido e pronto para injeção. Foto: Autor.

As injeções dos corpos de prova, figura 39, foram realizadas na Máquina injetora Demag Egortech Pro 35-115, no Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo, onde foram produzidos corpos de prova para os Ensaios de resistência à tração (ASTM 638) [97], Ensaio de resistência à flexão (ASTM D790) [99], Ensaio de resistência ao impacto com entalhe (ASTM D 256) [100]. Na injetora foram utilizados os seguintes parâmetros:

Temperatura 170°C – 180°C - 185°C – 195°C;

Pressão de Injeção: 90bar;

Pressão de recalque: 75bar;

Contrapressão: 35bar;

Tempo de resfriamento: 15 Segundos.

Figura 39 – Corpos de prova injetados para os ensaios de tração impacto e flexão. Autor.

Mais análises por microscopia (MEV com EDS), DSC e Fluorescência de raios-x foram realizados com amostras deste material produzido, sendo que na avaliação qualitativa do comportamento do material ante a chama, nesta etapa, utilizou-se alguns espécimes produzidos para o ensaio de flexão.

4.2.4. Quarta etapa

Nesta última etapa da pesquisa, por ter sido necessária uma menor quantidade de material, utilizou-se um agitador magnético, por 24 horas, para produção da solução, sem a formação de filmes, para análise na microscopia eletrônica de transmissão, microscopia ótica e para análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). Foram produzidas três porções líquidas da solução, separadas em três frascos herméticos; uma contendo apenas os fragmentos de copos dissolvidos em acetato, a ser utilizada como controle (amostra 0), outra contendo a solução com a argila e glicerol (amostra 1) e uma terceira contendo a argila, o glicerol e o hemi-hidrato de sulfato de cálcio (amostra 2), ambas na proporção de 5% em massa. Tanto para realização da microscopia ótica de alta resolução, quanto para a microscopia eletrônica de transmissão e para o FT-IR.

Os grãos produzidos, anteriormente, serviram para a análise de composição química por fluorescência de raios X, após a preparação em prensa térmica para confecção das amostras.

4.3. ANÁLISES, ENSAIOS E EQUIPAMENTOS.

As análises e usos de equipamentos obedeceram a uma sequência considerada satisfatória durante a evolução do trabalho fornecendo, em cada etapa, as informações sobre a caracterização dos constituintes, quando aplicáveis, e dos materiais produzidos, necessárias às tomadas de decisões para as etapas seguintes quando os laboratórios eram contatados e as amostras preparadas para cada análise, especificamente.

4.3.1. Análise por Difração de raios X (DRX).

Inicialmente uma amostra de caracterização da argila Bentonita sódica comercial (BSC) foi submetida a análise no Difratorômetro da marca: Philips; Modelo: X'pert MPD; Anodo do gerador de radiação em Cobre (Cu); Comprimento de onda da radiação Alpha 1: 1,540598. Varredura: 1 a 90° 2Theta, regulado para a posição 2Theta 1° a 25°, tamanho do passo de escaneamento 0,02° e 1 segundo por passo em escaneamento contínuo de 1200 pontos; com os dados processados pelo software X'pert High Score Plus. Pertencente ao LPSS do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; Escola Politécnica da USP.

Para esta análise, nesta etapa, experimento 1, as amostras poliméricas foram separadas e identificadas como Amostra 00, sem a aplicação da carga, consistindo na solução polimérica dissolvida e solidificada, Amostra 01, com um por cento de carga de Bentonita sódica comercial (BSC), Amostra 02, com dois por cento de carga e Amostra 03, com 3 por cento de carga. Cortadas e presas a uma lâmina de vidro com fita adesiva dupla face e levadas ao porta-amostra do Difratorômetro, agora regulado para a posição 2Theta 1° a 15°, tamanho do passo de escaneamento 0,02° e 1 segundo por passo em escaneamento contínuo de 700 pontos e demais dados idênticos ao citado, anteriormente, na análise da argila.

Para a análise, na segunda etapa, experimento 2, as amostras poliméricas foram separadas e identificadas em dois grupos: um grupo com a argila, amostras I, II, III

correspondente aos percentuais de carga 1%,2% e3%, respectivamente; e outro grupo com a argila e o hemi-hidrato de sulfato de cálcio, amostras IV, V e VI, correspondentes aos respectivos percentuais de carga de 1%,2% e3% tanto de argila quanto do hemi-hidrato, em relação à matriz. Cortadas e presas a uma lâmina de vidro com fita adesiva dupla face e levadas ao porta-amostra do Difrátômetro, agora regulado para a posição 2Theta 1° a 50°, tamanho do passo de escaneamento 0,02° e 1 segundo por passo em escaneamento contínuo de 4500 pontos e demais dados idênticos ao citado, anteriormente, na análise da argila.

Na terceira etapa, para produção em maior escala, com a formulação definitiva com a argila e o hemi-hidrato, foram produzidas amostras com os percentuais de 3%,4%,5% e7% (PSMACH-3, PSMACH- 4, PSMACH-5 e PSMACH-7) para novas análises de DRX com o mesmo equipamento e com os mesmos parâmetros.

Também foi utilizado o equipamento da marca Bruker, modelo D8 ADVANCE, regulado para as posições 2Theta 1° a 100°, tamanho do passo de escaneamento 0,02° e 1 segundo por passo em escaneamento contínuo de 4500 pontos; pertencente ao laboratório da Coordenadoria de Metalurgia do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do ES.

4.3.2. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

As amostras foram colocadas no espectrômetro Nicolet iS50 FT-IR do fabricante Thermo Scientific e a aquisição de dados da análise se deu pelo software “OMNIC Spectra Software” também da empresa Thermo Scientific, com bibliotecas específicas gerando a identificação das substâncias presentes na amostra. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Também foi utilizado o Espectro Fotômetro de Infravermelho modelo Carry 630 FTIR de fabricação Agilent, pertencente ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do ES na análise da solução e dos filmes produzidos.

4.3.3. Análise termogravimétrica (TG).

As análises térmicas das amostras foram efetuadas no equipamento NETZSCH STA 449 F1, no LAREX – Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, onde foi identificada a T_g , temperatura de decomposição das amostras, em atmosfera inerte, com Nitrogênio, a uma taxa de fluxo de 20mL/min e o perfil térmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min; com range variando da temperatura ambiente a 800°C. As amostras (com massa de em torno de 2mg a 7mg) foram identificadas por Referência, Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3 correspondentes aos percentuais de carga de argila de 0%, 1%, 2% e 3%, em massa, respectivamente.

Na segunda etapa, experimento dois, percentuais de carga 3%,4%,5% e 7%, também correspondentes aos percentuais em relação à massa de fragmentos de copos. As amostras (2mg a 7mg) foram identificadas como 3,4,5 e 7, e as análises efetuadas no mesmo laboratório e equipamento utilizados no experimento anterior.

4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Foi efetuado no equipamento NETZSCH DSC 200F3 no laboratório de análises térmicas do LAREX, PMT- USP, com intervalo de temperatura variando de -150°C a 300°C, a 10°C/min, onde foram identificados os eventos térmicos significativos das amostras em atmosfera inerte, com Nitrogênio, a uma taxa de fluxo de 20mL/min. Um ciclo de resfriamento e um ciclo de varredura. Nesta análise, experimento 1, as amostras, com massas em torno de 7mg, foram identificadas por Referência 3, Amostra 1-3, Amostra 2-3 e Amostra 3-3 correspondentes aos percentuais de carga de argila de 0%,1%, 2% e 3% respectivamente.

Na segunda etapa, experimento dois, percentuais de carga de argila 3%,4%,5% e 7%, e de gesso, também com 3%,4%,5% e 7%. As amostras foram identificadas como

3,4,5 e 7, correspondentes aos percentuais e as análises efetuadas no mesmo laboratório e equipamento que o experimento 1.

4.3.5. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução desta etapa, tanto as iniciais na argila, quanto nas amostras 00,01,02 e 03, correspondentes aos percentuais de carga, foram metalizadas com ouro e colocadas no porta-amostra sendo que, para os fragmentos do material polimérico foram feitas imagens da superfície e da aresta, das amostras fraturadas com o propósito de se observar a morfologia ao longo da espessura, além da superfície do material. Foi utilizado o equipamento MEV-FEG (Microscópio Eletrônico de Varredura com Canhão de Emissão de Campo) modelo SPECTF50, fabricante: FEI do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Força Atômica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Também foi empregado o equipamento da marca Zeiss, Modelo EVO 10, com filamento de tungstênio, detector de Elétrons secundários e EDS do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do ES.

4.3.6 - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).

Emprega-se a análise de EDS como mais uma alternativa para se identificar as substâncias presentes na amostra que é submetida ao microscópio eletrônico de varredura, onde os picos enérgicos, característicos de cada elemento químico são identificados por softwares específicos, informando a sua composição.

Em algumas das amostras desta etapa, por questões de disponibilidade operacional do equipamento, foram efetuadas a Espectroscopia por Dispersão de Energias onde buscou-se identificar os elementos químicos presentes na amostra. Isto se deu utilizando-se o software EDAX, associado ao Microscópio Eletrônico de Varredura, também do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Força Atômica do

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Também foi empregado o equipamento do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do ES, acoplado ao MEV.

4.3.7. Ensaio de resistência à tração.

Os primeiros ensaios de tração nos filmes flexíveis foram efetuados na máquina da marca Instron, Modelo 5567, pertencente ao laboratório de caracterização do IPEN. Possui duas células de carga, uma de 1 kN e outra de 10 kN. O Software utilizado foi o BlueHill, da Instron.

Neste ensaio, nesta primeira etapa, experimento 1, optou-se por preparar os corpos de prova segundo a ASTM 638-10, Tipo IV [97], figura 40, apesar da espessura em torno de 0,4mm (menor que 1mm) permitir que tivessem forma de fitas retangulares. Isto foi feito para aumentar o rigor na análise do material, testando-o com uma seção transversal menor no plano de ruptura. Foram separados em grupos referenciados nas cargas de argila assim definidos: Referência 00, Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV, Grupo V; cada grupo contendo cerca de quatro ou cinco amostras que foram preparadas na prensa com a faca de corte padronizada, rompidas no equipamento e analisadas. Este processo foi repetido para cada percentual de carga separadamente.

Figura 40- Corpos de prova para ensaios de resistência à tração. Autor.

Para o experimento dois as amostras foram cortadas em forma de fitas, figura 41, conforme ASTM 882-12 [101], com os espécimes em formas retangulares com 25,4mm x 152,4mm, cortadas com comprimento em torno de 185mm para efeito de ajustes nos dispositivos de fixação destas ao equipamento, cuja distância entre garras foi de 50mm. Foram separadas em grupos de amostras, assim como na primeira etapa, e rompidas no Laboratório de Metalografia do Instituto Federal de educação Ciência e Tecnologia do ES.

Figura 41 – Tiras cortadas em guilhotina, a partir das folhas, para os ensaios de tração. Autor.

Para ruptura dos corpos de provas rígidos, figura 42, conforme ASTM D 638 [97], foi utilizado uma máquina universal de ensaios modelo WDT- W – PC, localizada no Laboratório de Qualidade da empresa NZ Cooperpolymer - SP, com velocidade de deslocamento de 50 mm/min, pré-carga de 20,0 kN em temperatura ambiente.

Figura 42 – Corpos de prova para os ensaios de tração conforme ASTM D 638 [97]. Autor.

4.3.8. Análise por Fluorescência de raios X.

Esta análise no fornece uma avaliação qualitativa da amostra, e foi empregada como uma alternativa para identificação dos elementos químicos presentes no material produzido. Foi utilizada um equipamento da marca Bruker, figura 43, modelo S2 Ranger, com Software e biblioteca padrão EQUA elements da Coordenadoria de Metalurgia do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do ES. As amostras foram preparadas previamente com redução de espessura em prensa térmica, figura 44, regulada abaixo da temperatura de degradação do material e colocadas no porta-amostra do equipamento.

A: Analisador

B: Definição da biblioteca de referência, do equipamento, para a análise.

Figura 43 – Equipamento de análise por fluorescência de raios X. Foto: Autor.

Figura 44 - Prensa térmica utilizada na preparação das amostras. Foto: Autor.

4.3.9. Ensaio do índice de Fluidez.

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 1238 [98] no equipamento Plastômetro XRL 400, figura 45, no Laboratório de Qualidade da empresa NZ Cooperpolymer - SP.

Figura 45. Plastômetro utilizado para análise do índice de fluidez. Fonte: Empresa NZ Cooperpolymer Ltda.

4.3.10. Ensaio de resistência à flexão.

Foi utilizado o método carregamento de três pontos segundo a norma ASTM D790 [99], utilizando a máquina universal de ensaios modelo WDT- W – PC, localizada Laboratório de Qualidade da empresa NZ Cooperpolymer - SP.

4.3.11. Ensaio de resistência ao impacto com entalhe.

O ensaio de impacto IZOD, ASTM D 256 [100] foi realizado no equipamento XJC 25D do Laboratório de Qualidade da empresa NZ Cooperpolymer – SP, figura 46. Antes de serem submetidos ao ensaio os corpos de prova foram entalhados para prevenir a deformação dos mesmos sob o efeito do impacto e para evitar influência nos resultados foram retiradas quaisquer rebarbas dos corpos de prova. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada composição.

(A) – Entalhador.

(B) – Equipamento de teste.

Figura 46. Ensaio de resistência ao impacto IZOD. (A) entalhador elétrico para corpo de prova do teste de impacto; (B) Equipamento utilizado para teste de impacto. Fonte: Empresa NZ Cooperpolymer Ltda.

4.3.12. Análise de tempo queima e propagação de chama.

Uma característica importante do material polimérico quando se pretende algumas aplicações específicas, em locais públicos, por exemplo, diz respeito ao seu

comportamento quanto à propagação de chamas e liberação de gases tóxicos. Neste trabalho não foi feita a análise dos gases de queima mas verificou-se como o material se comporta em chama. Primeiramente foi feita a queima de espécimes produzidos no experimento dois, com e sem o gesso, nas quais empregou-se os acessórios de fixação, conforme figura 47, referenciado na ASTM D635-98 [102], em termos de posicionamento das amostras e controle de tempo de propagação. Em outro momento, terceira etapa, foram utilizadas amostras dos corpos rígidos excedentes dos ensaios de flexão dos espécimes GPPS, PSHI, PSMACH 3, PSMACH 5 e PSMACH 7, com as mesmas dimensões e procedimentos para comparação do desempenho entre os mesmos, em termos de tempo de velocidade de queima e material residual.

Figura 47- Procedimento empregado nos testes de queima x chama. Autor.

4.3.13. Microscopia ótica (MO).

Foi utilizado o microscópio óptico Olympus AX70, figura 48. As imagens foram obtidas utilizando uma câmera digital (Axio Cam ERc5s, ZEISS) acoplada ao equipamento. O software utilizado para obtenção das imagens foi o Axion Vision Release 5.8.2". Pertencentes ao Laboratório de Ultraestrutura celular do Departamento de Morfologia da Universidade Federal do Espírito Santo.

Figura 48- Microscópio ótico. Foto: Autor.

4.3.13.a. Para análise das soluções.

Os frascos contendo as soluções foram novamente submetidos ao homogeneizador, figura 49 e 50 antes da realização das análises, dos quais foram retiradas micro gotas dos materiais homogeneizados e levados ao porta-amostra em lâminas de vidro e levados para observação. Foram feitas três imagens da amostra controle, três imagens da amostra 1 e três imagens da amostra 2. As três imagens geradas destacam as escalas de 100 μ m, 50 μ m e 20 μ m.

Figura 49 – Homogeneizador da solução pré-análise. Foto: Autor.

Figura 50 – Preparo da instrumentação pré-análise da solução. (a) – Embalagem dos Porta-amostra de cobre com malha de 300MESH. (b) – Soluções pronta para a análise. (c) – Detalhe do porta-amostra que receberá a solução. Ponta da pinça Autor.

4.3.13.b. Para a análise dos corpos rígidos.

Dos lotes produzidos de corpos rígidos injetados, foram retirados espécimes dos materiais PSMACH 5 e do HIPS, figura 56, este último como referência, para serem submetidos à microtomia também no Laboratório de Ultraestrutura celular do Departamento de Morfologia da Universidade Federal do Espírito Santo.

As amostras, foram cortadas em ultra micrótomo (Power Tome X, RMC Instruments) em seções de 100nm de espessura. Foram utilizadas facas de vidro para o HIPS e de diamante para o PSMACH obtidas pelo equipamento *knife maker glass* (RMC Instruments, Modelo 12096 KM) para cortes com espessura na ordem de 100 nm, que após cortados, flutuam em câmara de água destilada, são pinçados, recolhidos e colocados no porta-amostra, idênticos ao empregado na análise da solução e levados para observação no mesmo microscópio em que foram analisadas as Soluções.

Figura 51 – Corpos de prova rígidos preparado e utilizado para microtomia. (a) - Amostras rígidas do material produzido. (b) - Amostras rígidas após passar pelo ultramicrotomo. Foto: Autor.

Nas figuras 52 e 53 apresenta-se as amostras do HIPS e do PSMACH 5 após a microtomia, prontas para serem observadas aos microscópios, ótico e eletrônico de transmissão.

Figura 52 – Amostras do HIPS, cortados no Micrótoomo com facas de vidro. Autor/ Laboratório UFES.

Figura 53 - Amostras do PSMACH 5 cortados no Micrótomo, com facas de diamante. Autor/Laboratório UFES.

4.3.14. Microscopia Eletrônica por transmissão de elétrons (MET).

Na análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão, buscou-se investigar as imagens da estrutura do material em nanoescala, ou seja, como as adições se comportam e interagem tanto em solução quanto no material solidificado, influenciando em suas propriedades. Buscou-se, também, observar os fenômenos de esfoliação das lamelas da argila e/ou intercalação com a fase matriz.

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de transmissão (JEOL-JEM1400, Inc. USA) sendo utilizado o filamento de hexaboreto de Lantânio (La B6) como fonte de elétrons do Laboratório de Ultraestrutura Celular do Departamento de Morfologia da Universidade Federal do Espírito Santo, figura 54.

4.3.14.a. Para análise das soluções.

Na Microscopia Eletrônica de Transmissão a micro gota foi colocada em um suporte (grade) em malha de cobre de 200MESH, e submetida ao feixe de elétrons sob a tensão de 200kV, com range de ampliação de imagem de 12000x a 200000x, obtendo-se nove imagens da amostra controle, 16 da amostra 1, com a argila, e 10 da amostra 2, com a argila e o hemi-hidrato de sulfato de cálcio; com ampliações variando de 25000x a 250000x; que são apresentadas no capítulo seguinte.

4.3.14.b. Para a análise dos corpos rígidos.

Assim como as submetidas ao microscópio ótico, as amostras foram igualmente preparadas pelo mesmo equipamento, ultra micrótomo, e os cortes colocados no porta-amostra em malha de cobre de 200MESH (SEM Electron Microscope Science) e foram levadas para visualização a 120kV do laboratório LPSS-PMT-USP. Foram obtidas 4 imagens do PSHI, material controle, e 10 imagens do PSMACH 5, em escalas de ampliações convenientes; de 12000 a 40000x para o PSHI e de 5000x a 120000x para o PSMACH 5.

Figura 54- Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Ultraestrutura Celular do Departamento de Morfologia da Universidade Federal do Espírito Santo. Adquirido com o apoio da FINEP (CT – INFRA. Fundo de Infra- estrutura). Foto: Autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho é composto de dois experimentos principais e quatro etapas que serão apresentados e discutidos os resultados. A primeira etapa compreendeu a de caracterização da argila e do copo realizando-se as análises prévias nos componentes das formulações que foram efetuadas no sentido de se estabelecer o controle ou referências comparativas dos resultados; em seguida os relativos ao experimento um, quando foram produzidos e analisados os primeiros filmes; logo depois o experimento dois, segunda etapa na qual foi alterada a formulação para efeito comparativo e para a produção em maior escala de material a ser extrudado e injetado para obtenção das amostras rígidas para os testes finais. Os resultados relativos ao material em grãos e rígidos compõem o a terceira e quarta etapa.

Os filmes foram produzidos por *casting* da solução e as amostras identificadas para serem submetidas à análise por DRX, inicialmente, para observar a possível ocorrência do nano efeito na argila caracterizado pelo fenômeno de intercalação e/ou esfoliação e as demais análises para investigação e caracterização do material.

Tendo em vista a aplicação do material, à priori pretendida, as propriedades de interesse envolveram o desempenho térmico, avaliada por TG e DSC, o desempenho mecânico, avaliado por meio da resistência à tração, acrescida de resistência à flexão, a resistência ao impacto na terceira etapa e por fim o comportamento do material frente a chama que, com a queima de amostras e observação da propagação da chama, analisa-se a influência das adições quanto à geração de fumaça, gotejamento e material residual.

Outras análises foram desenvolvidas, nas etapas distintas, no intuito de complementar informações e fornecer dados para o entendimento das características do material, tais como FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), Microscopia ótica (MO), fluorescência de raios-X, EDS estes últimos para análise qualitativa da constituição química dos materiais envolvidos, são apresentados de forma única ao final da análise dos corpos rígidos, última etapa.

5.1. PRIMEIRA ETAPA: ANÁLISES INICIAIS.

5.1.1 Caracterização da argila.

5.1.1.a. CTC e Inchamento.

A argila utilizada, bentonita sódica tal como fornecida comercialmente, apresentou um índice CTC de 50 mEq/100g medido no laboratório conforme método indicado no item 3.4.1.2. A observação ao microscópio ótico à temperatura ambiente mostra uma coloração avermelhada, e pôde ser observada também a tendência à formação de grumos, ou aglomerações de partículas à temperatura ambiente, porém não muito densas, indicando a absorção de umidade ambiental, típico de substâncias hidrofílicas.

Ainda caracterizando a argila e analisando o seu comportamento no meio reacional em que seria utilizada, ou seja, a afinidade desta com os intercalantes [95], foram feitos ensaios de inchamento de Foster em água e em solvente, acetato de etila, apresentando, como esperado ao final do ensaio, um maior inchamento em água equivalente a 10mL/g contra 2mL/g em solvente. Em uma solução com acetato de etila, glicerol o inchamento foi de 3mL/g; figura 55. O inchamento no solvente, inicialmente, indica que pode ser consequência da reação química entre os hidrogênios e oxigênios presentes na molécula do solvente, o que é confirmado com o aumento desta expansão com a adição do glicerol, devido a presença das hidroxilas disponíveis para a intercalação. As hidroxilas exercem uma importante função de condução de íons entre a solução e os espaços interlamelares da argila.

Em outra solução adicionada de hemi-idrato de sulfato de cálcio, similar à que foi utilizada na formulação aplicada aos copos dissolvidos - porém, sem a presença deste polímero- também ocorreu inchamento de 5mL/g menos significativo que a que ocorreu com água e argila puras, contudo importante, pois além da contribuição das moléculas do glicerol e do acetato, sugere a possível interação com os demais elementos presentes na molécula do hemi-idrato. A característica hidrofílica da bentonita sódica permitiu a penetração das moléculas de água nos espaços interlamelares causando a sua maior expansão.

Figura 55- Resultado dos Testes de inchamento em água (50mL); Acetato de Etila puro (50mL); Acetato de Etila com glicerol (1g), (50mL) e Acetato de Etila +glicerol (1g) + Hemidrato de Sulfato de Cálcio (1g), (50mL). Foto: Autor.

5.1.1.b. Difração de raios X (DRX).

Na figura 56, o pico na posição $2\theta = 6,79^\circ$, da argila utilizada, de acordo com a Lei de Bragg corresponde a um espaçamento interlamelar de $13\text{\AA}$, coerente com a faixa de valor na bibliografia [45,73] para o mineral montmorilonita, típico da bentonita utilizada no estudo.

Figura 56- Difratoograma de raios X da argila utilizada no estudo.

No estudo de compósitos poliméricos com a argila, busca-se o nano-efeito no qual a matriz polimérica penetra nos espaços interlamelares e, conseqüentemente, ocorre a alteração da distância interplanar até o limite em que são vencidas as forças de van der Waals que as unem fazendo com que elas se soltem e fiquem dispersas na matriz. O processo se inicia como uma intercalação podendo atingir a esfoliação. Podendo haver a ocorrência dos dois fenômenos no material. A consequência disso é a atenuação (intercalação) ou até a eliminação do pico (esfoliação) relativo àquela posição no difratograma do material [45, 48, 57].

5.1.1.c. FTIR

As análises de FTIR foram empregadas para conhecer os constituintes das partes envolvidas no experimento, e o comportamento em termos de quebra de ligações e manutenção das ligações principais, visto que esta análise se fundamenta na ressonância das frequências de vibrações atômicas, intrínsecas, para cada tipo de ligação covalente, presente na formulação. Podendo-se assim, identificar a provável presença de substâncias e suas alterações ocorridas devido às misturas.

O espectro da argila bentonita sódica, sugere a possibilidade da presença de algumas substâncias, ou resultantes das substâncias empregadas em sua preparação pre comercialização, durante a sua modificação, tornando-as sódicas. A presença das substâncias utilizadas na modificação torna a argila eletronegativa o que contribui para o mecanismo de formação do nanocompósito. Observa-se no espectro de infravermelho da amostra, que evidencia os picos, figura 57, que os mesmos ocorrem que região de número de onda compreendido entre 3300 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} correspondente a presença de ligações O-H e N-H, o que também pode ser visto como um facilitador na condutividade de íons na solução durante o processo de intercalação-esfoliação. Essa região, porém, na faixa de 3000 a 3600 cm^{-1} , Lombardo *et al* (2015) [103] atribui ao estiramento das ligações O-H e uma banda $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$, como característica do estiramento da ligação Si-O-Si. A banda em 3450 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de moléculas da água [104]. O pico correspondente ao número de onda 1629 cm^{-1} , de pequena intensidade, corresponde a vibração de uma dupla ligação entre carbonos. Esta dupla ligação pode interagir com os elementos presentes na cadeia polimérica unindo-se a ela.

Figura 57 – Espectro de infravermelho destacando-se a região dos picos vibracionais das ligações nas moléculas presentes na Bentonita utilizada no experimento.

5.1.2. Caracterização do copo

5.1.2.a. DRX

O copo descartável foi analisado de duas formas; um fragmento do mesmo, figura 58 – Amostra controle - e dois filmes (00A e 00B) produzidos com a sua dissolução no solvente acetato de etila, figuras 60, 61. Comparando-se as figuras 58 a 60, percebe-se que os picos expressivos (I, II, III e IV – figura 59) das substâncias presentes na formulação ocorrem nas posições $2\theta=8,85^\circ$; $2\theta=14,03^\circ$; $2\theta=16,91^\circ$; $2\theta=25,49^\circ$ correspondendo aos espaçamentos basais (d), respectivamente, iguais a $9,9844 \text{ \AA}$; $6,3072 \text{ \AA}$; $5,239 \text{ \AA}$ e $3,4916 \text{ \AA}$. Os picos de intensidade do DRX, correspondentes à estas posições, tendem a sofrer pequena redução após a dissolução em solvente, o que sugere a não ocorrência de alteração, significativa, na estrutura química dos átomos presentes na formulação do copo, antes e depois da ação do solvente, e formação do filme, sendo mantida a sua estrutura e composição. O que é de certa forma esperado visto que o solvente age, normalmente, sobre as ligações entre as cadeias.

Como, também, esperado, na região característica da presença da bentonita, em torno de $2\theta=6,79^\circ$ não há ocorrência de nenhum pico, justificado pela ausência desta na formulação dos copos. A identificação e estudo das substâncias, ou da substância, associadas aos picos I, II, III e IV, relativos à composição dos copos, figura 58 não fez parte dos objetivos deste trabalho, o que estimula futuros estudos específicos.

Figura 58 - Difratoograma do fragmento do copo, destacando os picos mais expressivos. Amostra controle.

Figura 59 - Difratoograma da amostra 00A. Uma das amostras do filme obtido após a dissolução em solvente, sem carga.

Figura 60 - Difratoograma da amostra 00B. Segunda amostra do filme obtido após a dissolução em solvente, sem carga.

5.1.2.b. FTIR

A análise de absorvância na região do infravermelho dos fragmentos do copo descartável utilizado como referência na pesquisa indicou a provável presença de outras substâncias que o diferenciam do poliestireno puro ou GPPS, e dentre estas se destaca a importância do copolímero estireno-butadieno, também presentes na formulação do poliestireno de alto impacto, onde age favoravelmente na melhoria de propriedades mecânicas de resistência ao impacto.

Na figura 61 apresenta-se o espectro característico do poliestireno virgem para efeito de comparação com o espectro da figura 62 obtido do fragmento do copo descartável dos experimentos.

FIGURA 61 - Espectro do poliestireno atático, virgem, destacando-se a provável região característica com ligações C-H (1) e a região (2) de diferenciação com o poliestireno dos copos descartáveis, onde aparece indicativos da existência de duplas ligações de carbono C=C e C=O.

Figura 62 - Espectro de transmitância obtido de uma amostra do fragmento de um dos copos descartáveis utilizado na pesquisa. (N.I.* - Não identificado).

Comparando-as percebe-se que a formulação dos copos resultou no surgimento de bandas vibracionais específicas, onde destaca-se a região de 1600cm^{-1} a 2700cm^{-1} com a evidência de duplas ligações de carbono, duplas ligações de oxigênio.

O surgimento dessas ligações nesta faixa do espectro, figura 62, em comparação com o poliestireno puro figura 61, pode estar relacionado com a melhoria das propriedades do copo em termos de resistência mecânica e flexibilidade pois as ligações de alta energia, dentre elas as duplas e triplas de carbono podem refletir nessas propriedades. Por outro lado, as duplas ligações entre o carbono e o oxigênio, nos polímeros, são vistas como pontos frágeis por onde pode ser iniciado o processo de degradação do mesmo. Apesar disso, na mistura com as demais substâncias para a formação do nanocompósito pode atuar favoravelmente na ligação com os demais elementos da mistura. Na região acima de 3600cm^{-1} surgem picos característicos de ligações O-H; tanto as duplas ligações quanto as ligações O-H são importantes na interação com os elementos da cadeia polimérica e transporte iônico. Agindo como facilitadores no mecanismo de formação do nanocompósito.

Também estão associadas às melhorias de propriedades mecânicas do copo descartável a presença do estireno-butadieno que, no espectro, figura 62, pode estar representada pelas bandas características na região de “impressão digital” do material onde são perceptíveis alguns picos como o da banda relativa ao estiramento fora do plano do estireno, 700 cm^{-1} , a dos grupamentos 1,4 - *cis* butadieno, 760 cm^{-1} , e 1,4 *trans* Butadieno, 960 cm^{-1} , e o pico na posição 911 cm^{-1} correspondente à unidades 1,2 butadieno [105].

5.2. PRIMEIRA ETAPA: EXPERIMENTO 1

5.2.1. Características visuais do material.

Foi adicionado os percentuais de carga, em relação ao polímero, de 1%, 2% e 3% em massa, de argila e o mesmo percentual em massa de glicerol. Os filmes resultantes apresentaram uma coloração característica, diferenciada da referência (branco), puro e sem adições, tendendo a ser mais escuro em função do aumento do percentual de

carga, indicando uma boa dispersão da argila, sem a presença de aglomerações de partículas visíveis, figura 63.

Figura 63 - Aparência final dos filmes obtidos no experimento 1. Foto: Autor.

5.2.2. Análises Instrumentais.

5.2.2.a. DRX com a adição da carga de bentonita.

Nos difratogramas das amostras correspondentes às cargas de argila, figuras 64,65 e 66, percebe-se dois aspectos relevantes: o primeiro diz respeito à argila, na região correspondente às posições $2\theta = 1,01^\circ$ até próximo de $2\theta = 10^\circ$ e o segundo, refere-se à região na posição $2\theta = 16,91^\circ$ e seu entorno; esta última, região característica da interação da mistura polimérica com o solvente e a argila.

Em todas percebe-se que o pico correspondente ao espaçamento basal da argila utilizada com o objetivo de intercalação-esfoliação para a formação do nanocompósito desapareceu indicando, à priori, êxito no procedimento. Observa-se ainda que na região característica da matriz polimérica também não ocorreu alterações, à exemplo da ocorrência na mistura com o solvente, isto pode significar que, elementos das cadeias poliméricas da solução, foram inseridas entre as lamelas da argila, típico da intercalação.

Figura 64 - Difratoograma da amostra I - Com 1% de carga em massa de argila. Em destaque a eliminação do pico característico da argila.

Figura 65 - Difratoograma da amostra II - Com 2% de carga em massa de argila. Em destaque a eliminação do pico característico da argila.

Figura 66 - Difratoograma da amostra III - com 3% de carga em massa de argila. Em destaque a eliminação do pico característico da argila.

Ainda sobre a região em torno da posição $2\theta = 16,9^\circ$; percebe-se na figura 67, comparativa, que os picos presentes na amostra controle e mantidos durante a reação e formação dos filmes, sugerem a presença uma estrutura cristalina, ou uma combinação destas, em sua formulação, que sofreram pouca interação com o solvente e não comprometeram a formação do nano efeito podendo significar, à priori, a ocorrência de influência favorável na diferença de polaridade entre a matriz-solvente e a argila o que facilitou a interação química entre ambas.

Figura 67 - Comparação na região $2\theta = 16,91^\circ$ e destaque na região $2\theta = 6,79^\circ$

No que diz respeito à argila também se observa que a região de baixo ângulo, em destaque na figura 68, nota-se que ocorreu a eliminação da interferência construtiva, típica das substâncias cristalinas caracterizada pelo pico de difração, no caso da bentonita na posição $2\theta = 6,79^\circ$ ($d_{001} = 13\text{\AA}$ ou $1,3\text{nm}$) para as três proporções, em massa, estudadas. Esta evidência indica que na mistura ocorreu alterações nos átomos e planos a eles associados, podendo indicar também a alteração nas distâncias interlamelares resultando na separação destas. A ausência total destes picos caracterizando a transformação estrutural da argila é um indicador da obtenção do nanocompósito polímero-argila esfoliado.

Figura 68 - Comparação na região de baixo ângulo de $2\theta = 1^\circ$ a $2\theta = 10^\circ$

5.2.2.b. FTIR com a adição da carga de bentonita.

Nesta fase, experimento 1, a análise de FTIR caracterizou as formulações relativas aos três percentuais de carga como hidrocarbonetos aromáticos monosubstituídos e observa-se, na figura 69, que o resultado da mistura (glicerol, poliestireno do copo, argila e solvente) na faixa relativa aos números de onda de 2800 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} , correspondente presença de ligações O-H, N-H e C-H, ocorreu a diminuição de

absorções destas ligações na medida em que se aumentou o percentual de nanoargila (1%, 2% e 3%) o que também ocorre na região de impressão digital do material (400 cm^{-1} a 1500 cm^{-1}) e, também, na região correspondente às duplas e triplas ligações (1500 cm^{-1} a 2750 cm^{-1}), figura 69. Percebe-se ainda, comparado com o fragmento do copo (Branco), que na faixa entre 3100 cm^{-1} a aproximadamente 3600 cm^{-1} as ligações e substâncias associadas a estas ligações são contribuições exclusivas da argila.

Figura 69 – Espectro de infravermelho mostrando o efeito da carga de argila sobre o fragmento do copo sem carga e nos três percentuais, sobre a absorção das ligações comparados ao material sem carga (branco).

A ocorrência da diminuição da absorção, regular ao longo de todo o espectro, pode significar que as ligações estão presentes, porém ocorreu o bloqueio parcial da incidência de radiação sobre as mesmas, devido à presença das lamelas da argila. Não há indicativo de quebra dessas ligações, ou substituições, visto que é mantida a posição relativa a elas em todos os espectros, e quando substituídas pela presença de átomos das substâncias constituintes da argila, ocorre o surgimento de novos picos

característicos. O fato de não surgir picos específicos a cada dosagem indicando novas ligações ou combinações e estar ocorrendo uma correlação com o aumento de massa da argila, leva a crer que prevalece a hipótese do bloqueio da radiação incidente sobre as ligações. Quanto à manutenção e não surgimento de novos picos na região das ligações de alta energia, pode ser um indicativo que as propriedades relativas a estas serão mantidas no novo material.

Percebe-se ainda que a natureza do poliestireno foi mantida com as modificações, poliestireno atático, amorfo, assim como as substâncias associadas à formulação do copo de referência. Isto indica que não ocorreram mudanças significativas nas ligações que conferissem grandes melhorias à matriz polimérica e, tratando-se de um material reciclado, melhorias nas propriedades, se ocorrem, pode ser devido a prevalência do nano efeito pela incorporação da argila.

5.2.2.c. Desempenho térmico do material.

A análise do comportamento térmico dos materiais são indicadores importantes nos estudos que envolvam polímeros pois informam desde as temperaturas adequadas ao processamento, até a temperatura em que se inicia o processo de degradação evoluindo para a extinção do material. Com isso, é possível prever, comparativamente, o desempenho de um material em relação a um outro e até mesmo obter informações importantes para se estimar a durabilidade do mesmo sob condições controladas.

A análise termogravimétrica (TG) indica, por exemplo, a temperatura na qual se inicia e termina o processo de degradação além da região de temperatura em que o material é termicamente estável.

Particularmente nos materiais amorfos a temperatura de transição vítrea (T_g) é um referencial importante para o processamento pois é uma transição característica da fase amorfa do material, indicando, por exemplo, seu desempenho quanto à rigidez e flexibilidade. Utilizando-a como referência, pode-se dizer que acima dela o material tende a ser dúctil e flexível e abaixo da T_g tende a ser rígido e frágil; então quanto menor a T_g maior a flexibilidade do material. Serve também de referência quanto à consistência do polímero adequada à injeção, por exemplo [106].

Das análises termogravimétricas (TG), foram obtidas importantes constatações da perda massa versus aumento de temperatura cujo início e fim do processo são resumidas na tabela 4. Ali percebe-se, em comparação com a referência, uma ligeira diminuição da temperatura de degradação, inicialmente, o que pode ser justificado pela presença de solvente e moléculas de água presentes no material. Porém, com o aumento do percentual de nanoargila constata-se um ligeiro aumento da temperatura final, o que pode ser explicado pela presença e características térmicas da argila, isto é, elevada resistência térmica a altas temperaturas. Ao mesmo tempo registrou-se uma diminuição no valor da T_g do material indicando uma possível melhora em sua flexibilidade em relação à referência. Uma outra informação, indireta, obtida pela T_g única diz respeito à homogeneidade da mistura entre os materiais.

Tabela 4- Explicitação resumida dos dados da termogravimetria (TG) do primeiro grupo de amostras, sem sulfato de cálcio, indicando a variação da T_g .

Amostra	Argila (%)	Temperatura de início da decomposição. °C	Temperatura final da decomposição. °C	Pico (DTG) °C	T_g °C
Referência	0	370,0	490,3	424,8	97,1
(A)	1	380,9	494,7	413,1	94,5
(B)	2	279,2	506,7	413,1	95,0
(C)	3	399,4	517,9	418,1	94,3

5.2.2.d. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia ótica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão são técnicas importantes na caracterização pois pode-se observar desde a qualidade da mistura em termos de dispersão no solvente até a constituição da mesma em escala nanométrica.

Com relação ao experimento 1, amostras dos filmes foram observados no microscópio eletrônico de varredura. A microscopia ótica e a de transmissão foram feitas posteriormente, após reprodução da solução, na fase final, cujos resultados serão analisados posteriormente.

Na pesquisa, em cada etapa do experimento foram feitas imagens das superfícies e arestas para entendimento da morfologia do material que de alguma forma influencia nos resultados das demais análises, e em alguns casos, justificando alguns valores encontrados. Por exemplo, a presença ou ausência de poros, isolados ou contínuos, podem interferir nas propriedades mecânicas.

Ainda em relação ao experimento 1, foi utilizada uma amostra de referência (amostra 00) do copo dissolvido em solvente e posteriormente solidificado após a evaporação do mesmo resultando em um filme aparentemente homogêneo tanto na superfície quanto nas arestas, fraturada manualmente. Estas evidências são percebidas nas micrografias da figura 70, ampliada 200x, e com mais detalhes na figura 71, ampliada 800x.

Figura 70 - Micrografia do microscópio eletrônico de varredura da aresta, seção transversal do filme ampliado 200x.

Figura 71- Micrografia do microscópio eletrônico de varredura da aresta, seção transversal do filme ampliada 800x.

A imagem da aresta em ampliação de 5000x, Figura 72, revela uma justaposição camadas solidificadas, paralelas ao plano de observação definindo caminhos, desordenados “entre” os planos das camadas que podem ser atribuídos à evaporação do solvente em direção a superfície. Identifica-se, também, pontos brancos diferenciados que leva a crer, devido a sua morfologia, tratar-se das adições da fase borracha, isto é, do estireno-butadieno, percebido nas análises de FTIR.

Figura 72 – Micrografia do microscópio eletrônico de varredura da aresta (fratura), ampliada 5000x, mostrando detalhe da presença, provável, de inclusões da fase borracha na amostra solidificada após a evaporação do solvente. Partículas, aproximadamente, esféricas.

Com a adição da carga de argila e glicerol percebe-se uma alteração da morfologia, comum a todos os percentuais de carga, passando a apresentar franjas e não mais as camadas ordenadas, justapostas, presentes na amostra de referência. Isto porque o glicerol atuando como plastificante interfere na morfologia da massa polimérica, facilitando a interação entre as cadeias poliméricas, o que resulta em uma maior plasticidade aparente perceptível, inicialmente, nas micrografias da figura 73, ampliada 250x e na figura 74, ampliada 650x. Percebe-se, também, que há um bom acabamento superficial sem a presença de poros ou vazios contínuos ao longo da espessura evidente em ambas as imagens da fratura, ou aresta.

Figura 73 – Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 1% de carga, ampliada 250x.

Figura 74 - Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 1% de carga, ampliada 650x.

Ampliando-se a imagem da aresta 5000x, figura 75, percebe-se, além do citado anteriormente, algumas inclusões em destaque (na figura, seta em tracejado curto) que sugerem tratar-se de grão da argila adicionada que manteve as suas características lamelares originais, isto é não ocorreu a separação das lamelas. Percebe-se, ainda mais evidentemente, a alteração na plasticidade, em relação a amostra de referência, a ausência de vazios significativos, assim como a boa interação a matriz polimérica, indicada pelas setas em tracejado longo e regiões claras reiterando-se que se trata de uma região de fratura do material.

Figura75 – Micrografia do microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe da presença de aglomerações da fase argila (seta tracejado curto) e sua interação com a matriz (seta tracejado longo) no percentual de 1%, na amostra solidificada após a evaporação do solvente, ampliada 5000x.

Com o aumento do percentual de argila e glicerol em relação à massa polimérica, em 2%, figura 76 e figura 77, percebe-se a alteração na forma desta massa, mostrando-se mais coesa e com maior interação com a fase dispersa, argila. Estas, não são mais perceptíveis como na amostra anterior, de menor percentual. A melhoria na dispersão e interação é um aspecto desejável no estudo de compósitos e nanocompósitos.

Figura 76 – Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 2% de carga, ampliada 250x.

Figura 77- Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 2% de carga, ampliada 500x.

A figura 78, ampliada 5000x, destaca as prováveis inclusões da fase borracha, com aparência quase esféricas, indicada pelas setas, e a composição, aparentemente, mais densa e coesa. Destaca-se, ainda, inexistência de partículas isoladas de argila e a aparente melhoria na interação desta com massa polimérica.

Figura 78– Micrografia do microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe da presença provável de inclusões da fase borracha na amostra solidificada após a evaporação do solvente, 2%, ampliada 5000x.

Com o aumento do percentual de argila e glicerol para 3%, o material mantém as características observadas nos percentuais anteriores, como a ausência de porosidade e boa interação entre a argila e o polímero. Apresenta-se mais coeso e uniforme, como pode ser observado nas micrografias da figura 79, ampliada 250x e da figura 80, ampliada 500x. As duas referem-se à região de fratura, porém com boa visibilidade da superfície na parte inferior da imagem.

Figura 79 – Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 3% de carga, ampliada 250x.

Figura 80 – Micrografias do microscópio eletrônico de varredura mostrando a região da aresta, ou fratura, do material com 3% de carga, ampliada 500x.

A micrografia da figura 81, ampliada 2500x revela, próximo à uma das faces, destacado pela seta tracejada, uma massa coesa com forma e características diferenciadas do restante da fase polimérica, levando a crer tratar-se de uma concentração de argila. Isto pode ocorrer quando não ocorre uma boa dispersão desta no polímero. Apesar disso, percebe-se uma boa interação entre as partes em destaque elíptico na imagem.

Figura 81 – Micrografia do microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe da presença de concentrações da fase argila (seta de tracejado curto) e sua interação com a matriz polimérica (elipse tracejada) no percentual de 3%, na amostra solidificada após a evaporação do solvente, ampliada 2500x.

Em todos os percentuais pode ser visto uma boa interação com a argila, porém com algumas, pouquíssimas concentrações, que apesar de ser uma tendência natural da argila quando hidrofílica, é um fenômeno que se procura evitar com a homogeneização e interação com os constituintes da formulação para não comprometer a qualidade do compósito em termos de desempenho frente às propriedades mecânicas. Isto pode ser percebido em maior clareza, assim como a

interação com a argila, nas imagens ampliadas, em detalhe, nas figuras 75 e 81 para as cargas de 1%, e 3%, respectivamente.

Assim como a aparente concentração da argila, observa-se também, na figura 75 (seta de tracejado longo) fases folhadas, claras, próximas e dispersas, ligadas à matriz polimérica, indicando tratar-se de uma forte interação entre ambas.

Ressalta-se que a existência de concentrações pontuais da argila, como consequência, por exemplo, de alguma falha no processo de mistura não descaracteriza a ocorrência do fenômeno da intercalação e esfoliação, pois ambos podem estar ocorrendo em regiões distintas da matriz polimérica. Porém, se ocorrerem um grande volume dessas aglomerações na área observada, pode indicar, que não há interação e o nano efeito sobre a argila não ocorreu. O que não se observa nas amostras analisadas, que apesar da presença de poucas concentrações indicam a ocorrência da interação, coerente com os resultados do DRX.

Um aspecto a ser considerado é o fato de que os tamanhos das partículas de argila são menores que $75\mu\text{m}$, com referência ao peneiramento prévio, e as concentrações percebidas são, de aproximadamente, $25\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$; dimensões observáveis por escala gráfica. Uma incompatibilidade tenderia a gerar um grande volume de aglomerações e com dimensões maiores em qualquer região observada.

Em amostras deste experimento foram feitas análises de composição química provável, por EDS que, por questão de praticidade será abordado de modo comparativo, com o experimento dois e os resultados encontrados para as amostras rígidas, ao final da discussão.

5.2.2.e. Características mecânicas das amostras.

Em se tratando de Engenharia dos materiais os valores de resistência à tração resistência à flexão e resistência ao impacto são de grande importância pois além de assegurar a qualidade intrínseca do material, pode ter contribuição significativa para a integridade da estrutura na qual está aplicado. Quer seja um simples acessório, ou até uma estrutura de maior responsabilidade que envolva riscos físicos e grandes danos materiais. São nestas grandezas que se baseiam as especificações de materiais para aplicações desta natureza, no intuito de se evitar as fraturas dos materiais e suas consequências. Está claro que isto não significa que as demais propriedades são irrelevantes.

O compósito de matriz polimérica, reciclada, desenvolvido nesta pesquisa foi concebido inicialmente em forma de filme na expectativa de se aproveitar o nano efeito da argila bentonita, e os filmes produzidos por *casting* a partir de solução foram submetidos a vários ensaios e análises, dentre eles os que se referem este tópico, apresentando resultado considerados promissores, à priori, no experimento 1. Os filmes obtidos demonstraram boa qualidade aparente, em termos de resistência e flexibilidade.

Os primeiros testes, amostras 1, 2 e 3 ou (A), (B) e (C) foram feitos segundo a ASTM D638-10 Tipo IV, com o objetivo de aumentar o rigor nos testes, cortando-se corpos de prova com menor seção na área de fratura.

Na impossibilidade de se obter um corpo de prova diretamente do copo devido a irregularidade de forma e tamanho foi produzido um filme de controle apenas dissolvido em solvente, figura 82, pelo mesmo método e características dos demais, para utilização como referência, denominado 00B. Com isso avaliou-se a variação da resistência à tração, em função dos percentuais de carga, comparada com a amostra sem carga.

Figura 82 – Corpos de prova para ensaio de resistência à tração conforme ASTM D638-10. Foto: Autor.

Os ensaios de resistência à tração, apresentados na tabela 5, mostram, em termos médios, uma tendência de aumento desses valores proporcionais à carga de argila, tendendo ao valor da resistência do material sem a carga, no primeiro grupo de amostras (A), (B) e (C).

Percebe-se que de um modo geral, na amostra solidificada após a evaporação do solvente ocorreu um rearranjo das cadeias poliméricas, atática, que resultou em um determinado valor de resistência à tração, adotado como referência, 13,36MPa. Outras amostras foram obtidas acrescentando-se os percentuais de carga de argila correspondentes à 1%, 2% e 3%. Como trata-se de um mineral sendo adicionado à massa polimérica, o valor da resistência depende de uma boa dispersão da argila no polímero e da não formação, ou da quantidade de formação, de aglomerações da argila resultado da tendência a ser mantida unidas as lamelas, pelas forças de van der Waals. Contudo, observa-se que, na medida em que o percentual de argila era aumentado, também ocorria o aumento do valor da resistência à tração, tendendo ao valor de referência. Apesar dos pequenos valores, aparente, este fato é um indicativo da ocorrência de adequada interação da argila com o polímero, pois não existindo esta interação a tendência seria inversa, visto que mais massa de mineral sendo introduzida dificultaria a manutenção da regularidade das ligações das cadeias poliméricas, facilitando a ocorrência de fratura e com isso diminuindo a resistência à tração do polímero. Ressalta-se que na produção do material não foi empregado especificamente, nenhum agente de acoplamento com o propósito de reforçar as ligações entre o mineral e o polímero.

Tabela 5 – Média final dos ensaios de resistência à tração.

Grupos de Amostras.	% de Argila	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Desvio padrão σ
00B	0	13,26	1,31
(A)	1	10,64	0,78
(B)	2	11,27	2,21
(C)	3	12,71	1,60

Uma condição que justificaria a melhoria da resistência a tração, proporcionais ao aumento de carga, seria a ocorrência do nano efeito entre a argila e o polímero, isto

é, a ocorrência do fenômeno intercalação e/ ou esfoliação onde as lamelas da argila estariam dispersas e unidas às cadeias poliméricas, não como obstáculos, criando pontos frágeis no material, mas de forma a não impedir e até reforçar a resistência aos esforços de tração no material. Esta hipótese é reiterada pelos resultados das análises de DRX, onde indicou a ocorrência do esfoliamento da argila e, também, pelas imagens da microscopia que não evidenciou número significativo de regiões com aglomerações.

5.2.3. Conclusão do experimento 1.

Os resultados e análises apresentados, indicam que o método empregado gerou um compósito onde se pode observar o nano efeito entre a argila e a matriz polimérica, mesmo não sendo uma argila organofilizada, e este fato pode ter sido compensado pelos componentes presentes na formulação do copo e pela adição do glicerol que facilitaram o mecanismo de ligação entre as cadeias poliméricas e as lamelas logo após o inchamento proporcionado pelo solvente e glicerol, constatado nas análises iniciais.

Pode-se supor também, que a composição química tanto dos copos quanto da formulação da argila, modificada também contribuem para a efetivação do mecanismo. Argila é imersa na matriz polimérica com grande número íons positivos, enquanto em suas lamelas estão presentes elementos químicos com grande potencial iônico negativo. Estas diferenças entre potenciais iônicos geram forças eletrostáticas atraindo para estes espaços interlamelares as cadeias poliméricas que ali se fixam, cumulativamente, auxiliados pelas substâncias facilitadoras de ligação iônica, como o glicerol, por exemplo. A ocupação do espaço físico interlamelar tende a afastar as lamelas de modo progressivo enquanto houver substâncias ou elementos químicos que favoreçam a manutenção da diferença de potencial iônico.

Percebe-se, em termos de resistência à tração, a melhora do desempenho em função do aumento da carga de argila que, embora ligeiramente abaixo do valor da referência, pode ser considerado um indicador de que está ocorrendo a interação com as cadeias poliméricas, confirmando os resultados do DRX. A partir destes resultados inicia-se o

experimento dois onde será adicionado o hemi-hidrato de sulfato de cálcio na expectativa de melhorar o desempenho total do material.

5.3. SEGUNDA ETAPA: EXPERIMENTO 2

Após as importantes constatações, anteriores, aliados aos resultados de outras análises, a serem apresentadas oportunamente, foram produzidos novos materiais com a adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio, gesso β , outro mineral essencialmente cristalino, segundo a mesma metodologia, nos percentuais de 3%,4%,5% e 7%. O experimento consiste em produzir e avaliar o desempenho do material sob o efeito da nova carga adicionada, comparando os resultados com os já obtidos.

5.3.1.Características visuais

Após a solidificação o material apresenta uma coloração mais escura, provavelmente devido a presença de óxidos de ferro, uma impureza comum, também no gesso. Superfície regular, aparentemente lisa e de bom aspecto visual; não apresenta aglomerações de cargas visíveis, figura 83. Porém, em algumas amostras foram percebidas a presenças de vesículas vazias, provavelmente devido a concentração de matéria gasosa resultante da ação do solvente com os constituintes do hemi-hidrato e consequente evaporação. Observa-se que este fenômeno não ocorreu no experimento anterior, concluindo-se, então, que o mesmo é consequência da presença do hemi-hidrato e, provavelmente, também do processo de mistura.

Figura 83- Aparência dos novos filmes com a adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio. Foto: Autor.

5.3.2. Análises Instrumentais.

5.3.2.a. DRX.

A análise de DRX do gesso revelou uma estrutura tipicamente cristalina, figura 84, coerente com a caracterização na bibliografia [107] que atribui aos picos na posição $2\theta=14,67^\circ$, $2\theta=25,72^\circ$ e $2\theta=29,79^\circ$ correspondentes aos planos (200), (220) e (400), respectivamente, da Bassanita, mineral composto pelo sulfato de cálcio hemi-hidratado, assim como os picos de menores intensidades.

Figura 84 – Difratoograma de raios X do hemi-hidrato de sulfato de cálcio utilizado na Pesquisa.

As figuras 85, 86 e 87 mostram os difratogramas das dosagens de 1% (IV), 2% (V) e 3% (VI), onde percebe-se que ocorre a eliminação dos picos característicos da argila evidenciando que a aplicação do gesso no material não impede o fenômeno de esfoliação ou intercalação e, também, não promove alterações significativas na região entre $2\theta=10^\circ$ e $2\theta=30^\circ$, característica da blenda polimérica de referência (Controle-copo), percebendo-se apenas a redução da intensidade dos picos associados aos aumentos das cargas minerais e a similaridade entre as mesmas. Contudo, destaca-se que, com relação ao gesso, os picos característicos $2\theta=14,67^\circ$, $2\theta=25,72^\circ$ e $2\theta=29,79^\circ$ foram suprimidos ou atenuados, indicando também a quebra de sua estrutura.

Figura 85 - Difratoograma de raios X de uma das amostras do filme obtido após a dissolução em solvente, com 1% de carga em massa, com a adição do hemi-hidrato. Amostra IV.

Figura 86 - Difratoograma de raios X de uma das amostras do filme obtido após a dissolução em solvente, com 2% de carga, em massa, com a adição do hemi-hidrato. Amostra V.

Figura 87 - Difratoograma de raios X de uma das amostras do filme obtido após a dissolução em solvente, com 3% de carga, em massa, com a adição do hemi-hidrato. Amostra VI.

Na figura 88 é possível ver o comportamento da formulação apenas com a argila como mineral (bandas I, II e III) e a alteração feita com a adição do hemi-hidrato de Sulfato de Cálcio (bandas IV, V e VI). A banda correspondente à argila foi adicionada para efeito comparativo cujos vestígios do pico característico não aparece em nenhum dos difratogramas individuais das formulações reforçando a evidência do nano efeito sobre a argila no material.

Figura 88 – Difratoograma de raios X comparando o efeito das cargas de argila e gesso com relação ao controle e a formação do nano efeito na argila.

5.3.3. Conclusão parcial do experimento 2.

Pelo exposto percebe-se que há forte indicação da ocorrência de intercalação na argila, a partir da formulação proposta na pesquisa, explorando o mecanismo da solvatação. Observa-se, ainda, que a cristalinidade do sulfato de cálcio foi bastante alterada com a eliminação dos picos característicos mostrados no difratograma do gesso (figura 84) indicando que o método empregado e as substâncias envolvidas foram suficientes para delaminar também os cristais do hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

As análises realizadas e apresentadas foram suficientes para perceber o efeito da adição do hemi-hidrato em pequenas quantidades até 3%. Com isso, encerra-se parcialmente este experimento dois e definindo-se a sua formulação, com hemi-hidrato de sulfato de cálcio, para ser reproduzido com percentuais de carga de 3%,4%,5% e 7%. Com objetivo de se verificar prováveis alterações no desempenho em função da carga adicionada em maior quantidade será dada continuidade às análises nestes percentuais.

5.4. TERCEIRA ETAPA - CONTINUAÇÃO DO EXPERIMENTO 2: AUMENTO DOS PERCENTUAIS DE CARGA, PSMACH - 3, 4, 5, 7.

5.4.1.Características visuais.

Percebeu-se a tendência a formação de um número maior de vesículas na produção de filmes que tendeu a diminuir na medida em que era aumentado o volume da matriz e solvente, alterando-se também o tempo e modo de agitação. Isto pode estar relacionado com a quantidade de sulfato livre na reação, em termos de volume de material, e do tempo necessário para evaporação da fase gasosa antes da solidificação e formação do filme. Esta hipótese pode ser justificada pelo fato de ter sido produzido um filme de maior espessura, flexível, e de bom aspecto visual após alterações nestes fatores.

5.4.2. Análises instrumentais.

5.4.2.a. DRX.

Como se trata, de reprodução do método para produção em maior escala, utiliza-se nesta discussão, apenas os difratogramas comparativos.

Na figura 89 e sua ampliação, até a posição $2\theta = 30^\circ$, figura 90, percebe-se a similaridade com os resultados anteriores, com exceção do PSMACH 4. Percentual que foi acrescido e apresentou um comportamento diferenciado, principalmente na região da mistura polimérica. Este resultado diferenciado, desperta curiosidade, pois além de ser mantido o efeito sobre a argila (intercalação-esfoliação), sugere algumas alterações também nos constituintes poliméricos, em termos de estrutura, merecendo reanálises e reproduções, específicas, de procedimento e formulação que pode ser objeto de estudos posteriores.

Figura 89 – Comparação entre os difratogramas de raios X das quatro amostras com percentuais distintos, 3% - PSMACH 3; 4%-PSMACH 4; 5% - PSMACH 5 e 7% - PSMACH 7.

Figura 90 – Comparação ampliada entre os difratogramas de raios X das quatro amostras com percentuais distintos, 3% - PSMACH 3; 4% - PSMACH 4; 5% - PSMACH 5 e 7% - PSMACH 7.

Os resultados encontrados, em termos de difração de raios-x, referenciados na literatura sobre o tema sugerem que método e formulação empregados na síntese de nanocompósitos baseados em argila com matriz polimérica a partir de copos descartáveis de poliestireno até o momento, apresentaram resultados coerentes com o nano-efeito entre a argila e a matriz polimérica, assim como com o hemi-hidrato de sulfato de cálcio. Com as demais análises pode-se avaliar a qualidade destes materiais, principalmente em termos de comportamento térmico e mecânico das amostras rígidas, que indicarão a aplicabilidade deste material ao propósito inicial, peças e produtos aplicáveis na construção civil.

5.4.2.b. FTIR.

Na figura 91 apresenta-se os espectros vibracionais das quatro substâncias principais que participam da mistura do experimento 2, final e, observando as figuras (a), (b), (c) e (d) percebe-se que as mesmas indicam a presença de componentes similares desde

a região de impressão digital das substâncias até as faixas de frequência vibracionais mais amplas correspondente aos maiores números de onda, região assinalada nos gráficos. Esta evidência leva a crer, com base em Xu *et al* (2002) [106], principalmente, que pode ocorrer efeito sinérgico entre os constituintes das partes, isto é, ocorrer a interação entre os radicais e átomos similares presentes nos componentes potencializando e/ ou conferindo maior estabilidade às reações; isto pode influenciar, positivamente, nas propriedades finais do material.

Além do apresentado no tópico relativo a esta análise, no Experimento 1, acrescenta-se o espectro relativo ao gesso, figura 91(c) no qual se destaca a presença de grupos funcionais principais, conforme referência [106], representados pelas bandas em 1625 cm^{-1} , 3556 cm^{-1} , 3612 cm^{-1} relativas ao grupo (O-H), e os grupos (SO_4^{2-}) relativos aos números de onda 591 cm^{-1} , 663 cm^{-1} , 1007 cm^{-1} e 1132 cm^{-1} . Ambos os grupos de grande importância nos potenciais iônicos da mistura.

Figura 91 – Espectros de FTIR comparando-se as bandas características das vibrações dos elementos constituintes do material, individualmente. (a) – Glicerol; (b) – BSC (MMT); (c) – Hemi-hidrato de sulfato de cálcio e (d) – Fragmento do copo da blenda de poliestireno.

Dentre os filmes produzidos, foi selecionado para a análise um da mistura apenas com a argila, servindo como controle, e outro com a adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio, ambos com percentual de carga de 5%. Foi utilizado um outro equipamento, Marca Agilent, modelo Cary 630, analisado em termos de transmitância, figura 92. Percebe-se que houve a permanência dos efeitos observados no experimento anterior em termos de faixas de vibração das ligações, porém com diferenças de intensidade dos picos de transmissão entre as duas amostras com mesmos percentuais, o que indica a potencialização do efeito, tanto com o aumento do percentual (5%, comparado ao primeiro experimento), quanto devido à introdução do hemi-hidrato de sulfato de cálcio. A alteração do pico característico relativo a banda nas posições 1007cm^{-1} e 1132 cm^{-1} correspondentes ao grupo sulfato sugere intensa atividade deste, com alterações nas ligações.

Figura 92 – Espectro de FTIR com a comparação entre as transmitâncias dos materiais com percentuais de carga de argila e com carga de argila mais hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

5.4.2.c. Desempenho térmico.

Nas figuras 93 a 96, são apresentados os termogramas relativos aos percentuais de carga (3,4,5 e 7%) individualmente. Para um material compósito polimérico o aumento da estabilidade térmica, representado pelo aumento da temperatura de início de degradação, no termograma, é significativo pois pode influenciar, bastante, na aplicação do mesmo. Percebe-se que o processo de degradação térmica nas formulações com sulfato resultou em dois estágios, o que pode ser explicado pelo aumento da presença de elementos termicamente mais estáveis presentes no gesso, sulfato de cálcio e outros elementos químicos, resultando em maior preservação de massa do material. Para determinadas aplicações, limitação da propagação de chama por exemplo, este pode ser um aspecto favorável, que será motivo de discussão posterior. Percebe-se, em todas as figuras, a influência dos solventes mais voláteis e perda de água, caracterizado pela deflexão da curva na região em torno de 200°C e momentos iniciais da análise.

Figura 93 – Termograma do segundo grupo de amostras com a adição de nano cargas e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nas proporções de 3 %. Amostra 3 – Massa: 4,016mg – LAREX, Operador: Victor, 17/07/2014. Dados traduzidos do equipamento.

Figura 94 – Termograma do segundo grupo de amostras com a adição de nano cargas e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nas proporções de 4%. Amostra 4 – Massa: 6,77mg – LAREX, Operador: Victor, 18/07/2014. Dados traduzidos do equipamento.

Figura 95 – Termograma do segundo grupo de amostras com a adição de nano cargas e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nas proporções de 5%. Amostra 5 – Massa: 6,77mg – LAREX, Operador: Victor, 18/07/2014. Dados traduzidos do equipamento.

Figura 96 – Termograma do segundo grupo de amostras com a adição de nano cargas e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nas proporções de 7%. Amostra 7 – Massa: 5,937mg – LAREX, Operador: Victor, 18/07/2014. Dados traduzidos do equipamento.

Na tabela 6 apresenta-se um resumo dos dados principais das amostras do experimento 2, onde se percebe os ganhos de conservação de massa a altas temperaturas em relação aos dados do experimento 1 - amostras (A), (B) e (C).

Tabela 6- Explicitação resumida dos dados da TG indicando a melhoria do desempenho térmico.

Amostra	Argila (%)	Primeiro estágio			Segundo estágio	
		Temperatura de início da decomposição. °C	Pico °C	Temperatura final da decomposição. °C	Reinício °C	Temperatura final de degradação da amostra. °C
Referência	0	370,0	424,8	490,3	-	-
(A)	1	380,9	413,1	494,7		
(B)	2	279,2	413,1	506,7		
(C)	3	399,4	418,1	517,9		
3	3*	400,7	416,8	437,4	617,2	703,5
4	4*	398,9	413,9	540,9	615,9	735,9
5	5*	400,1	417,3	437,0	557,1	713,2
7	7*	399,3	416,4	438,4	625,9	695,7

*Argila e sulfato de cálcio.

Outro aspecto relevante diz respeito à T_g única, para cada percentual no primeiro grupo de amostras, experimento 1, indicando uma adequada dispersão e interação entre os componentes da mistura. No experimento 2, com a adição do HH, ocorre o surgimento de uma deflexão da curva a partir de 557°C, correspondente ao percentual de 4%, e temperaturas próximas nos outros percentuais, caracterizando outro estágio de desempenho térmico diferenciado, provocado pelo hemi-hidrato de sulfato de cálcio, e resultando em outra região de transição no material. Isto pode indicar que não foi total a homogeneização do hemi-hidrato na solução, conferindo à mistura um comportamento de compósito convencional em relação à adição do HH.

Do primeiro grupo de amostras, experimento 1, foi possível avaliar a T_g de cada uma delas já indicados na tabela 5 que resume os dados do desempenho térmico das mesmas e da amostra controle (referência), onde se percebe uma ligeira redução da T_g em relação à referência o que pode refletir em ganho de flexibilidade do material.

5.4.2.d. Microscopia Eletrônica de Varredura.

No experimento 2, foram produzidas amostras com percentuais de 3%, 4%, 5% e 7% adicionada de hemi-hidrato de sulfato de cálcio, o que resultou em uma superfície marcada por fragmentos do mineral, figuras 97 a 100 (a) e (b) e na região da aresta, fratura, percebe-se uma morfologia com a matriz formando franjas, figuras 97 a 100(c), como na experiência anterior. Porém, ao se observar em escala ampliada, não se percebe a ocorrência de aglomerações argilosas indicando uma interação total entre está e o hemi-hidrato e a consequentemente dispersão dos dois minerais na matriz polimérica. Uma superfície rica em poros também é observada que aumenta na medida em que se aumenta a carga de hemi-hidrato imagens (a) das micrografias 97 a 100.

Nas amostras deste experimento, percebe-se que houve uma desordenação da estrutura do hemi-hidrato cuja aparência típica, pequenos cristais menores que 10µm, de forma bem definida, são percebidos em pequenas quantidades e dispersos na matriz.

(a) 4% – Superfície do filme ampliada 200x

(b) 4% – Superfície do filme ampliada 1000x.

(c) 4% – Seção transversal, perfil, ampliada 1000x.

Figura 98 - Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a face e perfil do material com 4% de carga e com o hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

(a) 5% – Superfície do filme ampliado 200x.

(b) 5% – Superfície do filme ampliada 1500x.

(c) 5% – Seção transversal, perfil, ampliada 2500x- indicando morfologia franjada.

Figura 99 - Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a face e perfil do material com 5% de carga e com o hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

(a) 7% – Superfície do filme ampliada 100x

(b) 7% – aresta do filme ampliada 200x.

(c) 7% – Seção transversal, perfil, ampliada 2500x- indicando morfologia franjada.

Figura 100 - Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a face e perfil do material com 7% de carga e com o hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

Nas figuras 101 a104, percebe-se que ocorreu uma intensa reação com a formação de fios poliméricos interligados formando uma rede desordenada, assim como a ocorrência de fases isoladas, sólidas, constituintes do mineral, com zonas de interface bem definidas.

As características da matriz, em forma de franjas, assim como no experimento 1, podem ser consequência da ação dos grupos (O-H) abundantes nesta reação e a formação da rede desordenada de “fios poliméricos”, exclusivamente no experimento 2, sugere ramificações de cadeias de forma aleatória.

Figura 101 – Micrografia fratura da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe ampliado 5000x da rede de fios da matriz polimérica (elipse tracejada) e fases sólidas do mineral, isoladas (seta de tracejado curto) no percentual de 3%, na amostra solidificada, com hemihidrato de sulfato de cálcio, após a evaporação do solvente.

Figura 102 – Micrografia da fratura da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe ampliado 2500x da rede de fios da matriz polimérica e fases solidas do mineral isoladas (seta de tracejado curto), no percentual de 4%, na amostra solidificada, com hemi-hidrato de sulfato de cálcio, após a evaporação do solvente.

Figura 103 – Micrografia da fratura da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe ampliado 5000x da rede de fios da matriz polimérica e fases solidas do mineral isoladas, no percentual de 5%, na amostra solidificada, com hemi-hidrato de sulfato de cálcio, após a evaporação do solvente.

Figura 104 – Micrografia da fratura da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando detalhe ampliado 5000x da rede de fios da matriz polimérica e fases sólidas do mineral isoladas, no percentual de 7%, na amostra solidificada, com hemi-hidrato de sulfato de cálcio, após a evaporação do solvente.

A formação da rede de fios, pode ser explicada pelo seguinte mecanismo: Na solução polímero-solvente estão presentes grandes quantidades de íons positivos (Cátions) por exemplo, H^+ e, como no mesmo são imersas as substâncias que contém íons negativos ($^-$) Ânions, em sua constituição como o glicerol, ou em suas lamelas, como a argila e o sulfato, surgirão diferenças de potenciais iônicos que geram forças eletrostáticas entre as pontos distintos da solução que dependendo da densidade de carga pode ocorrer a atração que definirão caminhos preferenciais formando os fios poliméricos, resultado do deslocamento do ponto de menor potencial para pontos de maior potencial iônico. É o mesmo princípio que explica a intercalação, porém neste caso, a adição do hemi-hidrato tende a aumentar a densidade de cargas devido aos elementos químicos presentes em sua constituição, notadamente o sulfato (SO_4^{2-}) com grande potencial iônico e abundante no material.

5.4.2.e. Características mecânicas.

Nesta análise foi empregada uma outra máquina de tração com características similares ao primeiro experimento, porém no laboratório do Instituto Federal de Educação ciência e Tecnologia do ES. Foi elaborada conforme a ASTM 882 com os filmes cortados em forma de fitas retangulares, figura 105. Em todos os testes de resistência à tração foram criados grupos de amostras para cada percentual com cerca de 5 espécimes para cada grupo e obtido um resultado médio final, tabela 7.

Figura 105 - Amostras cortadas, em fitas retangulares, conforme a ASTM 882. Experimento 2.
Foto: Autor

Observa-se que o efeito resultante do acréscimo de carga, não ocorreu de modo expressivo, e sim, em termos médios, em um pequeno percentual, mantendo-se estáveis, em números inteiros, o valor da resistência à tração mesmo com o aumento de carga. O material aparentou maior superficial e isto também influenciou nos resultados do ensaio. Estima-se que se controlando a porosidade do material é possível obter valores mais elevados de resistência à tração. Contudo, a presença

excessiva de carga pode proporcionar ao compósito melhorias limitadas neste quesito.

Tabela 7 – Média final dos ensaios de resistência à tração.

Grupos de Amostras.	% de Argila	Resistência à tração na ruptura. (MPa)	Desvio padrão Σ
00B	0	13,26	1,3
(A)	1	10,64	0,78
(B)	2	11,27	2,21
(C)	3	12,71	1,60
3	3*	10,84	1,52
4	4*	11,19	2,22
5	5*	11,76	1,14
7	7*	11,51	1,35

* Com a adição do Hemi-hidrato

Devido ao fato do material estar sendo produzido em formas de filmes, a avaliação da flexibilidade destes espécimes, experimentos 1 e 2, foi feita de modo qualitativo, aparente. Indicando um material de boa qualidade visual, textura e com potencial para a produção de artigos e acessórios para aplicações diversas. No caso do experimento 2, desde que controlada a porosidade e espessura, conforme relatado e visualizado na figura 106.

(A)

(B)

Figura 106 - Avaliação da flexibilidade aparente do material produzido. Foto: Autor.

5.4.3. Conclusão do experimento dois – Terceira etapa.

Os resultados das análises obtidos até então, com o material adicionado do hemi-hidrato de sulfato de cálcio nos percentuais 3,4,5 e 7%, e produzidos em formas de filmes, como no experimento 1, pode ser considerado favorável, mesmo que não tenha apresentado uma resistência à tração na ruptura superior à referência. Contudo, apresentou boa flexibilidade e uma característica visual e morfológica satisfatória.

A partir da adição do hemi-hidrato, acredita-se que o material possa a ser identificado como um compósito polimérico particulado com argila e hemi-hidrato de sulfato de cálcio, conforme definições de Marinucci, G. (2011) [108], apesar do nano efeito da argila permanecer, porém, agora, não exclusivamente. A permanência do nano efeito se explica, principalmente e até o momento, pelas análises de DRX e assim como o aumento, mesmo ínfimo, da resistência à tração proporcionais ao aumento de carga. Com os resultados observados foi definido os percentuais de 3, 5 e 7 para se reproduzir o experimento, com maior volume de material, produzindo folhas mais espessas a serem submetidas à moagem, extrusão para a produção de grãos, análise do índice de fluidez e injeção de corpos de provas rígidos para alguns novos ensaios, visando a aplicação, a serem comparados com o GPPS e o HIPS, bastante utilizados na produção de materiais plásticos diversos em aplicações comerciais e industriais de vários segmentos.

5.5. QUARTA ETAPA - GRÃOS E CORPOS RÍGIDOS.

Para os corpos de prova produzidos nesta etapa são mantidas as denominações: PSMACH 3, PSMACH 5 e PSAMACH 7.

5.5.1. Características Visuais.

Os corpos de prova após serem extrudados e injetados apresentam a mesma coloração da versão em filmes, diferenciados do GPPS, transparente, e do HIPS

(branco) figura 107. Apresentam superfície aparentemente lisa e sem poros. Ressalta-se que estas características são consequência dos processos a que foram submetidas as amostras devido à temperatura e pressão de processamento.

Figura 107 – Aspectos visuais da amostra do material produzido comparada ao comercializado. A seta indica o material produzido, PSMACH. Foto: Autor.

5.5.2. Análises Instrumentais.

5.5.2.a. DRX e FTIR.

Pelo fato de já ser conhecido e bastante analisado nos experimentos 1 e 2, a matéria prima, com a qual se produziu as amostras e as temperaturas de processamento terem sido abaixo do valor da temperatura de degradação do material. Optou-se pelo foco nas análises das grandezas de interesse ao processamento e comercialização do produto. Portanto, não serão apresentados os dados relativos ao DRX e FTIR.

5.5.2.b. Microscopia eletrônica de varredura.

As figuras 108 e 109 mostram a superfície e aresta, respectivamente, de um corpo de prova que passou pelo processo de extrusão e injeção gerando amostras rígidas com superfície rica em partículas minerais. Na aresta percebe-se que, diferente dos filmes onde ocorriam as franjas, as pressões e temperatura de injeção contribuíram na moldagem da matriz conferindo a esta uma morfologia densa nas regiões homogêneas típica de sólidos amorfos, com maior uniformidade e alguma porosidade relativa a evaporações de gases originados nas reações e solvente.

Figura 108 - Micrografia da superfície da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a superfície do corpo de prova injetado do PSMACH 5, ampliado 2000x. Superfície rica em partículas minerais resultante da adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

Figura 109 – Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura mostrando a fratura do corpo de prova injetado do PSMACH 5, ampliado 78x. região rica em partículas minerais resultante da adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

Contudo, prevalece os vestígios das ligações estabelecidas pela rede de fios poliméricos, modificados pela extrusão e injeção, perceptíveis nas imagens de maior magnitude. Figura 110.

Nos detalhes ampliados da aresta, figuras 110 e 111 percebe-se os vazios resultantes, prováveis do processo de evaporação da fase gasosa. Percebe-se também, formas esféricas atribuídas à fase estireno-butadieno presente na formulação dos copos. Outras formas diversas podem ser atribuídas aos elementos químicos, ou grupamento deles identificados na análise de EDS. Ainda, nas amostras observadas, na escala visualizada, não se percebe a formação característica de aglomerações argilosas típicas quando ocorre falhas nas dispersões e há incompatibilidade entre a nanoargila a matriz polimérica, indicando que a mesma está presente no material de modo disperso e ocorreu compatibilidade, um dos objetivos da mistura.

Figura 110 - Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura da fratura do corpo de prova injetado do PSMACH 5, ampliado 4400x.

Figura 111 - Micrografia da amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura da fratura do corpo de prova injetado do PSMACH 5, ampliado 2000x.

5.5.2.c. Características mecânicas das amostras.

Os corpos de prova, agora rígidos, PSMACH 3, PSMACH 5 e PSMACH 7 junto com o HIPS e o GPPS foram submetidos aos ensaios de Resistência à Tração, Resistência à Flexão e Resistência ao Impacto. Os grãos extrudados resultaram em amostras que foram submetidas aos ensaios, do índice de Fluidiez, segundo a ASTM D-1238, método 190°C para 5kg, no Plastômetro da empresa N Z Cooperpolymer Ltda, faixa de temperatura de uso de 0°C a 300°C, utilizando aproximadamente 7 gramas do material.

5.5.2.c.1. Índice de Fluidiez (MFI)

O índice de fluidiez, ou índice de fluidiez no estado fundido, de um polímero é um indicador que traduz o estado reológico do material, assim como a viscosidade, e taxa de cisalhamento da resina, pode ser utilizada como controle de adequação da matéria-prima a um determinado processamento [11]. Assim, junto com a T_g resumem informações importantes sobre a processabilidade do material e, como trata-se de um material reciclado, este teste serve de indicador quanto à possibilidade de processamento do material a partir da comparação com outras matérias primas atualmente comercializadas.

Na pesquisa utilizou-se como referência o Índice de Fluidiez do GPPS e do HIPS por serem materiais tradicionalmente processados e comercializados servido, portanto como indicador da qualidade do material produzido.

Resultando nos seguintes valores, em g/10min:

- GPPS (N1961): 6,78;
- HIPS (484): 0,92
- PSMACH 3: 4,26
- PSMACH 5: 7,08
- PSMACH 7: 4,26

Os resultados foram considerados satisfatórios, tanto para a extrusão quanto para a injeção o que foi comprovado no efetivo processamento dos mesmos.

5.5.2.c.2. Tração, Flexão e Impacto.

Para cada tipo de material produzido, PSMACH 3, PSMACH 5 e PSMACH 7, foram produzidos corpos de prova em quantidade suficiente para os ensaios de Resistência a Tração (ASTM 638), Resistência a Flexão, método dos três pontos (ASTM D790) e Impacto IZOD, com entalhe (ASTM D256), figura 112. O material de referência continuou a ser o HIPS e o GPPS que são comercializados e servem de parâmetro de controle dos resultados. Principalmente o HIPS devido a sua intensa aplicação em produtos de vários segmentos.

Figura 112 – Corpos de prova injetados para os ensaios mecânicos. Foto: Autor.

Os testes indicaram que, com exceção do alongamento percentual e a resistência ao impacto (IZOD), os demais resultados, Resistência à flexão, módulo de flexão, resistência à tração no material produzido foram superiores ao HIPS em todos os percentuais de carga, tabela 9. Para um material reciclado o resultado é considerado significativo conferindo ao mesmo uma real possibilidade de utilização. Contudo, nestes mesmos parâmetros tanto o HIPS como os três materiais produzidos mostraram ser ligeiramente inferiores ao GPPS. Este, no alongamento percentual e resistência ao impacto se mostrou bastante inferior aos materiais produzidos. Isto coloca o compósito produzido a partir de copos reciclados com uma alternativa para aplicações entre os dois materiais que são utilizados como referência, a depender dos requisitos de projeto de cada aplicação.

Um aspecto digno de nota é que, segundo Collins (2002), *apud* Kuswanty *et al* (2003) [09], a avaliação da resistência à tração é suficiente para definir o uso, pois a teoria da falha no projeto mecânico de um material se baseia nesta propriedade. E o material rígido produzido apresentou ganhos não só nesta, como em outras propriedades.

Percebe-se ainda que uma fração do estireno-butadieno, identificado na composição dos copos, e responsável por conferir alta resistência ao impacto no HIPS, permaneceu durante o processo de reciclagem, continuando a proporcionar no material produzido uma resistência ao impacto maior que o GPPS. Este fato reitera a percepção nas análises de FTIR, onde foi percebida a manutenção das bandas relativa às principais ligações existentes na formulação dos copos comparadas ao material produzido.

Os resultados são apresentados na tabela 8, onde adiciona-se o índice de fluidez para efeito, também, de comparação e resultado do ensaio de resistência ao impacto (IZOD) conforme ASTM D256, em que foram empregados 5 corpos de prova para cada material.

Tabela 8 – Média final dos ensaios das propriedades mecânicas dos materiais produzidos em comparação com os materiais comerciais.

MATERIAL	RESISTÊNCIA A FLEXÃO (MPa)	MÓDULO DE FLEXÃO (MPa)	RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa)	ALONG. (%)	RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD (J/m)	ÍNDICE DE FLUIDEZ 190°C / 5Kg. (g/10min)
N1921 GPPS	136,27	22939,10	28,58	2,08	14,9	6,78
484 HIPS	78,39	13655,29	24,65	93,175	129,6	0,92
PSMACH 3	99,89	16679,60	25,74	38,39	43,7	4,26
PSMACH 5	91,86	14424,48	27,24	16,77	18,3	7,08
PSMACH 7	100,40	16262,49	28,22	36,26	34,5	4,26

5.5.3. Conclusão da quarta etapa.

Com os resultados apresentados nesta etapa, confirma-se que o compósito desenvolvido nesta tese, desde as etapas anteriores, demonstra ser um material com os requisitos aplicáveis ao processamento e com propriedades e características importantes para especificação o que o torna possível de utilização, comparado ao comercializados, nos parâmetros estudados. Contudo percebe-se que alguns aspectos podem ser melhorados e merecem estudos mais específicos, o que estimula novas pesquisas.

Os tópicos seguintes tratam de esclarecer algumas questões importantes como a investigação de composição química, estudar o comportamento do material sob chama e apresentar algumas constatações observadas em análises especiais de microscopia ótica e microscopia eletrônica de transmissão.

5.6. INVESTIGAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS – EDS E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

5.6.1. Espectroscopia de dispersão de energia por raios X (EDS).

Os resultados das diversas análises, assim como o desempenho do material dependem fortemente de sua composição química, principalmente por não se tratar apenas das cadeias poliméricas puras e suas interações, mas adicionada por minerais e estes são compostos por vários elementos químicos. Estes elementos podem contribuir tanto nas ligações atômicas no material como também, na geração de forças eletrostáticas resultantes das diferenças de potenciais iônicos, que favorecem à interação com as cadeias poliméricas. Para tanto, por meio da técnica EDS, aproveitando as imagens geradas na microscopia eletrônica de varredura foram identificados alguns elementos no experimento 1, no experimento 2 e no experimento 3 filmes, na amostra rígida, PSMACH 5, foram feitas novas análises. Para os materiais em pellets PSMACH 3, PSMAC 4 e PSMACH 5 foram feitas, também, a análise qualitativa de fluorescência de raios X. A presença do ouro nas análises, é consequência do preparo das amostras para observação no MEV, e por isso, foram desconsideradas.

As figuras 113 e 114 exemplificam a obtenção dos dados que, por praticidade e facilidade na análise foram identificados nas tabelas 9, 10 e quadro-2.

Figura 113- Micrografia da face do corpo de prova injetado do PSMACH 5, indicando os pontos de análise das substâncias e os respectivos espectro correspondentes: 30, 31, 32 e 33.

Tabela 9 - Composição química dos espectros correspondentes à superfície da amostra indicada na figura 113.

Espectro		Elemento químico														
		C	O	Fe	Si	Ca	Al	S	Ti	Mg	Cl	K	Sb	Mo	Zn	Na
30	%	75,4	17,8	2,9	1,7	1,0	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	-	-	-	-
	σ	0,4	0,4	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
31	%	47,9	23,3	-	0,2	18,5	-	-	-	8,7	-	-	1,3	-	-	-
	σ	0,4	0,5	-	0	0,2	-	-	-	0,1	-	-	0,2	-	-	-
32	%	82,3	13,6	0	0,2	2,2	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,7	0,3	0,2
	σ	0,4	0,4	0	0	0	0	-	0	0	0	0	-	0,1	0	0
33	%	90,5	7,2	0,1	0,5	0,6	-	-	0,2	-	-	-	-	0,9	-	-
	σ	0,3	0,3	0	0	0	-	-	0	-	-	-	-	0,1	-	-

Figura 114 - Micrografia da aresta do corpo de prova injetado do PSMACH 5, indicando os pontos de análise das substâncias e os respectivos espectros correspondentes: 39 a 45.

Tabela 10 - Composição química dos espectros correspondentes à superfície da amostra indicada na figura 114.

Espectro		Elemento químico														
		C	O	Fe	Si	Ca	Br	Ta	Ti	Mg	Cl	K	Sb	Mo	Zn	Na
39	%	78,3	8,4	1,2	0,8	5,1	-	-	2,5	-	-	-	-	3,7	-	-
	σ	0,7	0,7	0,1	0	0,1	-	-	0,1	-	-	-	-	0,4	-	-
40	%	83,1	12,1	0,5	-	3,5	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-
	σ	0,7	0,7	0,1	-	0,1	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
41	%	82,1	11,7	1,2	-	4,0	-	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-
	σ	0,8	0,9	0,2	-	0,1	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
42	%	80,3	9,9	0,9	0,5	4,0	0,3	-	1,4	-	-	-	-	2,6	-	-
	σ	1	0,8	0,2	0,1	0,1	0,7	-	0,1	-	-	-	-	0,4	-	-
43	%	76,8	8,1	1,8	0,7	5,0	1,9	-	5,6	-	-	-	-	-	-	-
	σ	1,1	0,9	0,2	0,1	0,2	1,0	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
44	%	74,1	7,6	4,5	2,0	7,5	1,4	-	2,9	-	-	-	-	-	-	-
	σ	1,3	1,0	0,3	0,1	0,3	1,3	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
45	%	88,2	9,1	0,4	-	1,5	-	0,1	0,7	-	-	-	-	-	-	-
	σ	0,7	0,6	0,1	-	0,1	-	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	-

5.6.2. Fluorescência de raios X.

Com esta técnica foi possível obter algumas informações adicionais sobre a composição química dos materiais testados que, tabulados junto aos resultados do EDS, aumentam o grau de certeza da presença do elemento químico no material. Estes elementos podem estar presentes desde a composição do copo até na argila ou no sulfato de cálcio. Este último composto de diversos elementos químicos, em comum com a argila bentonita; o que leva a crer que a presença destes interferiram de modo positivo na obtenção e no mecanismo de reforço do compósito.

5.6.3. Conclusão

No quadro 2 pode ser percebido que existe a presença tanto de metais como não metais da tabela periódica, que alguns elementos aparecem tanto nas análises iniciais quanto nas finais, indicando fazerem parte dos componentes minerais utilizados na formulação. Os elementos detectados uma única vez em qualquer dos estágios das pesquisas podem ser atribuídos à contaminação da amostra ou do equipamento.

A linha em destaque, (vermelha) refere-se ao HIPS, poliestireno de alto impacto que foi analisado por fluorescência de raios X, como elemento de referência, ou controle, e percebe-se que muitos elementos presentes nesta amostra se repetem nos materiais produzidos, indicando que estes devem fazer parte da formulação dos copos descartáveis. Alguns destes são reconhecidos pela grande toxicidade, como os metais Cádmio e Cobalto e o não metal, Bromo, por exemplo. Outros, como o Silício (não metal) e Titânio (metal) já foram identificados na bibliografia como elemento de reforço em polímeros.

Sob este aspecto observa-se que, se o Titânio e/ou qualquer outro elemento está presente tanto no HIPS quanto nas amostras produzidas, PSMACH e filmes, apesar de influenciar, ele não é o elemento diferencial que contribui para a melhoria do desempenho verificada no material. Isto reforça a premissa que a melhoria no mesmo pode ser atribuída ao mecanismo de intercalação, esfoliação.

Os elementos químicos diferenciados das amostras do material produzido em comparação com o HIPS utilizado como referência são o Cálcio, Ferro, Cloro e o Cromo e a maioria das substâncias encontradas no HIPS o foram também nas

amostras do material produzido pela utilização dos copos descartáveis reciclados, indicando que, apesar de origens distintas as substâncias empregadas na fabricação do HIPS podem ser as mesmas empregadas nas formulações dos copos descartáveis. Os elementos químicos diferenciados, presentes só nos materiais produzidos, são comuns na composição química das argilas, como o Cálcio (Ca), Silício (Si), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Potássio (K), e podem ser encontradas também nos hemi-hidrato de sulfato de cálcio (Gesso).

A presença marcante do Enxofre sugere a utilização da “borracha” que confere boas propriedades mecânicas às blendas poliméricas nas quais está presente. Nas demais amostras pode ser atribuída, tanto a formulação do copo, quanto a presença do sulfato. A presença também marcante do Silício, Alumínio, Magnésio, Níquel e Titânio podem, também, influenciar no bom desempenho mecânico final. No caso do Titânio compatibilidade e ganhos em propriedades mecânicas do polímero pode ser exemplificada pelo trabalho Lima *et al* (2015) [30].

Houve uma melhoria da resistência à tração e à flexão dos PSMACHs, em todas as dosagens (3,5 e 7) rígidos em comparação com o HIPS, contudo não se atingiu, em termos de resultado, a sua resistência ao impacto, ponto forte dessa blenda polimérica.

Além das propriedades mecânicas, as substâncias envolvidas influenciaram positivamente no comportamento do material sob chama, diminuindo o tempo de propagação desta, assim como o aparente volume de material consumido para um mesmo intervalo de tempo testado, em comparação com o HIPS, de maior interesse comercial. Este tópico será discutido posteriormente.

Assim, a melhoria das propriedades do material produzido pode ser explicada pela presença de seus compostos químicos, puros ou na forma de óxidos, que facilitaram a interação iônica entre os componentes da cadeia polimérica e as lamelas da argila e também a quebra da estrutura do hemi-hidrato de sulfato de cálcio, formando um compósito, com interações em nanoescala, típico de um nanocompósito polimérico.

Quadro 2 – Resultado das análises de EDS e Fluorescência de raios X

ANÁLISE	AMOSTRA	PONTO/ REGIÃO	Elementos químicos significativos presentes nas amostras analisadas																											
			C	O	Ca	Ti	Fe	Si	Na	Al	Mg	S	Cu	Cl	Zn	K	P	V	Ag	Ni	Ta	Sb	Mo	Br	Ta	Sr	Cr	Co	Cd	
EDS	AMOSTRA-3 (Filme)	SUPERFÍCIE	1	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			2	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			3	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
FLUORESCÊNCIA DE RX	PSMACH3 (Pellet prensado)	SUPERFÍCIE		-	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	-	X	-	-	X	-	-	-	X	-	X	X	X	-		
	PSMACH5 (Pellet prensado)			-	-	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	-	X	-	-	-	X	-	X	X	X	-		
	PSMACH7 (Pellet prensado)			-	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-		
	PSHI (Pellet prensado)			-	-	-	X	-	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X	-	-	-	X	-	X	-	X	X		
	GPPS (Pellet prensado)			-	-	-	X	X	-	X	-	X	X	-	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X	-		
				-	-	-	X	-	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	-	-	-	X	-	X	-	X	X	
EDS - ÚLTIMOS	PSMACH-5 (INJETADO)	SUPERFÍCIE	30	X	X	X	X	X	-	X	X	X	-	X	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
			31	X	X	X	-	-	X	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-		
			32	X	X	-	X	-	X	X	X	X	-	-	X	X	X	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-		
			33	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-		
		ARESTA	39	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-		
			40	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
			41	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
			42	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	-	-	-	-		
			43	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-		
			44	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-		
			45	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-		

5.7) O DESEMPENHO DO MATERIAL SOB CHAMA.

Na aplicação dos materiais, onde existe o risco de queima do mesmo, alguns aspectos de grande relevância devem ser considerados, tais como: emissão de gases tóxicos, gotejamento, emissão de fuligem, e velocidade de queima assim como quantidade de material queimado em um determinado tempo especificado. O conhecimento do desempenho do material nestes aspectos auxilia na tomada de decisão quanto a sua aplicabilidade em algumas funções ou ambientes específicos e influenciam no tipo de medida de controle que pode ser adotada por ocasião de sinistros. De um modo geral, nos materiais, busca-se a baixa emissão de fuligem e gases tóxicos e mínimo ou reduzido gotejamento, assim como a rápida extinção da chama. Na condição pura, os polímeros comercializados, não apresentam alguns, ou todos, estes requisitos e para tanto tem a formulação alterada para reverter este quadro.

O gotejamento moderado e grande emissão de fuligem é uma característica do poliestireno puro [109]. Normalmente, são utilizados os compostos antichama nas formulações com a intenção de minimizar, melhorar o desempenho do polímero quando em processo de queima na tentativa de se controlar desde o tempo de queima até a o gotejamento e emissão de fuligem. A adição de nano argila também tem sido testada com este propósito em polímeros, assim como a comparação do efeito desta adição comparado aos retardantes de chama. Estes temas, o desempenho do polímero sob chama e suas propriedades térmicas tem estimulado pesquisas por décadas, como nos trabalhos de GILMANN 1999 [110], ZHU et al 2001 [111], BARBOSA et al 2007 [112], KILIARIS e PAPASPYRIDES 2010 [113], ZHENG e WILKIE, 2003 [114], BHASKAR et al 2007 [115].

Por isso, o compósito produzido foi submetido a alguns testes para se verificar o seu desempenho sob chama nos aspectos considerados mais relevantes.

As primeiras informações sobre o desempenho do material submetido a altas temperaturas e queima foram obtidas no experimento um e dois pelas respectivas análises termogravimétricas e mostradas nos termogramas, onde se percebe a temperatura de início e termino de degradação térmica, assim como os aspectos energéticos associados.

Em se tratando do poliestireno, “puro” para efeito de referência, sabe-se que o mesmo quando em queima apresenta chama com aparência amarela, pinga como vela propagando a chama além da típica emissão de fuligem, carbono, resultante da queima de hidrocarbonetos aromáticos.

Os copos descartáveis utilizados na Tese, como visto até então, não são fabricados de poliestireno puro e na pesquisa decidiu-se testar um grupo de amostras, primeiramente em filmes com a adição do HH e posteriormente os espécimes rígidos, em função da dosagem de carga (nano argila e hemi-hidrato de sulfato de cálcio) avaliando-se a velocidade da queima, gotejamento, emissão de fuligem e volume de material queimado.

Na queima dos filmes, a chama resultante apresentou comportamento coerente com essas características típicas do poliestireno, conforme figura 115.

(a) Posicionamento conforme ASTM.

(b) Início da queima.

(c) Chama característica

(d) Finalização do ensaio

Figura 115 - Ensaio de queima ASTM D635-98 [102]. Fotos: Autor.

E em termos de tempo de queima em função da dosagem de cargas, tabela 11, a queima mais lenta, aconteceu na amostra com 3% de carga indicando uma boa incorporação destas cargas na matriz polimérica. Ocorreu também um evento de auto extinção na carga de 7% além de apresentar a menor velocidade de queima do

experimento. Isto pode indicar a influência das características térmicas da carga, aliada à interação com as cadeias poliméricas.

Associa-se a maior velocidade de queima com a presença e quantidade de voláteis e substâncias com baixo ponto de fulgor além das características típicas dos polímeros. De um modo geral, os resultados, tanto das análises térmicas quanto do teste de inflamabilidade, mostraram melhorias no comportamento térmico do material proporcional ao aumento da dosagem, com algumas exceções, o que satisfaz as expectativas iniciais para um material polimérico residual.

Tabela 11 - Média da velocidade de queima em função da dosagem.

Dosagem (%)	Velocidade de queima	
	Cm/min	
	Média	σ
3*	15,333	0,5
4*	23,600	3,95
5*	19	0,81
7**	13,666	3,09

** Ocorreu auto interrupção da chama, em uma das amostras sobrando 35mm do material

Na análise de queima dos materiais rígidos com dimensões de 63,5mm x 12,5mm x 3mm, buscou-se avaliar comparativamente como os mesmos queimariam, ou seriam consumidos, em um intervalo de tempo específico, de 60 segundos, sob chama e tempo de queima controlados. Os efeitos das chamas sobre as amostras podem ser vistos nas figuras 116 a 120, fotografias do material residual. Percebeu-se, de maneira clara, o efeito das adições sobre o compósito, pelas características da queima que aconteceram da superfície para o interior do material tendendo a preservar a parte central, melhor percebido nas figuras 118 e 120. Ao contrário dos espécimes de controle, GPPS e o HIPS, que foram totalmente extintos ao longo de toda a massa sob as mesmas condições de teste.

A queima de menor massa, do exterior para o interior, isto é, uma extinção mais lenta dos compósitos produzidos (PSMACH 3, PSMACH 5 e PSMACH 7) pode ser explicado pelo mecanismo de confinamento das cadeias poliméricas na parcela intercalada ou pela boa dispersão da argila e/ou lamelas na matriz polimérica,

principalmente com a ocorrência dos fenômenos, ou nano efeitos esfoliação-intercalação e pela presença de voláteis, superficiais, que são consumidos com baixa energia térmica produzido no mecanismo da queima. A presença, tanto na argila, quanto no hemi-hidrato de sulfato de cálcio, de átomos metálicos resistentes as altas temperaturas (em relação aos polímeros ricos em hidrocarbonetos), também contribuem para a preservação da massa do compósito durante a transferência de energia térmica a partir da superfície.

A alta inflamabilidade do Poliestireno já foi apontada por DULKOVA et al (2013) [116] em estudo dos efeitos sinérgicos no comportamento como retardantes de chama do nanocompósito poliestireno-argila. No estudo os autores avaliam não só as argilas lamelares modificadas e não modificadas, como também em nanotubos, melanina, hidróxido de magnésio em dosagens de 5% em massa onde constataam o grande potencial da nanoargila lamelar, no HIPS, como substituto de retardantes de chama baseados em bromo. O efeito sinérgico entre o retardante de chama convencional e a nanoargila no PSHI também foi estudada por ISITMAN, N.A. e KAINAK, C. (2010) [117]. Os estudos citados destacam os ganhos em propriedades, de um modo geral, dos nanocompósitos argilosos e sua influência como retardante de chama e em Gilmann (1999) [110] percebe-se a grande redução do pico de potência por m² de área (HRR - Heat release rate) do nanocompósitos argilosos polimérico em relação ao polímero puro, no estudo, o Nylon 6, o que, como nos estudos de JANG, B.N.; WILKIE, C.A (2005) [118]. Dentre outras melhorias, se traduz em diminuição da degradação térmica do material em um longo período de tempo, aumentando a sua durabilidade.

Figura 116 - Resíduos da Queima das amostras rígidas injetadas após 60 segundos de chama controlada. Foto: Autor.

Figura 117 – Detalhe da extinção do GPPS e do HIPS (PSHI) após 60 segundo de chama controlada. Foto: Autor.

Figura 118 - Detalhe do resíduo da queima por 60 segundos PSMACH 3. Foto: Autor

Figura 119 - Detalhe do resíduo da queima por 60 segundos do PSMACH 5 – parte fixada ao suporte do teste. Resíduo dividido em duas partes devido a ruptura. Foto: Autor.

Figura 120 - Detalhe da queima por 60 segundos do PSMACH 7. Foto Autor.

A relação entre os resultados das análises termogravimétricas e o desempenho do material ao fogo, notadamente os nanocompósitos poliestireno-argila organofílica, encontram precedente na bibliografia [110,111]. Nesta Tese, com adição da nanoargila e do hemi-hidrato de sulfato de cálcio, os resultados do desempenho dos compósitos do experimento, de certa forma, já eram esperados quando se estudou o desempenho térmico do material por meio da TG.

Pelos resultados obtidos, tanto no teste dos filmes quanto dos espécimes rígidos, estes de maior significância para as aplicações pretendidas, conclui-se que o material compósito produzido apresentou um ótimo desempenho, comparado com o HIPS e o GPPS. Isto o torna competitivo para as aplicações onde estes aspectos demandarem maiores atenções.

Contudo, destaca-se que foi observado o comportamento do material de forma qualitativa e, indicando os efeitos das adições sobre o material. Em se tratando de aplicações específicas, e análises quantitativas de energia envolvida no mecanismo, novos ensaios e novas análises devem ser elaboradas, dando-se continuidade, em futuras pesquisas.

5.8. MICROSCOPIA ÓTICA (MO).

Com o objetivo de se observar o arranjo estrutural do compósito em escala micrométrica optou-se por observar o material de dois modos distintos: em forma de filme ultrafino, formado pela deposição da solução na lâmina do microscópio ótico de alta resolução; e, em seguida, material sob a forma rígida, com amostras de espessura

de 100nm após ser preparado no ultra micrótomo. Foram obtidas micrografias específicas para cada análise cujas imagens são analisadas e comparadas com as encontradas na bibliografia quando possível.

5.8.1. Da Solução.

Para a solução foram preparadas três amostras: uma com o copo matriz dissolvido em solvente, amostra controle; a segunda com a adição do glicerol e da argila e a terceira com a adição complementar do hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

O material (amostras de polímeros) para análise foi gotejado sobre uma lâmina de vidro para microscopia e coberto por uma lamínula de vidro e deixado secar a temperatura ambiente. Foram capturadas imagens aleatórias de cada lâmina utilizando um fotomicroscópio (Olympus® AX70) acoplado a uma câmera digital (Axiocam Erc5s, Zeiss®).

Nas imagens obtidas da MO, figuras 121 a b e c, amostra controle, percebe-se uma superfície, mapeada, ou craquelada, indicando a solidificação do filme de forma segmentada formando regiões com limites bem definidos que sugerem regiões de separação entre as cadeias poliméricas da matriz. Os pontos escuros aparentam ser as regiões de aglomeração das substâncias presentes na formulação dos copos que tendem a se concentrar nas regiões limites, que marcam as separações entre as cadeias da matriz.

(a) Micrografia 01- Ampliadas 100x. Escala 100 µm

(b) Micrografia 02- Ampliadas 200x. Escala 50µm

(c) Micrografia 03 – Ampliada 400x. Escala 20µm

Figura 121 – Microscopias óticas da Amostra controle 00

No grupo de amostras com a adição do glicerol e da nanoargila, figuras 122(a), (b) e (c), percebe-se que o glicerol atuou como plastificante separando as cadeias aumentando o volume livre, tornando o material flexível. Os pontos escuros antes nas regiões limites, agora se confundem a nano argila dispersa na fase matriz.

Quanto a esta, que foi passada na peneira de 200 MESH, com malha de 75 μm , observa-se que formam regiões com dimensões em torno de 100 μm . Na condição seca, passando na peneira e supondo o comprimento de uma lamela em torno de 200nm, pode-se supor que se unidas na direção do comprimento envolveriam cerca de 500 lamelas e dimensões maiores implicam que ocorrem as aglomerações com intensidade proporcional ao tamanho observado.

Nas imagens, figura 122(a), percebe-se que não há aglomerações maiores que 100 μm (ligeiramente maior que a malha). Ao contrário, percebe-se grande quantidade de pontos escuros, bem inferiores a esta dimensão, indicando que a argila foi dispersa no meio podendo-se supor que não está ocorrendo aglomeração da nanoargila de modo significativo, pois, se fosse o caso, estas imagens apresentariam regiões com dimensões maiores que as apresentadas. Podendo-se inferir, que está ocorrendo uma boa dispersão desta na solução. Proximidade não implica necessariamente, que esteja ocorrendo, aglomeração, ou formação de tactóides, visto que quando o meio é favorável e a aglomeração ocorre, apresenta uma imagem característica, volumosa com vários pontos com dimensões aparentemente bem maiores que 75 μm , indicando uma possível falha na dispersão.

Outro aspecto relevante, diz respeito ao fato que; por ser dispersa em solução as forças externas que atuam sobre a mistura são as forças da agitação mecânica pré-análise e, com a amostra em repouso, as forças eletrostáticas, de ligações de hidrogênio e de ligações covalentes existentes no meio reacional. E são estas forças que definem as posições das lamelas e conjunto delas, assim como de todas os átomos e moléculas envolvidas na reação. Na solução não ocorre o efeito de forças externas cisalhantes como nas amostras preparadas, ou processadas, tradicionalmente.

(a) Micrografia 01- Amostra com nanoargila e glicerol - Ampliadas 100x. Escala 100 μm .

(b) Micrografia 02- Amostra com nanoargila e glicerol - Ampliadas 200x. Escala 50 μm .

(c) Micrografia 03 – Amostra com nanoargila e glicerol – Ampliada 400x. Escala 20 μm .

Figuras 122 – Microscopias óticas da Amostra com nano argila e glicerol.

Após a adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio (HH), figuras 123(a), (b) e (c), ainda se observa a dispersão tanto da argila quanto do mesmo, com o aumento de formas particuladas, provavelmente devido à quebra da estrutura do hemi-hidrato. A quebra da estrutura é explicada na bibliografia, como possível, pela presença de íons e substâncias que alteram as ligações entre as lamelas do hemi-hidrato, alterando a sua forma característica. Não foi percebida a formação de tactóides influenciada pela presença do HH, mas, pode ser constatada a presença de um número maior de partículas menores que 20 μm , também dispersa na solução, figura 123(c).

(a) Micrografia 01- Amostra com nanoargila glicerol e HH de sulfato de cálcio - Ampliadas 100x. Escala 100 μm .

(b) Micrografia 01- Amostra com nanoargila glicerol e HH de sulfato de cálcio - Ampliadas 200x. Escala 50 μm .

(c) Micrografia 01- Amostra com nanoargila glicerol e HH de sulfato de cálcio - Ampliadas 400x. Escala 20 μm .

Figuras 123 – Microscopias óticas da Amostra com nano argila, glicerol e hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

5.8.2. Da Amostra microtomizada (corpo rígido)

As amostras retiradas dos espécimes rígidos PSMACH 5 e HIPS por microtomia foram observadas ao microscópio ótico, figuras 124, e constata-se que, no compósito produzido, diferente da referência, uma quantidade de material particulado foi arrancada do material pelo esforço da lamina de corte, indicando que estes apresentam uma resistência mecânica bastante superior à da matriz polimérica. No ato dos cortes a laminas de vidro que cortaram o HIPS, tiveram que ser substituídas pela de diamante para os cortes do PSMACH 5, indicando grande rigidez do compósito. Tudo isto leva a crer que foi a influência do hemi-hidrato do sulfato de cálcio que determinou esta característica do material.

Apesar da retirada de fragmentos da amostra, durante o preparo, percebe-se que a integridade, e forma foram mantidas com a coesão do material indicando uma ligação eficiente aos demais componentes da formulação.

(A) HIPS – Ampliada 40x. Escala 200 μm

(B) PSMACH5 – Ampliada 40x. Escala 200 μm

(C) HIPS – Ampliada 100x. Escala 100 μm

(D) PSMACH5 – Ampliada 100x. Escala 100 μm .

(E) HIPS – Ampliada 200x. Escala 50 μm

(F) PSMACH5 – Ampliada 200x. Escala 50 μm .

(G) HIPS – Ampliada 400x. Escala 20 μm

(H) PSMACH5 – Ampliada 400x. Escala 20 μm .

Figura 124 – Micrografias do microscópio óptico comparativas entre o HIPS e o PSMACH 5.

5.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).

Com o mesmo propósito da observação no Microscópio Ótico, as amostras foram observadas ao Microscópio eletrônico de transmissão. Isto é, para analisar a sua constituição, só que em escala nanométrica, tanto da solução quanto da amostra do corpo rígido microtomizada.

5.9.1 Da Solução.

As micrografias da amostra controle, da solução, apresentam manchas claras, figura 125(a), (b), (c) e (d), características das cadeias poliméricas. Na 125(a) percebe-se a ruptura da superfície do filme expondo a estrutura polimérica abaixo da superfície e na 125(c), as fases mais claras envolvidas pela massa polimérica, sugerem a evidencia da presença da borracha (estireno-butadieno) perfeitamente integrada. As regiões mais escuras, figura 125(b), aparentam ser efeitos de sombreamento, indicando uma massa polimérica tridimensional. As figuras sugerem ainda um arranjo ordenado e direcional das cadeias poliméricas.

(a) Micrografia 01- Amostra controle 00 - Ampliadas 25000x. Escala 0,5 μm.

(b) Micrografia 02- Amostra controle 00 - Ampliadas 250000x. Escala 200 nm.

(c) Micrografia 03- Amostra controle 00- Ampliadas 250000x. Escala 100nm.

(d) Micrografia 04- Amostra controle 00- Ampliadas 250000x. Escala 200nm.

Figura 125. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra controle 00, em solução, formando um filme ultrafino.

Com a adição da nano argila e glicerol percebe-se em destaque manchas, partículas, escuras que são associadas à presença de átomos e moléculas de maiores pesos atômicos que impedem a penetração do feixe de elétrons do instrumento. Também estão associadas à presença das lamelas da argila, isoladas ou agrupadas. Na figura 126(b) observa-se claramente que: não ocorre a formação de tactóides; as partículas escuras próximas às formas circulares brancas apresentam dimensões compatíveis

com a bibliografia para as lamelas, entre 100 e 200nm – em escala, aparentam ter 125nm; as formas circulares brancas são associadas ao estireno–butadieno.

Na figura percebe-se a ordenação das cadeias poliméricas e entre elas linhas escuras segmentadas, de fina espessura, coerente com a vista em perfil de lamelas, cujos comprimentos, em escala, também são coerentes com a bibliografia. Estas linhas perfeitamente ordenadas entre as cadeias poliméricas, sugerem os mecanismos de intercalação-esfoliação entre a argila e a matriz polimérica. Ressalta-se que, a delaminação, ou esfoliação, é a separação das lamelas e estas podem ser vistas de duas formas distintas e que, segundo Apiwantrakull et al (2005) [56], a imagem do nanocompósito gerada no microscópio eletrônico de transmissão podem apresentar duas características: ser do tipo manchada, como mostrada tradicionalmente, ou em “nuvens transparentes”, sendo esta última o resultado de uma boa dispersão da argila na matriz e, por isso, algumas podem ser vistas de forma aparentemente, isolada. Similaridade com esta referência podem ser vistas nas figuras 126 (a) e (b), imagem característica de esfoliação em uma região de maior concentração. Nelas as regiões escuras sugerem as linhas de lamelas, em perfis, as regiões claras, caracterizam a matriz polimérica.

(a) - Micrografia obtida no microscópio eletrônico de transmissão do filme ultrafino gerado a partir da solução da mistura solvente polímero e nano argila. Indicando as lamelas de argila entre as cadeias poliméricas. Magnitude 250000x, escala 100nm.

(b) – Imagem que sugere uma boa interação argila-polímero. Ampliada 250000x, escala 200nm.

Figura 126 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do filme ultrafino gerado a partir da solução da mistura solvente, polímero e nano argila.

As imagens na figura 127(a) e (b) sugerem uma forte afinidade entre as partículas brancas (suposto estireno-Butadieno) com as lamelas reforçando a hipótese de que a composição dos copos descartáveis influenciou na interação entre a argila, a matriz e demais componentes favorecendo o mecanismo.

(a) - 25000x escala 1 µm

(b) - 25000x escala 1 µm

Figura 127- Microscopia eletrônica de transmissão com destaque da interação entre os minerais e as lamelas e o suposto estireno-butadieno.

Com a adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio o mecanismo se repete, porém, com o surgimento de mais pontos escuros, partículas associadas a minerais e moléculas com átomos de elevado peso atômico. As linhas escuras características dos perfis das lamelas aparecem em menor frequência figura 128. As formas circulares associadas ao estireno-butadieno não são mais vistas de forma sistemática quanto na formulação anterior, sugerindo uma interferência do hemi-hidrato nesta substância.

Figura 128 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do filme resultante após a adição do HH de sulfato de cálcio. Ampliado 250000x. Escala 100nm.

Percebe-se, na figura 129, a proximidade entre partículas o que sugere a existência de forças atrativas entre as mesmas. A ordenação direcional das cadeias poliméricas é mantida e as supostas lamelas, com dimensões em torno de 200nm, podem ser vistas de forma isolada sugerido que houve melhora na sua dispersão na matriz polimérica. Observando atentamente a figura 130, as imagens sugerem uma ordenação formando-se grupos de partículas afins, isto pode ser provável devido à grande quantidade de átomos e elementos químicos presentes, ressaltando-se a inexistência de forças externas influenciando nesta característica, o que poderia ser explicado pelas forças de interação entre os átomos e moléculas envolvidas.

Figura 129 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com vista superior das lamelas do mineral dispersas na matriz. Ampliada 250000x. Escala 200nm.

Figura 130 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com vista da dispersão das partículas do HH e Montmorilonita na matriz polimérica. Magnitude 25000x. Escala 1μm.

5.9.2. Da Amostra microtomizada (corpo rígido)

As imagens obtidas na microscopia de transmissão da solução, com certa similaridade, se repetem na observação do corpo rígido após a microtomização das amostras, figuras 131 e 132. Ali se percebe a aparente direcionalidade das cadeias poliméricas da matriz de poliestireno, reforçada, agora, pela influência dos esforços de processamento (extrusão e injeção).

Figura 131 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a direcionalidade das cadeias poliméricas e lamelas dispersas.

Percebe-se nas imagens 132 (a), (b) e (c) a existência de vazios associados ao arrancamento de partículas de elevada dureza, na operação de corte por faca diamantada.

A presença de partículas com átomos de elevado peso atômico se repete, caracterizada pelos pontos escuros. As imagens nas figuras 132 (d), (e) e (f) sugerem a morfologia de lamelas do mineral, interagindo com a cadeia polimérica, onde na (f) observa-se duas lamelas em contato pelas extremidades e em contato com uma forma filamentosa em uma região mais densa da matriz. A forma filamentosa, em destaque, com certa similaridade, em análises de MEV com EDS indicou tratar-se da ligação de um grupo de átomos metálicos ligados ao silício e à cadeia carbônica.

Nas imagens não são vistas as linhas contínuas, características das lamelas em perfil, que indicam o esfoliamento; contudo percebe-se que a tonalidade escurecida, regularmente em toda a amostra, coerente com a mudança de coloração visível, indica uma boa dispersão da argila em toda a matriz polimérica e, o grande número de

partículas, percebidas nas ampliações, pode estar associado à presença do hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

Figura 132 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra rígida, indicando o efeito da adição de Montmorilonita e hemi-hidrato de sulfato de cálcio.

6. CONCLUSÕES.

6.1. QUANTO A HIPÓTESE:

Quanto à hipótese de que é possível utilizar os copos descartáveis de poliestireno como matriz de um nanocompósito polímero-argila conclui-se que: Os resultados do estudo das propriedades, a qualidade visual e estrutural dos filmes e corpo rígido constatado pelas análises e ensaios foram satisfatórias e indicam grandes possibilidades de emprego do novo material produzido;

6.2. QUANTO AO MÉTODO:

O método utilizado se mostrou adequado a produção do compósito particulado com argila e a matriz em poliestireno dos copos descartáveis reciclados;

As proporções e dosagens utilizadas na produção dos filmes foram suficientes para avaliar a qualidade do material e, entende-se que a dosagem de três ou cinco por cento são ideais para aplicação de filmes com características apropriadas a aplicações de maior durabilidade para o poliestireno reciclado.

6.3. QUANTO A FORMAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO POLÍMERO-ARGILA:

Apesar do DRX ter mostrado em vários resultados encontrados as características típicas da intercalação-esfoliação, as imagens da microscopia eletrônica de transmissão não corresponderam em todos os resultados àquelas encontradas na bibliografia onde se destacam as lamelas em perfis evidenciando as distâncias interplanares com as linhas representativas das lamelas bem marcadas. Contudo, foram obtidas boas dispersões da solução

pré-solidificação e imagens das lamelas em planos e perfis foram obtidas, caracterizando a ocorrência do nano efeito com a delaminação da argila. O fato da não ocorrência de aglomerações, ou tactóides, em grande escala assim como os resultados dos demais ensaios e análises confirmam a ocorrência do nano efeito; contudo, devido quantidade em massa das adições minerais utilizadas, o material pode ser classificado como compósito particulado de poliestireno reciclado e argila montmorilonita.

6.4. QUANTO ÀS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO:

Todas as análises e ensaios realizados foram necessários e suficientes para comprovar o mecanismo de interação entre os componentes da formulação, e a qualidade do material produzido. Por elas foi possível perceber a influência das adições nas melhorias das propriedades mecânicas e térmicas assim como o comportamento do mesmo sob chama, uma característica de grande relevância quando se pretende utilizar o material na construção e em ambientes construídos. Por se tratar da utilização de um material reciclado (orgânico) e minerais (inorgânicos), a análise química se mostrou de grande importância pois indicou a presença de íons metálicos que exercem grande influência nas interações com as cadeias poliméricas envolvidas, por suas características polarizantes.

6.5. QUANTO A APLICAÇÃO DO MATERIAL.

Acredita-se que o material produzido possa ser matéria-prima para a produção de chapas de vedação e filmes espessos aplicáveis na construção civil, além de pequenos acessórios e artefatos práticos e decorativos. Para aplicação em contato com alimentos líquidos ou sólidos serão necessários os testes regulamentares exigidos pela legislação e órgãos fiscalizadores competentes.

7. CONTRIBUIÇÕES AO CONHECIMENTO

Neste trabalho compreende-se a diferença entre compósito particulado e nanocompósito.

Entende-se que as técnicas de caracterização e qualificação de compósitos e nanocompósitos devem estar associadas às respostas do material aos demais ensaios e análises físicas além da caracterização tradicional, pois o mecanismo intercalação-esfoliação pode não ocorrer de forma integral no material e nem por isso comprometer a sua aplicação para determinadas funções.

O extenso estudo que resultou na obtenção do material indica que as técnicas empregadas, assim como as substâncias envolvidas, são suficientes para trabalhar a reciclagem do poliestireno, compondo uma classe de materiais poliméricos híbridos, com características físicas comparáveis a materiais tradicionais comercializados na atualidade.

Os resultados obtidos neste trabalho contribuem para uma nova perspectiva, um novo olhar, para os resíduos de poliestireno, sobretudo dos copos descartáveis, antes visto como um produto sem perspectiva de aproveitamento e descartado.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos e metodologia aplicada nesta tese novos estudos podem ser desenvolvidos, onde se destaca:

- Aperfeiçoar o método utilizando-se, a bentonita organofilizada em laboratório, misturando-se, pós-uso, os três tipos de poliestireno comercializados, GPPS, HIPS e EPS, sem e com a adição do hemi-hidrato de sulfato de cálcio, diminuindo-se o percentual em massa deste último e comparando-se, com resultados obtidos neste trabalho;
- Estudar a correlação entre as imagens de microscopia de transmissão, a posição das lamelas no material nano compósito, em função do plano de observação, e sua dispersão na solução do nanocompósito obtido por *casting* e por mistura no estado fundido;
- Estudar a aplicação da técnica estudada nesta tese, adaptando-se o tipo de solvente, a outros plásticos comercializados como descartáveis e com o poliestireno expandido e o espumado muito utilizado em embalagens de modo a consolida-la como uma alternativa que envolva a reciclagem de grandes volumes;
- Estudar a alternativa de utilizar um agente de acoplamento, específico, para melhorar a ligação entre os compostos orgânicos e o material inorgânico, melhorando-se, assim, a qualidade do compósito;
- Moldar peças específicas, com o material produzido nesta Tese, direcionada a uma aplicação teste específica e efetuar os ensaios mecânicos na peça. Como por exemplo chapas de vedação para ambientes internos e externos;
- Estudar e analisar os gases resultantes da queima do material, por se pretender a sua aplicação em construções e uso doméstico;
- Estudar o ciclo de vida do material produzido.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [01] European Plastics Recyclers Association (EuPR) – Strategy Paper of Plastics Recyclers Europe, **2012**. How to boost plastics recycling and increase resource efficiency? <http://www.plasticsrecyclers.eu>. [Acesso em 12/01/2015].

- [02] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Pesquisa Industrial **2010**. [Online] **2010**. [ftp://ftp.ibge.gov.br/Industrias Extraativas e de Transformacao/Pesquisa Industrial Anual/Produto2010/piaproduto2010.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Industrias_Extraativas_e_de_Transformacao/Pesquisa_Industrial_Anual/Produto2010/piaproduto2010.pdf).

- [03] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO - ABIPLAST. Perfil **2010**. [Online] **2010**. http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil_2010.pdf.

- [04] _____ ABIPLAST. Perfil **2012**. [Online] **2012**. http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil_2012.pdf

- [05] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States Tables and Figures for 2010. [Online] Dezembro de **2011**. [http://www.epa.gov/wastes/nonhaz/municipal/pubs/2010_MSW_Tables_and Figures 508.pdf](http://www.epa.gov/wastes/nonhaz/municipal/pubs/2010_MSW_Tables_and_Figures_508.pdf).

- [06] Plastivida. Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil (IRmP) **2011**. [Online] Novembro de **2012**. http://www.plastivida.org.br/2009/pdfs/IRmP/Apresentacao_IRMP2011.pdf

- [07] HULSE, Sara. Plastics Product Recycling. A Rapra Industry Analysis Report. U.K. 2000. June 2000. ISBN: 1-85957-222-7.

- [08] KHAN, W.S; et al. **Improving the Economic Values of Recycled Plastics Using Nanotechnology Associated Studies**. Journal Material Science and Technology. N° 30(9), p. 854-859, **2014**. Elsevier. Available online at [ScienceDirect](#).

- [09] KUSWANTI, C. et al. **An Engineering Approach to Plastic Recycling Based on Rheological characterization**, V.6. Nº 3-4, p.125-135. **2003**. Journal of industrial Ecology: <http://mitpress.mit.edu/jie>.
- [10] CACERES, C.A.; CANEVAROLO, S.V. Cisão de Cadeia na Degradação Termomecânica do poliestireno sob múltiplas extrusões. **Polimeos: Ciencia e Tecnologia**, V.18, Nº 4, p. 348-352. **2008**.
- [11] HARADA, Julio; UEKI, Marcelo M. Injeção de termoplásticos: Produtividade com Qualidade. São Paulo: Artliber Editora, **2012**.
- [12] CARASTAN, D.J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**, 2007. 298 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, **2008**.
- [13] GAO, Fengge, Clay/Polymer Composites: the story. Materialstoday, November, 2004, p.50-55. Nottingham, UK. Elsevier.**2004**. ISSN: 1369 7021.
- [14] CALLISTER, Jr., William D. Ciência e engenharia de Mteriais: Uma Introdução. Rio de Janeiro : LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Brasil. **2008**.
- [15] SEQUEIRA, C; SANTOS, D. Polymer electrolytes: Fundamentals and applications. **2010**. Woodhead Publishing Ltd. Oxford. Cambridge. Philadelphia. New Delhi. ISBN (online) 978-1-84569-977-2.
- [16] GUENET, Jean-Michel. Polymer- Solvent Molecular Compounds. Elsevier **2008**.ISBN (13): 978-0-08-045144-2.
- [17] CANEVAROLO Jr., Sebastião V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 3 ed., **2010**.
- [18] ANDRADY, L.A. Plastics and the Environment. Ed. Anthony L. Andrady. USA. Pub. John Wiley & Sons, Inc. **2003**. ISBN 0-471-09520-6.
- [19] MONTENEGRO,R. S. P. et al. POLIESTIRENO. [Online] **1997**. [Citado em: 27 de Outubro de 2013.] http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/poliesti.pdf.

- [20] UTHIRAKUMAR, P. et al. Preparation and characterization of exfoliated polystyrene/clay nanocomposites using cationic radical initiator-MMT hybrid. *European Polymer Journal*, 41, **2005**, p. 211-217. Available online: www.sciencedirect.com
- [21] GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 11, nº 3, p. 158-168. **2001**.
- [22] SANTANA, R. Texto pedagógico digital - Degradação e Estabilização de Polímeros - Engenharia de Materiais - UFRGS. https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/41%20Blendas.html.
https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/41%20Blendas.html
- [23] COUTINHO F.M.B. et al. Estudo Comparativo de Diferentes Tipos de Polibutadieno na Tenacificação de Poliestireno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 4, p. 318-324, **2007**.
- [24] KAKANI, S.L.; KAKANI, A. *Material Science*. **2004**. Published by New Age International (P) Ltd. New Delhi. ISBN (13): 978-81-224-2656-4.
- [25] GARBIM, V.J. Borracha de Polibutadieno: Características, compostos e aplicações, Elastotec - Indústria e Comércio de artefatos de borracha Ltda. Sorocaba. SP. www.elastotec.com.br. [Acesso em 18/04/2015]
- [26] SOARES E.P.; NUNES, E.C.D.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Caracterização de Polímeros e Determinação de Constituintes Inorgânicos em Embalagens Plásticas Metalizadas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 3, p. 206-212, **2002**.
- [27] CORDELLA, C.D. Funcionalização do Copolímero em Bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) e sua utilização em misturas com Nylon 6. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, **2000**.
- [28] RABELLO, M. & De PAOLI, M-A. 2013- Aditivação de termoplásticos. São Paulo: Artliber editora, **2013**. ISBN 978-85-88098-78-7

- [29] WERLANG, M. M, et al. Miscibilidade de Blendas de Poliestireno com Polímeros de Silício. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Outubro/dezembro – **1998** p. 77-81.
- [30] LIMA, R. et al. INVESTIGATION ON MECHANICAL AND THERMAL BEHAVIOURS OF COPOLYESTER/PLA BLEND REINFORCED WITH TIO₂ NANOPARTICLE. In: 145th Annual Meeting & Exhibition. Orlando. **Characterization of Mineral, Metals and Materials**: p.763-768, **2015**. USA. TMS (The mineral, metal & Materials society), 2015.
- [31] MELO, T. J. A. de et al. Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, nº 2, p. 82-89, **2000**.
- [32] CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. - Cisão de cadeia na degradação termomecânica do poliestireno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 4, p. 348-352, **2008**.
- [33] PIVA, Ana Magda; WIEBECK, Hélio. *Reciclagem do Plástico – Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo*. São Paulo: Artliber editora, **2004**.
- [34] ARAUJO et al. Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de Borracha - Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Julho/Setembro, **1997**- p.45-97.
- [35] BORSOI, C. et al. Obtenção e Caracterização de Compósitos Utilizando Poliestireno como Matriz e Resíduos de Fibras de Algodão da Indústria Têxtil como Reforço. *Polímeros*, vol. 21, nº 4, p. 271-279, **2011**.
- [36] VIANNA, W.L; CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A. Efeitos do Tipo de Poliestireno de Alto Impacto nas Propriedades de Compósitos Termoplásticos com Farinha de Resíduo de Madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 5, p. 339-348, **2004**.
- [37] RIBEIRO, V. F.; DOMINGUES Jr. N. S.; RIEGEL, I.C. Estudo da Recuperação das Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) através da Incorporação de Borracha Termoplástica Tipo Estireno-Butadieno-Estireno (SBS). *Polímeros*, vol. 22, n. 2, p. 186-192, **2012**. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000023>.

- [38] MONTAGNA et al. Polímeros, vol. 23, n. 2, p. 169-174, **2013**. <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros>. 2013.077.
- [39] XU, G. et al. Characterization of Virgin and Postconsumer Blended High-Impact Polystyrene Resins for Injection Molding. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 84, p.1–8. **2002**. DOI 10.1002/app. 2339
- [40] GABRIEL, A. P. et al. - Reciclagem de carcaças de monitores: propriedades mecânicas e morfológicas. Reciclagem de Carcaças de Monitores: Propriedades Mecânicas e Morfológicas. Polímeros, vol. 23, n. 6, p. 823-831, **2013**. <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros>.2014.004
- [41] MACHADO, M.S. et al. Obtaining the polystyrene-bentonite nanocomposite as method for polystyrene recycling. In: 143rd Annual Meeting & Exhibition. San Diego. **Characterization of Mineral, Metals and Materials**: p.147-155, **2014**. USA. Pub. by John Wiley & Sons. ISBN: 978-1-118-88786-8.
- [42] BUZEA, Cristina; PACHECO, Ivan I.; ROBBIE, Kevin. **Nanomaterial and nanoparticles: sources and toxicity**. Citation: Biointerphases **2**, MR17, **2007**; Pub. by the AVS: Science & Technology of Materials, Interfaces, and Processing. DOI: 10.1116/1.2815690.
- [43] LeBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an Overview. Applied Clay Science, 15, p. 11–29, **1999**. Elsevier. Published By Elsevier Science B.V.
- [44] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering, 28, p.1-63, **2000**.
- [45] OKAMOTO, Masami. **Polymer/Clay Nanocomposites**. Toyota Technological Institute,Tempaku, Nagoya,Japan. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.Edited by H.S. Nalwa. Volume 8: p.791-843, **2004** - ISBN: 1-58883-064-0.
- [46] PAUL, D.M.; ROBESON, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. Polymer, N° 49, **2008**, p.3187-3204. Journal home page: www.Elsevier.com/locate/polymer. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [47] YANG, J. et al. Influence of Clay and Predispersion Method on Structure and Properties of Polystyrene (PS)-Clay Nanocomposites.Polymer Engineering and

Science, p.1937-1944, **2009**. Published on line in Wiley InterScience. www.interscience.wiley.com. DOI: 10.1002/pen.21425.

- [48] BEALL, G. W. and POWELL, C. E. **Fundamentals of Polymer-Clay Nanocomposites**. 2011. p. cm. Cambridge University Press. Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York. ISBN 978-0-521-87643-8 (Hardback).

- [49] TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. "Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado," Química Nova, **2009**, no. 3, p.809-817.

- [50] KIM, M.H.; PARK, O.O.; Fabrication of Syndiotactic Polystyrene Nanocomposites with Exfoliated Clay and Their Properties. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 125, E-630–E637, **2012**, Published on line in Wiley Online Library. www.wileyonlinelibrary.com. DOI 10.1002/app.36619

- [51] GARCIA, N.L. et al. Biodegradable Starch Nanocomposite. In Eco-Friendly Polymer Nanocomposites: Processing and Properties. Advanced Structured Material, Vol. 75.Springer.2015.ISBN: 8132224701, 9788132224709.

- [52] QI, RONGRONG, et al. Synthesis and Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites via *In Situ* Intercalative polymerization. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 97, p. 201-207, **2005**. Published online in: www.interscience.wiley.com. DOI: 10.1002/app.214747.

- [53] TSENG, Cheng-Rui et al. Preparation and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene-clay nanocomposites. Polymer, 42, p.10063-10070, **2001**. www.elsevier.com/locate/polymer.

- [54] ZHONG, Y.; ZHU, Z.; WANG, S-Q. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite. Polymer, 46, p.3006-3013, **2005**. www.elsevier.com/locate/polymer. DOI:10.1016/j.polymer

- [55] VAIA, R.A.; GIANNELIS, E.P. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. Macromolecules, Vol.30, N° 25, p. 7990-7999, **1997**. American Chemical Society.

- [56] APIWANTRAKUL, S. et al. Role of the Cation-Exchange Capacity in the Formation of Polystyrene–Clay Nanocomposites by *In Situ* Intercalative

Polymerization. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 95, p.785–789, **2005**.
Published online in: www.interscience.wiley.com. DOI 10.1002/app.21195

- [57] FU, Xaoan; QUTUBUDDIN, Syed. Synthesis of polystyrene–clay nanocomposites. Materials Letters, 42, p. 12–15, **2000**. www.elsevier.com/locate/matlet.
- [58] GILMAN, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. Applied Clay Science, 15, p.31-49, **1999**. Published By Elsevier Science B.V.
- [59] ZENG, Changchun and LEE, L. James. Poly (methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization. Macromolecules, Vol.34, Nº 12, p.4098-4103, **2001**. American Chemical Society. Published on Web 05/03/2001.
- [60] PEREZ-GUERRERO, A.; LISPERGUER, J.; ORELLANA, F. INFLUENCE OF SÍLICA NANOPARTICLES ON THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF RECYCLED POLYSTYRENE, J. Chil. Chem. Soc., 56, nº 4, p 907-910, **2011**.
- [61] ALSEWAILEM, F.D; ALJLIL, S.A.; RECYCLED POLYMER/CLAY COMPOSITES FOR HEAVY-METALS ADSORPTION. Materials and technology, vol. 47, p525-529, **2013**. ISSN: 1580-2949 [Riyadh, Saudi Arabia].
- [62] POZSGAY, A. et al. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties. European Polymer Journal, 40, p.27–36, **2004**. www.elsevier.com/locate/europoli. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2003.09.010.
- [63] FU, Xaoan; QUTUBUDDIN, Syed. Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. Polymer, 42, p. 807–813, **2001**. www.elsevier.nl/locate/polymer.
- !
- [64] SAMPAIO, E. P. M. Mineralogia do solo. **Textos pedagógicos**. Departamento de Geociências. Universidade de Évora.Portugal.pp.1-21. **2006**.
- [65] OLIVEIRA, M.L. **Bentonita**. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. BRASIL. Brasília: DNPM/SEDE. **2004**. Pdf. (Acessado em 24/01/2014).

- [66] USGS - U.S. Geological Survey: [www.usgs.gov](http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/smc.htm). Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/smc.htm>.
- [67] FOSTER, M. D. THE RELATION BETWEEN COMPOSITION AND SWELLING IN CLAYS. U.S. Geological Survey. Disponível em: www.clays.org/journal/archive/volume%203/3-1-205.pdf [Acesso: 23/08/2014].
- [68] PAIVA, L.B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, Nº 54, p. 213-226. **2008**.
- [69] ARGILA abre caminho para nova geração de superplásticos: **Revista digital: Materiais avançados**. 16/08/2010. Disponível em <<http://www.inovacaotecnologica.com>>. Acesso em 03/08/2012.
- [70] PAIVA, L.B. et al. Organophilic Bentonites based on Argentinean and Brazilian Bentonites. Part 2: Potential evaluation to obtain nanocomposites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Vol.29, Nº 04, p. 751-752. October – December, **2012**. ISSN 0104-6632. www.abeq.org.br/bjche.
- [71] AMORIM, C.L.G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de Raio-x**. 2007. 128f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear) - COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, **2007**.
- [72] PEREIRA, K.R.O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas 2008. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, **2008**.
- [73] FERREIRA, J.N. et al. Caracterização de uma Argila Bentonita do Nordeste. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 10, **2010**, Cuiabá.MT. **Anais do Congresso**. Materiais. Disponível em www.abq.org.br.
- [74] AMARAL, R.L. et al. Preparação e uso de uma argila organofílica como adsorvente da mistura de Benzeno e Tolueno. In: XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 09, **2010**. Foz do Iguaçu.

- [75] BENTONITE OF WYOMING. Blackhills Bentonite, LLC. Disponível em: www.trainweb.org/wyomingrails/wymining/wybentonite.html# . Acessado em 24/01/2014.
- [76] BENTONITA para material de selado tipo Bentogel – Argentina. Disponível em: www.mineracholino.com.ar. Acessado em 09/06/2015.
- [77] CAETANO, M.J.L. Ciência e Tecnologia da Borracha. www.ctborracha.com [Acesso :03/08/2014].
- [78] FISPQ - Ficha de informação de segurança de produtos químicos; Petrobrás Distribuidora S.A, N° FISPQ: BR 664, Versão 1. p. 1 – 10, 17/02/2010. Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/quimicos/solventes>. [Acessado em 13/08/2014].
- [79] GARCIA, M.T; et al. Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents. Journal Material Cycles Waste Management. N° 11, p. 2-5, **2009**. DOI 10.1007/s10163-008-0210-8.Springer.
- [80] RUDIN, A., CHOI, P. Ciência e Engenharia dos Polímeros. 3ª Ed. Campus, SP. 2015.
- [81] MARQUES, J.A; BORGES, C.P.F. Práticas de Química Orgânica. Campinas, SP. **2007**.Ed Átomo.ISBN:978-85-7670-064-7
- [82] GUTIÉRREZ, C. Gutierrez et al. Recycling of extruded polystyrene wastes by dissolution and supercritical CO₂ technology. J Mater Cycles Waste Manag. N° 14, p.308–316. **2012**. DOI 10.1007/s10163-012-0074-9. Springer.
- [83] LEONEL, E.C.; et al, Aproveitamento da Glicerina Proveniente da produção de biodiesel da obtenção de híbrido de Caulinita para a adsorção de Cr ³⁺. Química Nova, Vol.35, N° 7, p.1407-1411. **2012**.
- [84] FISPQ- Ficha de informação de segurança de produtos químicos; GLICERINA. Labiotec Análise e Consultoria Ltda. / Tecnoclean Industrial Ltda., Laudo n° 0386/2007.
- [85] KANNO, Wellington M. Propriedades mecânicas do gesso de alto desempenho. Tese. Programa de Pós-graduação interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009. 130p.

- [86] JAWORSKA, J. Crystallization, Alternation and Recrystallization of Sulphates. Chapter 18, Section 4, p. 465. *Advances in Crystallization Processes*. Edited By Yitzhak Mastai. Published By In Tech. Croatia. **2012**. ISBN 978-953-51-0581-7. www.intechopen.com
- [87] PINHEIRO, S.M.M. Gesso reciclado: Avaliação de propriedades para uso em componentes. Tese. Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, **2011**.
- [88] FOLLNER, S. A. et al. On the Real Structure of Gypsum Crystals. *Cryst. Res. Technol.* 37, p. 207–218. WILEY- VCH. Berlin, **2002**
- [89] GMAOUTH, A. et al. Changes in plaster microstructure by pre-stressing or by adding gypsum grains: microstructural and mechanical investigations. *Materials Science and Engineering*. A352, p.325 – 332. **2003**. Elsevier Science B.V. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00938-3. www.elsevier.com/locate/msea
- [90] JEULIN, D., MONNAIE, P., PÉRONNET, F. Gypsum morphological analysis and modeling. *Cement & concrete Composites*, 23, 299-311, **2001**. www.elsevier.com/locate/cemconcomp
- [91] EVE, S. et al. Microstructural and mechanical behaviour of polyamide fibre-reinforced plaster composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, p.2269–2275. **2002**. Elsevier Science Ltd. www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc
- [92] HERNANDEZ-OLIVARES, F. et al. Experimental analysis of toughness and modulus of rupture increase of sisal short fiber reinforced hemihydrated gypsum. *Composite Structures*, 22, p. 123-137. **1992**. Elsevier Science Publishers Ltd, England. Printed in Great Britain.
- [93] MACHADO, M.S. et al. Estudo de propriedades de filmes de nanocompósitos poliestireno reciclado e argila bentonita sódica comercial. In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de novembro de **2014**, Cuiabá, MT, Brasil. **Anais...**, Cuiabá, MT.2014. p. 8060-8069.
- [94] MACHADO, M.S. et al. et al. Estudo das propriedades, para aplicação, do nanocompósito obtido em matriz de poliestireno, de copos descartáveis, com bentonita e hemi-idrato de sulfato de cálcio. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, C B Pol. Outubro, **2015**, Natal, RN. **Anais...**

- [95] SILVA, P.S.R.C.; TAVARES, M.I.B. Intercalação por Solução de Poliestireno de Alto Impacto em Montmorilonita Organofílica – Obtenção e Caracterização. *Polímeros*, vol.23, nº 5, p.644-648, **2013**. DOI: 10.4322/polimeros.2013.047
- [96] American Society for Testing and Materials - ASTM. Standard Terminology Relating to Plastics. **ASTM D883 – 12**. West Conshohoken, PA, USA. **2013**.
- [97] American Society for Testing and Materials - ASTM. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **ASTM 638-10**. West Conshohoken, PA, USA. **2013**.
- [98] American Society for Testing and Materials - ASTM. Standard Test Method for Melt Flow Rates of thermoplastics by extrusion Plastometer **ASTM D 1238-13**. West Conshohoken, PA, USA. **2013**.
- [99] American Society for Testing and Materials - ASTM. Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced and electrical Insulating Materials. **ASTM D 790**. West Conshohoken, PA, USA. **2013**.
- [100] American Society for Testing and Materials - ASTM. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. **ASTM D 256**. West Conshohoken, PA, USA. **2002**.
- [101] American Society for Testing and Materials- ASTM. *Tensile Properties of Thin Plastics Sheeting*. **ASTM D 882 - 12**. West Conshohocken, PA, USA. **2002**.
- [102] American Society for Testing and Materials- ASTM. *Standard Test Method for Rate of burning and/or Extent and time of burning of Plastics in a Horizontal Position*. **ASTM D 635-98**. West Conshohocken, PA, USA. **1999**.
- [103] LOMBARDO, P. C., Poli, A. L., & Schmitt, C. C. *Polímeros*, 25(1), 101-108, **2015**. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1604>.
- [104] LEONEL, et al. Aproveitamento da Glicerina Proveniente da produção de biodiesel na obtenção de híbrido de caulinita para adsorção de Cr³⁺. *Química Nova*, Vol.35, Nº 7, p1407-1411. **2012**.
- [105] ROCHA, T. L. A. C. et al. - Estudo da modificação química de polidienos do tipo SBR e BR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 5, p. 318-321, **2004**.

- [106] XU, GUOJUN et al. Characterization of Virgin and Postconsumer Blended High-Impact Polystyrene Resins for Injection Molding. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, 1–8. **2002**. John Wiley & Sons, Inc.
- [107] BARBOSA, A. A.; Ferraz, A. V.; Santos, G. A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso β obtido do pólo do Araripe (*Chemical, mechanical and morphological characterization of gypsum obtained at Araripe, PE, Brazil*). *Cerâmica*. N° **60**, p501-508. **2014**.
- [108] MARINUCCI, Gerson. *Materiais Compósitos Poliméricos. Fundamentos e Tecnologia*. Artliber Editora, São Paulo. **2011**. ISBN: 978-85-88098-63-3
- [109] BOTAN, R., Gonçalves, N. A., Moraes, S. B., & Lona, L. M. F. Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno – hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/palmitato. *Polímeros*, 25, p117-124. **2015**. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1798>.
- [110] GILMANN, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate _clay/ nanocomposites 1. *Applied Clay Science* 15.1999. p31 – 49. **1999**. Published by Elsevier Science B.V.
- [111] ZHU et al. Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites. *Chem. Mater.* 13, p3774-3780. **2001**. American Chemical Society. Published on Web 04/28/2001.
- [112] BARBOSA R. et al. Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. *Materials Letters*, 61, p. 2575–2578. **2007**. Elsevier Science B.V. DOI:10.1016/j.matlet.2006.09.055 www.elsevier.com/locate/matlet.
- [113] KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science* 35, p902–958. **2010**. DOI: 10.1016 / j.progpolymsci. 2010.03.001. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/ppolysci.
- [114] ZHENG, X.; WILKIE, C.A. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate. *Polymer Degradation and Stability*. 81. p539–550. **2003**. DOI:10.1016/S0141-3910(03)00155-1 www.elsevier.com/locate/polydegstab.

- [115] BHASKAR, T. et al. Controlled pyrolysis of polyethylene / polypropylene / polystyrene mixed plastics with high impact polystyrene containing flame retardant: Effect of decabromo diphenylethane (DDE). *Polymer Degradation and Stability*. 92. p211- 221. **2007**. Doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.011. www.elsevier.com/locate/polydegstab.
- [116] DULKOVA, S.; MERINSKA, D.; SLOUF, M. Fire retardation of polystyrene/clay nanocomposites: Initial study on Synergy effect. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 26 (9) **2013**. p1278-1286. <http://www.sagepublications.com> DOI: 10.1177/0892705712445301. Versão online disponível em: <http://jtc.sagepub.com/content/26/9/1278>.
- [117] ISITMAN, N.A., KAYNAK, C. Tailored flame retardancy via nanofiller dispersion state: Synergistic action between a conventional flame-retardant and nanoclay in high-impact polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*. 95. **2010**. p1759-1768. Doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.012 journal homepage: www.elsevier.com/locate/polydegstab.
- [118] JANG, B.N.; WILKIE, C.A. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. *Polymer*. 46. **2005**. p2933 – 2942. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.01.098. www.elsevier.com/locate/polymer