



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA A
PARTIR DE RESÍDUO DE FONTE RENOVÁVEL E INCORPORAÇÃO EM POLÍMERO
TERMOPLÁSTICO PARA A FABRICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO**

Angel Visentim Ortiz

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:

Profa. Dra. Esperidiana A. Barretos de Moura

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA A
PARTIR DE RESÍDUO DE FONTE RENOVÁVEL E INCORPORAÇÃO EM POLÍMERO
TERMOPLÁSTICO PARA A FABRICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO**

Angel Visentim Ortiz

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:

**Profa. Dra. Esperidiana Augusta Barretos de
Moura**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

*Aos meus filhos Gabriela e Rafael que sempre serão
os maiores projetos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Dr. Esperidiana Augusto Barreto de Moura pelo convite e pela orientação no desenvolvimento desta tese. Também pela amizade e apoio desde nossos primeiros trabalhos juntos.

À minha esposa Andreia Rumi Nakamura pelo amor e apoio na conquista de meus objetivos.

Aos meus pais pelo apoio e entusiasmo a cada etapa da minha vida acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Ao grupo São Martinho, principalmente a Usina de Itacemópolis, que forneceu as cinzas da cana-de-açúcar, material fundamental para execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP) pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos pesquisadores do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR-IPEN) e do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA-IPEN) que de maneira direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, especialmente à Elizabeth S.R Somessari pela irradiação das amostras.

Ao professor José Roberto Martinelli (*in memoriam*) do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN) do que no início deste trabalho me auxiliou com a avaliação do material particulado obtido.

Ao Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse da Faculdade de Engenharia Industrial (FEI) e sua equipe de técnicos Fabricio e Lucian agradeço pela injeção das peças e análises.

À Tuskegee University, especialmente ao Prof. Dr. Vijaya Kumar Rangari que me ensinou muito sobre sonoquímica e ao Vice Presidente de Pesquisas Dr. Shaik Jeelani pela acolhida durante minha estada na Universidade.

Ao amigo e mestrando Jorge Sales da empresa Cromex que me auxiliou na execução dos ensaios mecânicos.

À empresa Viscofan, aos amigos que fiz lá e que além do apoio durante o trabalho me auxiliaram na execução de análises, especialmente a Viviane Zinaldo, Juliana Batista, Valeria Rosa e Tania Bolzan.

Às alunas de iniciação científica Jaciele Gonçalves, Michele Gomes e Valquíria Alves que muito me ajudaram com os testes iniciais com as cinzas.

À Comissão de Pós Graduação, a Sra. Ana Claudia Martinelli Feher e sua equipe da secretaria de pós-graduação por todo apoio e esclarecimentos prestados.

E a todos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado e nunca deixaram de me incentivar durante este trabalho.

*Se eu soubesse que o mundo acabaria
amanhã, hoje plantaria uma árvore.*

Martinho Lutero

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA A PARTIR DE RESÍDUO DE FONTE RENOVÁVEL E INCORPORAÇÃO EM POLÍMERO TERMOPLÁSTICO PARA A FABRICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO

Angel Visentim Ortiz

RESUMO

A tecnologia de nanocompósitos é aplicável a uma vasta gama de polímeros termoplásticos e termofixos. A utilização de subprodutos da cana de açúcar tem sido extensivamente estudada como fonte de reforços para os nanocompósitos. O bagaço da cana é largamente utilizado na cogeração de energia e, como resultado da queima deste material, são produzidas milhões de toneladas de cinzas. Para este trabalho, sílica contida nas cinzas do bagaço da cana de açúcar foi extraída por método químico e método térmico. O método térmico se mostrou mais eficiente levando a uma pureza de mais de 93 % em sílica, enquanto o método químico gerou sílica bastante contaminada com cloro e sódio provenientes dos reagentes da extração. As partículas de sílica obtidas foram avaliadas por espalhamento de luz dinâmico (DSL) e apresentaram tamanho médio de 12 μm . Estas partículas foram submetidas à moagem em moinho de bolas e na sequência a tratamento sonoquímico em meio líquido. As partículas de sílica tratadas no processo sonoquímico a 20 kHz, potência de 500 W e 90 minutos tiveram suas dimensões reduzidas a escala nanométrica da ordem de dezenas de nanômetros. A nanossílica obtida foi então incorporada como reforço em polietileno de alta densidade (HDPE). Ensaio mecânicos e termo-mecânicos mostram ganhos de propriedades mecânicas, com exceção da propriedade de resistência ao impacto. O ensaio de deflexão térmica (HDT) mostrou que a incorporação deste reforço no HDPE levou a um pequeno aumento nesta propriedade relação ao HDPE puro. A cristalinidade dos nanocompósitos gerados foi avaliada por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e observou-se um decréscimo de cristalinidade do material quando a incorporação de reforço foi de 3%. O material irradiado a 250 kGy com feixe de elétrons mostra ganhos acentuados na principais propriedades do mesmo, principalmente devido ao alto nível de reticulação do HDPE irradiado.

**DEVELOPMENT OF SILICA NANOPARTICLES OBTAINITION PROCESS FROM
RENEWABLE SOURCE WASTE AND ITS INCORPORATION IN THERMOPLASTIC
POLYMER FOR MANUFACTURING A NANOCOMPOSITE**

Angel Visentim Ortiz

ABSTRACT

The nanocomposite technology is applicable to a wide range of thermoplastic and thermoset polymers. The use of sugar cane byproducts has been extensively studied as a source of reinforcement for nanocomposites. The bagasse is widely used in cogeneration and as a result of the burning of this material, millions of tons of ash are produced. For this work, silica contained in the ashes of bagasse from sugarcane was extracted by chemical method and thermal method. The thermal method is more efficient leading to a purity of more than 93% of silica, while the chemical method generated silica contaminated with chlorine and sodium from the extraction reagents. The silica particles obtained were evaluated by dynamic light scattering (DSL) and presented an average size of 12 micrometers. These particles were submitted to grinding in a ball mill and then to a sonochemical treatment. Silica particles treated by the sonochemical process (20 kHz, 500 W and 90 minutes) had its dimensions reduced to nanometric scale of tenths of nanometers. The nanosilica obtained was then used as reinforcement in high density polyethylene (HDPE). Mechanical and thermo-mechanical properties were assessed and gains were shown for mechanical properties, except for the impact resistance. The distortion temperature (HDT) showed that the incorporation of the reinforcement in HDPE led to a small increase in this property compared to pure HDPE. The crystallinity of the nanocomposites generated was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and it was observed a decrease of crystallinity in the material when the reinforcing incorporation was 3%. The material irradiated to 250 kGy with electron beam showed important property gains, mainly due to the high level of crosslinking of irradiated HDPE.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Polímeros e Nanocompósitos poliméricos.....	3
2.2 A cana de açúcar como fonte renovável de reforços.....	16
2.3 Extração da sílica contida em cinzas	17
2.4 Ultrassom e Sonoquímica	19
2.5 Tratamento com radiação ionizante.....	26
3 OBJETIVO E ORIGINALIDADE DO TEMA	28
3.1 Objetivo.....	28
3.2 Contribuição original desta proposta de trabalho.....	28
4 PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1 Materiais utilizados	29
4.2 Metodologia.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Caracterização das cinzas recebidas.....	39
5.2 Composições da sílica obtida a partir das cinzas da cana de açúcar.....	41
5.3 Avaliações de tamanho das partículas de sílica obtidas.....	43
5.4 Obtenção de nanopartículas.....	45
5.5 Obtenção do nanocompósito e corpos de prova	50
5.6 Avaliação dos Compósitos.....	51
6 CONCLUSÃO	66
APÊNDICE A	68
APÊNDICE B	70
APÊNDICE C	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Representação da molécula de polietileno	9
FIGURA 2 – Evolução da estrutura do polietileno (Forte et al. Apud Coutinho,2003).....	11
FIGURA 3 – Espectro de ondas sonoras. (Fonte: Mainier e Alves, 2011).....	19
FIGURA 4 – Efeito do ultrassom no meio sendo tratado (adaptado de Organic Chemistry Portal, 2016).....	22
FIGURA 5 – Pilha de bagaço da cana-de-açúcar em pátio da Usina São Martinho (São Martinho, 2016).....	29
FIGURA 6 -Aparelho sonicador de ponteira modelo DES 500 (UNIQUE,2016)....	33
FIGURA 7 - Difração de raios X da cinza do bagaço da cana-de-açúcar seca.....	39
FIGURA 8 - Avaliação da distribuição granulométrica das cinzas de cana de açúcar secas e moídas.....	40
FIGURA 9 - Avaliação da distribuição granulométrica das partículas de cinza obtidas no processo solubilidade.....	43
FIGURA 10 - Avaliação da distribuição granulométrica das partículas de cinza obtidas no processo térmico.....	43
FIGURA 11 - MEV das partículas de sílica obtidas por método térmico.....	45
FIGURA 12 – Tratamento ultrassônico.....	46
FIGURA 13- Micrografia obtida por TEM das partículas de sílica com dimensões de centenas de nanômetros.....	47
FIGURA 14 - Micrografia obtida por TEM das partículas de sílica, ampliação de 10 vezes em relação à FIG. 13.	47
FIGURA 15 - Micrografia obtida por TEM da amostra das partículas de sílica submetidas a 90 minutos de tratamento com ultrassom.....	48

FIGURA 16 – Distribuição do tamanho de partículas de sílica obtidas por meio sonoquímico (Jafari et al., 2014).....	49
FIGURA 17 - Corpos de prova para ensaios mecânicos.....	50
FIGURA 18 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) do HDPE puro.....	51
FIGURA 19 - FIGURA 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) do HDPE +1,5 % de nanossílica.....	52
FIGURA 20 – Calorimetria dif. de varredura do HDPE HD 3000N irradiado.....	53

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Principais resultados da avaliação da distribuição granulométrica das cinzas provenientes do bagaço da cana de açúcar.....	40
TABELA 2 - Principais componentes encontrados na sílica filtrada obtida por tratamento com ácido clorídrico e hidróxido de sódio.....	41
TABELA 3 - Principais componentes encontrados na sílica obtida por tratamento térmico	42
TABELA 4 - Principais resultados da avaliação da distribuição granulométrica das partículas de sílica obtidas provenientes do processo de solubilidade e do processo térmico.....	44
TABELA 5- Fração gel do HDPE puro e compósitos.....	53
TABELA 6- Médias das entalpias de fusão e cristalização avaliadas por DSC..	54
TABELA 7 - Grau de cristalinidade estimado do polímero para os materiais estudados baseado na segunda fusão.....	55
TABELA 8 - Resultados das análises de termogravimetria.....	56
TABELA 9 – Resultados dos ensaios mecânico dos corpos de prova injetados.....	58
TABELA 10 – Variação das propriedades avaliadas no ensaio de resistência a tração.....	59
TABELA 11- Resultados do ensaio de resistência a flexão.....	60
TABELA 12 – Variação das propriedades avaliadas no ensaio de resistência a flexão.....	61
TABELA 13 – Resultados de HDT para o HDPE puro e compósitos.....	62
TABELA 14– Resumo estatístico para os dados de HDT.....	63
TABELA 15 – Análise de variância para os dados da TAB. 14.....	63
TABELA 16 – Energia absorvida nos testes de impacto Charpy.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	grau centígrado
µm	micrometro
Al ₂ O ₃	óxido de alumínio ().
C	carbono
cal	caloria
CaO	óxido de cálcio
Cl	cloro
DSC	calorimetria exploratória diferencial / <i>differential scanning calorimetry</i>
DSL	espalhamento de luz dinâmico/ <i>dynamics light scattering</i>
EDS	sistema de energia dispersiva / <i>dispersive energy system</i>
Fe ₂ O ₃	óxido de ferro
FEG	emissão de Campo / <i>field emission gun</i>
F _g	a fração gel da amostra
F _s	fração solúvel da amostra
g	grama
Gy	gray
h	hora
H	hidrogênio
H ⁰ m	entalpia de fusão do HDPE
HCl	ácido clorídrico
HDPE	polietileno de alta densidade/ <i>high density polyethylene</i>
Hm	entalpia de fusão da amostra de compósito;
Hz	Hertz
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	potássio
K ₂ O	óxido de potássio
kg	quilograma

LDPE	polietileno de baixa densidade/ <i>low density polyethylene</i>
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
min	minuto
ml	mililitro
MPa	megaPascal
Na	sódio
NaO ₂	óxido de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
NC	nanotubo de carbono
nm	nanometro
P(t)	pressão na superfície da bolha
P _g	pressão do ar ou do gás
pH	potencial hidrogenionico
P _n	pressão inicial do ar no interior da bolha
P _o	pressão de repouso
P _t	pressão relativa à tensão superficial
P _v	pressão de vapor no interior da bolha.
R _n	raio da bolha
R _o	raio de estabilização da bolha
s	segundo
SiO ₂	sílica
SO ₃	óxido de enxofre
t	tempo
TG	análise termogravimétrica
T _g	temperatura de transição vítrea
TiO ₂	óxido de titânio
T _m	temperatura de fusão cristalina
U	velocidade da superfície da bolha
V	Volt
w	fração em massa de polímero no compósito.
W	Watt

W_f	massa final da amostra
W_i	massa inicial da amostra
ZrO_2	óxido de zircônio
ρ_L	densidade do líquido
σ	tensão superficial

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com as questões ambientais tem levado ao desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis, assim como de materiais tradicionais com um nível cada vez maior de aditivos ou cargas de origem vegetal e reforços provenientes de outras fontes renováveis (Yates e Barlow, 2013; Morreale et al., 2015).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e partir dela são produzidos o etanol e o açúcar. Como principal subproduto destes processos produtivos temos o bagaço da cana, cuja importância na cogeração de energia responde quase pela totalidade do uso deste subproduto. Como resultado, esta cogeração de energia deixa cinzas como resíduo. Na maioria das vezes estas cinzas não podem ser aproveitadas pelo seu gerador, sendo descartadas de maneira irregular e até criminosa. As cinzas, por sua vez, são ricas em sílica (SiO_2) que é um material de muito interesse na fabricação de compósitos e nanocompósitos poliméricos (ANEEL, 2002; Jafari et al., 2006).

Este trabalho partiu das cinzas da cana-de-açúcar e obteve a sílica por métodos químico e térmico reproduzindo e adaptando métodos encontrados na literatura. Com o auxílio do ultrassom as partículas de sílica obtidas foram reduzidas a nanopartículas.

O processo ultrassônico tem despertado o interesse de diversos pesquisadores, pois é um processo de custo relativamente baixo. Em casos como o da sílica, não gera subprodutos e, além de tudo, não demanda tempos demasiados longos para a obtenção do produto pretendido. (Jafari et al., 2006; Dang et al., 2010; Hassan et al., 2010; Darvish e col, 2011).

A escolha do polietileno como polímero de incorporação da nanossílica obtida se deu devido ao seu baixo custo e grande uso na indústria, de forma que o mesmo é um dos polímeros mais presentes no mundo atual. A incorporação de cargas, como a nanossílica, pode levar a ganhos de propriedades e permitir uma importante redução da quantidade de material a ser utilizado no produto final.

O compósito ou nanocompósito obtido pode otimizar as propriedades de peças e materiais plásticos, que passam a ser produzidos em espessuras menores e, conseqüentemente, menor peso quando comparado ao artigo original. Entretanto, nem todas as propriedades são beneficiadas na fabricação de um compósito. Muitas vezes a resistência ao impacto apresenta uma grande perda quando um reforço é introduzido a uma matriz polimérica. Desta forma a aplicação de irradiação ionizante pode ser uma alternativa de processo adicional para o tratamento do compósito obtido. Muitas propriedades podem se beneficiar com a sinergia de ganho pela adição do reforço associada à ação da radiação ionizante, otimizando as propriedades do material. (Coutinho, 2003; Twardowski, 2007).

Neste trabalho o material polimérico utilizado foi polietileno de alta densidade, indicado como HDPE que é a sigla definida atualmente pela *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* baseada no nome do material em língua inglesa: *high density polyethylene*. A escolha do HDPE e da dose de 250 kGy utilizados neste trabalho vem ao encontro de trabalhos publicados onde o polietileno mostrou sua alta capacidade de reticulação, e conseqüentemente ganhos em diversas propriedades, quando submetido à radiação ionizante (Khonakdar et al., 2006; Liu et al. 2009; Palm et al., 2016). Assim como os processos sonoquímicos, a irradiação ionizante é um processo limpo e não deixa resíduos no ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros e Nanocompósitos poliméricos

2.1.1 Polímeros

A palavra polímero é originada do grego poli (muitos) e mero (unidades de repetição). São macromoléculas compostas muitas vezes por dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros. Segundo a origem, os polímeros podem ser naturais (presentes nos organismos animais e vegetais) ou sintéticos (produzidos em laboratório ou em escala industrial) e ainda podem ser divididos em três classes principais: plásticos, borrachas e fibras. Esta classificação está ligada ao comportamento mecânico do material polimérico. (Mano e Mendes, 2000; Callister, 2008).

Segundo Callister (2008), para a obtenção destas macromoléculas se polimerizam pequenas moléculas, chamadas de monômeros ou unidade de repetição. Os meros da cadeia polimérica estão unidos por ligações covalentes que são ligações intramoleculares do tipo primária. Muitas propriedades dos polímeros são afetadas pelo do tamanho de sua cadeia molecular. Os polímeros de maior interesse na área engenharia de materiais possuem massa molar entre 10.000 e milhões de g/mol. Materiais poliméricos provenientes de um mesmo monômero podem apresentar propriedades bastante distintas quando produzidos com massas moleculares médias muito diferentes.

As ligações covalentes simples na cadeia polimérica podem sofrer rotações e torções em três dimensões. O material polimérico então é um material onde as diversas moléculas podem estar dobradas, espiraladas ou contorcidas, levando a um extenso entrelace e emaranhamento das moléculas de cadeias próximas. Além disso, as cadeias poliméricas podem ser lineares, ramificadas, com ligações cruzadas ou ainda em rede. Com isso há regiões em que as cadeias estão em um arranjo alinhado e preciso, formando regiões organizadas (regiões cristalinas) e regiões onde não há esta organização (regiões amorfas). Quando um polímero termoplástico é processado a quente, seu grau de

cristalinidade final dependerá da taxa de resfriamento. Quando se resfria o material polimérico passando por sua temperatura de fusão (T_m), é necessário tempo para que as cadeias aleatórias entrelaçadas no líquido viscoso se movam e se alinhem. Polímeros lineares como, por exemplo, o polietileno ou o politetrafluoretileno, e que possuem poucas restrições ou cadeias laterais tendem a apresentar cristalinidade mais alta. Polímeros com muitas ramificações laterais geralmente não possuem alta cristalinidade. Já polímeros em rede ou reticulados geralmente são quase totalmente amorfos. Os polímeros semicristalinos contêm então regiões onde as moléculas estão bem alinhadas, formando uma estrutura local cristalina bem definida chamada cristalito, e estas regiões estão entremeadas por regiões amorfas contendo moléculas com orientação aleatória. As regiões cristalinas formam uma estrutura chamada esferulita que pode crescer até alcançar forma aproximadamente esférica. As esferulitas são conjuntos de cristalitos lamelares com cadeias dobradas em forma de fita que se irradiam para fora a partir de seu centro. As propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) para um dado polímero são maiores quanto maior sua cristalinidade; enquanto as propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura e claridade ótica são menores quanto maior sua cristalinidade.

Rabello (2000) em seu livro *Aditivação de Polímeros* mostra que devido a suas diversas propriedades de interesse na engenharia, os polímeros vêm substituindo os materiais metálicos, cerâmicos e a madeira em muitas aplicações. Esta ampla faixa de aplicações é possível devido à produção de novos polímeros e pela modificação dos polímeros existentes. Como exemplos de modificações podem ser citados os copolímeros, as misturas poliméricas (blendas), e os polímeros aditivados. Os aditivos exercem uma função técnica importante no desenvolvimento dos novos materiais. Tais desenvolvimentos abrangem desde a etapa de polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais. A adição de cargas e reforços levam a obtenção de compósitos e nanocompósitos que serão discutidos no item 2.1.4.

Com a aditivação, as propriedades do material polimérico final dependerão dos seguintes fatores:

- propriedades dos componentes individuais e composição;
- grau de interação entre as fases;
- razão de aspecto e porosidade da carga;
- grau de mistura entre os componentes.

Com relação às aditivações, se faz uma diferenciação entre carga, que é um mineral utilizado para enchimento sem funções técnicas mais precisas e reforço que é um material adicionado que melhora de propriedades mecânicas do polímero. Com o estudo mais aprofundado das cargas, verificou-se que muitas cargas minerais atuam também como um reforço aos polímeros.

Uma forma de avaliar o grau de adesão entre as fases qualitativamente é pela avaliação a resistência à tração no material final. Quando esta propriedade é superior à do polímero puro, significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa. A transferência de tensões se dá através da região de interface entre o polímero e a carga, resultado da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes. A interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que quanto maior a adesão entre as fases, melhores serão as propriedades mecânicas. A adesão está ligada às propriedades químicas das cargas, e também com as conformações moleculares e constituição química da matriz. Se não for perfeita, haverá vazios na região interfacial que levam à fragilização do material. A ocorrência ou não de adesão entre os componentes de um compósito polimérico pode ser observada pela superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ainda segundo Rabelo (2000), estes são os mecanismos de adesão entre os constituintes:

- a) adsorção e molhamento; onde o molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as suas protuberâncias. Este mecanismo, que depende das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de

água na superfície da carga. A adsorção e molhamento da carga pelo polímero influem no estado conformacional das macromoléculas (alterando a temperatura de transição vítrea) e na cristalização do polímero, podendo atuar como nucleantes heterogêneos.

b) interdifusão; quando é possível formar uma ligação entre duas superfícies pela difusão de moléculas de uma fase para a outra. Em compósitos isto pode ocorrer quando as fibras são pré-cobertas com um polímero antes de serem incorporadas pela matriz. A resistência da ligação depende do grau de emaranhamento molecular gerado, que é facilitado com a presença de plastificantes ou solventes.

c) atração eletrostática; que ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nos casos de interações ácido-base e ligações iônicas. A resistência da ligação depende da densidade de cargas elétricas. Embora não seja um mecanismo decisivo, tem grande importância em alguns tipos de tratamentos superficiais da carga.

d) ligação química, que é a forma mais eficiente de adesão e em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que servem de ponte entre o polímero e o reforço, como resultado de sua dupla funcionalidade. A resistência da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.

e) adesão mecânica; que corresponde ao resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga ou reforço.

Sobre a razão de aspecto e porosidade das cargas, a distribuição de transferência de tensões é mais eficiente quando a razão de aspecto é alta. O reforço mais eficiente seria obtido, teoricamente, com o uso de cargas fibrosas, seguido por escamas ou flocos e finalmente por partículas esféricas, onde a razão de aspecto é 1. O aumento na razão de aspecto, além de provocar aumentos na resistência à tração, aumenta também o módulo elástico. Com comprimentos elevados e alinhamento no sentido da sollicitação, as fibras passam a suportar as

tensões diretamente, elevando a resistência do material. O tamanho das partículas também é importante, pois define a área de contato com a matriz. Em geral a resistência aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. Quando se usam cargas porosas, como o negro de fumo ou diatomito, conseguem-se bons níveis de resistência devido a uma adesão mecânica mais eficiente e até difusão das macromoléculas na estrutura da carga, permitindo o "agarramento" mecânico.

O grau de mistura está ligado à boa dispersão das partículas na matriz é uma das condições necessárias para se ter boas propriedades mecânicas do produto. Há uma tendência natural das cargas formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, o que gera concentração de tensões e conseqüente redução nas propriedades mecânicas do material. A mistura deve ser realizada em equipamentos que promovam boa dispersão como extrusora de dupla rosca ou misturadores internos.

Em resumo, três parâmetros são decisivos para um bom desempenho do material: natureza da carga ou reforço, tratamentos superficiais e condições de mistura que o equipamento utilizado possa garantir.

A adição das cargas ou reforços deve ser bem estudada, pois podem aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento. No geral, diminuem a resistência ao impacto, contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga. Por outro lado podem melhorar a estabilidade dimensional e diminuir a retração no resfriamento ou na cura do material final (Rabello, 2000).

2.1.2 Principais propriedades dos polímeros

As propriedades físicas dos polímeros puros ou aditivados dependem de modificação estrutural a nível molecular do material. As principais propriedades físicas são: as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas.

As propriedades mecânicas são aquelas que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, expressas através da capacidade dos polímeros sofrerem deformações reversíveis e irreversíveis ou

fraturas. As principais propriedades mecânicas são resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto.

As propriedades térmicas nos materiais são avaliadas quando calor é fornecido ou removido do material. No geral os polímeros não são materiais indicados para aplicações em que se deseja transferir ou conduzir calor. As principais propriedades térmicas são calor específico, condutividade térmica, expansão térmica, a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de transição vítrea. Sendo estas duas últimas fundamentais para definir os limites mínimos e máximos de temperatura no qual o material pode ser submetido em suas aplicações. A temperatura de fusão cristalina (T_m) é a média da faixa ou a faixa de temperatura em que durante o aquecimento as regiões cristalinas se desagregam e se fundem e a Temperatura de transição vítrea (T_g) é o valor médio da faixa de temperatura em um processo que permite que as cadeias poliméricas de fase amorfa adquiram mobilidade. Sem mobilidade, ou seja, abaixo da T_g , o polímero é mais rígido e é considerado em estado vítreo. A T_m é uma transição termodinâmica endotérmica de primeira ordem. A T_g é uma transição termodinâmica de segunda ordem, mas há propriedades que mudam acima e abaixo da T_g como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão e calor específico. Também é importante a temperatura de distorção térmica que é a temperatura a partir da qual o escoamento viscoso do polímero é mais pronunciado e demonstra a resistência de diferentes materiais poliméricos frente à deformação pelo calor. Assim como acontece na condução de calor, os polímeros também são maus condutores elétricos. A maioria das propriedades elétricas destes isolantes é função da temperatura, fato extremamente importante em sistemas elétricos que devem operar em altas temperaturas. As principais propriedades elétricas são rigidez dielétrica, resistividade e constante dielétrica (Callister, 2008).

Os polímeros também são avaliados quanto a suas propriedades ópticas (transparência à luz visível e índice de refração). Outras propriedades físicas que não se enquadram nos grupos anteriores são densidade e a estabilidade dimensional (Sarantopoulos et al., 2002).

As propriedades químicas estão, muitas vezes, diretamente ligadas às suas aplicações. As principais são resistência à oxidação, resistência à degradação térmica, resistência à radiação ultravioleta e resistência à água e outros solventes.

Ainda são avaliadas para polímeros suas propriedades físico-químicas, como, por exemplo, barreira a gases e vapores e suas propriedades reológicas. (Mano, 2000; Sarantopoulos et al., 2002; Callister, 2008).

2.1.3 Polietileno de alta densidade (HDPE)

Os polietilenos são as poliolefinas mais simples. Na Fig.1 é mostrada a representação da unidade de repetição do polietileno. Quanto menor o grau de ramificação e o comprimento das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior sua densidade.

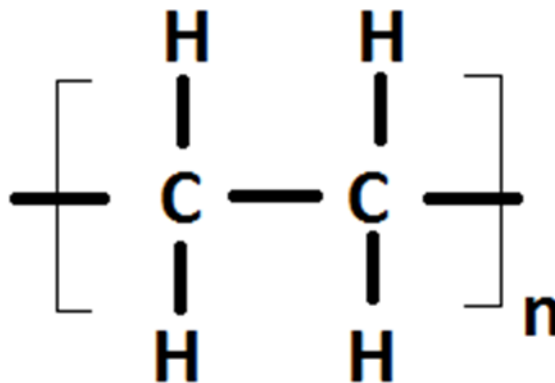


FIGURA 1 – Representação da molécula de polietileno

O polietileno de baixa densidade (LDPE) é geralmente obtido em condições de pressão e temperatura altas por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização aleatória nessas condições produz um polímero ramificado, que possui menor cristalinidade, entre 40 e 60% e densidade entre 0,910 e 0,940 g/cm³. Já os polietilenos lineares são produzidos usando um

catalisador estereoespecífico, conhecido como Ziegler-Natta. A polimerização ocorre em temperaturas e pressões mais baixas, o que permite maior controle da massa molar média e da distribuição de massa molar do polímero. Um dos exemplos de polietileno linear é o polietileno de alta densidade (HDPE). No geral os polietilenos de baixa densidade são resistentes à maioria dos produtos químicos, exceto ácidos oxidantes, halogênios livres e certas cetonas. À temperatura ambiente, são insolúveis em praticamente todos os solventes. A solubilidade em hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados aumenta rapidamente com o aumento da temperatura (Saranopoulos et al., 2002; Coutinho, 2003; Claverie e Schaper, 2013).

O polietileno de alta densidade se caracteriza por cadeias poliméricas lineares e é altamente cristalino, apresentando poucas ramificações, se comparados aos demais tipos de polietilenos. Devido à linearidade das cadeias e sua maior densidade, tem-se que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias são mais eficientes. As forças intermoleculares, neste caso forças de Van der Waals, agem mais intensamente. Consequentemente a cristalinidade é maior quando comparado a, por exemplo, o polietileno de baixa densidade. Sendo maior a cristalinidade, a fusão ocorre em temperatura mais alta. Por sua cristalinidade e diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes de HDPE finos são translúcidos (Coutinho, 2003; Emblem e Emblem, 2012).

A FIG.2 mostra a evolução das estruturas dos polietilenos produzidos a partir de diferentes métodos e catalisadores. Nela se pode observar a maior linearidade e baixa ramificação relativa do HDPE frente aos demais polietilenos.

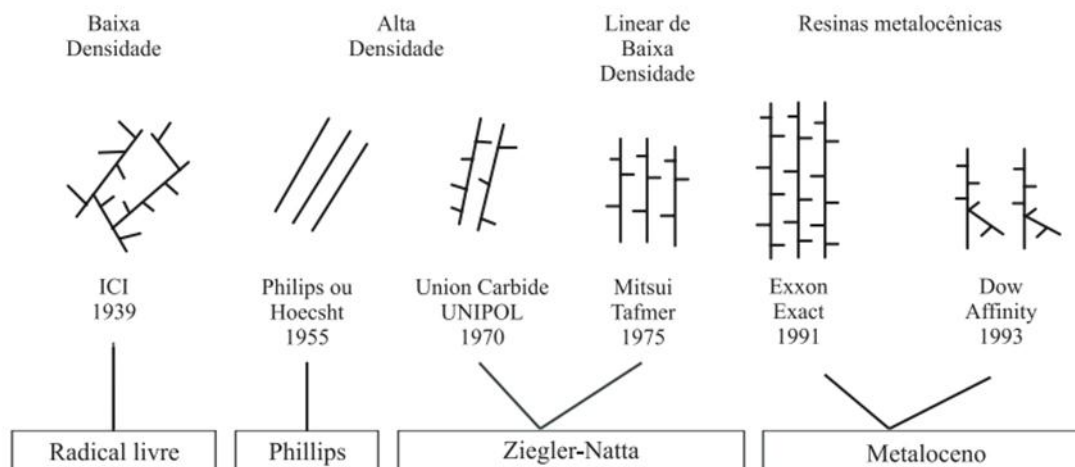


FIGURA 2 – Evolução da estrutura do polietileno (Forte et al. Apud Coutinho, 2003)

As propriedades mecânicas do HDPE sofrem uma forte influência da massa molar, seu teor de ramificações, sua estrutura morfológica e sua orientação. O HDPE de baixa massa molar é relativamente frágil e se quebra sob baixas deformações no ensaio de tração. Na faixa de massa molar entre 80.000 e 1.200.000, típica para HDPE comercial, sempre ocorre um “empescoçamento”, que corresponde ao estreitamento da peça antes da sua ruptura quando esta é estirada pela força de tração. A massa molar também exerce influência sobre a resistência ao impacto, sendo o material mais resistente quanto maior for sua massa molar. A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com HDPE altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero (Coutinho, 2003; Emblem e Emblem, 2012).

Similarmente ao LDPE, à temperatura ambiente o HDPE não é solúvel na maioria dos solventes, apesar de que determinados solventes, como o xileno, podem causar um efeito de inchamento. Já em altas temperaturas, o HDPE se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (Sarantopoulos et al., 2002).

O HDPE é versátil e comumente utilizado em diversos segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. A Braskem, indústria do setor químico e petroquímico, atualmente maior produtora de resinas termoplásticas nas Américas, apresenta em seus catálogos diversas aplicações do HDPE, onde se pode destacar as seguintes (Braskem, 2016):

- Sacolas, sacarias industriais, bobinas picotadas e sacos em geral;
- Filmes termoencolhíveis;
- Filmes para fraldas e absorventes higiênicos;
- Bandejas expandidas;
- Monofilamentos e ráfia;
- Tanques e cisternas;
- Peças com elevada rigidez;
- Chapas
- Tampas, inclusive para bebidas com baixa carbonatação;
- Caixas para pescado e hortifrutícola;
- Caixas para uso industrial;
- Engradados para bebidas;
- Coletores de lixo;
- Baldes, bacias e utensílios domésticos similares.
- Embalagens para sorvete;
- Potes para alimentos com tampas largas e demais peças de paredes finas;
- Embalagens para leite, iogurte e sucos;
- Bombonas até 200 litros;
- Embalagens *squeeze* e bisnagas;
- Brinquedos;
- Tubulações corrugadas para proteção de cabos e;
- Tubos de pressão

O HDPE e o LDPE (polietileno de baixa densidade) têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o HDPE é mais rígido e resistente e o LDPE é mais flexível e transparente. Um exemplo da relação rigidez e flexibilidade está no fato de que o HDPE é utilizado na fabricação de tampas com rosca (rígidas) e o LDPE na de tampas sem rosca (flexíveis).

2.1.4 Nanocompósitos

Um compósito é um material resultante da combinação de dois ou mais materiais onde se busca a otimização das propriedades de cada componente. Um nanocompósito é um material compósito no qual um dos componentes possui uma dimensão inferior a 100 nm. A ciência dos nanocompósitos está presente em todas as áreas de materiais, metais, plásticos, cerâmicos, biomateriais, materiais elétricos e outros. Acredita-se que o termo “nanocompósito” foi utilizado inicialmente em 1986 e desde então os trabalhos nesta área tem crescido enormemente (Bhattacharya et al, 2008 e Twardowski, 2007).

A tecnologia de nanocompósitos é aplicável a uma vasta gama de polímeros termoplásticos e termofixos, assim como aos elastômeros. Atualmente os principais nanorreforços utilizados são as argilas naturais, argilas sintéticas, fibras, sílicas nanoestruturadas, nanocerâmicas e os nanotubos a base de carbono. Uma vez que a melhoria das propriedades que as nanopartículas conferem a matriz polimérica é realmente notável, estes novos materiais puderam passar a competir com materiais tradicionais (Kotal e Bhowmick, 2015; Chen et al., 2016; Islam e Sharif, 2016).

Dimensões nanométricas apresentam razão extraordinariamente alta de área superficial e estão relacionadas aos aumentos de diversas propriedades mecânicas, permeabilidade a gases, redução do coeficiente de expansão térmica e com nenhuma ou pouca alteração da homogeneidade óptica do material (Kotal e Bhowmick, 2015).

Pode-se obter um compósito ou nanocompósitos através destes três principais métodos: polimerização *in situ*, mistura em solução e intercalação por fusão.

A polimerização *in situ*, mais utilizada para nanocompósitos, consiste na dispersão do nanorreforço com um monômero até seu intumescimento para que ocorra a reação de polimerização. O monômero deve ter uma boa afinidade com o reforço para que o sistema tenha uma dispersão homogênea. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento, radiação ou por meio de um iniciador orgânico (Leroux, 2006; Kornmann et al., 2001).

Na preparação em solução o polímero é solubilizado em um solvente orgânico, no qual o reforço também pode ser disperso. Quando o solvente é removido, as cadeias poliméricas ficam adsorvidas na superfície do reforço, geralmente argilas, e resulta em um nanocompósito. Por utilizar uma grande quantidade de solvente e envolver gastos significativos em equipamentos e energia, não é uma técnica indicada para produção industrial devido ao seu alto custo ligado (Kornmann et al., 2001; Ray, 2013).

Na intercalação por fusão o reforço é incorporado ao polímero no estado fundido. É uma técnica muito usada industrialmente. No caso das argilas, quando há uma boa interação entre o polímero e o reforço, pode-se obter estruturas intercaladas e esfoliadas. Este método é muito usado industrialmente pois se pode aplicar à extrusão e à moldagem por injeção geralmente sem a necessidade do uso de solventes (Gianellis, 1996).

2.1.5 Principais tipos de reforços e nanorreforços

Muitos reforços utilizados são provenientes de produtos simples, ou de baixa tecnologia. Os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos metálicos são reforços e cargas comumente utilizados em compósitos e nanocompósitos de matriz polimérica. O dióxido de titânio e suas nanopartículas tem sido utilizado na preparação de compósitos com aplicação na indústria de revestimentos e tintas. As nanopartículas de sílica estão relacionadas à maior resistência mecânica assim como características retardadoras de chama (Esteves, 2004).

Reforços fibrosos melhoram a rigidez e a resistência mecânica e também conferem estabilidade dimensional e bom desempenho em temperaturas mais altas. As fibras de vidro são as fibras sintéticas mais utilizadas como reforço

em compósitos. Estas fibras são materiais de baixo custo, amorfos e com baixo coeficiente de expansão térmica. Com o advento das fibras de vidro quimicamente tratadas, compósitos poliolefinicos apresentaram melhoria efetiva de suas propriedades, principalmente maior resistência à tração em uma grande faixa de temperatura, maior rigidez e maior resistência à fluência (Freire, 1994; Frihia et al., 2016).

Nos nanocompósitos polímero/argila a fase dispersa é o silicato e as partículas minerais mais utilizadas são as argilas esmectíticas (montmorilonita, saponita e hectorita). Uma camada unitária da montmorilonita (MMT) consiste em três folhas: uma folha octaédrica de hidrargilita-brucita incluídas entre duas folhas tetraédricas de silício e oxigênio. O grande interesse na produção deste tipo de nanocompósito vem da melhoria das propriedades físicas, térmicas, químicas e físico-químicas resultantes, como, maior resistência mecânica, térmica e à luz ultravioleta (UV), alta impermeabilidade a gases, baixa expansibilidade e flexibilidade de processamento (Kotal e Bhowmick, 2015; Tan e Thomas, 2016).

As fibras naturais também são chamadas de fibras celulósicas ou ainda fibras lignocelulósicas pois a maioria das fibras contém lignina, um polímero polifenólico natural. As fibras de origem vegetal são produzidas em praticamente todos os países e são designadas por materiais lignocelulósicos. As fibras e cargas naturais vegetais, que são potenciais modificadores de polímeros termoplásticos são fibras nativas como sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana-de-açúcar e soja; os amidos; os resíduos de madeira comercialmente denominados farinha de madeira ou pó de madeira e as cascas de arroz, trigo e outros cereais. Atualmente, materiais termoplásticos, como polipropileno e polietileno, dominam como matriz para fibras naturais. Assim como as resinas fenólicas e poliésteres são exemplos de matrizes termofixas de compósitos de fibras naturais (Marinelli, 2008; Ahmad et al., 2015).

Os nanotubos de carbono (NC), assim como as nanofibras, hoje são importantes reforços dos nanocompósitos. Com o surgimento dos materiais nanométricos, e em função deles, novas técnicas de caracterização foram projetadas e implementadas. A diversidade das aplicações, reais ou potenciais, dos NC, assim como a necessidade de controlar as morfologias apropriadas para

sua utilização, fazem da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho de característica eminentemente multidisciplinar, envolvendo fatores que definem o sucesso de suas aplicações, tais como rota de síntese, processamento em formas variadas e qualidade dos NC (Herbst, 2004; De Volder et al., 2013).

Atualmente nanocompósitos poliméricos reforçados com nanofolhas de grafeno têm sido considerados promissores para aplicações nas indústrias automobilística, aeroespacial e de dispositivos biomédicos. Quando comparados ao polímero convencional, estes materiais apresentam maiores resistência mecânica e rigidez específicas. As nanofolhas de grafeno, obtidas a partir da esfoliação da grafite, podem ser uma opção aos nanotubos de carbono, devido a suas excelentes propriedades mecânicas, estruturais, térmicas e elétricas, além de apresentarem um custo inferior (Geim e Novoselov, 2007; Park e Ruoff, 2009; Yoo et al., 2014).

2.2 A cana-de-açúcar como fonte renovável de reforços

A preocupação com as questões ambientais tem levado ao desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis assim como de materiais tradicionais com um nível cada vez maior de aditivos, cargas de origem vegetal e reforços provenientes de outras fontes renováveis. Estes reforços são utilizados com o objetivo de proporcionar aos polímeros melhor estabilidade dimensional, melhores propriedades de resistência elétrica, mecânica e ao calor, entre outras (La Mantia e Morreale, 2011; Morreale et al., 2015).

A utilização de subprodutos da cana-de-açúcar tem sido extensivamente estudada como fonte destas cargas. Por um lado trabalha-se com fibras do bagaço da cana-de-açúcar, muito semelhantes a fibras da madeira, compostas de celulose (~50 %), hemicelulose (~25 %), e lignina (~25 %) , ou seja, biopolímeros com abundância de grupos hidroxilas que quando tratados quimicamente aderem com grande facilidade em diversos outros grupos funcionais (Liu, 2007).

Não somente as fibras do bagaço tem despertado o interesse dos pesquisadores. Atualmente o bagaço da cana é amplamente utilizado na cogeração de energia (Ripoli et al., 2005; Luz et al., 2016) e como resultado da

queima deste material são produzidas milhões de toneladas de cinzas (O'Hara e Mundree, 2016). De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2002), o bagaço de cana é o recurso de maior potencial de cogeração de energia elétrica no país. Para cada tonelada de bagaço que alimenta o processo de cogeração, aproximadamente 25 kg de cinza residual são gerados. Este resíduo é normalmente misturado à torta de filtro e utilizado na adubação orgânica dos canaviais ou descartadas na natureza sem um manejo eficiente. No entanto, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar além de ser de difícil degradação possui poucos nutrientes minerais. Se por um lado há certa inviabilidade de uso destas cinzas como fertilizantes, por outro lado, temos um resíduo passível de ser reciclado ou reutilizado em outras atividades bastante nobres. Por suas características a cinza pode ser utilizada como reforço, por exemplo, em produtos de natureza cimentícia, com fins de produzir materiais de construção civil mais resistentes. Além dos materiais de natureza cimentícia, estudos tem mostrado a potencialidade da adição de cinzas de origem vegetal, ricas em SiO_2 , em materiais poliméricos como substituto do talco e de outras cargas minerais, com a vantagem do barateamento do produto final (Bahurudeen et al., 2015; Moretti et al., 2016).

2.3 Extração da sílica contida em cinzas

Para extrair a sílica de resíduos naturais, alguns processos têm sido utilizados. Na sua maioria os trabalhos foram desenvolvidos para a casca do arroz. Charca, et al. (2007) propõem um processo de três passos para a obtenção da sílica a partir da casca do arroz. O processo basicamente propõe remover os constituintes voláteis e transformar o carbono fixo em componentes gasosos, tais como CO_2 , sendo que :

- a primeira etapa envolve a remoção de umidade ;
- a segunda separa os constituintes voláteis e;
- a terceira elimina o carbono fixo oxidado como CO_2 .

Já Kalapathy et al. (2000) propõem que a sílica amorfa pode ser extraída da cinza da casca do arroz usando-se extração alcalina a baixa

temperatura uma vez que a solubilidade da sílica amorfa é muito baixa em $\text{pH} < 10$ e aumenta acentuadamente em $\text{pH} > 10$. Este comportamento de solubilidade única permite que sílica seja extraída de forma pura a partir da cinza por solubilização em condições alcalinas e, subsequentemente, precipitando esta sílica em um pH mais baixo. É um método de baixa energia baseado na solubilização alcalina de sílica amorfa, mais eficaz em relação ao custo dos métodos que envolvem altíssimas temperaturas. A metodologia utilizada em seu trabalho consistiu em duas etapas:

- lavagem ácida e;
- extração da sílica.

A lavagem ácida removeu as pequenas quantidades de minerais antes da extração da sílica a partir da cinza. Então a sílica foi solubilizada em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a quente e em seguida procedeu-se com a filtração. A sílica gel começou a precipitar quando o pH atingiu valores abaixo de 10. Reservou-se esta sílica gel por um determinado período e a mesma foi misturada com água, formando uma suspensão. Por centrifugação os xerogéis são separados e finalmente secos.

Mittal (1997) também propõe uma metodologia para a extração da sílica a partir das cinzas da casca de arroz onde o primeiro passo é extrair a sílica na forma de silicato de sódio usando-se NaOH . Esta reação ocorre em altas temperaturas e altas pressões. Entretanto pode-se evitar que a reação ocorra nestas temperaturas e pressões se a cinza é obtida pela queima da casca do arroz a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Neste caso a cinza é composta basicamente por sílica amorfa que reage com a solução de NaOH por volta dos $100\text{ }^\circ\text{C}$. Através da filtração obtém-se uma solução de silicato de sódio, água e excesso do hidróxido de sódio. O segundo passo deste processo é precipitar a sílica do silicato de sódio usando-se uma solução de ácido sulfúrico até que se produza um meio ácido. Obtém-se então um precipitado branco de sílica em uma solução de sulfato de sódio. A sílica é então filtrada. A purificação da sílica através da remoção dos resíduos de sulfato pode ser realizada com sucessivas lavagens com água desmineralizada.

Terminadas as lavagens, o autor sugere a secagem da sílica por *spray dryer* para que se obtenha um pó amorfo como resultado final do processo.

Em outro trabalho, Affandi et al. (2009) propõem a obtenção dos xerogéis de sílica a partir das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar. Como descrito no trabalho, a metodologia foi baseada na extração da sílica a partir da casca do arroz. A metodologia lembra a de Kalaphaty et al. (Kalaphaty et al., 2000) já aqui apresentada.

2.4 Ultrassom e Sonoquímica

Ultrassom pode ser definido como vibração que se propaga num meio elástico com uma frequência superior a 20.000 Hz e que é inaudível pelo sistema auditivo humano. Na FIG.3 é mostrado o espectro de ondas sonoras em ciclos por segundo (Hz).

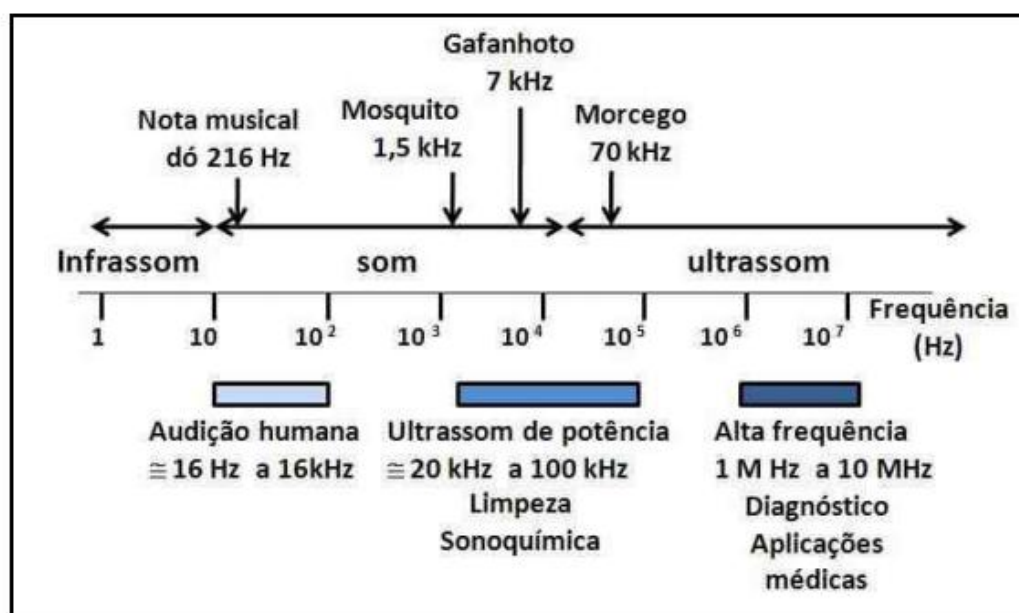


FIGURA 3 – Espectro de ondas sonoras. (Fonte: Mainier e Alves, 2011)

O ultrassom é muito conhecido do público em geral devido sua aplicação em ultrassonografias. A ultrassonografia utiliza ondas sonoras de alta frequência para que se possa ver dentro de um corpo. Uma vez que as imagens de ultrassons são capturadas em tempo real, podem também mostrar os movimentos internos deste corpo. Ao contrário da imagem de raios X, não há

exposição à radiação ionizante associada a imagens de ultrassom. Em um exame de ultrassom, um transdutor (sonda) é colocado diretamente sobre a pele ou no interior de uma abertura do corpo. Uma fina camada de gel é aplicada à pele de modo que as ondas de ultrassom são transmitidas a partir do transdutor através do gel ao corpo. A imagem de ultrassom é produzida a partir da reflexão das ondas nas estruturas deste corpo. A força (amplitude) do sinal de som e o tempo que a onda leva para viajar através do corpo fornecem a informação necessária para produzir uma imagem. A ultrassonografia tem sido usada por mais de 20 anos e tem um excelente histórico de segurança. Baseia-se em radiação não ionizante, de modo que não têm os mesmos riscos dos raios X ou outros tipos de sistemas de imagem que usam radiação ionizante. Apesar de a ultrassonografia ser geralmente considerada segura quando usado com prudência, a energia de ultrassom tem o potencial para produzir efeitos biológicos sobre o corpo. Em diagnósticos médicos a alta frequência sônica é trabalhada na faixa de 1 a 10 MHz e baixa potência. Nestas frequências há pouca possibilidade de alterações físico-químicas que afetariam a saúde dos pacientes. As ondas de ultrassom podem aquecer os tecidos ligeiramente, em alguns casos, também pode produzir pequenas bolsas de gás em fluidos ou tecidos corporais (cavitação). As consequências em longo prazo destes efeitos são ainda desconhecidas (FDA, 2016).

Outra aplicação do ultrassom ocorre em processo sonoquímicos. A sonoquímica é o campo onde se utiliza o efeito das ondas ultrassônicas na reatividade química ou processos semelhantes. A sonoquímica tem se mostrado uma técnica cada vez mais atrativa devido aos baixos custos envolvidos e pode ser aplicada em qualquer área da química. Entre os vários tipos de equipamentos laboratoriais, o banho ultrassônico de limpeza é o aparelho mais usado. Neste caso, a fonte de ultrassons é um material piezelétrico ligado à parede do banho ultrassônico a partir de onde se transmite a radiação para o meio reagente. Ao submeter-se este tipo de material a uma corrente alternada com a frequência correta, é possível transmitir vibrações ultrassônicas a qualquer meio com que se esteja em contato. A desvantagem do banho ultrassônico, como fonte de energia para a sonoquímica, é a quantidade de energia relativamente baixa que transmite

ao sistema reacional. Diferentemente dos banhos, uma sonda de imersão direta no meio reacional permite uma irradiação até 100 vezes mais intensa. Neste caso imerge-se um transdutor em uma solução e é possível amplificar a amplitude vibracional através da ligação a um transdutor, uma barra metálica especialmente para este fim. Esta barra, chamada trompa sônica, não só amplia a energia acústica disponível, com o também permite que o transdutor não entre em contato com a reação química, ou seja, apenas a ponta da barra é imersa no líquido. É este conjunto de transdutor e trompa que é chamado de sonda sonoquímica. Este sistema de imersão é o mais comumente utilizado em equipamentos como disruptores de células e sondas para processos sonoquímicos (Braga, 1997).

Para a modificação e obtenção de nanopartículas de sílica, uma possibilidade é o uso de rotas sonoquímicas. O processo sonoquímico pode ser usado com sucesso na modificação da estrutura de partículas cerâmicas, por exemplo, na produção de nanopartículas a partir de argila bentonítica (Darvishi e Morsali, 2011) ou a partir de fumos de sílica (Jafari et al., 2014).

Processos sonoquímicos garantem condições extremas de temperatura e pressão para as reações e levam a produção de partículas com características especiais (Dang et al., 2010). O ultrassom é produzido em líquidos por meio de materiais piezelétricos e magnetoestrictivos, ou seja, materiais que expandem ou contraem quando submetidos a um campo magnético. Ao expor tais materiais a um campo alternado de frequência ultrassônica, o ultrassom é produzido (Hassan et al. 2010).

Para que uma reação sonoquímica ocorra, reagentes dissolvidos em um solvente são submetidos à radiação ultrassônica em torno de 20 kHz. A cavitação acústica leva a criação, crescimento e colapso de bolhas no meio líquido, como mostrado na FIG. 4. A criação das bolhas se dá pela presença de gases e do material particulado no solvente. O crescimento da bolha por expansão leva a criação de um vácuo que induz a difusão de reagentes voláteis para o interior da bolha. A fase de crescimento é seguida pelo colapso da bolha que ocorre rapidamente acompanhado de uma mudança de temperatura que pode ultrapassar 5000 °C em aproximadamente um nanosegundo. O colapso das

bolhas desencadeia a decomposição do material contido no interior da mesma. A alta taxa de resfriamento geralmente não permite a cristalização e produtos amorfos são obtidos na maioria das vezes. Mas além das reações que ocorrem no interior das bolhas, há também reações na região interfacial entre as bolhas e o solvente. Embora a temperatura na região interfacial seja muito inferior a do interior das bolhas, ela é ainda alta o suficiente para romper as ligações químicas e induzir uma variedade de reações. Enquanto o produto da reação no interior da bolha tende a ser amorfo, espera-se que o produto da reação na interface da bolha com o solvente seja nanocristalino (Albuquerque et al.,2011; Ursachi et al., 2011; Jafari et al., 2014; Masjedi-Arani et al., 2016).

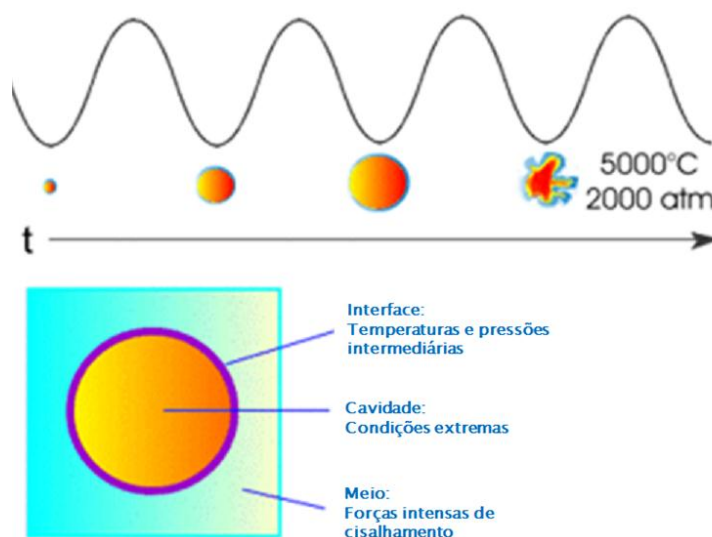


FIGURA 4 – Efeito do ultrassom no meio sendo tratado (adaptado de Organic Chemistry Portal, 2016)

O uso da técnica sonoquímica é bastante versátil e aplicável tanto a materiais cerâmicos (Hassan et al.,2010), quanto aos poliméricos ou a metais (Kumar et al., 2002).

Alippi et al. (1992) em artigo que estuda a decomposição do tetracloreto de carbono com o uso da sonoquímica explica o fenômeno da cavitação ultrassônica. Quando forças de tração bastante elevadas estão presentes em um líquido, a cavitação pode ocorrer como um rasgamento de partes do líquido em relação a seu restante. Isto pode ser explicado pela

presença de forças de ligação entre as moléculas do líquido que superam as forças externas que buscam tal separação. Quando se avalia a magnitude destas forças, conclui-se que são necessárias centenas de bars para tal separação. Por outro lado a cavitação acústica pode ser causada no mesmo líquido com pressões da ordem de dez ou até cem vezes menores. Pode-se definir a cavitação acústica como a formação de cavidades no interior de um líquido irradiado com ultrassom devido presença de microbolhas neste líquido. Estas microbolhas estão preenchidas com vapor do próprio líquido ou ar, os quais percebem o campo sonoro e são capazes de concentrar energia acústica em um volume reduzido e geram efeitos macroscópicos e visíveis. As microbolhas que estão presentes em um líquido podem ser entendidas como flutuações estatísticas da entropia, ou como ar diluído. Neste último caso, o raio de interação com o campo acústico varia de um micrometro a aproximadamente cem micrometros que seria o limite para que uma bolha siga existindo indefinidamente no líquido ou ser levada por forças de flutuação, respectivamente. Em condições de equilíbrio e na ausência de um campo ultrassônico, uma bolha se estabiliza em um raio R_0 , no qual o volume de ar é comprimido para balancear a pressão ambiente P_0 mais a pressão P_t relativa à tensão superficial. O valor de P_t pode ser determinado pela equação 1, sendo

$$P_t = 2\sigma / R_0 \quad [1]$$

Onde :

P_t = pressão relativa à tensão superficial

σ = tensão superficial

R_0 = raio de estabilização na ausência de campo ultrassônico.

Logo a pressão total será dada pela equação 2

$$P_g + P_v = P_0 + 2\sigma / R_0 \quad [2]$$

Onde :

P_g = pressão do ar (gás) e

P_v = pressão de vapor no interior da bolha.

O valor de P_g pode ser determinado pela lei dos gases e ser determinado conforme a equação 3

$$P_g = P_n (R_n/R)^3 \quad [3]$$

Onde :

P_n = pressão inicial do ar no interior da bolha quando seu raio for igual a R_n .

Quando um campo sônico ou ultrassônico é gerado em um líquido que contém microbolhas, a pressão ambiente oscila com o tempo e então o raio de cada bolha vai se alterando conforme a variação desta pressão. Desta forma se estabelece um fluxo de moléculas na superfície da bolha que alternadamente aumenta a quantidade de moléculas de vapor em relação ao líquido e vice-versa e o ar ou gás preso nestas bolhas é alternadamente comprimido e relaxado levando a produção de trabalho e calor segundo os princípios da termodinâmica. A física deste processo é complexa e a dinâmica deste fenômeno é tipicamente não linear e cada caso deve ser estudado separadamente. Dois regimes estão presentes na cavitação das bolhas :

- uma bolha estável oscila de forma não linear em torno do seu raio de equilíbrio e ;
- uma bolha transitória aumenta gradualmente seu raio até um valor em que ela drasticamente entra em colapso, sua pressão interna aumenta a valores que a velocidade da superfície colapsada é levada a zero e revertida e os fragmentos de bolha se tornam diversas novas microbolhas que continuam a cavitatar.

Nas bolhas transientes , a velocidade da superfície colapsada atinge ordens de 10^3 m/s, a pressão do gás de 10^3 bar, e são atingidas temperaturas de milhares de graus centígrados. São estes valores físicos extremos e os estragos

que eles podem causar que tornam a cavitação acústica de grande interesse em diversas aplicações.

Prever estes valores de forma teórica não é tarefa fácil. Uma forma de se iniciar é pelas equações de Rayleigh, equações 4 e 5, que equacionam a velocidade com que a superfície da bolha se move em um líquido

$$U = dR / dt \quad [4]$$

onde

R = raio da bolha

U = velocidade da superfície da bolha

t = tempo

e

$$dU / dt + 3U^2 / 2R = [P(t) - P_o] / \rho_L R \quad [5]$$

onde

ρ_L = densidade do líquido

P_o = pressão de repouso e;

$P(t)$ = pressão na superfície da bolha

A equação 5 pode ser utilizada quando a velocidade da superfície da bolha é baixa quando comparada a velocidade do som e o líquido for considerado incompressível. Neste caso o termo quadrático da esquerda da equação é desprezível e a bolha oscila de forma linear no início. Porém nesta fase ocorre difusão e a bolha começa lentamente a inchar. Na metade do ciclo, quando a bolha cresce, vapor flui do líquido para o interior da bolha em maior quantidade do que sai na outra metade do ciclo quando a bolha é comprimida (Wu e Nyborg, 2008).

Após este estágio de cavitação estável, pode ocorrer a cavitação transitória na qual a bolha atinge um raio no qual a pressão acaba arrastando a superfície em altíssima velocidade. Então a equação 5 pode levar a valores aproximados de tempo de colapso das bolhas e do seu raio máximo. Já sobre o valor crescente de velocidade (U), há o termo quadrático, inicialmente

desprezado, mas que deve ser depois interpretado como um valor negativo de aceleração que acaba parando o movimento rumo ao interior da bolha . Neste ponto se atingem condições extremas responsáveis pelos fenômenos que a cavitação faz surgir e que são objetos de estudo da sonoquímica (Alippi et al., 1992).

2.5 Tratamento com radiação ionizante

A radiação ionizante é um método potencial para a modificação de polímeros tradicionais, fibras, macromoléculas naturais, bem como para o desenvolvimento de novos materiais compósitos. Estudos mostram que a melhoria das propriedades dos materiais por irradiação é o resultado dos processos de reticulação e cisão que ocorrem simultaneamente durante a irradiação e da compatibilização e estabilização da morfologia do material (Nagasawa et al., 2005). Entre as principais vantagens do uso da radiação ionizante para a modificação de materiais pode-se citar: o processo é realizado a temperatura ambiente, muitas vezes na ausência de iniciadores químicos e reações livres de solventes, portanto, não poluentes (Buchalla et al., 1993; Ratnan et al., 2007; Yasin et al, 2013; Przybytniak et al., 2016). Além disso, para muitos materiais tratados pelos processos de radiação, a melhoria das propriedades é superior àquela obtida pelos processos convencionais. Devido a estas vantagens muitas pesquisas são realizadas para o desenvolvimento de compósitos de polímeros sintéticos e naturais reforçados com fibras vegetais modificados por radiação ionizante (Czvikovsky, 1996 ; Khan et al., 2008).

A interação da radiação ionizante com a matéria promove eventos físicos, químicos e físico-químicos. Quando submetido à radiação ionizante um determinado polímero ou filme polimérico pode sofrer várias modificações na sua estrutura física e química induzidas pela interação da radiação com o polímero. Essa interação da radiação ionizante com compostos orgânicos produz principalmente cátions, ânions, radicais livres e podem ficar aprisionados por algum tempo na matriz polimérica causando transformações denominadas efeitos pós-irradiação (Vertes, 2003; Hawkins, 2012).

Em decorrência da interação da radiação ionizante com os polímeros podem ocorrer importantes processos de alterações das cadeias poliméricas, a degradação e a reticulação. Tais reações são concorrentes e a predominância de uma sobre a outra está relacionada com a composição do polímero, condições de processo, do tipo de radiação, presença de oxigênio, entre outras (Bradley, 1986; Hawkins, 2012).

A degradação pode ser classificada como uma série de reações químicas que envolvem também ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula, normalmente com redução da massa molar e conseqüentemente queda nas propriedades físico-mecânicas (Canevarolo, 2010).

A reticulação é a formação de ligações intermoleculares na cadeia polimérica. Na reticulação as moléculas poliméricas se ligam quimicamente, formando uma única molécula, de massa molar média maior. O grau de reticulação é função da dose de radiação. Não requer ligações insaturadas ou outros grupos reativos e também não varia muito em função da estrutura química ou temperatura. O mecanismo universalmente aceito envolve a quebra da ligação C-H de uma cadeia polimérica, liberando um átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio irá se combinar com outro átomo livre de uma cadeia vizinha formando hidrogênio molecular e os radicais adjacentes se combinam gerando a reticulação. O efeito principal da reticulação é o aumento da massa molar, pois se podem formar tanto cadeias ramificadas, quanto uma rede polimérica tridimensional, quando uma cadeia polimérica se liga a outra. A reticulação de termoplásticos pode ser iniciada por radiação ionizante ou por iniciadores químicos. O processo de reticulação pode proporcionar ao material melhores propriedades mecânicas, maior resistência química e à degradação térmica, melhores propriedades de barreiras, maior estabilidade ao calor e menor fluência. O grau de reticulação depende de vários fatores: massa molar, distribuição da massa molar, presença de um terceiro componente, temperatura e pH (Rabello, 2000).

3 OBJETIVO E ORIGINALIDADE DO TEMA

3.1 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um nanocompósito de HDPE cujo reforço seja composto de nanopartículas de sílica provenientes de recurso renovável, neste caso a cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Objetivos específicos deste trabalho são:

- Aplicar e adaptar métodos conhecidos de extração da sílica a partir de cinzas vegetais.
- Produzir nanopartículas a partir da sílica provenientes da cinza vegetal por método sonoquímico.
- Produzir um nanocompósito, utilizando como reforço a mistura de partículas e nanopartículas de sílica visando buscar ganhos de propriedades do HDPE com um mínimo de adição de cargas.
- Irradiar o nanocompósitos obtidos para estudo das propriedades físicas finais dos mesmos quando comparadas ao nanomaterial não irradiado.

3.2 Contribuição original desta proposta de trabalho

A contribuição original deste trabalho reside na proposta de uma rota sonoquímica para a obtenção de nanopartículas de sílica partindo-se de um resíduo de fonte renovável. As nanopartículas resultantes por esta nova rota serão incorporadas ao polietileno de alta densidade (HDPE).

Verificam-se na literatura trabalhos envolvendo nanocompósitos de nanossílica obtidos a partir das nanopartículas prontas disponíveis no mercado (Che et al.,2005; Hajiraissi e Parvinzadeh, 2011) ou a partir de microssílica também disponível no mercado (Jafari et. al, 2014) . Não se encontram referências a cerca da extração da sílica a partir da cinza do bagaço da cana-de-açúcar combinada com posterior aplicação de rota sonoquímica para a obtenção das nanopartículas de interesse.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados dois materiais principais que são as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e o polietileno de alta densidade. Também foram utilizados cera de polietileno oxidada em escamas, marca comercial Tanwax Pox 500, antioxidante Irganox 10/10 e estabilizante Irgafos 168.

4.1.1 Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar

Este material foi fornecido pela Usina Iracema, localizada na cidade de Iracemápolis no interior de São Paulo, do Grupo São Martinho. A usina mói a cana-de-açúcar e extrai o caldo que é utilizado na produção de açúcar e etanol. Esse processo de moagem tem um subproduto que é o bagaço. Esse bagaço é acumulado em pátio externo da usina e fica secando ao sol. Na FIG.5 é mostrada a pilha de bagaço.



FIGURA 5 – Pilha de bagaço da cana-de-açúcar em pátio da Usina São Martinho (São Martinho, 2016)

Em caso de chuva as pilhas de bagaço são protegidas por lonas. Esse bagaço fica a disposição da própria usina, que o utiliza como biocombustível para suas caldeiras e também vende o excedente. O resultado da queima desse bagaço são as cinzas utilizadas neste trabalho.

4.1.2 Polietileno de alta densidade

Para este estudo se utilizou o polietileno de alta densidade HD 3000N, produzido pela Braskem. Este polietileno apresenta densidade relativa de 0,960 e índice de fluidez de 7,3 g/10min (190°C, 2,16 Kg). A principal indicação do fabricante para o uso deste polietileno é na fabricação de filmes finos para fraldas e absorventes higiênicos. (Braskem, 2016)

No apêndice A encontra-se a ficha técnica completa do polietileno de alta densidade HD 3000N.

4.1.3 Cera de polietileno oxidada

Utilizou-se a cera de polietileno oxidada Tanwax Pox 500 da empresa QGP Química. Esta cera no formato de escamas pode ser derretida em temperaturas em torno de 90 °C e possibilitou a dissolução das partículas de sílica obtidas neste trabalho.

4.1.4 Antioxidante Irganox 10/10

Este Irganox é um antioxidante fenólico primário impedido estericamente fabricado pela empresa BASF. É indicado para proteção contra a oxidação termodegradativa de polímeros como poliolefinas e elastômeros. Este antioxidante é composto por 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato e é comercializado na forma de pó. (BASF, 2016)

4.1.5 Estabilizante Irgafos 168

Este Irgafos é um fosfito estabilizador fabricado pela empresa BASF. É indicado para proteção contra a degradação térmica de polímeros

como poliolefinas e poliamidas. Este estabilizante é composto por tri (2,4-diter-butilfenil)fosfito e é comercializado na forma de pó. (BASF, 2016)

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação e Caracterização das cinzas

As cinzas foram recebidas úmidas da usina e foram secas em forno com circulação forçada de ar à temperatura de 130 (+/- 2) °C por 24 horas. As cinzas então foram caracterizadas por Difração de Raios X e Fluorescência de raios X.

A secagem foi realizada no Centro de Tecnologia das Radiações. As dimensões das partículas de cinza foram então analisadas por espalhamento de luz dinâmico (DSL-Dynamics Light Scattering) em água utilizando pirofosfato de sódio como dispersante. A análise foi feita no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN).

4.2.2 Extração da sílica

Neste trabalho a sílica foi extraída das cinzas por dois métodos. O primeiro foi por método químico que trabalhou com a solubilidade dos possíveis componentes das cinzas e o segundo foi por método térmico que buscou a remoção do carbono ainda existente nas cinzas.

No método químico a sílica foi extraída das cinzas por processo de solubilização e purificação. Inicialmente se obteve o silicato de sódio por tratamento das cinzas com solução de NaOH. A redução do pH da solução com HCl combinado com filtrações precipitaram o silicato de sódio. A purificação da sílica foi feita por lavagens do silicato buscando a retirada do sódio e do cloro e, posteriormente, houve a secagem do material obtido. A secagem ocorreu em estufa convencional à temperatura de 90 (+/- 3) °C por 24 horas. Este procedimento foi realizado nos laboratórios do Centro de Tecnologia das Radiações.

No método térmico, a sílica foi obtida quando mantivemos as cinzas secas e moídas por 48 h em forno a 450 °C com insuflamento contínuo de ar.

Este procedimento foi realizado nos laboratórios do Centro de Tecnologia das Radiações.

As dimensões das partículas de sílica foram então determinadas por espalhamento de luz dinâmico (DSL-Dynamics Light Scattering) em água utilizando pirofosfato de sódio como dispersante. A análise foi feita no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN).

4.2.3 Caracterização da sílica obtida

A pureza da sílica obtida foi avaliada por fluorescência de raios X e a morfologia da sílica por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de caracterização foram realizadas com a colaboração do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais(CCTM-IPEN) e da Universidade de Tuskegee (Alabama, EUA).

4.2.4 Obtenção de nanopartículas por processo sonoquímico

Inicialmente a sílica obtida pelo método térmico foi moída em moinho de bolas por 48h. A sílica micronizada foi misturada em água na concentração de 5g de sílica/100 ml de água destilada. A eleição da água destilada se deu a partir da recomendação do Prof. Dr. Vijaya Rangari, titular do Laboratório de Materiais Avançados da Universidade de Tuskegee. A mistura de sílica e água destilada foi submetida a tratamento ultrassônico de alta intensidade em aparelho sonicador de ponteira modelo DES500 fabricado pela empresa UNIQUE com frequência ultrassônica de 20 kHz e potência de 500 W por 45 e 90 minutos. Após o tratamento ultrassônico, a mistura resultante foi centrifugada, o sobrenadante descartado e esperou-se a secagem da sílica em estufa com circulação de ar a 80°C. Este procedimento foi realizado nos laboratórios do Centro de Tecnologia das Radiações.

Na FIG. 6 é mostrado o equipamento sonicador de ponteira modelo DES500 fabricado pela empresa UNIQUE.



FIGURA 6 - Aparelho sonicador de ponteira modelo DES500. (UNIQUE,2016)

4.2.5 Caracterização das nanopartículas

As nanopartículas de sílica, como resultado do processo sonoquímico, foram verificadas quanto à morfologia via microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esta caracterização foi realizada na Universidade de Tuskegee (Alabama, EUA).

4.2.6 Preparação dos Compósitos

A incorporação da sílica no HDPE foi realizada em com a utilização de uma extrusora dupla rosca Coperion ZSK , roscas de razão entre o comprimento e o diâmetro de 28, com temperatura de 190°C em todas as zonas. As incorporações realizadas foram de 1,5 % e de 3 % em peso de sílica na resina de polietileno de alta densidade. Os compósitos foram fabricados na empresa Viscofan do Brasil.

Em testes preliminares de incorporação de pó em polímeros , viu-se que a mistura mecânica do pó com os grãos poliméricos não é um processo indicado uma vez que, devido a diferentes densidades e tamanhos dos componentes, o pó tende descer pelo espaço entre os grãos do polímero e acaba se concentrando no fundo da zona de alimentação da rosca da extrusora. Para a obtenção de um nanocompósito mais homogêneo possível, decidiu-se misturar primeiramente as partículas em cera de polietileno e aditivar esta mistura com

antioxidante e estabilizante. Posteriormente foi realizada a incorporação desta mistura com o HDPE. Extrusou-se um primeiro composto e o mesmo foi extrusado uma segunda vez para aumentar a garantia da homogeneidade do material.

Para a obtenção do nanocompósito com 1,5 % de reforço de sílica, usamos como base 5 Kg de HDPE e 75g da sílica obtida. Pesaram-se 75 g de cera de polietileno oxidada em escamas, marca comercial Tanwax Pox 500, e esta cera foi aquecida a 95 °C, temperatura na qual as escamas se liquefizeram e foram adicionados os 75 g da sílica, 1 g do antioxidante Irganox 10/10 e 1 g do estabilizante Irgafos 168.

Para a obtenção do nanocompósito com 3 % de reforço de sílica, usamos como base 5 Kg de HDPE e 150 g da sílica obtida. A preparação também incluiu 75 g de cera de polietileno oxidada em escamas, marca comercial Tanwax Pox 500, 1 g do antioxidante Irganox 10/10 e 1 g do estabilizante Irgafos 168 como no caso anterior.

4.2.7 Injeção dos corpos de prova

Os corpos de prova para ensaios mecânicos e termomecânicos foram obtidos com uma injetora Battenfeld HM 60/350 da Faculdade de Engenharia Industrial (FEI). Para a injeção do HDPE puro e dos compósitos a 1,5 % e a 3 % foi utilizado o perfil de temperatura de 240 °C / 245 °C / 250 °C / 260 °C e temperatura do molde de 40 °C.

4.2.8 Irradiação dos Compósitos

As amostras dos compósitos foram submetidas à irradiação por feixe de elétrons, no acelerador de elétrons modelo “Dynamitron II” pertencente ao CTR-IPEN/CNEN-SP. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, na presença de ar, dose de radiação de 250 kGy e à taxa de dose de 11,22 kGy/s . A confirmação da dose total de radiação absorvida foi realizada por dosimetria, utilizando-se dosímetros de triacetato de celulose “CTA-FTR-125” da *Fuji Film*.

4.2.9 Caracterização dos Materiais Compósitos

Para avaliar o efeito da radiação ionizante sobre as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas desses materiais compósitos foram realizadas as seguintes análises nas amostras dos materiais irradiados e não irradiados:

4.2.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, recobertas com carbono e analisadas no microscópio JEOL-JSM-6701 F com tensão de aceleração de 1- 30 kV e EDS Thermo-Scientific modelo Noran System Six.

4.2.9.2 Fração Sol-Gel

Para avaliar o efeito da radiação, avaliou-se o grau de reticulação dos materiais estudados por ensaio de fração sol-gel. Para cada material estudado foram ensaiadas 3 amostras. O ensaio foi baseado na ASTM D2765, entretanto o solvente utilizado para o ensaio foi o tolueno, ao invés do xileno, conforme proposto na norma. Através deste ensaio pode-se estimar o grau de reticulação dos materiais obtidos.

A avaliação quantitativa se dá pela perda de massa antes e depois do ensaio (Vogel, 1990).

As amostras dos materiais foram envelopadas em malha de aço com abertura *mash* 120 e foram mantidas no tolueno em ebulição por 12 horas a partir do momento que o solvente atingiu sua temperatura de ebulição. Para cada material analisado foram submetidas três amostras ao tolueno. Antes e depois do ensaio e das pesagens, as amostras foram mantidas em estufa a 100°C por 12 horas. Com os valores obtidos nas pesagens e as equações 6 e 7 foram estimados o grau de reticulação nas amostras avaliadas.

$$F_s = [(W_f - W_i) / W_i] \times 100 \quad [6]$$

$$F_g = 1 - F_s \quad [7]$$

Sendo F_s = a fração solúvel da amostra
 W_f = massa final da amostra
 W_i = massa inicial da amostra
 F_g = a fração gel da amostra

4.2.9.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras analisadas, de massa 6 (± 1) mg, foram retiradas das bordas dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos. Cada ensaio de DSC foi realizado com taxa de aquecimento e de resfriamento de 20 °C/min, com vazão de nitrogênio de 75 ml/min, iniciando-se os testes em 30 °C, elevando-se a temperatura a até 160 °C, então resfriando novamente até 30 °C e finalmente repetindo o aquecimento a até 160 °C. O equipamento Shimadzu DSC-60 foi utilizado para estas análises.

4.2.9.4 Determinação da porcentagem de cristalinidade

A porcentagem de cristalinidade das amostras (X_e) foi determinada por meio das equações 8 e 9, respectivamente.

$$X_e = (\Delta H_m / \Delta H^0_m) \times 100 \quad [8]$$

onde:

ΔH_m = entalpia de fusão da amostra

$$X_c = (\Delta H_m / (\Delta H^0_m \times w)) \times 100 \quad [9]$$

Onde:

ΔH_m = entalpia de fusão da amostra de compósito;

ΔH^0_m = entalpia de fusão do HDPE, assumindo 100% de cristalinidade, igual a 293 J/g (Kodjie et al., 2016) e;

w = fração em massa de polímero no compósito.

4.2.9.5 Análise Termogravimétrica (TG)

Os testes foram realizados em equipamento Mettler Toledo TGA modulo "TGA/SDTA851e" com temperatura inicial de 30 °C elevada a até 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min.

4.2.9.6 Resistência à tração

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 638 (2001). Este ensaio de determinação de propriedades de resistência à tração consistiu na separação, a velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades dos corpos-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece a deformação ou alongamento.

A partir destes ensaios foram determinados: a resistência à tração máxima, a resistência à tração na ruptura, o alongamento na ruptura e o Módulo de Young. Os testes foram realizados em equipamento no Emic DL2000. As amostras foram condicionadas a 25°C e 50% de umidade relativa por 48 horas antes do ensaio. Devido ao alto alongamento das amostras neste ensaio a velocidade de subida da garra foi de 500 mm/min, conforme estabelecido pela tabela número 1 da norma ASTM D 638. Para cada material estudado, foram ensaiados 10 corpos de prova .

4.2.9.7 Resistência à flexão

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 790 (2000). Este ensaio de determinação de propriedades de flexão consistiu na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece a deformação ou alongamento. O método utilizado foi o de flexão em três pontos.

A partir dos dados dos ensaios foram determinados: a resistência máxima, e o módulo de elasticidade. Os testes foram realizados em equipamento no Emic DL2000. As amostras foram condicionadas a 25°C e 50% de umidade relativa por 48 horas antes do ensaio. Para cada material estudado, foram ensaiados 5 corpos de prova .

4.2.9.8 Resistência ao impacto Charpy

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 6110 (2010) utilizando-se um pêndulo de impacto. Este ensaio consistiu na determinação da resistência dos materiais quando submetidos a certa carga de impacto. O objetivo principal foi medir a quantidade de energia absorvida pelo material durante a fratura. O corpo de prova foi fixado em um suporte, na base da máquina. O martelo do pêndulo foi liberado de uma altura pré-definida, buscando causar a ruptura do corpo em teste. A altura de elevação do martelo após o impacto, em comparação com a anterior, deu a medida da energia absorvida pelo corpo de prova. O equipamento utilizado foi o CEAST 9050 e os corpos de prova não tiveram condicionamento de temperatura e umidade prévio. Para cada material estudado, foram ensaiados 10 corpos de prova .

4.2.9.9 Ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT)

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 648 (2001) utilizando-se O equipamento utilizado foi o CEAST HDT de seis estações. Este ensaio de determinação de propriedades de flexão consistiu na avaliação do comportamento da amostra à deformação sob flexão quando submetida ao aquecimento a uma taxa constante. Os ensaios foram realizados com as amostras submersas em óleo, primeiro estabilizando-se a temperatura do sistema em 30°C e em seguida subindo-se a temperatura do sistema a uma taxa de 2 °C/min. Os corpos de prova não tiveram condicionamento de temperatura e umidade prévios. Para cada material estudado, foram ensaiados 3 corpos de prova .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das cinzas recebidas

5.1.1 Difração de Raios X

Amostras das cinzas recebidas foram analisadas por Difração de Raios X após o processo de secagem. O resultado da análise é mostrado na FIG. 7.

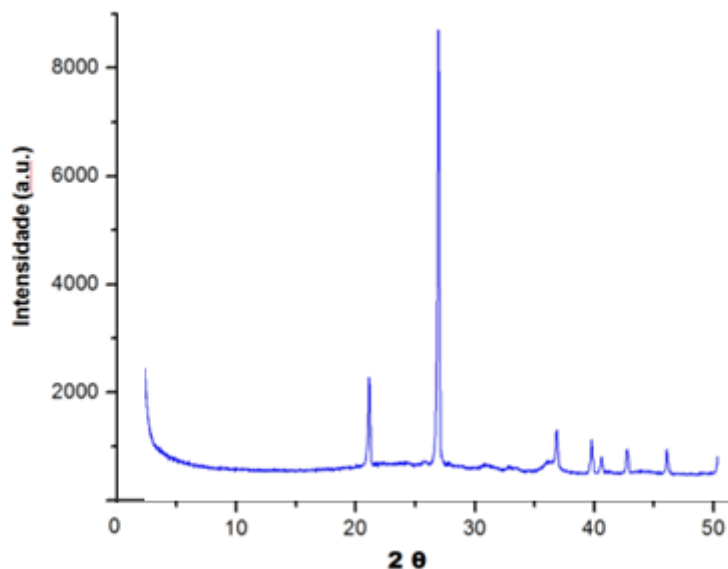


FIGURA 7 - Difração de raios X da cinza do bagaço da cana-de-açúcar seca

Os dois picos mais intensos observados correspondem a 2θ igual a $20,830^\circ$ e igual a $26,622^\circ$. Observam-se também picos menos intensos a partir de $2\theta > 30^\circ$. Estes picos são característicos da sílica na forma de quartzo (Chisholm, 2005).

5.1.2 Espalhamento de Luz Dinâmico

As cinzas foram então analisadas por espalhamento de luz dinâmico (DSL-Dynamics Light Scattering) em água utilizando pirofosfato de sódio como dispersante. A análise mostrou que o diâmetro médio das partículas é de 13,57 μm . A análise de distribuição granulométrica das cinzas é mostrada na FIG. 8. Na TAB. 1 são apresentados os diâmetros acumulados a 10 %, 50 % e 90 %.

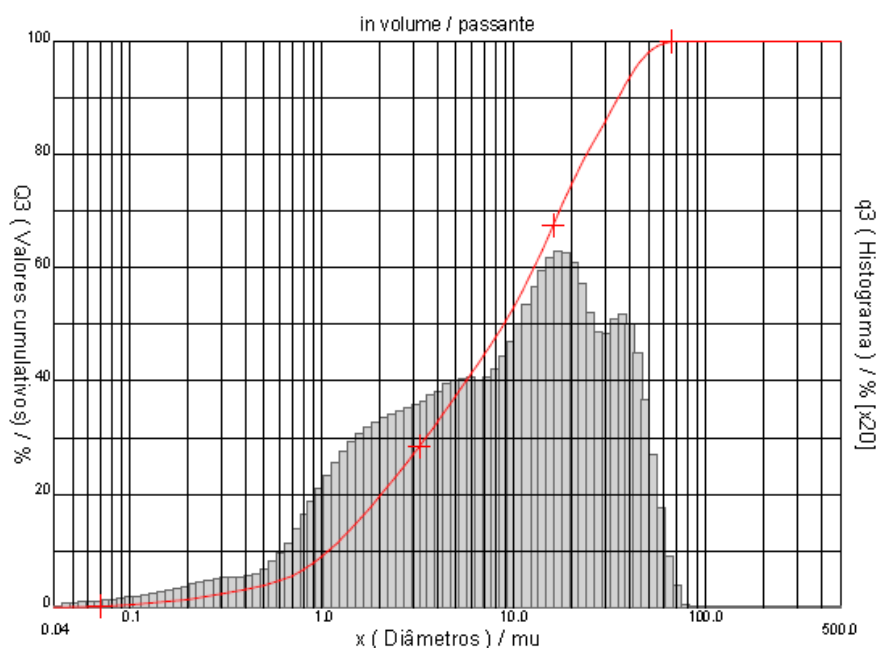


FIGURA 8 - Avaliação da distribuição granulométrica das cinzas de cana-de-açúcar secas e moídas

TABELA 1 - Principais resultados da avaliação da distribuição granulométrica das cinzas provenientes do bagaço da cana-de-açúcar

Origem da cinza: bagaço da cana-de-açúcar	
Diâmetro para o acumulado 10%	1,08 μm
Diâmetro para o acumulado 50%	8,83 μm
Diâmetro para o acumulado 90%	34,90 μm

5.2 Composições da sílica obtida a partir das cinzas da cana-de-açúcar.

5.2.1 Por meio de solubilidade

A TAB. 2 resume os principais componentes encontrados na sílica filtrada obtida por tratamento com ácido clorídrico e hidróxido de sódio. A análise foi realizada por meio de fluorescência de raios X.

TABELA 2 - Principais componentes encontrados na sílica filtrada obtida por tratamento com ácido clorídrico e hidróxido de sódio

Componente	Concentração (%)
Cl	33,51
SiO ₂	32,83
NaO ₂	29,04
Al ₂ O ₃	3,40
SO ₃	0,91
K ₂ O	0,23
Fe ₂ O ₃	0,07
Outros	0,01

Observa-se que a amostra de sílica é bastante contaminada com Na e Cl, mesmo que se tenha tentado a melhor lavagem possível no processo. Na obtenção de sílica pelo processo químico, viu-se que processos adicionais de lavagem são necessários na busca de sílica de maior pureza. Kalapathy et al. (2000) observa que a incorporação de lavagens adicionais, após secagem da sílica extraída, resulta num produto de sílica com um teor menor de Na e Cl. A lavagem do xerogel com água deionizada para a remoção de minerais a partir da sílica é mais eficaz do que a lavagem do aquagel antes da secagem. Ainda aponta que é possível que ocorra aprisionamento de íons metálicos na rede de gel de sílica, que não podem ser lixiviados por lavagem com água. A secagem da sílica gel a um nível de umidade muito baixa pode resultar na perturbação da estrutura da rede e iria libertar os íons minerais interceptados. A lavagem final do

xerogel é importante para manter o conteúdo de minerais em uma concentração inferior.

5.2.2 Por meio térmico

A TAB. 3 resume os principais componentes encontrados na sílica obtida por meio térmico. A análise foi realizada por meio de fluorescência de raios X.

TABELA 3 - Principais componentes encontrados na sílica obtida por tratamento térmico

Componente	Concentração (%)
SiO ₂	93,56
Al ₂ O ₃	3,98
Fe ₂ O ₃	1,09
K ₂ O	0,61
TiO ₂	0,29
SO ₃	0,28
CaO	0,12
ZrO ₂	0,05
outros	0,02

Pelo método térmico foram obtidas partículas de sílica com aproximadamente 94 % de SiO₂. Comparando-se com a pureza da sílica obtida pelo processo de solubilidade, decidiu-se seguir com a sílica obtida neste processo. Mesmo que lavagens fossem incorporadas ao processo de extração por solubilidade, possivelmente o rendimento em sílica não seria superior ao obtido pelo método térmico. Em Kalapathy et al. (2000) a pureza máxima obtida foi de 91% em processo por meio químico.

5.3 Avaliações de tamanho das partículas de sílica obtidas

Nas FIGS. 9 e 10 são mostradas respectivamente a distribuição granulométrica das partículas de sílica obtidas provenientes do processo de solubilidade e do processo térmico utilizando-se o espalhamento de luz dinâmico (DSL-Dynamic Light Scattering), com as partículas em água e com o uso de pirofosfato de sódio como dispersante.

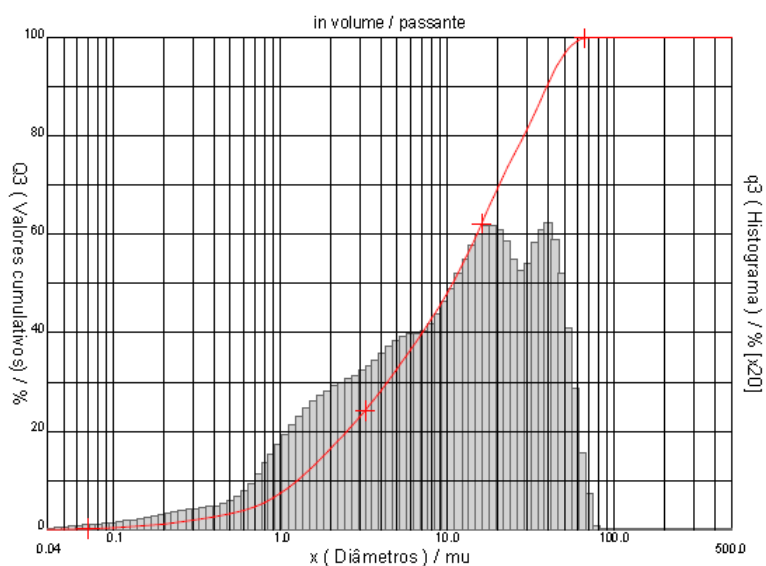


FIGURA 9 - Avaliação da distribuição granulométrica das partículas de cinza obtidas no processo solubilidade

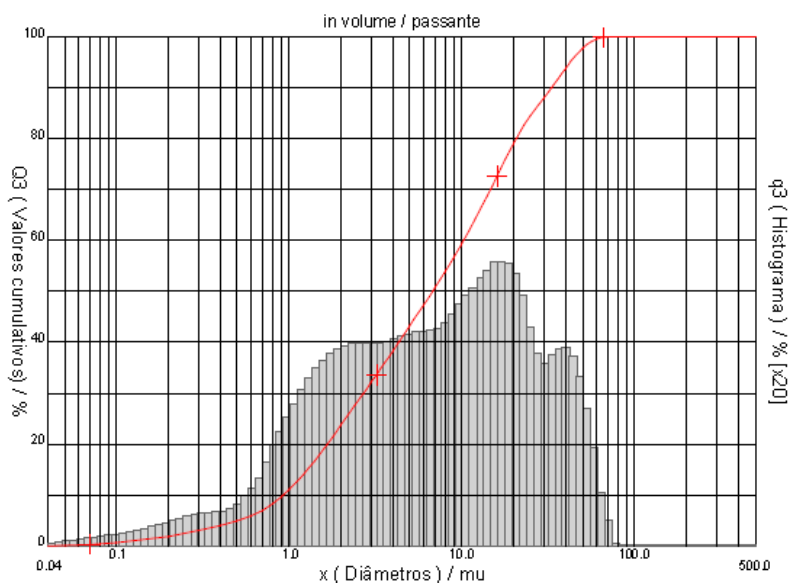


FIGURA 10 - Avaliação da distribuição granulométrica das partículas de cinza obtidas no processo térmico

A TAB. 4 resume os principais resultados da avaliação realizada por espalhamento de luz dinâmico (DSL-Dynamic Light Scattering).

TABELA 4 - Principais resultados da avaliação da distribuição granulométrica das partículas de sílica obtidas provenientes do processo de solubilidade e do processo térmico

Origem da sílica	Processo de solubilidade	Processo Térmico
Diâmetro médio (μm)	15,70	12,13
Diâmetro (μm) para o acumulado 10 %	1,25	0,92
Diâmetro (μm) para o acumulado 50 %	10,70	6,76
Diâmetro (μm) para o acumulado 90 %	39,36	33,16

As partículas de sílica obtidas por meio térmico foram observadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas foram colocadas sobre o suporte e cobertas por uma fina camada de ouro e finalmente observadas em microscopia eletrônica de varredura. Na FIG. 11 são mostradas partículas de tamanho diferentes, de ordem de micrometros na sua maior dimensão, com tamanhos dentro do esperado pela distribuição apresentada na TAB. 4.

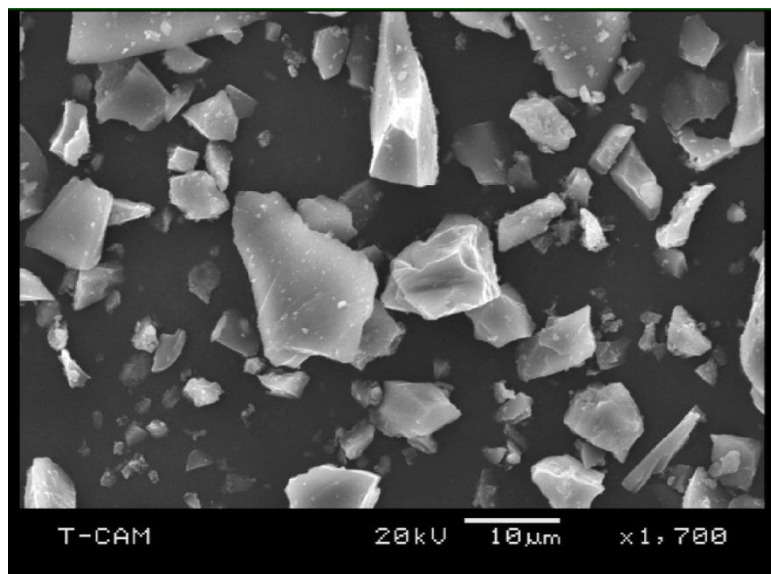


FIGURA 11 - MEV das partículas de sílica obtidas por método térmico.

5.4 Obtenção das nanopartículas

As partículas de sílica obtidas pelo método térmico foram então moídas em moinho de bolas pelo período de 48h e submetidas ao tratamento sonoquímico por períodos de 45 e de 90 minutos no aparelho sonicador de ponteira. A sílica em água destilada era mantida em um béquer menor no qual a ponteira era mergulhada. Este béquer menor foi colocado dentro de um béquer maior com água. O objetivo desta montagem, mostrada na FIG. 12, é ajudar dissipar o calor resultante do processo de aplicação do ultrassom.

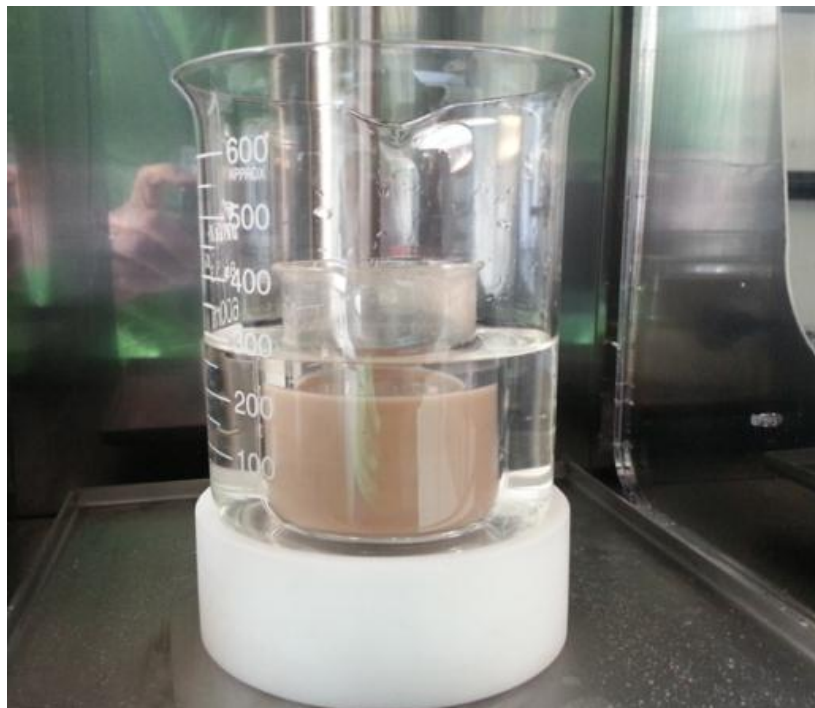


FIGURA 12 – Tratamento ultrassônico

Caracterização das nanopartículas de sílica

Após a retirada da água e a secagem da sílica, o pó resultante foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para as amostras submetidas a 45 minutos de tratamento ultrassônico, visualizou-se um conjunto de partículas da ordem de centenas de nanômetros. A FIG. 13 mostra uma das observações realizadas. Já a FIG.14 mostra uma ampliação de 10 vezes em relação à FIG. 13. Esta ampliação mostra que estas partículas maiores da FIG. 13 são provavelmente formadas por aglomerações de partículas menores da ordem de dezenas de nanômetros.

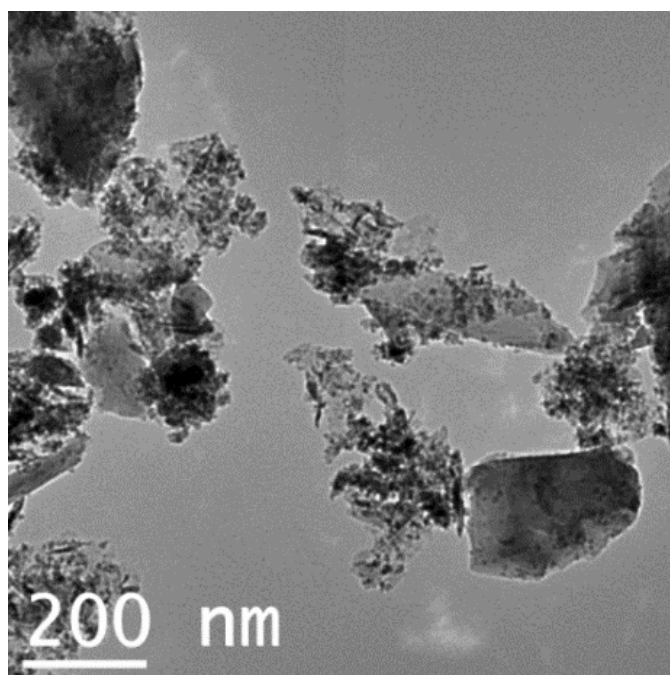


FIGURA 13- Micrografia obtida por MET das partículas de sílica com dimensões de centenas de nanômetros.

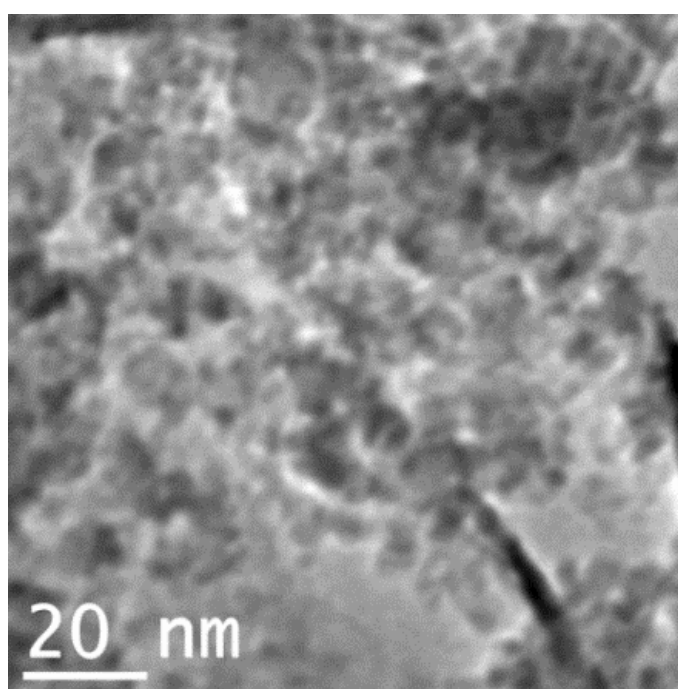


FIGURA 14 - Micrografia obtida por MET das partículas de sílica, ampliação de 10 vezes em relação à FIG. 13.

Já para as amostras submetidas a 90 minutos de tratamento ultrassônico, visualizou-se em boa parte das amostras conjuntos de partículas separadas da ordem de nanômetros. A FIG. 15 mostra uma das observações realizadas.

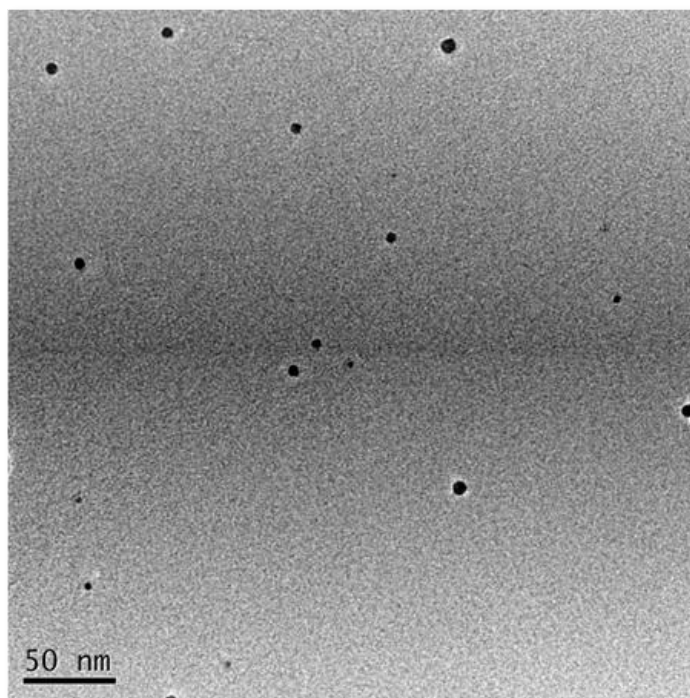


FIGURA 15 - Micrografia obtida por MET da amostra das partículas de sílica submetidas a 90 minutos de tratamento com ultrassom.

Estes resultados estão de acordo com o estudo de Jafari et al. (2014) que conclui que o método ultrassônico tem obtido sucesso na obtenção de nanossílica coloidal a partir de fumo de sílica. O estudo ainda conclui que a utilização adequada das ondas de ultrassom não só reduz o tempo de processamento, mas também pode reduzir significativamente as despesas de produção. Neste estudo se observou que a aplicação de ondas ultrassônicas com potência de 30 W e frequência de 20 kHz, obtém-se partículas com tamanhos inferiores a 50 nm. E ainda conclui que quanto maior o tempo, menores são as evidências de aglomerações de partículas. A Fig. 16, extraída deste estudo, mostra a influencia do tempo da técnica ultrassônica na redução do tamanho

médio das partículas e os resultados vêm ao encontro dos resultados obtidos neste trabalho.

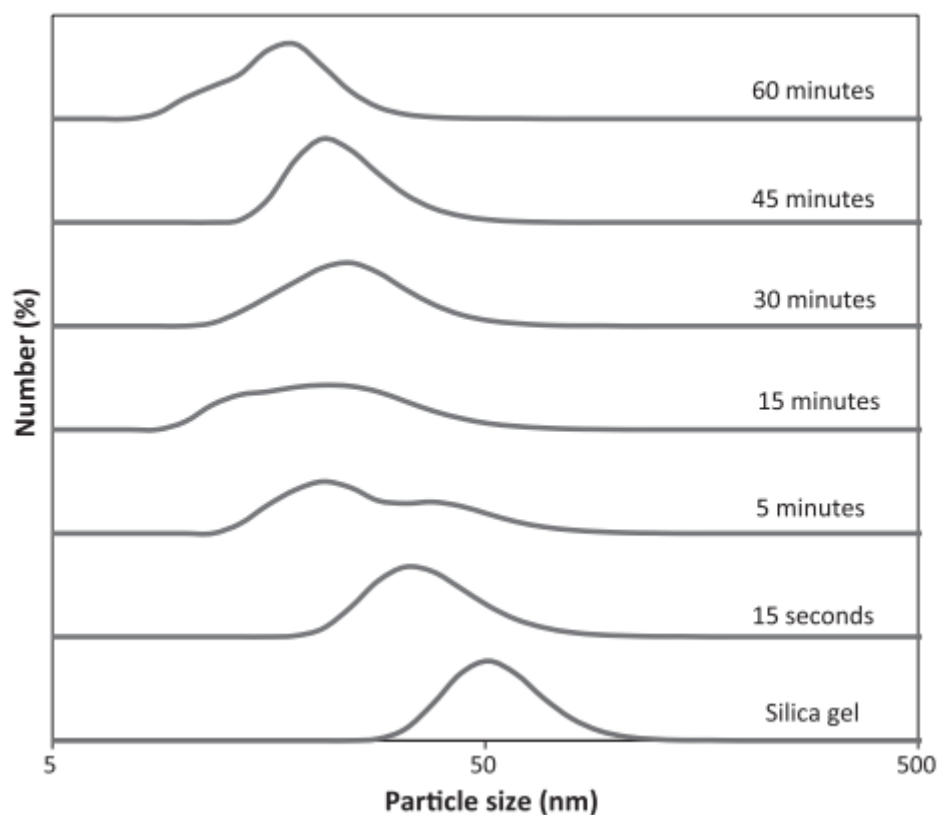


FIGURA 16 – Distribuição do tamanho de partículas de sílica obtidas por meio sonoquímico. (Jafari et al., 2014)

Assim como observado neste estudo, Jafari et al. (2014) observaram em MEV uma maioria de partículas de sílica de cor mais escura e de formas esféricas em tamanhos nanométricos. No entanto, observam a existência de partículas que são mais brilhantes e parecem ser maiores em tamanho devido à aglomeração. Conclui-se que em menores tempos de aplicação do ultrassom o processo pode não ser capaz de separar completamente as nanopartículas de sílica esféricas que acabam ligadas umas às outras formando uma estrutura aglomerada de gel. O estudo não descarta também a possibilidade de que na secagem das partículas haja uma tendência grande de ocorrência desta aglomeração.

5.5 Obtenção do nanocompósito e corpos de prova

O material particulado obtido foi em seguida incorporado no HDPE. Misturou-se primeiramente as partículas em cera de polietileno. Em seguida se aditivou esta mistura com antioxidante e estabilizante, e então foi realizada a incorporação desta mistura com o HDPE. Extrusou-se um primeiro composto e o mesmo foi extrusado uma segunda vez para aumentar a garantia da homogeneidade do material.

O HDPE original e os dois nanocompósitos obtidos foram então utilizados para a injeção de corpos de prova para os ensaios mecânicos e térmicos. Na FIG. 17 são mostrados os corpos de prova obtidos para os ensaios de resistência a tração e alongamento.

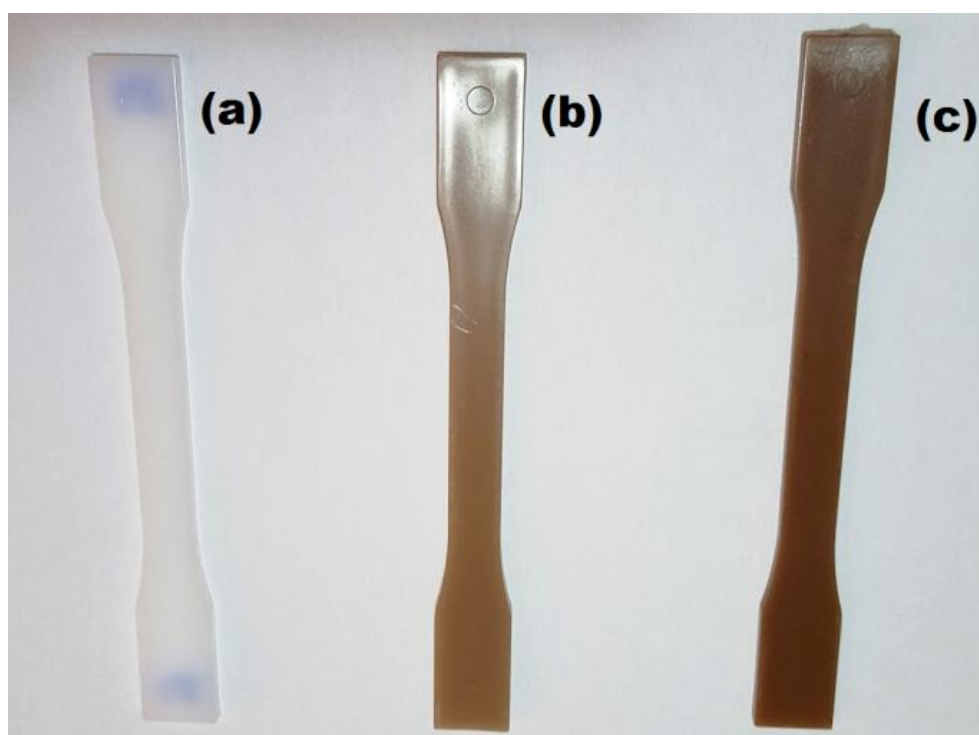


FIGURA 17 - Corpos de prova para ensaios mecânicos.

Legenda: (a) original, (b) +1,5 % de reforço, (c) +3 % reforço.

5.6 Avaliação dos Compósitos

5.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

Na FIG. 18 é mostrada a Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) do HDPE puro e a FIG. 19 a Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) do HDPE reforçado com 1,5% da nanossílica obtida. A imagem mostra as partículas distribuídas pela matriz polimérica e se evidencia a redução do tamanho das partículas do reforço tratadas por ultrassom. Nas FIG. 18 e 19 se observa a estrutura homogênea fraturada do HDPE.

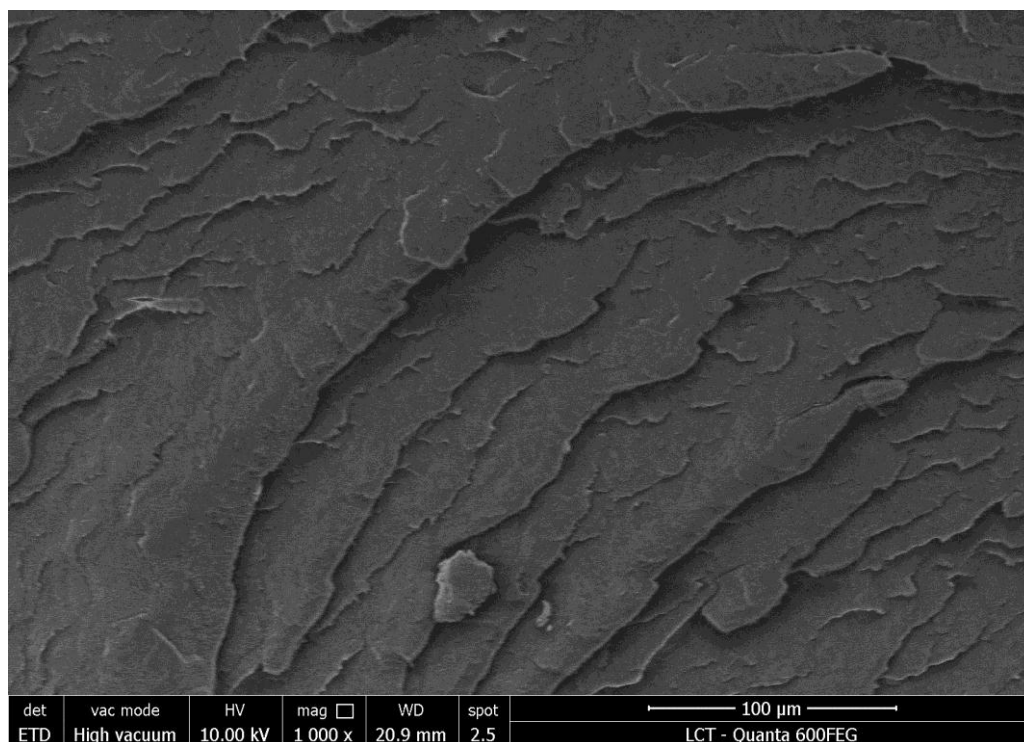


FIGURA 18 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) do HDPE puro

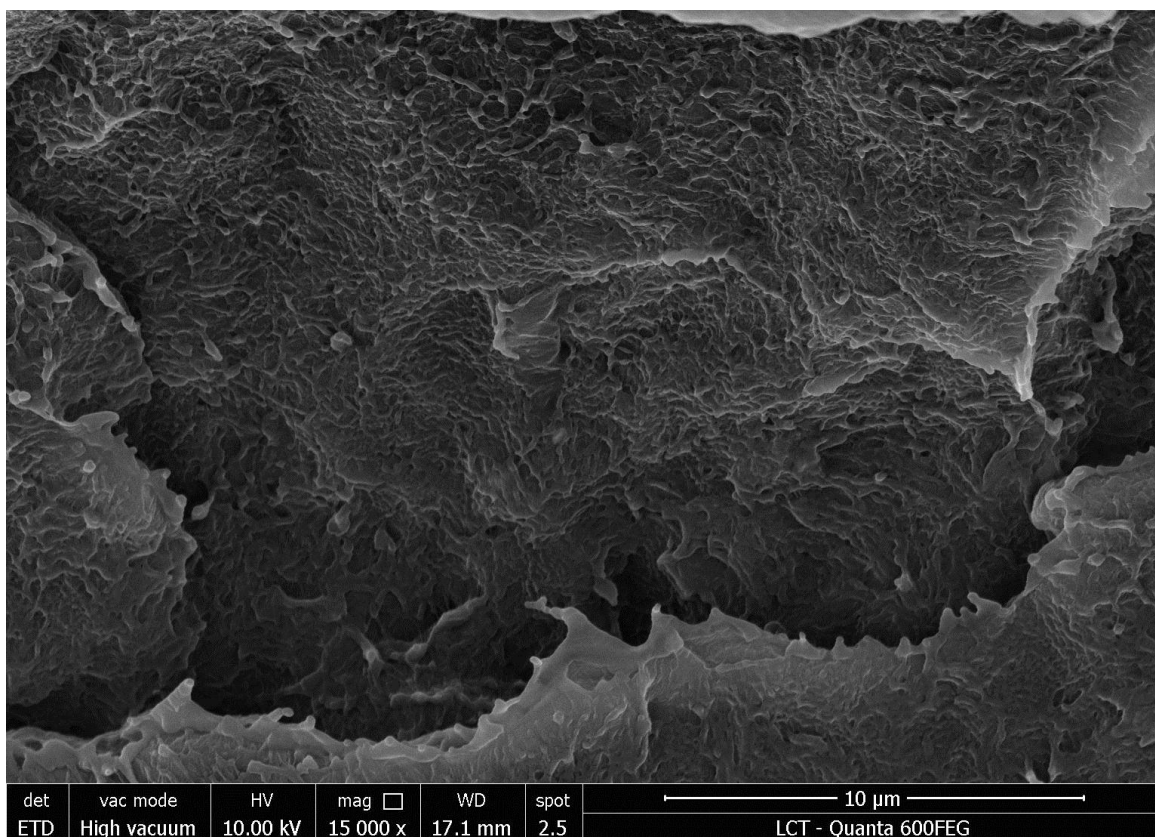


FIGURA 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) do HDPE +1,5 % de nanossílica

Para prosseguir com o trabalho, parte dos corpos de prova foi submetida à irradiação por feixe de elétrons. Assim é possível comparar os efeitos da incorporação da nanossílica obtida no HDPE no material não irradiado e no material irradiado a 250 kGy.

5.6.2 Ensaio da fração sol-gel

Na TAB. 5 são apresentados os resultados da fração gel das amostras analisadas.

TABELA 5- Fração gel do HDPE puro e compósitos

Material	Fração Gel (%)
HDPE puro não irradiado	00,0 (\pm 0,0)
HDPE puro irradiado	74,3 (\pm 1,7)
HDPE +1,5 % sílica irradiado	84,1 (\pm 1,7)
HDPE +3 % sílica irradiado	84,5 (\pm 0,7)

O HDPE puro dissolveu-se completamente no tolueno, enquanto o HDPE puro irradiado apresentou uma fração gel média de mais de 74% e os compósitos de HDPE irradiados apresentaram uma fração gel média superior a 84%.

Os materiais obtidos foram analisados termicamente. Ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados. Na FIG. 20 é mostrado um exemplo das curvas de DSC obtidas para os materiais analisados.

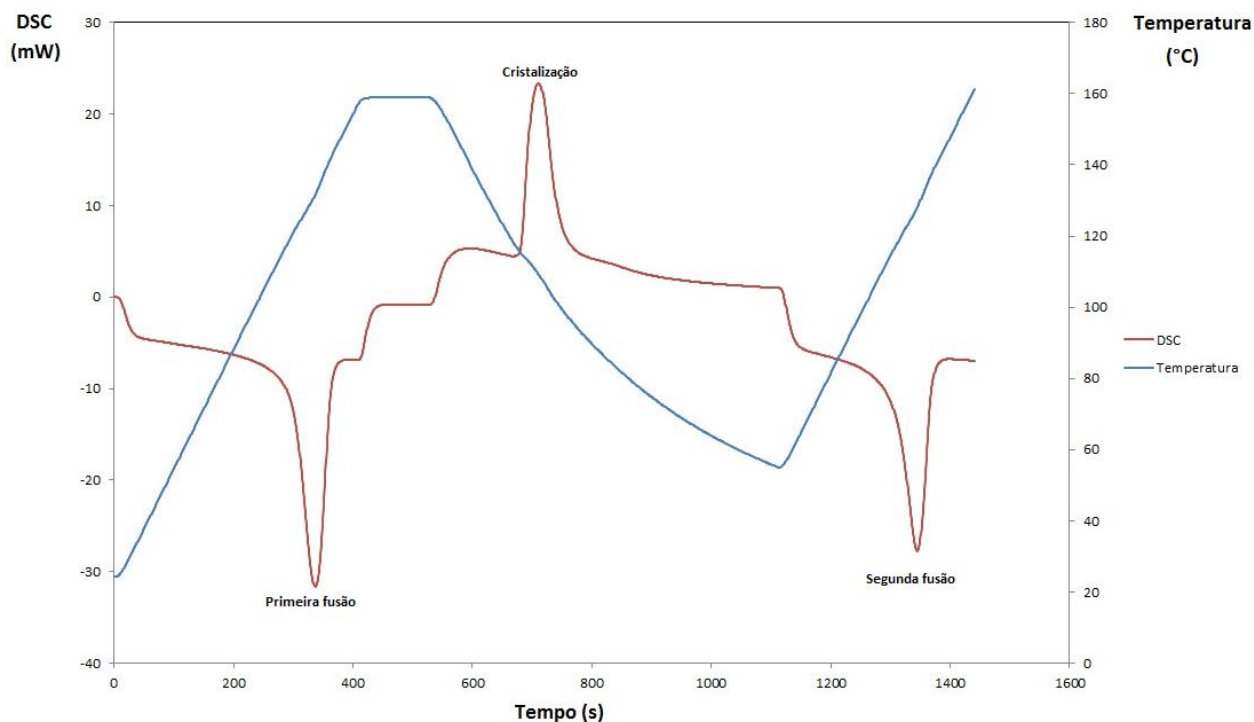


FIGURA 20 - Calorimetria exploratória diferencial do HDPE HD 3000N irradiado

Os ensaios para cada material foi realizado em triplicata. Na TAB. 6 são apresentadas as entalpias de fusão e cristalização dos materiais ensaiados.

TABELA 6 - Médias das entalpias de fusão e cristalização avaliadas por DSC.

Material	ΔH de fusão no primeiro aquecimento (J/g)	ΔH de cristalização no resfriamento (J/g)	ΔH de fusão no segundo aquecimento (J/g)
HDPE puro	159,3 (\pm 11,2)	206,4 (\pm 10,5)	220,3 (\pm 5,1)
HDPE +1,5 % sílica	181,1 (\pm 3,8)	204,1 (\pm 1,0)	215,6 (\pm 6,0)
HDPE +3 % sílica	156,6 (\pm 11,2)	156,9 (\pm 20,4)	174,2 (\pm 6,9)
HDPE puro irradiado	178,3 (\pm 2,9)	135,9 (\pm 1,5)	154,3 (\pm 3,2)
HDPE +1,5 % sílica irradiado	155,1 (\pm 3,0)	132,7 (\pm 2,7)	155,4 (\pm 6,1)
HDPE +3 % sílica irradiado	179,2 (\pm 2,8)	137,9 (\pm 1,9)	155,4 (\pm 5,5)

5.6.3 Determinação da porcentagem de cristalinidade

A TAB.7 apresenta o grau de cristalinidade estimado do polímero para os materiais estudados.

TABELA 7 - Grau de cristalinidade estimado do polímero para os materiais estudados baseado na segunda fusão

Material	w	% cristalinidade do material após aquecimento/resfriamento
HDPE puro	1,000	75,2 %
HDPE +1,5 % sílica	0,970	75,8 %
HDPE +3 % sílica	0,957	62,1 %
HDPE puro irradiado	1,000	52,6 %
HDPE +1,5 % sílica irradiado	0,970	53,6 %
HDPE +3 % sílica irradiado	0,957	55,4%

Com relação aos materiais não irradiados, os resultados obtidos para o segundo aquecimento mostram que a incorporação de 3 % reforço levou a uma redução de mais 17,4 % na cristalinidade da fase polimérica do material. Quanto aos materiais irradiados vemos que os três apresentam valores semelhantes de cristalinidade, porém bem mais baixos que do HDPE puro. Com relação ao HDPE puro, as cristalinidades do HDPE puro irradiado, do HDPE +1,5 % sílica irradiado e do HDPE +3 % sílica irradiado foram reduzidas respectivamente em 30,0 %, 30,0 %, e 30,0 %.

28,7 % e 26,3 %. Najafi (2013) em seu estudo de compósitos a partir de materiais reciclados avalia que há redução de cristalinidade em função da reticulação no polímero; e a reticulação pode reduzir o índice de fluidez, cristalinidade, módulo de Young e o alongamento na ruptura, enquanto propriedades como a resistência ao impacto podem ser aumentada. Segundo Najafi (2013) a reticulação reduz a mobilidade das moléculas do polímero e em determinados níveis pode transformar um material termoplástico em termofixo.

5.6.4 Resultados das análises de termogravimetria

Ensaio de termogravimetria (TGA) também foram realizados com os materiais obtidos. As análises foram realizadas com aquecimento do material até 600 °C na presença de gás nitrogênio. A TAB. 8 apresenta os resultados obtidos para as amostras ensaiadas.

TABELA 8 – Resultados das análises de termogravimetria

Material	Temperatura de início de degradação (°C)
HDPE puro	456
HDPE +1,5 % sílica	450
HDPE +3 % sílica	449
HDPE puro irradiado	449
HDPE +1,5 % sílica irradiado	445
HDPE +3 % sílica irradiado	447

As análises termogravimétricas dos materiais estudados não mostraram ganhos na estabilidade térmica do material, inclusive mostrou uma leve diminuição no valor de temperatura de início de degradação. O estudo de Yanjun et al. (2013) sobre compósitos de HDPE reforçado com fibras de bambu vem ao encontro dos dados aqui obtidos quando mostra que o HDPE puro tem temperatura de início de degradação de 459 °C e que é um pouco superior quando comparada a mesma temperatura dos compósitos obtidos em seu trabalho. E o estudo de Khonakdar et al. (2003) com HDPE reticulado que tiveram seu grau de cristalinidade reduzidos a até 49,5% , avalia que o HDPE não apresenta perdas importantes de massa antes de atingir 450 °C e que a partir de então uma acentuada perda de massa é observada. Neste trabalho também se observou que a temperatura de início de degradação foi ligeiramente reduzida conforme o grau de reticulação subia e conseqüentemente o grau de cristalinidade do polímero era reduzida. O estudo explica que a reticulação introduz carbonos terciários no sistema e estes são mais suscetíveis à degradação térmica. O estudo afirma que a quantidade de carbonos terciários é relativamente pequena, logo os efeitos de redução na temperatura é discreto e que no final pode-se considerar que a estabilidade térmica do HDPE independe do grau de reticulação.

5.6.5 Ensaio mecânicos

A TAB. 9 traz os resultados dos testes de ensaio de tração e alongamento dos materiais estudados. Os resultados de cada corpo de prova ensaiado estão no apêndice B.

TABELA 9 – Resultados dos ensaios mecânico dos corpos de prova injetados

Material	Resistência à tração máxima (MPa)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
HDPE puro	24,7(±0,5)	<i>não rompeu</i>	<i>não rompeu</i>	545 (±13)
HDPE +1,5 % sílica	25,1(±0,7)	10,1 (±2,1)	623(±155)	565 (±13)
HDPE + 3 % sílica	25,3(±0,4)	6,7 (±3,7)	507 (±288)	573(±10)
HDPE puro irradiado	26,6 (±0,9)	23,9(±2,0)	212(±40)	566(±19)
HDPE + 1,5 % sílica irradiado	26,5(±0,4)	20,4(±0,6)	84 (±26)	590(±12)
HDPE + 3 % sílica irradiado	27,2(±0,5)	20,2(±0,8)	65 (±26)	605 (±17)

O HDPE puro não rompeu durante o teste de tração. A garra superior do equipamento Instron percorreu todo o curso disponível e o teste foi interrompido. Desta forma não foi possível determinar a resistência à tração na ruptura nem o respectivo alongamento. No momento da parada do teste a tensão suportada pelo material estava em torno de 13 MPa e o alongamento ultrapassava 700 %. Os valores da TAB. 9 mostram que a inclusão do reforço na matriz polimérica e a irradiação aumentam ligeiramente a resistência à tração máxima suportada pelo material. Entretanto a deformação é bastante reduzida, principalmente nos compósitos irradiados. Os resultados mostram também

ganhos no módulo de Young dos materiais que receberam a sílica e também ganhos ainda maiores quando os compósitos são irradiados. Uma avaliação dos ganhos e perda são apresentadas na TAB.10. Para efeitos de comparação, serão utilizados os valores de resistência à tração e alongamento no momento da interrupção do ensaio do HDPE puro.

TABELA 10 – Variação dos valores no ensaio de resistência à tração

Material	Resistência à tração máxima (MPa)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
HDPE +1,5 % sílica	1,6%	-22,3%	-11,0%	3,7%
HDPE + 3 % sílica	2,4%	-48,5%	-27,6%	5,1%
HDPE puro irradiado	7,7%	83,8%	-69,7%	3,9%
HDPE + 1,5 % sílica irradiado	7,3%	56,9%	-88,0%	8,3%
HDPE + 3 % sílica irradiado	10,1%	55,4%	-90,7%	11,0%

Na TAB.11 são apresentados os resultados de resistência à flexão do material. Os resultados de cada corpo de prova ensaiado estão no apêndice C.

TABELA 11. Resultados do ensaio de resistência à flexão

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
HDPE puro	18,2(±0,6)	1101(±130)
HDPE +1,5 % sílica	17,8(±1,2)	1005(±104)
HDPE +3 % sílica	20,4 (±0,7)	1234(±156)
HDPE puro irradiado	20,6(±0,2)	1226(±114)
HDPE +1,5 % sílica irradiado	21,1 (±0,5)	1136(±52)
HDPE +3 % sílica irradiado	21,6 (±0,3)	1292(±124)

Na TAB.12 são apresentadas as variações encontradas na propriedade de resistência à flexão do material. Como pode ser visto a resistência à flexão apresenta ganhos acima de 10% quando 3% da sílica é incorporada no HDPE ou quando os materiais são irradiados.

TABELA 12 – Variação das propriedades avaliadas no ensaio de resistência à flexão

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
HDPE +1,5 % sílica	-2,2%	-8,7%
HDPE +3 % sílica	12,1%	12,1%
HDPE puro irradiado	13,2%	11,4%
HDPE +1,5 % sílica irradiado	15,9%	3,2%
HDPE +3 % sílica irradiado	18,7%	17,3%

Os ensaios de resistência à flexão mostram que a adição de 3% de sílica leva a um ganho de 12 % na resistência a flexão no módulo de elasticidade. A adição de reforço e o tratamento com radiação ionizante mostram um efeito de sinergia pois, com a adição de 3% de sílica e a irradiação, leva a um ganho de quase 19 % na resistência a flexão e de 17 % no módulo de elasticidade.

5.6.6 Ensaio de deflexão térmica

Ensaio de deflexão térmica (HDT) foram realizados segundo a norma ASTM D 648 para os materiais estudados. Os resultados do ensaio de HDT são apresentados na TAB.13.

TABELA 13 – Resultados de HDT para o HDPE puro e compósitos

Material	Temperatura (°C)		
	ensaio 1	ensaio 2	ensaio 3
HDPE puro	41,8	40,2	40,8
HDPE +1,5 % sílica	42,4	42,0	42,5
HDPE +3 % sílica	42,9	43,1	44,3
HDPE puro irradiado	41,1	41,8	42,6
HDPE +1,5 % sílica irradiado	44,5	43,3	41,6
HDPE +3 % sílica irradiado	42,0	42,3	42,3

Uma vez que os valores obtidos estão muito próximos, utilizou-se a análise de variância ANOVA de fator único com nível de confiança de 95 % do Microsoft Excel 2010 para confirmação de que houve realmente um incremento da temperatura de deflexão.

As TAB. 14 e TAB. 15 apresentam, respectivamente, o resumo estatístico e a análise de variância para os dados da TAB.13 gerados pelo Microsoft Excel 2010.

TABELA 14- Resumo estatístico para os dados de HDT

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
HDPE puro	3	122,8	40,93	0,6533
HDPE +1,5 % sílica	3	126,9	42,30	0,0700
HDPE +3 % sílica	3	130,3	43,43	0,5733
HDPE puro irradiado	3	125,5	41,83	0,5633
HDPE +1,5 % sílica irradiado	3	129,4	43,13	2,1233
HDPE +3 % sílica irradiado	3	126,6	42,20	0,03

TABELA 15 – Análise de variância para os dados da TAB. 14

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	12,22278	5	2,444556	3,654651	0,030577	3,105875
Dentro dos grupos	8,026667	12	0,668889			
Total	20,24944	17				

A análise de variância realizada mostra que há diferença significativa para os resultados dos grupos analisados, uma vez que F é igual a 3,65 e é superior ao F crítico de 3,11. Também o valor-P calculado foi de 0,0306, inferior a 0,05 que corresponde ao nível de confiança de 95 %.

Em relação à temperatura de deflexão do HDPE puro, vemos que houve um ganho de 3,3 % na temperatura de distorção do HDPE aditivado com 1,5 % de sílica e um ganho de 6,1 % de na temperatura de distorção do HDPE aditivado com 3 % de sílica. Quanto aos materiais irradiados, observou-se um ganho de 2,1 % na temperatura de distorção do puro que foi irradiado, um ganho de 5,3 % no HDPE aditivado com 1,5 % de sílica irradiado e um ganho de 3,1 % de na temperatura de distorção do HDPE aditivado com 3 % de sílica e irradiado. Quanto aos materiais não irradiados, estes resultados vão ao encontro do estudo de Pavlidoua e Paspayrides (2008) sobre nanocompósitos poliméricos com reforços de silicatos. Os autores mostram que os nanocompósitos tem chamado a

atenção de cientistas e indústrias uma vez que a adição de concentrações bastante baixas de nanorreforços pode levar a ganhos significativos de propriedades térmicas dos materiais, como por exemplo, a propriedade de distorção térmica.

5.6.7 Impacto Charpy

Foram realizados os ensaios de impacto Charpy segundo a norma ASTM D 6110. Os valores médios de resistência ao impacto e os desvios são apresentados na TAB. 16.

TABELA 16 – Energia absorvida nos dos testes de impacto Charpy

Material	Energia	
	(J/m ²)	(J)
HDPE puro	10,6 (± 0,3)	0,36 (± 0,01)
HDPE +1,5 % sílica	7,4 (± 0,1)	0,25 (± 0,01)
HDPE +3 % sílica	5,1 (± 0,1)	0,17 (± 0,00)
HDPE puro irradiado	98,7 (± 8,0)	3,08 (± 0,25)
HDPE +1,5 % sílica irradiado	69,7 (± 3,5)	2,36 (± 0,12)
HDPE +3 % sílica irradiado	23,8 (± 0,1)	0,80 (± 0,07)

Para os materiais não irradiados, em relação à energia absorvida por unidade de área do HDPE puro, vemos que houve uma redução de 30 % na energia absorvida por unidade de área do HDPE aditivado com 1,5 % de sílica e uma redução de 52 % na energia absorvida pelo HDPE aditivado com 3 % de sílica. Estas reduções são bastante acentuadas se levado em consideração que as concentrações de reforços utilizadas são baixas. A irradiação não apenas contribuiu para cancelar o efeito da perda da resistência ao impacto dos materiais compósitos assim como levou a ganhos muito expressivos desta propriedade.

Com os resultados da TAB. 16 pode-se calcular, tomando-se como base a resistência do HDPE puro não irradiado, um ganho superior a 750% para o HDPE puro irradiado, superior a 550 % para o HDPE aditivado com 1,5 % de sílica e irradiado e um ganho superior a 120 % na energia absorvida pelo HDPE aditivado com 3 % de sílica e irradiado.

Os ganhos de resistência ao impacto nos materiais irradiados podem ser atribuídos ao efeito de reticulação do HDPE submetido ao tratamento com feixe de elétrons. A avaliação da fração sol-gel evidenciou a predominância do efeito de reticulação no HDPE irradiado e confirma os ganhos desta propriedade mecânica.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho fabricou-se um compósito a partir de polietileno de alta densidade e nanossílica. A nanossílica foi obtida através da extração da sílica de um resíduo de fonte renovável, neste caso cinza do bagaço da cana-de-açúcar, com tratamento posterior para redução do tamanho das partículas por processo sonoquímico.

Dentre os métodos propostos para a extração da sílica, conclui-se que o processo térmico se mostra mais eficiente. É um processo menos complexo e levou a um nível de pureza maior da sílica extraída. Conclui-se que no processo químico, para se atingir pureza maior da sílica seria necessária uma etapa adicional às realizadas já que apenas a lavagem com água destilada abundante não foi suficiente para a retirada do cloro e do sódio provenientes dos reagentes necessários para as solubilizações.

Este estudo também mostrou a eficiência do processo sonoquímico na geração de nanopartículas e verifica-se a importância do tempo de exposição das partículas ao ultrassom para que estas sejam reduzidas ao tamanho desejado.

Os ensaios realizados com os compósitos não irradiados mostraram que as baixas concentrações de nanorreforços adicionados ao HDPE levaram a uma redução da cristalinidade da fase polimérica para o material reforçado com 3 % de nanossílica, a uma discreta melhora da propriedade de distorção térmica e a uma importante redução da resistência ao impacto do material, onde a perda da propriedade é maior conforme se aumenta a concentração de reforço na matriz polimérica.

O materiais tratados com a radiação ionizante apresentaram alto índice de reticulação que conseguiu reverter os efeitos negativos da adição da sílica em determinadas propriedades, por exemplo a resistência ao impacto.

O polietileno estudado neste trabalho é bastante utilizado na fabricação de filmes para artigos de higiene. A adição de 3% da sílica produzida e a irradiação do material com dose de 250 kGy conferiu aumento nas suas

propriedades de resistência a tração (10%) assim como na resistência a flexão (18%). As principais indicações de uso deste HDPE não inclui aplicações em que a propriedade de boa elongação na ruptura é necessária. Conclui-se então que este aumento na resistência mecânica permite que se produzam artigos com o composto obtido e irradiado com espessura até 10% mais baixa do que se produziria com o HDPE original e mesmo assim o produto manteria suas propriedades. Como sugestão de continuidade deste trabalho, seria adequado um estudo de viabilidade econômica deste material e da adequação sanitária do novo material uma vez que os produtos com ele fabricados são destinados muitas vezes a artigos de higiene íntima.

APÊNDICE A – Ficha Técnica do polietileno de alta densidade HD 3000N (Braskem,2016)



Folha de Dados

Revisão 4 (Mar/13)

Polietileno de Alta Densidade HD3000N

Descrição:

O HD3000N é um Polietileno de Alta Densidade, o qual apresenta distribuição de peso molecular estreita e controle géis para filmes planos. O produto apresenta elevada rigidez, resistência ao impacto e boa processabilidade. Contém aditivo antioxidante "fenol free".

Aplicações:

"Back sheet" de fraldas e absorventes higiênicos.

Condições de Processamento:

O HD3000N é indicado para processamento em extrusoras de matriz plana em condições similares aos demais Polietilenos Lineares de Alta Densidade de fluidez e densidade equivalentes.
- Perfil de temperatura recomendado: 250 a 290 °C.

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	7,3
Densidade	D 792	g/cm ³	0,960

Propriedades de Referência do Filme^a

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	25/20
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	770/380
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	710/790
Resistência ao Impacto de Dardo	D 1709	g/F50	ND
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	5/10
Opacidade	D 1003	%	47
Brilho - Ângulo 60°	D 2457	%	52

(a) Filme de 25 µm de espessura, obtido em extrusora de 40 mm, com razão de sopro de 2,2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão);

Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISFQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9002-88-4.
6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
8. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
9. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFFANDI, S.; SETYAWAN, H.; WINARDI, S.; PURWANTO, A. A Facile Method for Production of High-Purity Silica Xerogels from Bagasse Ash. *Powder Technology*, vol.20, n°. 5, p. 468-472, 2009.

AHMAD, F.; CHOI, H.S.; PARK, M.K. A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. *Macromolecular Material and Engineering*, vol.300, n°. 1, p. 10–24, 2015.

ALBUQUERQUE, M.C.C.; LIMA, T.A.; AQUINO, K.A.S; ARAUJO, E.S. Sonochemical Synthesis of Stibnite Nanoparticles and their Use as Radiolytic Stabilizer in Polyvinyl Chloride Matrix In: INAC 2011, Belo Horizonte. *Anais eletrônicos...* Belo Horizonte, 2011. Disponível em <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/107/42107584.pdf>. Acesso em 03 de abril 2016.

ALIPPI, A.; CATALDO, F.; GALBATO, A. Ultrasound cavitation in sonochemistry:decomposition of carbon tetrachloride in aqueous solutions of potassium iodide . *Ultrasonics*, vol.30, n°. 3, p. 148-151, 1992.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**: norma. Filadélfia: ASTM, 2000. (ASTM D 790 – 00).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics**: norma. Filadélfia: ASTM, 2010. (ASTM D 6110 – 10).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position**: norma. Filadélfia: ASTM, 2001. (ASTM D 648-01).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard Test Methods for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**: norma. Filadélfia: ASTM, 2001. (ASTM D 1238-01).

ANEEL-AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil, 2 ed.**, Brasília, 2002. Disponível em:< http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf>. Acessado em 03 de abril 2016.

BAHURUDEEN, A.; KANRAJ, D.; DEV, V.G.; SANTHANAM, M. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. *Cement and Concrete Composites*. v.59, p.77-78, 2015.

- BASF. **Portifolio de produtos** . Disponível em <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/>. Acesso em 06 agosto 2016.
- BHATTACHARYA, S.N.; KAMAL, M.R.; GUPTA, R.K. **Polymeric nanocomposites: theory and practice**. Munique:Carl Hanser Verlage,2008, 383 p.
- BRADLEY, R. **Radiation Technology Handbook**. Nova York: Marcel Dekker,1984, 334p.
- BRAGA, F.G. A sonoquímica . *Química*, vol 65, p. 42-47, 1997.
- BRASKEM. **Ficha técnica do polietileno de alta densidade HD 3000N** . Disponível em www.braskem.com.br/busca-de-produtos . Acesso em 06 agosto 2016.
- BUCHALLA, R.; SCHÜTTLER, C.; BÖGL, K.W. Effects of ionizing radiation on plastic food packaging materials: A review, Part 1. *Chemical and Physical Changes*. v.56, n.11, p.991-997, 1993.
- CALLISTER JR., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Brasil:LTC Editora, 2008, 705 p.
- CHARCA, G.; GUZMAN, R., BARBA, F. Estudio para la obtención de sílice amorfa a partir de la cascara de arroz. *Acta Microscopica*,vol 16, n°.1, Supplement 2, 2007.
- CHE, J.; LUAN, B.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. Graft polymerization onto nano-sized SiO₂ surface and its application to the modification of PBT. *Materials Letters* , vol. 59, p.1603– 1609, 2005.
- CHEN, Y.; ZHANG, H.; YANG, Y.; WANG, M.; CAO, A.; YU, Z. High-performance epoxy nanocomposites reinforced with three-dimensional carbon nanotube sponge for electromagnetic interference shielding. *Advanced Functional Materials*, v.26, p. 447-455, 2016.
- CHISHOLM, J. Comparison of Quartz Standards for X-ray Diffraction Analysis: HSE A9950 (Sikron F600) and NIST SRM 1878. *The Annals of Occupational Hygiene*, vol. 49, n°4, p. 351-358, 2005.
- CLAVERIE, J.P.; SCHAPER, F. Ziegler-Natta catalysis: 50 years after the Nobel Prize. *MRS Bulletin*, vol. 38, n° 3, p. 213-218, 2013.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. Polietileno: Principais Tipos,Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, n° 1, p. 1-13, 2003.
- CZVIKOVSKY, T. Electron-beam processing of wood fiber reinforced polypropylene. *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 47, n. 3, p. 425-430, 1996.
- DANG, F.; ENOMOTO, N.; HOJO, J.; ENPUKU, K. Sonochemical coating of magnetite nanoparticles with silica. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, p. 193–199, 2010.

DARVISH, Z.; MORSALI, A. Synthesis and characterization of Nano-bentonite by sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18 , p. 238–242, 2011.

DE VOLDER, M. F. L.; TAWFICK, S.H. ; BAUGHMAN, R.H.; HART, A.J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*, vol. 339,nº 6119 , p. 535-539, 2013.

EMBLEM, A; EMBLEM, H. **Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes**. Cambridge:Woodhead Publising Ltd., 2012, 600 p.

ESTEVES, A.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE,T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova*, vol. 27 , p. 798–806, 2004.

FDA- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Aborda o ultrassom como método de diagnóstico por imagens**. Disponível em:< <http://www.fda.gov/Radiation-EmittingProducts/RadiationEmittingProductsandProcedures/MedicalImaging/ucm115357.htm>>. Acessado em 06 de agosto 2016.

FREIRE, E.; MONTEIRO, E.E.C. Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. jul/set , p. 25-32, 1994.

FRIHIA, D.; LAYACHIA, A.; GHERIBA, C, S.; STOCLETB, G.; MASENELLI-VARLOT, K.; SATHA, H. Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites: Influence of glass-fiber content and cooling rate. *Composites Science and Technology*, vol. 130 , p. 70–77, 2016.

GEIM A.K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. *Nature materials*, vol. 6 , p. 183 - 191, 2007.

GIANELLIS E.P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced materials*, vol. 8, p. 29 - 35, 1996.

HAJIRAISSI, R.; PARVINZADEH, M. Preparation of polybutylene terephthalate/silica nanocomposites by melt compounding: Evaluation of surface properties. *Applied Surface Science*, vol. 257 , p. 8443– 8450, 2011.

HASSAN, T.; RANGARI , V. ; JEELANI , S. Sonochemical synthesis and rheological properties of shear thickening silica dispersions. *Ultrasonics Sonochemistry* , vol .17 , p. 947–952, 2010.

HAWKINS, W.L. **Polymer Degradation and Stabilization**. Berlin:Springer, 2012, 122 p.

HERBST, M.H. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar. *Química Nova* , vol .27 , p. 986–992, 2004.

ISLAM, K.; SHARIF, A. Nanocharacterization of interface between natural fiber and polymer matrix: an overview. *Composite Interfaces*, v.23, nº. 02, p. 105-123, 2016.

JAFARI, V.; ALLAHVERDI, A.; VAFAEI, M. Ultrasound-assisted synthesis of colloidal nanosilica from silica fume: Effect of sonication time on the properties of product. *Advanced Powder Technology*, v.25, p. 1571-1577, 2014.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, v. 73, p.257-262, 2000.

KHAN, M.; KHAN, R.A.; HOSSAIN, A.; KHAN, A. H. Effect of Gamma Radiation on the Physico-Mechanical and Electrical Properties of Jute Fiber-Reinforced Polypropylene. *Composites Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.00, n°. 00/2008, p. 1-10, 2008.

KHONAKDAR, H.A.; MORSHEDIAN, J.; WAGENKNECHT, U.; JAFARI, S.H. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*, v.44, p. 4301-4309, 2003.

KODJIE, S.L.; LI, L.; LI, B.; CAI, W.; LI, C.Y.; KEATING, M. Morphology and Crystallization Behavior of HDPE/CNT Nanocomposite. *Journal of Macromolecular Science*, Part B: Physics, v.45, p. 231-245, 2006.

KORNMAN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L.A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer*, v.42, n°10, p. 4493-4499, 2001.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, v.51, p. 127-187, 2015.

LA MANTIA F.P; MORREALE, M. Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol.42, p.579-588, 2011.

LEROUX, F. Organo-Modified Anionic Clays into Polymer Compared to Smectite-Type Nanofiller: Potential Applications of the Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol.6, n°2, p. 303-315, 2006.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B.C.; FUJIWARA, S.T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. *Polímeros*, vol.25, n°.1, p.70-75, 2015.

LIU, C.; SUN, R.; QIN, M.; ZHANG, A; REN,J.; XU, F.; YE, J.; WU, S. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. *Industrial Crops and Products*, vol. 26, p. 212-219, 2007.

LUZ, S.M. ; COSTA, S.M.; GONÇALVES, A.R.; ARCO, A.P.; COSTA, S.A. Polypropylene Composites Reinforced with Biodegraded Sugarcane Bagasse Fibers: Static and Dynamic Mechanical Properties. *Materials Research*, vol.19, n°.1, p.75-83, 2016.

MAINIER, F.B.; ALVES, C.H.F. Processo de Remoção de Contaminantes Industriais por Ultrassom In: VIII Simpósio de Excelencia em Gestão e Tecnologia, Resende. **Anais eletrônicos...** Resende/RJ, 2011. Disponível em <<http://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos11/24814657.pdf>>. Acesso em 03 de abril 2016.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo:Edgar Blücher, 2000, 197 p.

MANO, E.B.; MENDES L.C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo:Edgar Blücher, 2000, 191 p.

MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, D.; AMBROSIO, J.D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

MASJEDI-ARANI, M.; GHANBARI, D.; SALAVATI-NIASARI, M.; BAGHERIUZ, S. Sonochemical Synthesis of Spherical Silica Nanoparticles and Polymeric Nanocomposites. **Journal of Cluster Science**, vol.27, p.39-53, 2016.

MITAL, D. Silica from Ash:A Valuable Product from Waste Material. **Resonance**, vol. 2, p.64-66, 2000.

MORETTI, J.P. ; SALES, A.; ALMEIDA, F.C.R; REZENDE, M.A.M.; GROMBONI,P.P. Joint use of construction waste (CW) and sugarcane bagasse ash sand (SBAS) in concrete. **Construction and Building Materials**, vol.113, p.317-323, 2016.

MORREALE, M. ; LIGA, A.; MISTRETTA, M.C.; ASCIONE, L.; LA MANTIA, F.P. Mechanical, Thermomechanical and Reprocessing Behavior of Green Composites from Biodegradable Polymer and Wood Flour. **Materials**, vol.8, nº 11, p. 7536-7548, 2015.

NAGASAWA, N.; KANEDA, A.; KANAZAWA, S.; YAGI, T.; MITOMO, H.; YOSHII, F.; TAMADA, M. Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, vol.236, p.611–616, 2005.

NAJAFI, S.K. Use of recycled plastics in wood plastic composites - a review. **Waste Management**, vol.33, n.9, p. 1898–1905, 2013.

O'HARA, I.; MUNDREE, S. **Sugarcane-based Biofuels and Bioproducts**. Hoboken,NJ: John Wiley & Sons, 2016. cap. 9 , cogeneration of sugarcane bagasse for renewable energy production. p. 237-258.

ORGANIC CHEMISTRY PORTAL **Tópicos especiais:sonoquímica**. Disponível em <http://www.organic-chemistry.org/topics/sonochemistry.shtm> . Acesso em 03 de abril 2016.

PALM, A.; SMITH, J; DISCROLL, M.; SMITH, L.; LARSEN, L.S. Chemical constituent influence on ionizing radiation treatment of a wood–plastic composite. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 124, p. 164-168, 2016.

PARK, S.; RUOFF, R.S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, v. 4, p. 217-224, 2009.

PAVLIDOUA, S.; PAPASPYRIDES, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n.º 12, p. 1119–1198, 2008.

PRZYBYTNIAK, G.; NOWICKI, A.; MIRKOWSKI, K.; STOBINSKI, L. Gamma-rays initiated cationic polymerization of epoxy resins and their carbon nanotubes composites. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 121, p. 16–22, 2016.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo:Artliber, 2000, 242 p.

RATNAM, C. T.; RAJU, G.; YUNUS, W. Z. W. Oil palm empty fruit bunch (OPEFB) fiber reinforced PVC/ENR blend-electron beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 265, p. 510–514, 2007.

RAY, S.S. **Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications**. Amsterdã:Elsevier, 2013, 416 p.

RIPOLI, T.C.C.; VILLA NOVA, N. A.; RIPOLI, M. L. C. *Potencial de Palhiço e Bagaço de Cana-de-açúcar para Uso na Co-Geração de Energia Elétrica no Brasil*. *Biomassa & Energia*, vol. 2, n.º. 3, p. 205-211, 2005.

SÃO MARTINHO. **Informações sobre a empresa produtora de álcool e açúcar**. Disponível em <<http://www.saomartinho.ind.br/>>. Acesso em 06 agosto 2016.

SARANTOPOULOS et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis : Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. Campinas : CETEA/ITAL, 2002. 267p.

TAN, B.; THOMAS, N.L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, vol. 514 , p. 595–612, 2016.

TWARDOWSKI, T.E. **Introduction to nanocomposite materials: properties, processing, characterization**. Lancaster, PA: DEStech Publications, Inc., 2007, 569 p.

UNIQUE. **Imagem do aparelho emissor de ultrassom da empresa Unique Indústria e Comercio**. Disponível em <<http://www.unique.ind.br/>> . Acesso em 06 agosto 2016.

URSACHI, I.; VASILE, A.; CHIRIAC, H.; POSTOLACHE, P.; STANCU, A. Magnetic properties of magnetite nanoparticles coated with mesoporous silica by sonochemical method. *Materials Research Bulletin*, vol. 46 , p. 2468–2473, 2011.

VERTES,A.; NAGY,S.; KLENCÁR,Z. **Handbook of nuclear chemistry: chemical applications of nuclear reactions and radiations**. Dordrecht: Kluwer Academic Pub, 2003, 3008 p.

VOGEL, A.I. **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. New Jersey:Prentice Hall, 2000, 806 p.

WU, J.; NYBORG, W.L. Ultrasound, cavitation bubbles and their interaction with cells. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60 , p. 1103–1116, 2008.

YASIN, T.; NISAR, M.; SHAFIQ, M.; YOUNG-CHANG, N.; URSACHI, R.A. Influence of sepiolite and electron beam irradiation on the structural and physicochemical properties of polyethylene/starch nanocomposites. *Polymer Composites*, vol. 34 , p. 408–416, 2013.

YATES, M.R.; BARLOW, C.Y. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers- a critical review. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 78 , p. 54–66, 2013.

YOO, M.B; SHIN, H.J; YOON,H.W; PARK, H.B. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. , vol. 131, n° 1, 2014.