LEILA VERÔNICA DA ROCHA GOMES

**Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno reforçados
com argila verde lodo e fibra da castanha-do-brasil**

São Paulo
2016

LEILA VERÔNICA DA ROCHA GOMES

Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno reforçados com argila verde lodo e fibra da castanha-do-brasil

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

São Paulo
2016

LEILA VERÔNICA DA ROCHA GOMES

Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno reforçados com argila verde lodo e fibra da castanha-do-brasil

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

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela
Díaz

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

Gomes, Leila Verônica da Rocha

Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno reforçados com argila verde lodo e fibra da castanha-do-brasil. / L. V. R. Gomes -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

89 p.

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

1.Nanocompósitos 2.Fibras naturais 3.Argilas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*A meus pais, Avides Cassiano da Rocha (In memorian)
e Maria Celestrina da Rocha, pelo exemplo de amor,
simplicidade e sabedoria.*

*Ao meu esposo Carlos e aos meus filhos Murilo e Mila
pelo apoio, compreensão e incentivo que me
fortaleceram para caminhar até aqui.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir a conclusão de mais uma etapa da minha vida rodeada de muita luz e bênçãos.

Ao professor, mestre e orientador Francisco Rolando Valenzuela Díaz que com paciência, amor e sabedoria soube aguardar os percalços e estar presente nos momentos solicitados. Agradeço também pelo apoio logístico, no laboratório LPPS, que foi fundamental para a realização dessa pesquisa.

À professora e importante colaboradora Graça Valenzuela que com sutis gestos e palavras me fez compreender o universo da pesquisa.

Aos professores do doutorado, Denise Croce Romano Espinosa, Jorge Alberto Soares Tenório e Hélio Wierbeck que fizeram diferença ao ministrarem as disciplinas com amor e empenho para repassar seus conhecimentos.

Aos professores componentes da Banca de Qualificação Esperidiana augusta Barreto de Moura e Hélio Wierbeck pela importante contribuição para o enriquecimento do trabalho.

As professoras de inglês, Cristina Borba e Lilian de Carvalho, pelos ensinamentos, paciência e incentivo.

Aos diretores, coordenadores e professores da Escola Politécnica de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por disponibilizarem pessoas e equipamentos para a realização dos ensaios.

Ao professor Leonardo Gondim Silva e funcionários do IPEN, pelo apoio e disponibilidade de equipamentos e laboratórios para a realização de parte da pesquisa.

Ao IFES, representado pelo reitor Dênio Rebello Arantes e diretor do campus Vitória Ricardo Paiva, por ter concedido apoio e liberação em tempo integral, para a realização deste trabalho.

Aos professores do IFES, progenitores do Dinter, Marcelo Lucas Machado e Viviane Azambuja pelo empenho e coragem de assumir a coordenação da primeira turma e à secretária Deise Menezes Santos, pela importante assessoria e apoio logístico.

Ao coordenador Fabio Uliana e aos colegas e professores da Coordenadoria de Edificações do IFES, por compreenderem a necessidade do afastamento e me apoiarem de forma incondicional.

Ao professor Kinglston Soares pelos ensinamentos e aos técnicos Ricardo e Cláudio pela disponibilidade e atenção para a realização de ensaios, nos laboratórios do IFES.

Aos colegas do DINTER Dario, Evandro, Flávio, Hermes, Heverton, Marcos que também assumiram esse desafio e compartilharam informações, e principalmente, Alessandra, Messias e Ronaldo que estiveram mais próximos e nos momentos de dificuldades e alegrias.

Aos técnicos de laboratório Valquíria Kozievitch, Wilson Maia e José Veríssimo Santos, pela receptividade e enorme contribuição.

Aos amigos conquistados nos laboratórios LPSS e do IPEN, Camila Martini, Mariana Sartori, Danilo Fermino, Francisco Mondelo, Antônio Santana, Orley, Damião Pereira, Djalma Dias, Cristiano Gianese, Tércila Graziele, Marcos Gonzalez, Daniel Kersting e Rejane Campos que muito contribuíram com seus ricos conhecimentos e experiências.

À empresa NZ Philpolymer que, por intermédio de Mariana Sartori, autorizou a utilização de seus equipamentos e laboratórios.

Aos funcionários e alunos do PMT Suellen, Kleber, Deise, Lívio, Rubens, Victor, Rafael, Leice, Douglas, Gilmar e tantos outros que colaboraram durante o período do estágio na USP.

Aos professores Maria Aparecida Colombo, Nelson Benedetti e funcionário Laerte Luiz do curso de polímeros da FATEC Zona Leste, pela receptividade e disponibilidade do laboratório para execução de ensaios.

Ao querido esposo Carlos pelo apoio ao meu compromisso com os estudos.

Aos meus filhos queridos Murilo e Mila pelo amor, incentivo e compreensão da minha ausência.

A minha mãe pela força, alegria e carinho a mim dispensados.

Aos meus familiares que souberam entender a minha ausência e me incentivaram.

“Professores sabem ensinar, mas apenas os mestres sabem perguntar, pois a sabedoria exige ouvidos de aprendiz” (Mateus 12, 46-50).

RESUMO

A incorporação de nanocargas minerais e vegetais em matriz polimérica tem sido estudada, principalmente, com o objetivo de melhorar as propriedades de desempenho mecânico dos polímeros para aplicações industriais diversas. As argilas organofilizadas e as fibras vegetais estão entre os materiais que se destacam como cargas adicionadas ao polímero para a formação de nanocompósitos. Essa área de estudo tem despertado interesse também devido à obtenção de melhorias de propriedades físicas, químicas e mecânicas desses materiais quando comparadas às dos materiais compósitos tradicionais. O objetivo da pesquisa foi estudar algumas dessas propriedades em nanocompósitos produzidos com polipropileno, argila esmectítica brasileira e fibra do ouriço da castanha-do-brasil, com ênfase na melhora das propriedades mecânicas. Inicialmente, os materiais componentes foram caracterizados por diversos ensaios, tais como, difração de raios X, granulometria, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, temperatura de degradação térmica, além de ensaios específicos para medir características individuais da argila, como, viscosidade Fann, inchamento de Foster, limite de plasticidade, fluorescência de raios X, entre outros. Posteriormente, o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) foi incorporado ao PP puro (PP), em extrusora dupla rosca, nas proporções de 5%, 10% e 20% em peso e injetados os corpos de prova para os ensaios de tração e impacto. A partir dos resultados das propriedades mecânicas definiu-se o uso de 5% de PP-g-MA para preparação dos nanocompósitos definitivos. Finalmente, variou-se a quantidade de fibra na composição. Foram obtidos nanocompósitos de polipropileno (PP) e 5% PP-g-MA reforçado com 5% em peso da argila organofilizada e fibra do ouriço da castanha-do-brasil em três proporções 5%, 10% e 15% em peso. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas (DRX, MEV, FTIR, TG/DSC) e medidas as resistências mecânicas à tração, flexão e impacto. Todos os nanocompósitos apresentaram aumento na resistência mecânica quando comparados ao polímero sem argila e fibra.

Palavras-Chave: Argilas. Argilas organofílicas. Nanocompósitos poliméricos. Fibras naturais.

ABSTRACT

The incorporation of vegetable and mineral nanofillers in polymer matrix has been studied mainly in order to improve the mechanical performance properties of polymers for various industrial applications. The organoclays and vegetable fibers are among the materials that stand out as fillers added to polymer for the formation of nanocomposites. This study has also attracted interest owing to achieve improvements in various properties when compared to other traditional composite materials. This study aims to investigate the effects of adding organophilic clay and brazilian nut fibers on the some physical, chemical and mechanical properties of polypropylene nanocomposite. Initially, The component materials were characterized by tests, such as X-ray diffraction, particle size, infrared, scanning electron microscopy, thermal degradation, as well as specific assays for measuring individual characteristics and properties of the clay, for example, viscosity Fann, Foster swelling, plasticity limit, X-ray fluorescence, among others. In the second step, the graftizado polypropylene with maleic anhydride (PP-g-MA) was incorporated into the pure PP, extruded in proportions of 5 weight%, 10 weight% and 20 weight% and injected the samples for tensile and impact tests. From the results of mechanical properties was defined using 5 weight% of PP-g-Ma for the incorporation into pure PP. Finally, samples were prepared containing only polymer, graftizado polymer/clay, graftizado polymer/clay/ fiber. The addition of clay was 5 weight% and the fiber was added to 5 weight%, 10 weight% and 15% by weight, respectively. The nanocomposites were prepared double-screw extruder and the samples injection molded, then, they were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), thermal analysis (TG/DSC), infrared spectroscopy and mechanical strength, flexural and impact test. All the nanocomposites increased mechanical properties as compared to polymer without clay and fibers.

Keywords: Clays. Organoclays. Polymeric Nanocomposites. Natural fibers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos tetraedros e da folha de tetraedros (a) e dos octaedros e da folha de octaedros.....	24
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura cristalina das camadas 1:1 (a) e 2:1 (b) dos argilominerais.	24
Figura 3- Denominação dos grupos dos argilominerais quanto à composição química e estrutura cristalina.....	25
Figura 4 - Fórmula estrutural geral das argilas esmectitas dioctaédricas (a) e Estrutura espacial da montmorilonita (b).	27
Figura 5 - Espaçamento basal e composição química da montmorilonita.	27
Figura 6 – Distribuição da produção de argila bentonita para consumo interno.....	29
Figura 7 - Produção, importação e exportação brasileira de Bentonita ativada.	29
Figura 8 - Esquema do processamento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura monocatiônica; (c) esquema de argila organofílica.	31
Figura 9 - Elementos das fibras vegetais. a) corte transversal; b) corte longitudinal. .	32
Figura 10 - Fórmula química da celulose.	32
Figura 11 - Árvore da castanheira (a) Fruto da castanha-do-brasil (b) e ouriço (c).	33
Figura 12 - Estrutura do polipropileno.	37
Figura 13 - Diagrama de possíveis estruturas formadas pelos nanocompósitos adaptado por Assis a partir de Sozer e Kokini (2009) e Weiss et al. (2006).....	38
Figura 14 - Esquema Ilustrativo da intercalação do polímero nas camadas de silicato da argila organofílica.....	38
Figura 15 - Fluxograma das etapas do programa experimental.....	42
Figura 16 – Fluxograma de ensaios de caracterização da argila verde lodo natural e organofilizada e da fibra do ouriço da castanha do Pará.	43

Figura 17 – Fluxograma do estudo preliminar para produção de nanocompósitos pilotos: argila organofilizada (Lei-O), polipropileno (PP) e fibra castanha-do-pará (OCB).	44
Figura 18 – Fluxograma do estudo definitivo para produção do produto final: argila organofílica, polipropileno com PP-g-MA e fibra do ouriço da castanha-do-brasil.	45
Figura 19 - (a) PP- Polipropileno puro em grânulos, (b) e PP-g-MA – polipropileno enxertado com 2% de anidrido maleico e (c) secagem em estufa à 180°C.....	46
Figura 20 - Processo adotado para a organofilização da argila (Adaptado de VALENZULA, 2001).	47
Figura 21 – Procedimento de organofilização da argila natural.	47
Figura 22 - origem da fibra.	48
Figura 23 – Procedimento adotado para o tratamento da fibra do ouriço da castanha-do-brasil (adaptado de INAMURA et al., 2010).	48
Figura 24 - Produção dos CPs: (a) Extrusora, (b) Extrusão, (c) pellets, (d) Injetora, (e) postição do molde e (f) Corpos de prova moldados.	49
Figura 25 - Ensaio de caracterização realizados na argila natural (Lei-N), na argila organofilizada (Lei-O) e na fibra do ouriço da castanha-do-brasil (OCB).	50
Figura 26 – Ensaio de caracterização realizados nos CPs do estudo definitivo.	51
Figura 27 – Granulometria a laser da argila (a) e da fibra (b).	53
Figura 28 - Argila verde lodo Lagedo natural (a) e organofilizada (b), após agitação de 5 minutos para realização do ensaio de viscosidade.	56
Figura 29 - Microscopia óptica da Argila Lei-N.	56
Figura 30 - MEV (2500 x): (a) argila natural, (b) argila organofilizada, (c) Fibra.	57
Figura 31 - Imagens da MET da argila natural – Lei-N.	58
Figura 32 – Imagens da MET da argila organofílica – Lei-O.	58
Figura 33 - DRX da argila natural (a) e organofilizada (b).	58

Figura 34 – DRX da fibra.....	59
Figura 35 - TG da argila natural (a) e da argila organofilizada (b).	60
Figura 36 – TG da fibra.....	60
Figura 37 - Espectros da argila natural (a) e da argila organofílica (b).	61
Figura 38- Espectro da fibra.....	62
Figura 39 - (a) e (b) Preparação dos CPs retangulares, (c) 12 CPs moldados úmidos, (d) 6 CPs secos a 110°C (7 a 12) e 6 CPs queimados a 950°C (1 a 6), (e) ensaio de tração na flexão, (f) CPs rompidos.	63
Figura 40 - Composições qualitativas e quantitativas preparadas em extrusora dupla rosca para laboratório industrial para estudo preliminar.	64
Figura 41 - MEV das superfícies de fraturas dos corpos de prova com 5 % de fibra (a), 10% de fibra (b) e 15% de fibra (c).	67
Figura 42 – DRX do PP puro	68
Figura 43 – DRX do nanocompósito de PP+ PP-g-MA com adição de 5% de argila organofílica	68
Figura 44 – DRX dos nanocompósitos com 5% de argila e fibra nas proporções de 5% (a), 10% de fibra (b) e 15% de fibra (c).....	69
Figura 45 - Espectros dos nanocompósitos de PP/Argila e fibra nas proporções de 5% (a), 10% (b) e 15% (c).	70
Figura 46 – Picos endotérmicos do PP puro (a); PP+5% PP-g-MA (b); PP+5%argila (c); PP+5% argila+5%fibra (c); PP+5%argila+10%fibra (d); PP+5%argila+15%fibra (e).....	72
Figura 47 – TG do PP puro	74
Figura 48 – TG do PP+ PP-g-MA	74
Figura 49 - TG do nanocompósito de PP+ 5%PP-g-MA + 5% argila.....	75
Figura 50 – TG do nanocompósitos de PP+ argila e fibra nas proporções de 5% (a), 10% (b) e 15% (c) em massa.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Resultado do ensaio Limites de Atterberg da argila Lei-N	52
Tabela 2 - Resultados da granulometria por difração a laser	53
Tabela 3 – Resultado do Inchamento de Foster das argilas natural e organofilizada ..	54
Tabela 4 - Resultado do ensaio de adsorção da argila natural[*]	55
Tabela 5 - Viscosidade Aparente e Viscosidade Plástica em dispersão aquosa e óleo de soja	55
Tabela 6 - Composição química da argila natural.	56
Tabela 7 - Resultados de ensaios físicos em corpos de prova queimados 950°C e rompidos por tração na flexão.....	63
Tabela 8 - Resistência à tração e alongamento dos CPs do estudo preliminar.	64
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de tração na tensão máxima dos CPs de PPpuro e PP enxertado com anidrido maleico nas proporções de 5%, 10% e 20% em massa.	65
Tabela 10 - Resultados do ensaio de flexão de três pontos dos CPs de PP com 5% de PP-g-MA, 5% de argila organofilizada e fibra nas proporções de 5%, 10% e 20% em massa.	65
Tabela 11 - Resultados da resistência à tração na flexão e impacto dos CPs de PP com 5% de PP-g-MA, 5% de argila e fibra nas proporções de 5%, 10% e 15%.....	66

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

LPSS	Laboratório de matérias-prima sólidas Pêrsio de Souza Santos
LEI-N	Argila verde lodo natural
LEI-O	Argila verde lodo organofilizada
OCB	Ouriço da castanha-do-brasil
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
CP	Corpo de prova
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LMS	Laboratório de mecânica dos solos
IFES	Instituto Federal do Espírito Santo
USGC	United States Global Change

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS.....	20
1.1.1	Objetivo geral.....	20
1.1.2	Objetivos Específicos.....	20
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1	INTRODUÇÃO.....	22
2.2	ARGILAS	22
2.2.1	Argilas naturais	23
2.2.2	Argilas organofílicas.....	30
2.3	FIBRA	31
2.4	POLÍMEROS.....	35
2.5	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	37
3	MATERIAIS e MÉTODOS.....	41
3.1	PROGRAMA EXPERIMENTAL	41
3.2	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	46
3.2.1	Polímero	46
3.2.2	Argila.....	46
3.2.3	Fibra.....	48
3.2.4	Compósitos	49
3.2.5	Ensaio dos materiais componentes dos nanocompósitos.....	50

3.2.6	Ensaios dos nanocompósitos do estudo definitivo.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPONENTES	52
4.1.1	Capacidade de troca catiônica (CTC)	52
4.1.2	Plasticidade.....	52
4.1.3	Granulometria de difração a laser.....	52
4.1.4	Inchamento	53
4.1.5	Capacidade de adsorção	54
4.1.6	Viscosidade.....	55
4.1.7	Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).....	56
4.1.8	Microscopia Óptica (MO)	56
4.1.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.1.10	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	57
4.1.11	Difração de Raios X (DRX)	58
4.1.12	Análise termogravimétrica (TG)	59
4.1.13	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	61
4.1.14	Tração na flexão, absorção de água, porosidade e massa específica	62
4.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	64
4.2.1	produção e testes dos corpos de prova do estudo preliminar (piloto) ..	64
4.2.2	Produção e caracterização dos Corpos de prova do produto final.....	65
4.2.2.1	Ensaios Mecânicos	65

4.2.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
4.2.2.3	Difração de Raios X (DRX) do PP e dos nanocompósitos	67
4.2.2.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	69
4.2.2.5	Análise térmica.....	71
	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	71
	Termogravimetria- TG.....	74
5	CONCLUSÕES	77
5.1	NANOCOMPÓSITOS	77
5.2	ARGILA.....	78
6	REFERÊNCIAS.....	79
6.1	REFERÊNCIAS NORMATIVAS	79
6.2	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

Materiais compósitos são formados pela junção de dois ou mais materiais ou fases, cuja combinação resulta em um novo material com características e propriedades distintas das apresentadas pelos componentes isolados (CALISTER, 2006). Podemos obter compósitos, por exemplo, entre metais e polímeros, metais e cerâmicas, polímeros e cerâmicas e outras variações. São aplicados desde aos artigos simples e comumente utilizados até aplicações em produtos de alta tecnologia.

Registros históricos descrevem a inserção de fibra vegetal ao barro para produção da taipa (CARREIRA 1985). O uso dessa técnica já sinalizava a intenção das antigas civilizações de utilizar materiais compósitos com melhores propriedades mecânicas em substituição aos materiais cerâmicos naturais.

Assim como os materiais cerâmicos e as fibras, os polímeros naturais também têm sido usados desde a antiguidade, entretanto, a ciência da síntese artificial de materiais poliméricos começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX e o processo de polimerização somente foi viabilizado a partir do início do século XX permitindo a síntese plena dos polímeros a partir de seus meros. Um exemplo foi o trabalho de Ziegler que lançou os fundamentos para a catálise na polimerização do polipropileno, em 1928 (GORNI, 2003). O polipropileno é um dos mais importantes termoplásticos comerciais devido a sua versatilidade de uso na indústria automobilística, da construção civil, de embalagens, de mobiliário, de brinquedos, entre outras.

A incorporação de nanocargas minerais e vegetais como reforço em matriz polimérica tem sido estudada com o objetivo de melhorar as propriedades de desempenho mecânico dos polímeros para aplicações industriais diversas. Essas matérias representam uma nova classe de materiais compósitos contendo partículas de dimensões nanométricas ($< 100 \text{ nm}$) dispersas em matriz polimérica (ZHU et al, 2011)

As argilas modificadas com sais orgânicos estão entre os materiais que se destacam como cargas adicionadas ao polímero para a formação de nanocompósitos. Outros

estudos têm utilizado variados tipos de fibras vegetais como agente de reforço em matrizes de polipropileno com importantes resultados (Célino et.al, 2013; Fornari, 2013).

Neste trabalho, utilizou-se a argila verde lodo Lagedo da Paraíba-BR, organofilizada em laboratório, e a fibra da parte externa do ouriço da castanha-do-brasil, que é descartada como resíduo durante a colheita do fruto. Optou-se por estudar a inserção de cargas mineral e vegetal brasileiras, simultaneamente, em matriz polimérica de polipropileno na busca por melhores propriedades mecânicas e pela valorização de matérias-primas nacionais como agentes fomentadores de produtos com alto valor agregado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Obtenção e caracterização de materiais nanocompósitos com polipropileno enxertado com anidrido maleico, argila verde lodo Lagedo e fibra da castanha-do-brasil em três proporções, com ênfase nas propriedades mecânicas

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a argila utilizando os métodos do Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pérsio de Souza Santos – LPSS (SOUZA SANTOS, 1975), NBR 7180, Análise térmica, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, microscopias estereoscópica e eletrônica de varredura e de transmissão.
- Caracterizar a fibra utilizando análise granulométrica, difração de raios X, Análise térmica, espectroscopia na região do infravermelho, microscopias estereoscópica e eletrônica de varredura.
- Organofilizar a argila de acordo o método desenvolvido por Valenzuela-Diaz, 1994 e caracterizá-la utilizando os métodos do LPSS, Análise térmica, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia.

- Processar os materiais nanocompósitos e conformar corpos de prova de polipropileno (PP) e três variações de PP enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA): 5%, 10% e 20% em massa.
- Processar os materiais nanocompósitos e conformar corpos de prova de polipropileno, PP enxertado com o melhor resultado de porcentagem de anidrido maleico, 5% em massa de argila organofílica e fibra natural em três proporções: 5%, 10% e 15% em massa.
- Caracterizar os materiais nanocompósitos processados e conformados, utilizando ensaios mecânicos, Análise térmica, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INTRODUÇÃO

Materiais nanocompósitos são compósitos formados por dois ou mais materiais tendo pelo menos um dos componentes com uma das dimensões em escala nanométrica, isto é, inferior a 100nm. Usualmente esses materiais apresentam propriedades mecânicas e térmicas superiores à dos compósitos tradicionais, além de exibirem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas (PAVLIDOU, 2008).

Além disso, estudos apontam grande interesse nos materiais nanocompósitos poliméricos devido à utilização de quantidades bem inferiores de reforço inorgânico quando comparado aos compósitos poliméricos tradicionais, bem como aos valores reduzidos de permeabilidade, melhor resistência química a solvente, e maior retardância a chama.

2.2 ARGILAS

As argilas são rochas sedimentares constituídas essencialmente por uma categoria de minerais característicos, denominados argilominerais. Podem conter também minerais de outras categorias e matéria orgânica na forma de impurezas que se acumulam na crosta terrestre formando camadas de solo composta (SOUZA SANTOS, 1992).

São constituídas essencialmente por silício, alumínio, água, ferro, metais alcalinos e alcalino-terrosos (SOUZA SANTOS, 1992) e desenvolvem, quase sempre, plasticidade em meio úmido, endurecimento depois de seco e, mais ainda, depois de cozido (MEIRA, 2001).

Relatos históricos mostram a utilização das argilas como matéria-prima na fabricação de cerâmicas, desenhos e pinturas rupestres com pó colorido obtido a partir da trituração de rochas, desde o período Paleolítico (SIMÕES, 2011). Atualmente, as argilas possuem grande importância como produto no setor comercial e de serviço, ampla aplicação como matéria-prima para o setor industrial de cerâmica, papel, borracha, plásticos, metalurgia, tintas, farmacêutica, bebidas e

alimentos, petróleo, aeronáutica, eletroeletrônico, entre outros, além da aplicação no setor agropecuário como integrantes de ração, fertilizantes, fungicidas, inseticidas e pesticidas (SOUZA SANTOS, 1992; VALENZUELA-DIAZ; SOUZA SANTOS; SANTOS, 1992).

Nos últimos anos, os estudos das propriedades das argilas têm direcionado a sua utilização na produção de novos materiais e aplicações industriais, com destaque para os materiais nanocompósitos.

2.2.1 Argilas naturais

As argilas naturais surgem das alterações de rochas metamórficas sob ação do intemperismo provocado pela variação hidrotermal e se depositam como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. São formadas por argilominerais constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$ (SOUZA SANTOS, 1992). A classificação das argilas pela granulometria varia de acordo com a área de estudo. De maneira geral, os argilominerais se concentram na fração argila, com diâmetros inferiores a $2\mu\text{m}$.

Os argilominerais são silicatos, compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis, representadas pelos tetraedros SiO_4 (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2013).

Dentre os arranjos dos grupos tetraédricos SiO_4 , os argilominerais pertencem à família dos filossilicatos, que possuem estrutura cristalina composta de camadas formadas por unidades de folhas tetraédricas e octaédricas (BERGAYA; LAGARY, 2013), conforme representação na Figura 1.

Devido a essa estrutura permitem modificações químicas, por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos cátions originalmente presentes nas lacunas interlamelares, e possuem maior participação dentro da química de materiais (BERGAYA; LAGARY, 2013).

Figura 1 - Representação esquemática dos tetraedros e da folha de tetraedros (a) e dos octaedros e da folha de octaedros.

Fonte: Demarquete; Carastan; Valera, 2008

Os grupos de tetraedros e de octaedros da estrutura cristalina dos argilominerais são formados por átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxilas ao redor de pequenos cátions com certo grau de substituição isomórfica, principalmente, Si^{4+} e Al^{3+} e ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos (SOUZA SANTOS, 1975). Classificam-se em estrutura 1:1 quando as camadas da estrutura cristalina são formadas por uma folha de silicato (folha tetraédrica) e uma folha de hidróxido de Al ou Mg (folha octaédrica), ou em 2:1 quando possui duas folhas de silicato (folha tetraédrica) e 1 folha de hidróxido (folha octaédrica) (VALENZUELA-DÍAZ, 1994), como mostra o esquema da Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura cristalina das camadas 1:1 (a) e 2:1 (b) dos argilominerais.

Fonte: Moscofian, 2009

Os argilominerais são denominados por grupos de acordo com a formação da estrutura cristalina, 1:1 ou 2:1, e a composição química, Figura 3.

Com base na natureza e propriedades de cada grupo, nas substituições isomórficas e na capacidade de troca catiônica dos minerais constituintes, as argilas se formaram com diversas espécies mineralógicas e adquiriram grande importância para uso nas indústrias de processamento químico (GRIM, 1939, apud VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

Figura 3- Denominação dos grupos dos argilominerais quanto à composição química e estrutura cristalina.

GRUPOS	ARGILOMINERAL	Nº CAMADAS DA ESTRUTURA CRISTALINA
CAULINITA	CAULINITA	1:1 (1 folha tetraédrica e 1 folha octaédrica)
	HALOISITA	
SERPENTINAS	AMIANTO CRISOTILA	
	ANTIGORITA	
TALCO-PIROFILITA	TALCO	2:1 (2 folhas tetraédricas e 1 folha octaédrica)
	PIROFILITA	
MICAS	MICA MOSCOVITA	
	SERICITA	
	ILITA	
	BIOTITA	
	LEPIDOLITA	
ESMECTITAS	MONTMORILONITA	
	SAPONITA	
	NONTRONITA	
	HECTORITA	
VERMICULITAS	MACRO-VERMICULITAS	
CLORITAS	SEM USO INDUSTRIAL	
PALIGORSQUITA/SEPIOLITA	PALIGORSQUITA/SEPIOLITA	
CAMADAS MISTAS	ILITA-MONTMORILONITA	
	MONTMORILONITA/VERMICULITA	
MINERALÓIDES	SEM USO INDUSTRIAL	

Fonte: Adaptado de VALENZUELA-DIAZ (1994)

As argilas do grupo esmectitas possuem estrutura cristalina 2:1, duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha central octaédrica unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Teoricamente, a fórmula desse grupo de argilominerais é $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo n a água interlamelar da água disponível ou de outras moléculas polares, entretanto, os argilominerais naturais sempre diferem dessas composição devido às estruturas cristalinas diferentes¹, às substituições isomórficas que ocorrem no reticulado cristalino² e nos cátions trocáveis³ (SOUZA SANTOS, 1992). Assim, é comum uma argila esmectítica natural apresentar estrutura policatiônica, com diversas espécies mineralógicas e propriedades físico-químicas variando numa ampla faixa de valores⁴, uma baixa granulometria natural (abaixo de 200 mesh); forma anisométrica das partículas (lamelar ou tubular-lamelar) com grande variação de valores entre a relação diâmetro-espessura ou comprimento-diâmetro (VALENZUELA, 1994).

O grupo das esmectitas inclui os minerais dioctaédricos montmorilonita (POMMER, 1963), beidelita, nontronita e os minerais trioctaédricos saponita (rico em Mg), sauconita (rico em Zn) e hectorita (rico em Li).

Nas folhas tetraédricas podem ocorrer substituições isomórficas do alumínio ou ferro por silício, cerca de até 15%. Já nas folhas octaédrica a substituição pode ocorrer em todas as posições, no caso dos minerais trioctaédricas, ou em apenas dois terços das posições, no caso dos minerais dioctaédricas (SOUZA SANTOS, 1992).

A unidade estrutural básica das esmectitas dioctaédricas mostrada Figura 4 é formada por camadas contínuas nas direções x e y, entretanto, as ligações entre as camadas são fracas e têm excelente clivagem, permitindo que a água e outras moléculas penetrem entre as camadas causando expansão na direção z (Grim, 1962).

¹ Silicatos de alumínio ou magnésio hidratados.

² Al^{3+} substituindo Si^{4+} e Fe^{3+} substituindo Mg^{2+} .

³ Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H_3O^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Li^+ e outros.

⁴ Capacidade de troca catiônica variando entre 3meq/100g de argila a 150meq/100g de argila.

Figura 4 - Fórmula estrutural geral das argilas esmectitas dioctaédricas (a) e Estrutura espacial da montmorilonita (b).

Fonte: USGS

No caso da montmorilonita, Figura 5, a distância interplanar basal (espessura da camada + galeria) é da ordem de 15,4 Å (1,5 nm) e a espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å (~1nm) (COELHO; SOUZA SANTOS P.; SOUZA SANTOS H., 2007).

Figura 5 - Espaçamento basal e composição química da montmorilonita.

Fonte: Paiva et al., 2008

As argilas do grupo das esmectitas são conhecidas popularmente como bentonitas. O termo surgiu a partir do depósito desse tipo de argila, localizado em Fort Benton, Wyoming nos Estados Unidos (GRIM, 1988; VALENZUELA-DIAZ, 1992; ALBANEZ, 2008). Atualmente, Bentonita se tornou o nome genérico para denominar as argilas

constituídas essencialmente de minerais do grupo esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência.

As bentonitas podem ser divididas em dois grupos: as que incham em água ou bentonitas sódicas, que possuem o íon trocável Na^+ e as que não incham ou bentonitas cálcicas, que tem como íon trocável o Ca^+ ou Mg^+ .

No caso do Brasil, ainda não foi encontrado depósitos de argila esmectítica naturalmente sódicas (VALENZUELA, 1994). As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes (SOUZA SANTOS, 1992, CUTRIM; MARTIN-CORTÉS, VALENZUELA-DÍAZ, 2015).

Tanto as bentonitas sódicas quanto as cálcicas e policatiônicas possuem ampla aplicação industrial. Entretanto, as bentonitas sódicas destacam-se pela sua importância na indústria de exploração do petróleo e de poços tubulares para produção de água como constituinte dos fluidos de perfuração, e também na produção de nanocompósitos poliméricos.

Para as argilas não sódicas adquirirem propriedades tecnológicas iguais ou próximas às bentonitas sódicas de Wyoming que valorizem o seu uso como matéria-prima industrial, é prática usual promover a troca catiônica com carbonato de sódio para obter argilas esmectíticas sódicas que incham em água a partir de argilas que não possuem essa propriedade. (FAHN, 1964, 1965 apud SOUZA SANTOS, 1992).

No Brasil, os primeiros estudos de troca catiônica por sódio, em argilas policatiônicas foram realizados por Souza Santos e colaboradores (VALENZUELA, 1994). Essa prática tem gerado diversos estudos sobre as propriedades físicas e químicas para o uso industrial das argilas brasileiras.

Atualmente, já durante o processamento simples de desintegração e secagem da argila bentonita cálcica ou policatiônica, é comum as mineradoras realizarem também a “ativação” da argila pela adição de carbonato de sódio transformando-a em bentonita ativada ou sódica sintética (RODRIGUES, 2009) para agregar valor ao produto final.

Em 2013, a produção da bentonita ativada foi de 305.746 t, aumento de 7,0% em relação ao ano de 2012.

As jazidas do município de Boa Vista, Paraíba, são as principais produtoras, em grande escala, de bentonitas ativadas (ZANDONADI, 1972; CUTRIM, A. A; MARTIN-CORTÉS, G.R.; VALENZUELA-DÍAZ, 2015). De acordo com o IBGE, na distribuição geográfica nacional em 2013, a Paraíba produziu 64% e Bahia, 36% do total produzido no Brasil.

Segundo Silva (2014), a produção nacional de bentonita é distribuída para usos diversos nas formas bruta, seca/moída e ativada, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Distribuição da produção de argila bentonita para consumo interno.

CONSUMO INTERNO	BRUTA (%)	SECA E MOÍDA (%)	ATIVADA (%)
Beneficiamento	60,1%	-	-
Pelotização de minério de ferro	-	-	49,5%
Fundição	14,8	26	26%
Extração de Petróleo/gás e outros minerais	13,4	-	0,27
Graxas e lubrificantes	7,4	80	-
Refratários	2,5	-	-
Construção civil	1,0	-	4,3
Cosméticos	0,8	-	-
Óleos e comestíveis	-	20	-
Ração animal	-	-	13,3
Outros produtos químicos	-	-	4,3
Fertilizantes	-	-	3,2

Fonte: DNPM/Sumário Mineral- 2014 - V.34.

A forma ativada tem crescido, visto que nos dados de 2011 a 2013, Figura 7, houve aumento da produção e importação e diminuição da exportação.

Figura 7 - Produção, importação e exportação brasileira de Bentonita ativada⁵.

DISCRIMINAÇÃO (t)	2011	2012	2013
PRODUÇÃO	294.782	286.016	305.746
IMPORTAÇÃO	4.552	4.234	5.167
EXPORTAÇÃO	1.134	794	549

Fonte: DNPM/Sumário Mineral- 2014 – V.34.

⁵ Dados estatísticos da produção, importação e exportação de Bentonita ativada (Brasil) em 2011, 2012 e 2013 segundo DNPM/DIPLAM e USGS-Mineral Commodity Summaries 2014.

2.2.2 Argilas organofílicas

As argilas organofílicas são obtidas a partir de argilas esmectíticas sódicas, com alto grau de inchamento em água e sais quaternários de amônia. As moléculas orgânicas são intercaladas entre as camadas estruturais da argila.

As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913. As moléculas orgânicas intercaladas promovem a expansão dos planos d (001) da argila sódica e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica (PAIVA; MORALES; DÍAZ; 2008), assim, obtém-se a argila organofílica com diversas possibilidades de aplicações, entre elas, na obtenção de nanocompósitos poliméricos.

O principal foco de modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008).

As argilas do grupo esmectíticas são as mais usadas para esse fim devido à capacidade de troca catiônica, proveniente da existência de cátions trocáveis em sua estrutura cristalina. Essa propriedade é uma das mais importantes para o seu uso em nanocompósitos poliméricos. No caso do argilomineral montmorilonita, muitos dos cátions trocáveis estão localizados no espaçamento interplanar o que resulta em uma maior capacidade de troca catiônica. (DEMARQUETE; CARASTAN; VALERA, 2008).

Quando o sódio é o cátion trocável preponderante, as argilas esmectíticas podem apresentar a propriedade de inchamento em água, formação de géis tixotrópicos e, conseqüentemente, adquirem maior aplicação industrial (LAGALY, G, 1981). Entretanto, as argilas esmectíticas brasileiras caracterizam-se por não apresentar o sódio como cátion interlamelar preponderante, o que dificulta o aumento do espaço interplanar devido a união das partículas por interações elétricas e de massa, que aumentam a força de atração entre as camadas e limita a quantidade de água adsorvida (VALENZUELA-DIAZ, 1994).

A Figura 8 apresenta de forma esquemática o processo de troca catiônica que ocorre durante a organofilização da argila natural poli e monocatiônica.

Figura 8 - Esquema do processamento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura monocatiônica; (c) esquema de argila organofílica.

Fonte: PEREIRA, 2007

Diversas técnicas de transformação de argilas esmectíticas policatiônicas em sódicas têm sido desenvolvidas para inserir valor agregado e promover o seu uso como matéria-prima industrial (SOUZA SANTOS, 1992).

Valenzuela (1994) desenvolveu diversos procedimentos em laboratório para obtenção de argilas esmectíticas organofílicas a partir de argilas cálcicas do nordeste brasileiro e sal quaternário de amônia comercial e obteve melhoras em suas propriedades reológicas.

Morgan e Harris (2003) estudaram a influência do excesso de tratamento orgânico nas camadas do silicato e mostraram que a remoção do excesso de material orgânico melhora a dispersão da argila no polipropileno, entretanto, piora a intercalação do polímero nas camadas da argila e nem sempre resulta em melhor módulo de flexão.

2.3 FIBRA

Existe uma grande variedade de fibras, de diversas origens, que também são utilizadas como reforço de materiais compósitos poliméricos. Estudos apontam resultados satisfatórios com fibras vegetais (FORNARI; 2013) e minerais que atuam como reforço, em função das propriedades da matriz e das próprias fibras (FIGUEREDO, 2000).

A substituição das fibras inorgânicas (vidro, carbono, aramida, entre outras) por fibras orgânicas (algodão, juta, linho, cânhamo, bananeira, sisal, piaçava, coco,

entre outras) vem se tornando atrativa do ponto de vista ecológico e econômico. Por ser uma fonte renovável de matéria prima, reduzir a geração de resíduo decorrente da extração vegetal das mesmas, e possuir baixo custo de produção (SILVA, 2014).

Embora de diferentes origens, as fibras vegetais são constituídas por três componentes: 40 a 50% de celulose, 20 a 28 % de lignina e 20 a 30 % de poliose ou hemicelulose (SJÖSTRÖM, 1992; ANDRADE et al, 2014), como mostra a Figura 9.

Figura 9 - Elementos das fibras vegetais. a) corte transversal; b) corte longitudinal.

Fonte: FENGEL; WEGENER, 1989 apud MORAES, 2010

A hemicelulose tem natureza amorfa (heteropolímero de pentoses e hexoses), com diversas ramificações, e a lignina uma estrutura macromolecular e amorfa, hidrofóbica e muito complexa. Já a celulose, material orgânico mais abundante da terra, é um polímero de glicose, formada por regiões amorfas e cristalinas, de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, que formado pelo mero celobiose e responsável pela resistência mecânica da fibra, Figura 10. A poliose é um polissacarídeo de cadeia ramificada de baixo peso molar que liga a celulose à lignina e promove a flexibilidade da planta. Já a lignina é uma substancia química cuja composição varia em cada tipo de planta. (FENGEL; WEGENER, 1989 citado por MORAES, 2010). Para uso dos resíduos lignocelulósicos, torna-se necessária a separação de seus constituintes (ANDRADE et al, 2014).

Figura 10 - Fórmula química da celulose.

Fonte: MORAES, 2010

Devido a essas características químicas e a busca constante por matérias de baixo custo, provenientes de fontes renováveis e que não agredem o meio ambiente, as fibras vegetais tem sido estudadas como alternativa para competir com as fibras sintéticas e inorgânicas, normalmente utilizadas como reforço de matérias poliméricas. As pesquisas nessa área buscam melhorar as propriedades de desempenho mecânico do polímero para diferentes aplicações industriais.

Neste estudo, optou-se pela seleção da fibra do ouriço da castanha-do-brasil, por ser um resíduo descartado após a extração da semente comestível, ser pouco estudado para esse uso e com escassa publicação científica sobre as suas propriedades e desempenho efetivo como nanofibra polimérica.

A castanha é um fruto da árvore da família botânica Lecythidaceae, composta pelo ouriço, parte externa, cuja função é proteger as sementes, parte interna, comestível, que também possui uma casca protetora. As sementes são beneficiadas e comercializadas no mercado nacional e internacional.

O fruto da castanheira, comumente chamado ouriço, possui uma casca lenhosa e bastante dura, pode conter de 10 a 25 sementes, Figura 11, cujo tamanho varia entre 4 e 7 centímetros de comprimento (FREITAS et al., 2007).

Figura 11 - Árvore da castanheira (a) Fruto da castanha-do-brasil (b) e ouriço (c).

(a)

(b)

(c)

Fonte: arquivo do autor

Ele é extraído de árvores gigantes (Bertholletia excelsa H.B.K) conhecida como castanha-do-brasil ou castanha-do-pará e chegam a medir até 50m. São nativas da região que se estende desde a Venezuela, Colômbia, Bolívia, Peru, Guianas até o Brasil, nos estados do Amazonas, Pará, Mato Grosso, Maranhão, Acre e Rondônia, e nos Territórios do Amapá e Roraima (MORITZ, 1984).

Estima-se que cada árvore produz em média 23 frutos (TONINI; COSTA; KAMINSKI, 2008). Dados do IBGE estimam que o Brasil produziu 38.300 toneladas de castanha-do-brasil em 2013, distribuídos nos estados de Rondônia, Acre, Amazonas, Roraima, Pará, Amapá, Tocantins e Mato Grosso.

As sementes do fruto são comestíveis e de grande valor comercial e o ouriço, casca, é descartado como resíduo, tornando-se fontes poluidoras para o meio ambiente (OLIVEIRA, 2002). O resíduo é utilizado, principalmente pelos índios, para produção de artesanato regional como vasos, porta-jóias, cinzeiros (MORITZ, 1984), produção de estopa de qualidade superior, empregada na calefação de embarcações, vestiários indígenas e esteiras (MÜLLER, 1981), entre outros.

Entretanto, devido ao crescimento da extração do fruto e aumento da quantidade de resíduos, esses ouriços ficam em contato com o solo e expostos ao longo de todo o ano a elevada umidade e temperatura, favorecendo o desenvolvimento de microorganismos toxígenos que favorecem ou potencializam a contaminação da castanha. Diante desse perigo a Embrapa sugere proceder a limpeza do terreno antes da nova safra, entretanto esse recurso não resolve o problema ambiental causada pelo excesso de resíduo.

Oliveira (2002) avaliou o potencial energético do resíduo do ouriço para sua utilização como biomassa com o objetivo de minimizar custos e impactos ambientais como fonte sustentável de energia para as comunidades locais. Assim, buscando alternativas para o reaproveitamento do resíduo alguns estudos apontam aplicação na fabricação de tijolos (BRITO et al., 2010), adsorção de corantes (CECHETTI et al., 2011). Contudo, é importante a elaboração de estudos que busquem novas alternativas para o resíduo.

Em 2012 a Embrapa Amapá⁶ iniciou uma pesquisa para o aproveitamento dos ouriços na produção de carvão para uso energético e melhoria da fertilidade do solo, pois provem de madeira com alto poder calorífico e que emitam pouca fumaça.

2.4 POLÍMEROS

Os polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos de alta massa molar, com repetição de pequenas unidades moleculares simples ligadas por ligação covalente (CANEVAROLO Jr., 2013). São classificados em termoplásticos⁷ e termorrígidos⁸ e apresentam uma enorme variedade de usos e aplicações como matéria-prima para o setor industrial.

A mobilidade dos átomos nas moléculas do polímero é diretamente proporcional à temperatura. Essa característica é usada para selecionar e determinar o material mais apropriado para determinada aplicação. De acordo com Canevarolo (2013) os polímeros podem apresentar três temperaturas de transição características: a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de cristalização (T_c). A T_g permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade. Assim algumas propriedades como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, entre outras, são alteradas.

Os polímeros distinguem entre si pelo grau de diferenciação, escala de produção, nível de consumo e valor agregado. São classificados em três categorias: *uso geral* ou *commodities*, *uso específico* ou *quase-commodities* e de *alto desempenho* ou *especialidades*.

⁶ Publicado no site da Embrapa, em 16/07/2012.

⁷ São plásticos que amolecem ou fluem quando submetidos a um aumento de temperatura e pressão, podendo ser moldado. Retirada a solicitação adquirem forma do molde. São recicláveis

⁸ São plásticos que quando sujeitos a um aumento de temperatura ou pressão, amolecem ou fluem, adquirindo forma do molde. Reagem quimicamente formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam sem influência do aumento da temperatura e pressão. Tornam-se insolúveis, infusíveis e não-recicláveis.

O tipo *commodities* são aqueles produzidos em grande escala, têm baixo valor agregado, são utilizados para finalidades gerais e são consumidos em grandes quantidades. Nessa categoria estão os polietilenos (PE), polipropilenos (PP), polícloreto de vinila (PVC) e o poliestireno (PS) e ultimamente o PET grau garrafa (WIEBECK, HARADA, 2005).

Antunes, Giannini e Borschiver (2000) mostraram a tendência do uso do polipropileno e polietileno em novos produtos usando como referência documentos de patentes publicados de 1990 a 1997. As principais aplicações em ordem decrescente de registro foram: embalagens, revestimento, adesivos, produtos moldados, equipamentos médicos, uso em derivados do petróleo, autopeças, tintas, isolantes e tecidos.

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico semicristalino com versatilidade de processamento e desempenho equilibrado de propriedades mecânicas (SAKAHANA; WANG, 2010). É produzido por meio da polimerização do monômero propeno, que é um gás à temperatura ambiente, entretanto, quando esses monômeros são unidos por catalisador em reator sob altas temperaturas, formam macromoléculas de longa cadeia que é polímero.

O polipropileno é usado em embalagens para bebidas, sacos, frascos químicos, toalhas de mesa, ráfia, fibras, filmes, tubos, entre outros. Atualmente, tem se destacado na indústria automobilística para produção de diversas peças plásticas em substituição ao material metálico pelo baixo custo desse material e por apresentar melhores propriedades tais como alta resistência química e a solventes, boa estabilidade dimensional, flexibilidade, durabilidade, baixos custos, excelente balanço impacto/rigidez, boa resistência às intempéries, boa resistência a riscos, além de possuir fórmula química simples, Figura 12, e ser de fácil processamento para a produção de nanocompósitos poliméricos⁹.

⁹ Materiais nos quais partículas inorgânicas, menores que 100 nm em pelo menos uma das dimensões, são dispersas em uma matriz polimérica para melhorar as propriedades de desempenho do polímero.

Figura 12 - Estrutura do polipropileno.

O fato do PP não possuir grupos polares em sua cadeia dificulta a sua intercalação ou esfoliação nas camadas do silicato. Estudos mostraram que o uso do anidrido maleico como agente compatibilizante contribui para a formação do nanocompósito intercalado ou esfoliado e uma sensível melhora nas propriedades mecânicas (MODESTI et al., 2005).

O anidrido maleico é um composto orgânico com dois grupos carboxila, um de comprimento normal e outra de ligação intermolecular. É produzido a partir do benzeno ou butano em um processo de oxidação, solúvel em água e possui ponto de fusão de 139 a 140° C (LIU; CHE-WEI, 2011). Segundo James e Willian (1974) essas propriedades são explicadas devido à ligação de hidrogênio intermolecular.

2.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica com o objetivo de conjugar as propriedades dos materiais distintos, para obter um material superior.

Conforme mostrado na Figura 13, ao misturar a argila organofílica e polímero, podem-se obter compósitos com três tipos de morfologia diferentes: um *microcompósito*, quando inexistente afinidade entre o compósito e a argila; um *nanocompósito intercalado*, quando ocorre pouca afinidade entre os dois materiais, neste caso o polímero penetra entre as lamelas da argila promovendo uma pequena expansão do espaço interlamelar; e o *nanocompósito esfoliado*, quando a afinidade entre a argila e o polímero é forte o suficiente para promover separação individual das lamelas (ASSIS, 2012). Portanto, o nanocompósito esfoliado possui o tipo de morfologia mais eficiente e desejado após a intercalação do polímero na argila devido à melhor interação entre o polímero e a argila.

Figura 13 - Diagrama de possíveis estruturas formadas pelos nanocompósitos adaptado por Assis a partir de Sozer e Kokini (2009) e Weiss et al. (2006).

Fonte: ASSIS, 2012

Os nanocompósitos podem ser obtidos pelos métodos de delaminação e adsorção, polimerização in situ entre as lamelas da argila, intercalação no polímero fundido, intercalação do polímero em solução. Em qualquer desses processos podem gerar nanocompósitos intercalados ou esfoliados.

No caso do processo fundido, inicialmente estudado por Vaia e colaboradores (VAIA, 1993 citado por KORNMAN, 2001; SOUZA, 2006) a argila organofílica é misturada mecanicamente a um polímero termoplástico em temperatura de fusão do polímero, a partir de então, as cadeias poliméricas intercalam entre as camadas individuais de silicato da argila. O tipo de nanocompósito formado vai depender do grau de interação intermolecular entre as cadeias alifáticas da argila organofílica e do polímero, Figura 14.

Figura 14 - Esquema Ilustrativo da intercalação do polímero nas camadas de silicato da argila organofílica.

Fonte: SOUZA, 2010.

As propriedades desses materiais têm alcançado vantagens únicas com enorme potencial para aplicação nas áreas de ciência e tecnologia, com destaque nas áreas de mecânica, elétrica, térmica, óptica, eletroquímica e campos catalíticos (ZOU et. al, 2012).

Desde o trabalho pioneiro em nanocompósitos utilizando a poliamida 6 desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da Toyota no Japão, diversos polímeros vêm sendo empregados como matrizes na preparação de nanocompósitos polímero/argila (RODRIGUES, 2009).

Tipicamente, as argilas esmectíticas são dispersas em matrizes poliméricas para conferir melhora nas propriedades de desempenho físico e mecânico dos polímeros (LAGASHETTY, VENKATARAMAN, 2005). Entretanto, em seu estado natural a argila é hidrofílica e só se dispersa bem em polímeros polares ou em água. No caso dos polímeros não polares tais como o polipropileno, a não afinidade química entre as cargas inorgânicas de natureza hidrofílica e o polímero predominantemente hidrofóbico é um desafio tecnológico para a preparação de nanocompósitos de PP e argila que tem sido sanado por meio de tratamento orgânico que modifica a superfície da argila, transformando-a em hidrofóbica (MORGAN; HARRIS, 2003).

Em geral, a argila é modificada com alquilamônio (o alquilamônio hidrofílico torna a superfície da argila organofílica) para facilitar a sua interação com uma matriz de polímero

Outra dificuldade para a interação entre PP (matriz polimérica apolar) e a argila (carga inorgânica polar) é que a ausência de grupos polares no PP dificulta a dispersão homogênea das camadas de silicato e diminui a força de adesão entre os dois materiais. Entretanto, ele pode ser modificado substancialmente com o método de enxertia, melhorando a sua compatibilização com outros polímeros e cargas mais polares (MORGAN, 2003; MODESTI, 2005; PAIVA; MORALES, 2006; BECKER, 2011; ZHU et al., 2011; LIU, LIANG, 2011).

A enxertia é uma técnica que produz agentes de acoplamento como polímeros enxertados com anidrido maleico (PP-g-MA) que confere polaridade ao PP para interagir com as cargas minerais (SAKAHANA; WANG, 2010) ou grupos hidroxilas

das fibras lignocelulósicas e aumentar a adesão entre as fases, podendo melhorar as propriedades dos compósitos (BECKER, 2011).

Segundo Becker (2011), autores atribuem este comportamento ao fato de que os compósitos compatibilizados com anidrido maleico apresentam maior interação interfacial, devido à reação dos grupos ácidos do anidrido maleico e os grupos hidrofílicos e, em seu estudo, comprovou que a adição do PP-g-MA como agente de acoplamento possibilitou uma redução na absorção de água além de melhora na resistência ao impacto e módulo de elasticidade quando comparado ao compósito sem adição do PP-g-MA.

Modesti et al. (2005) mostrou que o uso do anidrido maleico como agente compatibilizante contribuiu para a formação do nanocompósito com estrutura esfoliada e uma melhora nas propriedades mecânicas.

Além das cargas minerais, cargas celulósicas em polipropileno com compatibilizantes também têm sido utilizadas desde a década de 70, principalmente pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno grafitizado com farinha de madeira, conhecida comercialmente como *Woodstock*, para revestimento interno de veículos e Wood –plastic composites (WPC), utilizados perfis para a construção civil.

Nos EUA, estudos de cunho acadêmico comprovaram a viabilidade técnica para a produção industrial dos compósitos celulósicos termoplásticos (CORREA et al, 2003). Esses materiais apresentam inúmeras vantagens devido à aquisição de propriedades tais como resistência à umidade, à deteriorização e ao ataque de pragas e insetos. Além disso, possuem facilidade de processamento por extrusão e de moldagem com variabilidade de formas, estabilidade dimensional, durabilidade, facilidade de manutenção e dispensam pintura de acabamento. Entretanto, uma das maiores contribuições desses compósitos está relacionada à preservação ambiental quando são utilizados para substituir a madeira natural.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O Programa experimental foi dividido em três etapas de trabalho, conforme mostra a Figura 15.

Na primeira etapa, Figura 16, foi feito um levantamento das normas técnicas, procedimentos de ensaios, equipamentos, moldes e materiais necessários para a realização dos ensaios de caracterização na argila natural, execução dos procedimentos de organofilização da argila natural e caracterização da argila organofílica.

A segunda etapa, Figura 17, compreendeu a execução do estudo preliminar em que foi realizada a produção de nanocompósitos com polipropileno puro, polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), argila organofílica e fibra do ouriço da castanha-do-brasil. Os nanocompósitos produzidos nessa etapa do estudo preliminar serviram como pilotos para definir as proporções dos materiais, testarem equipamentos e detectar dificuldades nos procedimentos de ensaio com o objetivo de corrigir as possíveis falhas durante a realização dos ensaios definitivos. Os nanocompósitos contendo PP puro, 2% em massa de PP enxertado com anidrido maleico, variando a argila (1% e 5% em massa) e a fibra (5% e 30% em massa) foram processados em extrusora dupla rosca, moldados por injeção e testados a resistência mecânica, tração e impacto.

Na terceira etapa, Figura 18, foram produzidos novos CPs para o estudo definitivo. Inicialmente, repetiu-se o procedimento de extrusão e injeção realizado na 2ª etapa utilizando PP puro, 5% em massa de argila organofílica, variando o PP enxertado com anidrido maleico em 5%, 10% e 20% em massa para definir a proporção de PP-g-MA que seria adotada no produto final. A partir dos resultados obtidos nos ensaios de tração, flexão e impacto, foram processados os nanocompósitos e produzidos os CPs do produto final contendo PP puro, 5% em massa de PP-g-MA, 5% em massa de argila organofílica, variando a quantidade de fibra nas proporções de 5%, 10% e 15% em massa. Os nanocompósitos obtidos foram submetidos aos testes mecânicos de tração, flexão e impacto e caracterizados por DRX, FTIR, TG/DSC e MEV.

Figura 15 - Fluxograma das etapas do programa experimental

Figura 16 – Fluxograma de ensaios de caracterização da argila verde lodo natural e organofilizada e da fibra do ouriço da castanha do Pará.

Figura 17 – Fluxograma do estudo preliminar para produção de nanocompósitos pilotos: argila organofilizada (Lei-O), polipropileno (PP) e fibra castanha-do-pará (OCB).

Figura 18 – Fluxograma do estudo definitivo para produção do produto final: argila organofílica, polipropileno com PP-g-MA e fibra do ouriço da castanha-do-brasil.

3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Polímero

Foram utilizados grânulos de polipropileno puro (PP-H06) da Braskem com índice de fluidez de 2,1 g/10 min. e grânulos de PP enxertado com anidrido maleico (PHH NT015 MA) da Reimax e índice de fluidez de 150-160 g/10 min, Figura 19. O PP e o PP-g-MA foram secos em estufa a 80°C por 48h antes dos procedimentos de extrusão e injeção.

Figura 19 - (a) PP- Polipropileno puro em grânulos, (b) e PP-g-MA – polipropileno enxertado com 2% de anidrido maleico e (c) secagem em estufa à 180°C.

(a)

(b)

(c)

Fonte: arquivo do autor

3.2.2 Argila

A argila natural verde lodo Lagedo (Lei-N), estado da Paraíba, foi extraída, processada e fornecida em pó pela BENTONISA.

Para a obtenção da argila organofílica foi utilizada a metodologia adotada por Valenzuela-Diaz (2001) e Pereira (2007), modificando-se os tempos de agitação e repouso, e a metodologia de lavagem pelo fato de ser uma argila com alto grau de plasticidade, o que dificultou muito o processo por filtração a vácuo. A Figura 20 apresenta de forma esquemática o processo adotado para a organofilização da argila natural e a Figura 21 mostra as imagens do procedimento.

Figura 20 - Processo adotado para a organofilização da argila (Adaptado de VALENZULA, 2001).

Figura 21 – Procedimento de organofilização da argila natural.

Fonte: arquivo do autor

3.2.3 Fibra

A fibra do ouriço da castanha-do-brasil (OCB) foi fornecida pela Amazon Brasil Nuts na forma bruta natural, depois de retirado o fruto para beneficiamento e comercialização. As imagens da Figura 22 mostram as etapas de obtenção e preparação da fibra desde a sua origem. Em laboratório, o ouriço foi quebrado em prensa hidráulica e moinho de faca, lavado, moído em moinho de bolas e peneirado em malha 270 mesh, seguindo o método adaptado a partir do trabalho de INAMURA et al. (2010), conforme organograma do procedimento descrito na Figura 23.

Figura 22 - Origem da fibra.

Figura 23 – Procedimento adotado para o tratamento da fibra do ouriço da castanha-do-brasil (adaptado de INAMURA et al., 2010).

3.2.4 Compósitos

Inicialmente o PP-g-MA foi incorporado ao PP puro, por extrusão, nas proporções de 5%, 10% e 20% em massa e injetados os corpos de prova para os ensaios de tração, flexão e impacto com o objetivo de definir a proporção de PP-g-MA que seria utilizada no compósito.

A partir dos resultados mecânicos, definiu-se fixar a quantidade de argila e PP-g-MA em 5% em massa e variar a fibra, nas proporções de 5%, 10% e 15% em massa com o objetivo de verificar a influência da quantidade de fibra nas propriedades finais dos compósitos.

Os compósitos foram processados no laboratório de pesquisa do IPEN, em extrusora dupla rosca com o perfil de temperatura de extrusão que variou de 165 a 195° C, velocidade de extrusão de 30 a 42 rpm e velocidade do alimentador de 11 a 14 rpm, de acordo com a porcentagem de fibra (5%, 10% e 15%) adicionada ao polímero para produção dos *pellets*, Figura 24 (a), (b) e (c). Após 48h em estufa de 80°C, realizou-se a moldagem dos corpos de prova para os ensaios de tração, impacto e flexão utilizando a injetora DEMAC ergo tech pro 35-115 com os seguintes parâmetros: temperatura do molde de 40°C, temperatura do cilindro 180 a 195° C e pressão de injeção de 90 bar, conforme mostra a Figura 24 (d), (e) e (f).

Figura 24 - Produção dos CPs: (a) Extrusora, (b) Extrusão, (c) pellets, (d) Injetora, (e) posição do molde e (f) Corpos de prova moldados.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Fonte: arquivo do autor

3.2.5 Ensaios dos materiais componentes dos nanocompósitos

A Figura 25 apresenta os ensaios e os equipamentos utilizados para a caracterização dos materiais componentes dos nanocompósitos.

Figura 25 - Ensaios de caracterização realizados na argila natural (Lei-N), na argila organofilizada (Lei-O) e na fibra do ouriço da castanha-do-brasil (OCB).

ENSAIOS	Material	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS			
CTC – Capacidade de troca catiônica Método Kjeldahl	(Lei-N)	Centrífuga	Produtos e vasilhames	Kjeldahl	Bureta
Limites de Atterberg NBR 7180 (Lei-N)	(Lei-N)	Limite de liquidez (LMS-USP)			
		Limite de plasticidade (LMS – USP)			
Granulometria a laser	(Lei-N) (OCB)	Malvern Mastersizer 2000E/2000MU Particle Size Analysis (DEMP-USP)			
Inchamento de Foster após 24h (sem agitação) Após 48h (com agitação)	(Lei-N) (Lei-O)	Água/Gasolina/Querosene/Glicerina/óleo mineral/óleo de soja/álcool etílico/álcool metílico (LPPS-USP)			
Adsorção ASTM F716–82 e ASTM F726–99	(Lei-N)	Tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, 0,075 mm (LPPS-USP)			
Viscosidade Fann Aparente e Plástica Baseado nas normas N-2605 e N-2604, da Petrobras	(Lei-N) (Lei-O)	Agitador-Hamilton Beach (LPPS-USP)	Viscosímetro Fann (LPPS-USP)		
Tração na flexão CPs retangulares 60x20x4mm Após queima a 950° C	(Lei-N)	Molde e prensa (LPPS-USP)	Máquina Universal Panatec (LPPS-USP)		
Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	(Lei-N) (Lei-O) (OCB)	Microscope Philips- XL 30 - 20kV (PMT-USP)
Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	(Lei-N) (Lei-O)	JEM 2100 – Jeol -20 – 200nm (IPEN-USP)

3.2.6 Ensaios dos nanocompósitos do estudo definitivo

Para o estudo definitivo, os produtos finais contendo Polipropileno, 5% de argila organofilizada, 5% de PP-g-MA e fibra nas proporções de 5%, 10% e 15% em massa, além do PP puro, do PP+PP-g-MA e do PP+PP-g-MA + argila, foram caracterizados por meio de ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, difração de raios X (DRX), análise térmica (TG/DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fluorescência no Infravermelho (FTIR), conforme mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Ensaios de caracterização realizados nos CPs do estudo definitivo.

ENSAIOS		EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	
ENSAIOS MECÂNICOS	Resistência à Tração (ASTM D638)	Microcomputer Controlled Eletronic Testing Machine (FATEC)
	Resistência à Tração na Flexão (ASTM D790 - 10/2013)	Máquina universal EMIC – DL 10000 – 100KN (IFES)
	Resistência ao Impacto - IZOD (ASTM D256)	XJU- 22 Pendulum Impact Tester (FATEC)
Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV		Microscope Philips- XL 30 - 20kV (PMT-USP)
Difração de Raios X - DRX		Difratômetro de raios X marca Philips, modelo MPD 1880 (DEMP-USP). Análise tipo varredura simples contínuo, Tubo Cu, 40-40 kV/mA.
Esterioscopia na Região do Infravermelho - FTIR		Equipamento PerkinElmer Frontier (IQ-USP)
Análise Térmica TG/DSC		Instrument STA 449 F3 Jupiter da NETZSCH (IFES)
		Realizada sob atmosfera dinâmica de ar argônio, com razão de aquecimento de 10°C/min e temperatura variando de zero a 1000°C.	

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPONENTES

Os resultados dos ensaios de caracterização realizados na argila natural (Lei-N), organofilizada (Lei-O) e na fibra (OCP) estão descritos a seguir:

4.1.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A argila Lei-N apresentou CTC de 53,89 meq/100g que está de acordo com os valores da faixa do grupo das esmectitas que é de 40 a 150meq/100g (MURRAY, 2006).

4.1.2 Plasticidade

A argila natural dificultou a realização do ensaio (Limites de Atterberg) por apresentar altíssima plasticidade. Foram necessárias 10 tentativas para atingir o número de golpes determinados pela norma NBR 7180 e os valores dos resultados do limite de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade apresentados na Tabela 1 foram superiores aos encontrados na literatura e estão de acordo com a afirmação de Bergaya e Lagaly (2013) “uma argila com índice de plasticidade superior a 25% tende expandir ou inchar quando umedecida”.

Tabela 1– Resultado do ensaio Limites de Atterberg da argila Lei-N

Plasticidade e Liquidez	Limite de liquidez	300%
	Limite de plasticidade	36,25%
	Índice de plasticidade	263,75%

4.1.3 Granulometria de difração a laser

Nos dados da Tabela 2, compilados a partir do gráfico da Figura 27, os valores de C_U de 4,06 para argila e 4,65 para a fibra representam a uniformidade do tamanho das partículas da argila e da fibra, respectivamente. O valor correspondente ao D50 da argila foi de 36 μm e da fibra 41 μm , indicam que 50% do total de grãos da argila e da fibra têm diâmetros inferiores a 36 μm e 41 μm , respectivamente.

Tabela 2 - Resultados da granulometria por difração a laser

AMOSTRAS	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	C _U D ₅₀ /D ₁₀	C _D D ₉₀ /D ₁₀	FRAÇÕES (% em volume)		
	µm					< 2µm	Entre 2 e 20 µm	Entre 20 e 158,866 µm
ARGILA	8, 841	35, 883	82, 052	4,06	9,28	1,8	24,16	74,04
FIBRA	8, 755	40, 673	101, 719	4,65	11,62	1,95	20,87	77,18

D₁₀- diâmetro das partículas em relação a 10% do material que passa; D₅₀ Diâmetro das partículas em relação a 50% do material que passa; D₉₀- Diâmetro das partículas em relação a 90% do material que passa; C_U-coeficiente de uniformidade; C_D- coeficiente de distribuição.

Figura 27 – Granulometria a laser da argila (a) e da fibra (b).

4.1.4 Inchamento

De acordo com os resultados do ensaio de inchamento e os parâmetros adotados pelo Laboratório Pérsio de Souza Santos (LPSS), Tabela 3, a argila natural apresentou baixo inchamento para todos os solventes, entretanto, após a organofilização obteve baixo inchamento em água, médio inchamento em querosene e óleo de soja, e alto inchamento em gasolina.

Esses resultados comprovam a real organofilização da argila, pois, de acordo com Valenzuela (1994), devido à facilidade de substituição dos cátions sódicos pelos

cátions orgânicos, os sais quaternários são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas sódicas de altamente hidrofílicas em altamente hidrofóbicas. Além disso, após a secagem e moagem até a granulometria adequada, o argilomineral pode apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos.

Tabela 3 – Resultado do Inchamento de Foster das argilas natural e organofilizada

Tipo de solvente	Argila natural (1g)		Argila organofílica (1g)		Imagens argila natural e organofílica
	S/ agitação Após 24h (ml)	C/ agitação Após 48h (ml)	S/ agitação Após 24 h (ml)	C/ agitação Após 48 h (ml)	
Água destilada	3,5	3,5	3,0	3,0
Gasolina	1,0	1,5	11,0	13,0
Querosene	2,0	2,0	7,0	7,0
Glicerina	1,5	2,0	2,0	3,0
Óleo mineral	2,0	2,0	2,0	2,0
Óleo de soja	2,0	1,5	5,0	7,0
Álcool etílico	1,5	2,0	4,0	4,0
Álcool metílico	1,5	2,0	4,0	4,0

Parâmetros do LPSS: de 3 a 5 ml (baixo inchamento), de 6 a 8 ml (médio inchamento) e acima de 8ml (alto inchamento)

4.1.5 Capacidade de adsorção

Os resultados da Tabela 4 mostraram que a argila natural apresentou capacidade de adsorção variada de acordo com o tipo de solvente utilizado. O maior valor da adsorção na glicerina ocorreu devido à sua alta viscosidade que contribuiu para a formação de uma pasta, a cestinha demorou para afundar e escorrer dentro do limite de tempo do ensaio. Já a gasolina, querosene e os alcoóis apresentaram resultados inferiores a 1g devido ao vazamento da argila através da malha da cestinha. Quando colocada na água, a argila inchou mais do que nos óleos, aumentando o volume e o peso.

Tabela 4 - Resultado do ensaio de adsorção da argila natural *

Tipo de solvente	Argila natural (1g)
Água destilada	2, 616
Gasolina	0, 069
Querosene	0, 697
Glicerina	7, 597
Óleo mineral	1, 122
Óleo de soja	1, 012
Álcool etílico	0, 628
Álcool metílico	0, 641

* Por motivos operacionais o ensaio de adsorção não foi realizado para a argila organofílica.

4.1.6 Viscosidade

A Tabela 5 mostra que o resultado da viscosidade aparente (VA) e plástica (VP) contendo 5% de argila natural em dispersão aquosa apresentou valores muito baixos, entretanto, após troca a catiônica por sódio os valores de VA e VP aumentaram significativamente, o que evidencia aumento do espaçamento interlamelar. No caso da dispersão em óleo de soja, tanto a argila natural quanto a argila organofilizada apresentaram o fenômeno da tixotropia, propriedade desejável para utilização em fluidos. Ao agitar a argila organofilizada em dispersão aquosa no aparelho de dispersão Hamilton Beach, o volume dobrou e foi necessário dividir em duas partes para realizar as leituras no viscosímetro Fann, Figura 28. Os resultados do ensaio evidenciaram que a argila organofílica apresentou um aumento do espaçamento interlamelar devido à penetração do componente orgânico entre as camadas da argila e formou uma dispersão orgânica viscosa e tixotrópica (VALENZUELA, 1994).

Tabela 5 - Viscosidade Aparente e Viscosidade Plástica em dispersão aquosa e óleo de soja

	ARGILA NATURAL (5%)		ORGANOFÍLICA (5%)		ESPECIFICAÇÕES DA PETROBRÁS (4,86%) N-2605 e N-2604
	ÁGUA	ÓLEO DE SOJA	ÁGUA	ÓLEO DE SOJA	
VA	2	41	27,5	57	≥ 15,0
VP	1	41	15	54	≥ 4,0

Figura 28 - Argila verde lodo Lagedo natural (a) e organofilizada (b), após agitação de 5 minutos para realização do ensaio de viscosidade.

(a)

(b)

Fonte: arquivo do autor

4.1.7 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, a amostra da argila natural apresentou perda de massa de 9,43% que está relacionada, provavelmente, à perda de água coordenada e adsorvida, hidroxilas dos argilominerais e queima da matéria orgânica (MENEZES et al., 2008). Os teores de SiO_2 e Al_2O_3 , além dos demais óxidos apresentam-se próximos aos teores observados em amostras de outras regiões de Boa Vista, PB. A presença do sódio, que não é comum em argilas da região, diferencia o comportamento da argila para algumas propriedades.

Tabela 6 - Composição química da argila natural.

Oxido	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI
(%)	55.29	17.39	1.13	9.67	0.04	3.32	1.21	0.80	1.52	0.05	9.43

4.1.8 Microscopia Óptica (MO)

A imagem da Figura 29, ampliada 80 vezes, mostra uma distribuição variada dos grãos na argila natural. O diâmetro medido em um dos grãos de destaque na imagem foi de 51,166 μm , comprovando que ele se enquadra no percentual de maior ocorrência (D90), encontrado no ensaio de granulometria.

Figura 29 - Microscopia óptica da Argila Lei-N

Diameter 51,166 μm^2
Área 2056,117 μm^2
Intensive Mean Value 144,056

Fonte: arquivo do autor

4.1.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens da Figura 30 (a) e (b) mostram que a argila organofilizada apresentou estrutura mais “aberta”, com maior separação das folhas (lâminas) quando comparada com a estrutura da argila natural e dimensão de aglomerados variando de 5 a 80 μm . A imagem da fibra, Figura 30 (c), apresenta estrutura lamelar similar à das argilas natural e organofilizada.

Figura 30 - MEV (2500 x): (a) argila natural, (b) argila organofilizada, (c) Fibra.

Fonte: arquivo do autor

4.1.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Há pelo menos seis décadas o MET tornou-se instrumento de pesquisa empregado na análise da microestrutura de materiais devido ao melhor poder de resolução em relação ao MEV. Nos materiais compósitos poliméricos o MET é comumente usado como uma ferramenta qualitativa para determinar a dispersão global das partículas no polímero (MORGAN; HARRIS, 2003).

As imagens da argila natural, Figura 31 (a) e (b) mostram a estrutura lamelar aberta similar a descrição de Coelho (2007) sobre os microcristais lamelares da montmorilonita sódica: são placas de perfis irregulares, muito finas, com superfície ondulada e flexível. Os microcristais lamelares de perfil hexagonal da Figura 31(c) provavelmente são de caulinita, segundo identificação de Coelho (2007) em seu trabalho sobre argilas modificadas quimicamente. Outra evidência é o fato da caulinita ser um argilomineral comum na região da argila em estudo, similar à montmorilonita sedimentar de Boa Vista que também contém o caulim em sua composição (SOUZA SANTOS, 1992).

Figura 31 - Imagens da MET da argila natural – Lei-N.

Já a Figura 32 (a), (b) e (c) mostram que a argila expandiu após a organofilização devido à penetração do sal.

Figura 32 – Imagens da MET da argila organofílica – Lei-O.

4.1.11 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 33 (a) e (b) apresenta as curvas de difração de raios X dos materiais pulverulentos. A argila natural (a) apresentou o pico $d_{(001)}$ de 14,730 Å ($2\theta = 5,9^\circ$), valor usual para as esmectitas policatiônicas, além dos picos de caulinita e quartzo. Na curva de difração da argila organofilizada (b), o pico $d_{(001)}$ da montmorilonita foi deslocado para próximo dos 19,636 Å ($2\theta = 4,5^\circ$), indicando a intercalação do sal quaternário de amônio entre as camadas do argilomineral.

Figura 33 - DRX da argila natural (a) e organofilizada (b).

A fibra, Figura 34, apresentou uma estrutura parcialmente amorfa, com picos mais evidentes, característicos da região cristalina da celulose, em 2θ igual $16,1^\circ$ e $22,4^\circ$ (ANDRADE, 2014).

Figura 34 – DRX da fibra.

4.1.12 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas apresentadas nas Figura 35 (a) e (b) mostram que argila natural (a) apresentou 11% de perda de massa em duas partes na curva: perda de umidade (0°C a 100°C) e perda de hidróxidos (300°C a 700°C). Já a argila organofilizada (b) apresentou 32% de perda total de massa, com perda de 17% de componentes orgânicos (100°C a 300°C).

Figura 35 - TG da argila natural (a) e da argila organofilizada (b).

A degradação da fibra, Figura 36, iniciou aproximadamente a 200°C, temperatura correspondente ao início da degradação da celulose (PEREIRA, et al., 2013) e atingiu perda total de massa a 500° C.

Figura 36 – TG da fibra.

4.1.13 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho das argilas naturais e modificadas apresentadas nos espectros das Figura 37 (a) e (b) mostram que a argila sem tratamento apresenta picos em comprimentos de onda característicos do grupo das esmectitas (BERTAGNOLLI; KLEINÜBING; SILVA, 2009) que também estão presentes na argila modificada. As novas bandas que surgiram na argila organofílica em 2920, 2850 e 1470 cm^{-1} são iguais ou bem próximas aos valores das bandas que indicam a incorporação do sal orgânico na argila: em 2925 cm^{-1} , banda referente às vibrações de estiramento assimétricas do grupo CH_3 ; em 2850 cm^{-1} , banda correspondente aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo CH_2 e em 1464 cm^{-1} , banda correspondente a vibrações de flexão do grupo CH_2 (JOSÉ, VALENZUELA DIAZ; BÜCHER, 2002 citado por FILHO, 2005).

Figura 37 - Espectros da argila natural (a) e da argila organofílica (b).

O espectro de FTIR da fibra, Figura 38, observa-se a presença de picos nas duas áreas importantes, entre 4000 a 1300 cm^{-1} e 900 a 650 cm^{-1} , denominadas regiões dos grupos funcionais (MELO, 2012). Dentre elas destacam-se as bandas atribuídas, respectivamente, ao grupo das hidroxilas (estiramento de O-H celulósico) em 3422 cm^{-1} e estiramento de ligações C-H em 2936 cm^{-1} ; deformação das ligações C $\equiv$ C em 2132 cm^{-1} , variações de grupamentos carbonilas (–COOH em 1740 cm^{-1}) e (–COOR em 1653 cm^{-1}); presença de grupos hidroxil fenólicos de 1465 a 1426 com deformação angular dos grupos C-H em 1377 cm^{-1} . Outros picos de destaques são: deformação angular das ligações C-O de alcoóis primários em 1160 cm^{-1} ; banda de absorção das ligações C-O-C em 1050 cm^{-1} . Os picos entre 900 e 650 cm^{-1} indicam a presença de anéis aromáticos, sendo o pico em 897,5 cm^{-1} característico da celulose (MELO, 2012; ANDRADE, 2014).

Figura 38- Espectro da fibra.

4.1.14 Tração na flexão, absorção de água, porosidade e massa específica

Para medir essas propriedades, foram produzidos 12 corpos de prova retangulares com argila natural, sendo todos secos a 60°C e a 110°C, e seis queimados a 950°C, Figura 39 de (a) a (d). Após o rompimento por tração na flexão dos CPs secos e

queimados, as propriedades de absorção de água, porosidade e massa específica aparente foram medidas, Figura 39 (e) e (f).

Figura 39 - (a) e (b) Preparação dos CPs retangulares, (c) 12 CPs moldados úmidos, (d) 6 CPs secos a 110°C (7 a 12) e 6 CPs queimados a 950°C (1 a 6), (e) ensaio de tração na flexão, (f) CPs rompidos.

A Tabela 7 mostra que os valores de absorção de água, porosidade e massa específica ficaram inferiores aos dados da literatura citados por Melo et al. (2002), o que mostra uma redução da quantidade de poros durante a sinterização. Embora o valor da tensão de ruptura à flexão tenha sido baixo, ficou dentro do limite encontrado para argilas, visando uso em cerâmica industrial. Segundo classificação de Norton, 1973 apud Souza Santos, 1975 o valor da tração na flexão de 8,63 kgf/cm² está na faixa de argilas para aplicação em caixas refratárias (7 a 35 kgf/cm²), tijolos (7 a 70 kgf/cm²) ou argilas plásticas para louça doméstica (7 a 50 kgf/cm²).

Tabela 7 - Resultados de ensaios físicos em corpos de prova queimados 950°C e rompidos por tração na flexão.

	Absorção de água (%)	Porosidade (%)	Massa específica (g/cm ³)		Tração na flexão (kgf/cm ²)
			Após 110°C	Após 950°C	
Argila Natural queimada a 950°C	8,56	17,73	0,189	0,196	8,63
Literatura	10 a 55	19 a 57	1,1 a 2,1		5 a 245

4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.2.1 Produção e testes dos corpos de prova do estudo preliminar (Piloto)

Com o objetivo de testar os materiais, equipamentos e os procedimentos de ensaio, foram moldados corpos de prova poliméricos para ensaio de tração e impacto utilizando-se PP enxertado com anidrido maleico (2%), argila organofilizada (1% e 5%) e fibra (5% e 30%). As composições qualitativas e quantitativas adotadas para a produção dos CPs estão mostradas no Figura 40 e na Tabela 8, respectivamente.

Figura 40 - Composições qualitativas e quantitativas preparadas em extrusora dupla rosca para laboratório industrial para estudo preliminar.

COMPONENTES	COMPOSIÇÃO
PP	Só polipropileno (1 kg)
PP + PP-g-MA	Polipropileno + 2% de PP-g-MA
PP + PP-g-MA + Argila org.	Polipropileno + 2% de PP-g-MA + 5% de Argila
PP + PP-g-MA + Fibra	Polipropileno + 2% de PP-g-MA + 30% de Fibra
PP+PP-g-MA+Argila org.+ Fibra	Polipropileno + 2% de PP-g-MA + 5% de Argila + 30% de Fibra
	Polipropileno + 2% de PP-g-MA + 1% de Argila + 5% de Fibra

Tabela 8 - Resistência à tração e alongamento dos CPs do estudo preliminar.

AMOSTRAS	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)
PP	33,6	37,2
PP + 2% PP-g-MA	31,6	383,8
PP + 2% PP-g-MA + 30% Fiber	32,9	7,3
PP + 2% PP-g-MA + 5% clay	32,7	66,9
PP + 2% PP-g-MA + 5% Fiber + 1% clay	29,7	78,9
PP + 2% PP-g-MA + 30%Fiber + 5% clay	25,0	17,9

Todos os compósitos apresentaram resistência à tração na tensão máxima semelhantes ou mais baixas do que o PP puro. O PP com anidrido maleico apresentou alto valor de deformação na ruptura que foi reduzido significativamente com a adição de 30% de fibra., embora a resistência tenha permanecido similar. Já os compósitos com 1 e 5% de argila organofilizada e 5% e 30% de fibra, respectivamente apresentaram valores de alongamento intermediário e menores resistências.

Optou-se por produzir novas amostras de PP e PP-g-MA, variando o PP-g-MA em 5%, 10% e 20% com o objetivo de melhorar a afinidade química entre a carga inorgânica e o polímero.

As Tabela 9 e Tabela 10 mostram os resultados do ensaio de tração, impacto (Izod) e flexão de três pontos dos CPs produzidos com a incorporação de PP-g-MA ao PP puro, nas proporções de 5%, 10% e 20% em massa. Definiu-se o uso de 5% de PP-g-MA para preparação dos nanocompósitos do produto final por ter apresentado maior resistência ao impacto e menor deformação, visto que os valores de resistência à tração e flexão se mantiveram equivalentes para as três proporções de PP-g-MA. Além disso, foi a dosagem que utilizou a menor quantidade de material compatibilizante.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de tração na tensão máxima dos CPs de PP puro e PP enxertado com anidrido maleico nas proporções de 5%, 10% e 20% em massa.

PP + PP-g-MA	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	DEFORMAÇÃO (%)	IMPACTO (J/m)
PP	33,6	37,2	43,7
PP + 5% PP-g-MA	34,9	95,7	26,3
PP + 10% PP-g-MA	34,9	127	21,3
PP + 20% PP-g-MA	34,1	170	22,4

Tabela 10 - Resultados do ensaio de flexão de três pontos dos CPs de PP com 5% de PP-g-MA, 5% de argila organofilizada e fibra nas proporções de 5%, 10% e 20% em massa.

PP + PP-g-MA	Carga máxima (N)	Tensão máxima (MPa)	Módulo de flexão (MPa)	Deflexão máxima (mm)	Deflexão máxima (%)
PP + 5% PP-g-MA	135,7	32,6	771,9	14,8	8,1
PP + 10% PP-g-MA	129,2	31,0	695,2	15,1	8,8
PP + 20% PP-g-MA	128,92	31,0	684,5	15,1	8,8

4.2.2 Produção e caracterização dos Corpos de prova do produto final

4.2.2.1 Ensaio Mecânicos

A partir da definição do uso de 5% PP-g-MA, os corpos de prova definitivos foram produzidos com nanocompósitos de polipropileno, 5% de PP-g-MA, 5% de argila esmectítica brasileira organofilizada e fibra do ouriço da castanha-do-Brasil em três proporções: 5%, 10% e 15% em massa. A Tabela 11 mostra que as adições de 10% e 15% de fibra não alteraram o resultado de resistência à tração, porém proporcionaram ganho de 5% de resistência ao impacto, em relação ao PP com adição de 5% de fibra. Os resultados com a adição de 15% de fibra apresentaram vantagens com relação ao uso de maior quantidade de resíduo e menor redução da tenacidade quando comparado com a adição de 10%.

Em relação ao PPpuro, os ganhos de resistência à tração dos CPs com adição de 10 ou 15% de fibra foram de 10% para os dois casos, já a redução da tenacidade foi de 32% para os CPs após a adição de 10% de fibra e de 29% após a adição de 15% de fibra, respectivamente. Esse comportamento é satisfatório porque mostra que não houve perda de resistência à tração da matriz polimérica e conseguiu-se aproveitar materiais naturais do reino mineral e vegetal, simultaneamente, como carga ativa.

Os resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão e módulo apresentados na Tabela 11 também confirmaram que a melhora das propriedades mecânicas dos três materiais foi influenciada positivamente pela adição de 5% de argila e aumentada, gradativamente, com a adição crescente da porcentagem de fibra na matriz polimérica do PP.

Observou-se ainda que os valores das propriedades mecânicas encontrados na literatura foram similares ou superiores aos resultados de trabalhos que utilizaram o PP e PP-g-MA como matriz polimérica (MODESTI et al., 2005; RODRIGUES et al., 2007; ZHU et al., 2011; LIU, 2011).

Tabela 11 - Resultados da resistência à tração na flexão e impacto dos CPs de PP com 5% de PP-g-MA, 5% de argila e fibra nas proporções de 5%, 10% e 15%.

Nanocompósitos	Resistência à tração na flexão (MPa)	Impacto (J/m)	Tensão na Flexão (MPa)	Módulo de flexão (MPa)
PP	33,4	43,7	ND*	ND*
PP + 5% PP-G-MA	34,9	26,3	32,6	772
PP + 5% PP-g-MA + 5% argila	35,8	25,3	39,9	1357
PP + 5% PP-g-MA + 5% argila + 5% fibra	35,3	25,8	41,5	1483
PP + 5% PP-g-MA + 5% argila + 10% fibra	37,1	29,5	46,0	1771
PP + 5% PP-g-MA + 5% argila + 15% fibra	37,3	31,0	47,7	1854

*Não determinados, valores da literatura são de 40 MPa e 1300 MPa, respectivamente.

4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas imagens do MEV, realizadas nas superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos no ensaio de impacto, Figura 41, é possível observar que ocorreu a dispersão homogênea da carga celulósica e mineral na matriz polimérica com agente compatibilizante, nas três proporções de fibra: 5% (a), 10% (b) e 15% (c) em massa, assim como uma boa adesão fibra-matriz. Não se observa, em geral, as partículas de argilomineral, evidenciando uma boa compatibilidade dos mesmos com a matriz polimérica. Entretanto, alguns pontos que de destacam podem estar

relacionados à formação das pequenas frações de microcompósitos evidenciados nos difratogramas de raios X.

Figura 41 - MEV das superfícies de fraturas dos corpos de prova com 5 % de fibra (a), 10% de fibra (b) e 15% de fibra (c).

(a) 5% de fibra

(b) 10% de fibra

(c) 15% de fibra

4.2.2.3 Difração de Raios X (DRX) do PP e dos nanocompósitos

Pode-se observar nas curvas dos difratogramas de raios X do PP puro, Figura 42, a presença de quatro grandes picos entre 2θ variando de 13° a 19° . Esses picos característicos da diminuição da fração amorfa e do aumento da fração cristalina do polipropileno são causados pela cristalização e orientação das macromoléculas e dos sítios cristalinos durante o processo de estiramento (NETO, 2007).

Figura 42 – DRX do PP puro

Os picos mais alargados e menos intenso que aparecem na Figura 43, na faixa do ângulo de reflexão (2θ) inferiores ao da argila modificada, podem indicar esfoliação e intercalação (GONG, 2004; ARAUJO, 2006). Já o não deslocamento do pico pode estar relacionado com o polímero envolvendo os aglomerados de argila ou com a reagregação das lamelas de argila (BEZERRA, 2013).

Figura 43 – DRX do nanocompósito de PP+ PP-g-MA com adição de 5% de argila organofílica

No caso dos nanocompósitos com inserção simultânea de argila e fibra, Figura 44a, 44b e 44c, observa-se que o pico da montmorilonita (M) continua na mesma posição ($2\theta = 4,5^\circ$) e intensidade do ângulo mostrados, anteriormente, na curva de DRX da argila organofílica. Além desse pico, observa-se outro a aproximadamente $2\theta = 2,2^\circ$ (40,1 Ångstrons). O pico a $4,5^\circ$ em 2θ , de baixa intensidade, indica que uma pequena fração do argilomineral não foi intercalada com o polímero e o pico a aproximadamente $2,2^\circ$ em 2θ , também de baixa intensidade e não agudo, evidencia que uma pequena

fração do argilomineral formou nanocompósito intercalado. Assim, provavelmente formou-se um nanocompósito esfoliado com pequenas frações de nanocompósitos intercalado e de compósito micrométrico.

Figura 44 – DRX dos nanocompósitos com 5% de argila e fibra nas proporções de 5% (a), 10% de fibra (b) e 15% de fibra (c).

4.2.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

De acordo com as Figura 45 (a), 45 (b) e 45 (c) as bandas, em cm^{-1} , características da bentonita (SiO - 523, 525, 1040, 1100; AlO - 630; camadas octaédricas – 800,

920) tiveram suas intensidades reduzidas, indicando a manutenção da estrutura da argila após a formação do nanocompósito (BERTAGNOLLI; KLEINÜBING; SILVA, 2009). Permaneceram as bandas que indicam a incorporação do sal orgânico na argila (1470, 2850 e 2950), as bandas das vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH_3 (2925) e estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 (2850), e as bandas de vibração de flexão do grupo CH_2 (1464). Desapareceram as bandas 3630 e 1630 relativas ao grupo OH livre e combinado, indicando a ausência de água na estrutura.

Quando comparados com o espectro da fibra na Figura 38, verifica-se que, após a formação dos nanocompósitos, Figura 45 (a), (b), (c), desapareceram os picos 3422 cm^{-1} e 2132 cm^{-1} referentes ao estiramento axial das hidroxilas e deformação das ligações $\text{C}\equiv\text{C}$ dos alcinos e nitrilos, respectivamente (MELO, 2012, ANDRADE, 2014). As bandas fortes próximas a 2900 cm^{-1} são decorrentes da presença do estiramento C-H. Já o desaparecimento das bandas entre $1850\text{ a }1650\text{ cm}^{-1}$ e $1600\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$ indicam a ausência dos grupos carbonilas e do anel aromático, respectivamente¹⁰.

Figura 45 - Espectros dos nanocompósitos de PP/Argila e fibra nas proporções de 5% (a), 10% (b) e 15% (c).

¹⁰ Informação obtida em <http://www.doraci.com.br/downloads/engenharia/espectroscopia-infravermelho.pdf>. Acesso em 03/07/2015.

4.2.2.5 Análise térmica

Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Os picos endotérmicos das curvas DSC resultantes das análises térmicas, mostrados nas Figura 46 (a, b, c, d, e, f), orrespondem à fusão da fase cristalina do polímero (MACHADO; MATOS, 2007), que ocorreu aproximadamente em 170°C no PPpuro, no PP+PP-g-MA e em todos os nanocompósitos com PP, argila e fibra.

Figura 46 – Picos endotérmicos do PP puro (a); PP+5% PP-g-MA (b); PP+5%argila (c); PP+5% argila+5%fibra (c); PP+5%argila+10%fibra (d); PP+5%argila+15%fibra (e).

Termogravimetria- TG

Na curva TG da Figura 47, pode-se observar que o processo de degradação do PP puro (a) inicia aproximadamente em 300°C e finaliza em 460°C em virtude da liberação do volátil.

Figura 47 – TG do PP puro

Observa-se na Figura 48 que a adição de 5% em massa de PP-g-MA (b) não interferiu na variação de massa e nem na temperatura de degradação inicial e final do PP.

Figura 48 – TG do PP+ PP-g-MA

A adição de 5% em massa da argila organofílica reduziu a temperatura final de degradação, mostrando que a argila exerceu a função de barreira, Figura 49.

Figura 49 - TG do nanocompósito de PP+ 5%PP-g-MA + 5% argila.

Zhao et al., (2004), em estudo de nanocompósitos PE/argila organofílica concluíram que a argila organofílica tem duas funções opostas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila, que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra, é o efeito catalítico da argila, que pode acarretar a degradação da matriz polimérica diminuindo a estabilidade térmica. Quando se adiciona pequena fração de argila na matriz polimérica a dispersão dela é favorecida, mais não com a adição de níveis elevados de argila, pois o efeito catalítico dela é predominante e a estabilidade térmica do nanocompósito é diminuída.

Após a adição dos três diferentes percentual de fibra (5% (a), 10% (b) e 15% (c) em massa, Figura 50, o comportamento térmico dos nanocompósitos mostrou-se similar ao do PP puro. Os valores numéricos iniciais de temperatura de degradação reduziram em relação ao PP puro e PP com argila de forma gradual e inversamente proporcional à quantidade de matéria orgânica na composição, entretanto, não sofreram variações significativas em virtude do aumento percentual da quantidade de fibra.

Figura 50 – TG do nanocompósitos de PP+ argila e fibra nas proporções de 5% (a), 10% (b) e 15% (c) em massa.

5 CONCLUSÕES

5.1 NANOCOMPÓSITOS

Os Nanocompósitos obtidos com 2% de compatibilizante PP-g-MA não obtiveram ganho na resistência à tração quando comparados com o valor do PP puro.

O PP enxertado com anidrido maleico (MA) foi incorporado ao PP puro, por extrusão, em três proporções. O melhor resultado foi com 5% de PP-g-MA por apresentar maior valor de resistência à tração e utilizar menor quantidade e material incorporado.

Em relação ao PPpuro os ganhos de resistência à tração foram 10% com as adições de 10 e 15% de fibra e a redução da tenacidade foi de 32% com a adição de 10% de fibra e 29% com a adição de 15% de fibra.

Embora a adição de 15% de fibra utilizou maior quantidade de resíduo, o uso de 10% de fibra torna-se mais vantajoso com relação ao custo de beneficiamento do material, visto que os valores da resistência à tração foram estatisticamente iguais.

Os resultados dos testes mecânicos foram satisfatórios por mostrar que o aproveitamento de matérias primas, mineral e vegetal, naturais como carga ativa não provocou perda de resistência à tração, flexão e impacto da matriz polimérica. Além de possibilitar ganho em tensão na flexão e módulo de flexão proporcional à quantidade de resíduo adicionado ao compósito.

Observou-se ainda que muitos valores encontrados na literatura para trabalhos desenvolvidos com matriz polimérica de Polipropileno foram similares ou inferiores aos resultados desta pesquisa.

5.2 ARGILA

A presença do sódio na composição química, que não é comum em argilas da região, diferencia o comportamento da argila para algumas propriedades.

A argila natural apresentou baixo inchamento em água na sua forma natural e aumentou o inchamento após troca catiônica por sódio, além de ter mostrado também propriedades tixotrópicas.

Embora a propriedade reológica da argila em sua forma natural tenha ficado abaixo das especificações quando imersa em água, após a sua organofilização, os valores da viscosidade plástica e aparente, com 5% de sólido aumentaram em 93%. Esses dados demonstram que a argila organofilizada apresentou um aumento do espaçamento interlamelar, propriedade fundamental para a produção de nanocompósitos poliméricos. Outra evidencia desses resultados é que as dispersões apresentaram viscosidades dentro das especificações da Petrobrás, para uso em fluidos de perfuração em base óleo.

Após queima a 950°C dos corpos de prova retangulares, os valores de absorção de água e porosidade e massa específica ficaram inferiores aos dados da literatura, o que mostra uma redução da quantidade de poros durante a sinterização.

Os valores da tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova retangulares produzidos com a argila natural ficaram semelhantes ou superiores aos dados da literatura.

A distribuição granulométrica mostrou que os valores do coeficiente de uniformidade para a argila e para a fibra representam uniformidade do tamanho das partículas nos dois materiais.

6 REFERÊNCIAS

6.1 REFERÊNCIAS NORMATIVAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM D 638–01**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (2001).

_____. **D 790–00**: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials (2000).

_____. **ASTM D 256-06**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, (2006).

_____. **ASTM D 648 – 07**: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position (2007).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7180**: Solo – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

PETROBRAS. **N-2605**: Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de Petróleo - método de ensaio, 1998.

_____. **N-2604**: Viscosificante para fluidos base de água na Exploração e produção de petróleo – Especificação, 1998.

6.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANEZ, N. E. F. K. **Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita) amido e lactose**. 2008. 91 f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1994. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica. USP/ EPUSP-SP.

ANDRADE, J.C.F et al. Obtenção da celulose oriunda do bagaço de cana de açúcar (SACCHARUM OFFICINARAM) e caracterização por FTIR/DRX. In: Congresso Brasileiro de Química, 54, 2014, Natal. **Procedimento online...** Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/13/6027-18805.html>.

ANTUNES, A.M.S.; GIANNINI, R.G.; BORSCHIVER S. Tendências tecnológicas de polietilenos e polipropilenos através da prospecção nos Estados Unidos e Europa – 1990/1997. **Polímeros**, v. 10, n.1, p. 56-63, 2000.

ARAÚJO, E. M. et al. Argilas organofílicas e nanocompósitos com matrizes poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 1, p. 38-45, 2006

ASSIS, L. M. et al. Revisão: Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazili Journal of Food Technology**. v.15, n.2, Campinas, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-67232012000200001. Acesso em 15 de maio de 2015.

BECKER, D. et al. Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. **Polímeros**, v.21, n. 1, p. 7-12, 2011.

BERTAGNOLLI C.; KLEINÜBING S.J; SILVA M.G. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **Scientia Plena**, v.5, n.7, 2009.

BEZERRA, F.O. et al. Efeito Payne em Nanocompósitos de NBR com Montmorilonita Organofílica. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 223-228, 2013.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General Introduction: Clay, Clay Minerals, and Clay Science, In: BERGAYA, F; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science – Part A: Fundamentals**, 2 ed. Oxford: Elsevier Science, 2013, chpt 1, pp. 21-68.

BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals, In: BERGAYA, F; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science – Part A: Fundamentals**, 2 ed. Oxford: Elsevier Science, 2013, chpt 2, pp. 21-68.

BRITO, S. M. et. al. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and índigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, n.174, p.84–92, 2010.

CALISTER, Jr., Willian D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 703 p.

CANEVAROLO, Jr., Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiro**. São Paulo: Artiber Editora, 2013. 280 p.

CARREIRA, J. N. **Nicolau de Orta Ribeiro na senda das civilizações Pré-clássicas (1606-1607)**, 1985.

CECHETTI, R et.al. Caracterização espectroscópica e físico-química da casca da castanha-do-pará. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA, 4, 2011, Rio de Janeiro. **Resumo dos trabalhos**. Rio de Janeiro: ENTEQUI, 2011.

CÉLINO A. et al. **Hidrohever plant fibers: a review**, 2013. Disponível em: <http://journal.frontiersin.org/Journal/10.3389/fchem.2013.00043/full>. Acesso em 27/10/2014.

COELHO, A. C.V.; SOUZA SANTOS P.; SOUZA SANTOS H. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1282-1294, jul. 2007.

CORREA, C.A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: ciência e Tecnologia**, v.13, n.3, p.154-165, 2003.

CUTRIM, A. A; MARTIN-CORTÉS, G.R., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Bentonitas da Paraíba**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2015.

DEMARQUETE, N.R; CARASTAN, D.J; VALERA, T.S. Clay-containing Styrenic Compounds, In: CARASTAN, D.J. et al. **Polymer nanocomposite Research advance**, Editors: S. Thomas, G. E. Zaikov, 2008, chpt10, pp. 327-378.

ESTADOS UNIDOS. U. S. Geological Survey. **Smectite group**. Report 01-041. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/smc.htm>.

FIGUEREDO, A. D. **Concreto com fibras de aço**. São Paulo, 2000. 71 p. Boletim Técnico da Escola politécnica/USP. Departamento da Engenharia e Construção Civil. ISSN 0103-9830. BT/PCC/260, 2000. Disponível em: http://www.pcc.usp.br/files/text/publications/BT_00260.pdf. Acesso em 28/08/2014.

- FILHO, F.G. R. et al. Nanocompósitos PP/Bentonita Verde Lodo. I – Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas. **Revista Matéria**, v.10, n.1, p.24-30, mar 2005. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10643>. Acesso em 15/01/15.
- FONSECA, M.G; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p.699-707, fev. 2003.
- FORNARI, C.I.; FORNARI Jr., FORNARI C.M. **Avaliação da força de cisalhamento de fibras longas de piaçava em poliéster insaturado**. Estudos Tecnológicos em Engenharia, 9(1): 27-36, janeiro-junho 2013. Disponível em: <http://revistas.unisinos.br/index.php/studostecnologicos/article/view/ete.2013.91.04>. Acesso em: 02/07/14.
- FREITAS, S.P. et al. Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-brasil com etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n.27, p.14-17, ago. 2007. Suplemento. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Oleo%2Bde%2Bcastanha_suelyoto_000g2f6xepw02wx5ok0ghx3a9yb7n866.pdf. Acesso em 20/11/2014.
- GONG, F. L., et al. Synthesis and characterization of PVC / Montmorillonite nanocomposite. **Journal of Materials Science**, n.39, p 293-294, 2004.
- GORNI, A. A. **A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo**, set. 2003. Disponível em: http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html. Acesso em: 07/10/2014.
- GRIM, R.E. Clay Mineralogy: The clay mineral composition of soils and clays is providing an understanding of their properties. **Science**. v.135. n.3507, p 890-898, 1962
- GRIM, R.E. The history of the development of clay mineralogy. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 2, p 97-101, 1988.
- INAMURA, et.al. Effect of electron beam irradiation on mechanical properties of gelatin/brazil nut Shell fiber composites. **Revista Matéria**, v.15, n.2, pp. 380-385,

2010. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11242>.

Acesso em: 12/01/2015.

JAMES, M.N.G; WILLIAMS, G.J.B. A Refinement of the Crystal Structure of Maleic Acid. **Acta Cris**, B30, 1249. 1974.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERLUND, L.A. Synthesis of epoxy – clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Elsevier Science**, Polymer, V. 42, p. 4493 – 4499, 2001.

LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds, **Clay Minerals**, n.16, p. 1-21.1981.

LAGASHETTY, VENKATARAMAN, 2005. Polymer Nanocomposites. **Resonance**, v.10, n.6, p.1-2, 2005. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02867106#page-1>. Acesso em: 26/08/2014.

LIU S., CHE-WEI L. Preparation and mechanical properties of polypropylene/ Montmorillonite nanocomposites – After grafted with hard/solt grafting agent. **International communications in Heat and Mass Transfer**, n.38, p. 434-441.2011.

MACHADO, L.D.B; MATOS, J.R. NETO, R. B. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO, Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2007. p. 41-60.

MEIRA J.M.L Argilas: o que são, suas propriedades e classificação. **Comunicações técnicas**: Visa Consultores, Portugal, jan. 2001. 7 p. Disponível em: http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf. Acesso em 26/10/2014.

MELO, M. A. F.; NETO, S. G.; MELO, D. M. A.; CARVALHO, L. P.; GALDINO J. N.; S. A. G. Silva. Cor e propriedades mecânicas de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n.308, p.183-186, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n308/14885.pdf>. Acesso em: 14/05/2014.

- MELO, S. S. **Produção de carvão ativado a partir da biomassa residual da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* L.) para adsorção de cobre (II)**. 2012. 146 p. Dissertação (Mestrado). Engenharia Química. Belém, 2012. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. UFPA-PA.
- MENEZES, R. R.; Melo, L. R. L.; Fonseca, F. A. S.; Ferreira, H. S.; Martins, A. B.; Neves, G. A. 2008. Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2: 36-43.
- MODESTI et. al. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocompósitos. **Polymer**, 46, 2005 p.10237–10245.
- MORAES, D.V.O. **Estudo da influência de variáveis de composição no comportamento em fadiga de compósitos de polipropileno e fibra de coco**. Relatório final (iniciação científica). São Bernardo do Campo, 2010. 68 p.
- MORITZ, Astrid. **Estudos da floração e frutificação da castanha-do-brasil**. Belém: EMBRAPA-CPATU, 1984, 84 p. ilustr. (Documentos, 9).
- MORGAN, A.B; HARRIS, B.J.D. Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocompósitos. **Polymer**, 44, 2003, p. 2313–2320.
- MOSCOFIAN, A. S. O. **Filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosas organofuncionalizados para uso na remoção de corantes industriais**. 2009. 122 f. Tese (Doutorado). Laboratório de Termoquímica de Materiais, Campinas, São Paulo, 2009. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de química. UNICAMP/SP.
- MÜLLER C. H. **Castanha do Brasil: Estudos agrônômicos**. Belém: EMBRAPA-CPATU, 1981, 25 p. ilustr. (Documentos 1).

MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy-Occurrences, Processing and Applications of Kaolin, Bentonites Palygorskite - Sepiolite and Common Clays. Developments in Clay Science, v. 2, p. 110-130, 2006.

NETO, R. B. Raios X: Métodos e suas aplicações em materiais poliméricos. In: CANEVAROLO, Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2007. p. 41-60.

OLIVEIRA, J. M.; LOBO, O. P. C.. Avaliação do potencial energético de resíduos de biomassa Amazônica. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., 2002, Campinas. **Procedimento online...** Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022002000100026&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 20 Nov. 2014.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES T.R., F. R. Propriedades mecânicas de Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Cerâmica**, 54 v, n.330, p. 213-226, 2008. **Polímeros**, v.16, n.2, p.136-140, 2006.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v.42, n.8, p. 8-24, 2008. Disponível em: www.elsevier.com/locate/clay. Acesso em: 23/12/12

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, n.330, p. 213-226, 2008.

PAVLIDOU, E. et al. Study of painting materials and techniques in the 18 th century st. Athanasus Church Moschopolis, Albania. **Materials Research Society**, v.1047, p 61-69 7, 2008.

PEREIRA, K.R.O.; RODRIGUES, M.G.F.; VALENZUELA DIAZ, F.R.; Síntese e caracterização de argila organofílicas: comparação de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materias e Processos**, v. 2.2, p.1-8, 2007. Disponível em: <http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewArticle/30>. Acesso em:14/05/2014.

- PEREIRA B.L.C et al. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, v.37, n.3, p. 567-576, 2013.
- POMMER, A. R. **Relation Between Dual Acidity and Structure of H-Montmorillonit**. Geological survey professional paper 386-C. Washington: U.S. Government Printing Office, 1963. 25 p. D.C.
- QUÍMICA, 4, 2011, Rio de Janeiro. **Resumo dos trabalhos**. Rio de Janeiro: ENTEQUI, 2011.
- RODRIGUES, A.W.B et al. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros**, vol.17, n.3, Jul/Set. 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282007000300011&script=sci_arttext.
- RODRIGUES, A.W.B. **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno**. 009.143 f. Tese (Doutorado). Engenharia de processos, Campinas, 2009. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande/ Centro de Ciências e Tecnologia, Campina Grande.
- SAKAHARA R.; WANG, S.H. Estudo comparativo de dois processos de graftização de polipropileno com anidrido maleico utilizando peróxidos. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** São Paulo: CEBiMat, 2010, p.8993-9000. Disponível em: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/056/42056398.pdf. Acesso em: 26/11/2014.
- SALES Jr., J. C. C. **Avaliação da potencialidade de argilas de queima clara como matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos**. 2008 Dissertações (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia mecânica. UFRN-RN, Natal.
- SANTOS, E.F. **Estudo comparativo de diferentes sistemas de classificações geotécnicas aplicadas aos solos tropicais**. 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado).

Engenharia Civil: transportes. São Carlos, 2006. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. UFSC-SP.

SHIROMA P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl**. 2012. 114 p.

Dissertação (Mestrado). Engenharia Química. São Paulo, 2012. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. USP/EPUSP-SP.

SILVA, T.H.C. **Sumário Mineral, 2014**. DNPM-Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/bentonita-sumario-mineral-2014>. Acesso em: 25/04/2015.

SIMÕES Emerson. **A arte na Pré-história**. Portugal: Apresentação em Power point. Aula preparada a partir do livro História da Arte de Graça Proença, p. 09-13. Editora Ática, 2011. Disponível em: <http://pt.slideshare.net/DaniellaCincoetti/a-arte-na-pr-histria-730142>. Acesso em 12/10/2012.

SJÖSTRÖM, Eero. **Wood chemistry: Fundamentals and applications**. 2 ed. London: Academic Press Limited, 1992, 293. Disponível em: <https://books.google.com.br/books>. Acesso em 25/05/2015.

SOUZA, M. A et al. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) / argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 4, p. 257-262, 2006.

SOUZA, M. A. **Preparação de argilas organofílicas para o desenvolvimento de nanocompósitos a partir de compostos de PVC plastificado**. 2009. 193 p. Tese (Doutorado). Engenharia de Materiais, São Carlos, 2010. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais. UFSCar-SP.

SOUZA SANTOS, Pécio. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, v.1-2, 1992, 802p.

TONINI, H.; COSTA P.; KAMINSKI P.E. Estrutura e produção de duas populações nativas de castanheira-do-brasil (*Bertholletia excelsa* O. Berg) em Roraima. **Floresta**, Curitiba-PR, v.38, n.3, p. 444-447, jul/set. 2008.

VALENZUELA-DIAZ, F. R.; SOUZA-SANTOS, H.; SANTOS, Pêrsio de Souza. A Importância das Argilas Industriais Brasileiras. Parte II. **Química Industrial** (São Paulo), SÃO PAULO, SP, 5 v, n.44, p. 31-37, 1992.

VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Preparação, em nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. 255 f. Tese (Doutorado). Engenharia Química, São Paulo, 1994. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. USP/ EPUSP-SP.

VALENZUELA-DIAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from brasilian smectitic Clay. **Key Enginnering Materials**. 2001, 189 (191): 203-7.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005. 359 p.

Xu, W. et al. PP–PP-g-MAH–Org-MMT nanocomposites. I. Intercalation behavior and microstructure. **Journal of Applied Polymer Science**, 88 v, p. 3225-3231, jun. 2003.

ZANDONADI, A. R. **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras**. 1972. 282 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo- EPUSP, São Paulo, 1972.

ZHAO, C et al. Polymer Degradation Stability, v. 87, p. 183, 2005.

ZHU. S, et al. Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. **Applied Clay Science**, 52 v, p. 171-178, 2011.

ZOU, Guifu et al. Editorial NANOCOMPOSITES. **Journal of Nanotechnology**. v 2011, Article ID 870829, 2 p, mar. 2012.