

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

KARINE ROSA DE SOUSA

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA VERDE
E ARGILA NAS PROPRIEDADES DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

SÃO PAULO

2018

KARINE ROSA DE SOUSA

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA VERDE
E ARGILA NAS PROPRIEDADES DO HDPE**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Faculdade de Tecnologia
de São Paulo como requisito para
obtenção do título de tecnóloga em
Materiais, na ênfase de Materiais
poliméricos.

Prof. José Ângelo Bortoloto
Orientador:

SÃO PAULO

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. José Ângelo Bortoloto pela dedicação de tempo e atenção durante a elaboração desse trabalho, por ter compartilhado comigo de seus conhecimentos e de ser, acima de um profissional, uma pessoa muito humana.

Agradeço a minha família por me darem todo o apoio necessário durante esses anos de graduação.

Ao instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN), por toda infraestrutura e espaço cedido no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) para que a realização do trabalho fosse possível.

A todos os amigos feitos durante o curso, em especial o Jonathan, Natali, Jaqueline que conviveram comigo nesse último ano todos os dias, principalmente por limparem minhas lágrimas e me alegrarem em tantos momentos.

E a todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste estudo o polietileno de alta densidade (HDPE) reforçado com nanopartículas de sílica verde e bentonita brasileira, denominada argila verde, foram preparados por meio do processo de intercalação no estado fundido utilizando extrusora de dupla rosca. As nanopartículas de Sílica e Argila foram caracterizadas por DRX e MET. Os materiais Compósitos obtidos foram caracterizados por meio das análises de DRX (Difração de Raios X), TG (Análise Térmica Termogravimetria), DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e MEV-FEG (Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo). Os resultados mostraram que o compósito contendo sílica verde e argila apresentaram melhores propriedades térmicas e morfologia, quando comparado ao compósito contendo apenas sílica verde.

Palavras-chave: PEAD, argila, sílica verde, DRX, TG.

ABSTRAC

In this study, high density polyethylene (HDPE) reinforced with nanoparticles of green silica and Brazilian bentonite, called green clay, and were prepared by means of the intercalation process in the molten state using a twin screw extruder. Silica and Clay nanoparticles were characterized by XRD and MET. The obtained composites were characterized by XRD, TG, DSC and MEV-FEG analysis. The results showed that the composite containing green silica and clay presented better thermal properties and morphology when compared to the composite containing only green silica.

Keywords: HDPE, clay, green silica, XRD, TG.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1– Reação de polimerização do etileno. Fonte: Wiebeck e Harada (2005, p. 38) [19].....	12
Figura 2 -Representação da molécula do PEBD. Fonte: Wiebeck e Harada (2005, p. 38) [19]... 13	
Figura 3 -Representação da molécula do PEAD. Fonte: Wiebeck e Harada (2005, p. 38) [19].....	13
Figura 4:Protese do Joelho de José Bertoloto com material Metálico e Polimérico (Titânio e PEUAPM).	19
Figura 5: Demonstração do helicóptero.....	20
Figura 6: Demonstração de Fibras de carbono	21
Figura 7 : Demonstração de Fibras de vidro.....	21
Figura 8 : A figura é uma demonstração e descrição do Processo de extrusão.....	23
Figura 9: A figura é uma demonstração e descrição do processo de injeção.	24
Figura 10 – Espectros de DRX para a argila verde clara natural e argila verde clara natural modificada.	27
Figura 11 – Espectros de DRX para a sílica	28
Figura 12 – Curvas de DSC para as amostras dos Compósitos HDPE/SÍLICA E HDPE/SÍLICA/ARGILA.	29
Figura 13 – Curvas de TG para as amostras de HDPE/SÍLICA E HDPE/ SÍLICA/ARGILA.	30
Figura 14 – Micrografias MEV-FEG (aumentos de 15.000 X) das amostras dos Compósitos: (a) HDPE/SÍLICA e (b) HDPE/SÍLICA/ARGILA.	31

LISTA DAS TABELAS

Tabela 1 – Propriedades Genéricas do PEAD

Tabela 2 – Composição dos compostos preparados

Tabela 3 – Análise de DSC, Temperatura e Entalpia de Fusão para as amostras dos Compósitos

Tabela 4 – Temperatura de decomposição e perda de massa dos Compósitos

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEAD– Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEUAPM – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

SiO₂ – Sílica

T_m – Temperatura de Fusão

TG – Térmica Termogravimetria

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO:	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:	12
2.1. Polietileno:	12
2.2 Polietileno de Alta densidade:	14
2.3 Aplicações:	15
3. Sílica (SiO₂):	17
4. Argila:	18
5. Compósito:	Erro! Indicador não definido.
6. Extrusão:	23
8. Materiais e metodos :	25
8.1 Preparação das nanopartículas de sílica verde:	25
8.2 Processamento dos materiais compósitos:	25
9. Resultados e Discussão Caracterização da argila verde:	27
10. Resultados e Discussão Caracterização da sílica:	28
11. Resultados e Discussão Caracterização dos Compósitos:	29
11.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):	29
11.2 Temperatura e entalpia de fusão para as amostras dos Compósitos HDPE/SÍLICA e HDPE/SÍLICA/ARGILA:	29
11.3 Analise Térmica Termogravimetria (TG) :	30
11.4 A temperatura de decomposição e perda de massa dos Compósitos de HDPE/SÍLICA e HDPE/SÍLICA/ARGILA:	30
12. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG):	31
13. Conclusões:	32
14. Referência :	33

1. INTRODUÇÃO:

A preocupação com as questões ambientais tem levado ao desenvolvimento de materiais poliméricos convencionais e biodegradáveis, com um nível cada vez maior de aditivos ou cargas de origem vegetal e reforços provenientes de outras fontes renováveis.

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, os quais, muitas vezes são descartadas de maneira irregular e até criminosa [1-3].

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 [1,3]. Argilas são rochas finamente divididas constituídas essencialmente por argilominerais, materiais orgânicos e outras impurezas, naturalmente possuem forma lamelar ou fibrosa decorrente da estrutura cristalina presente em seus argilominerais. As argilas mais utilizadas como nanoreforço na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é a argila montmorilonita. A boa capacidade de delaminação da montmorilonita somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão, levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada [4].

O polietileno de alta densidade (PEAD) se caracteriza por cadeias poliméricas lineares e é altamente cristalino, apresentando poucas ramificações, se comparados aos demais tipos de polietilenos. O PEAD 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 [5].

A incorporação no PEAD de micro e nanocargas de origem renováveis, como resíduos de fibras vegetais, argila montmorilonita e nanopartículas de sílica verde, pode levar a ganhos de propriedades e permitir uma importante

redução da quantidade de material a ser utilizado no produto final. O nanocompósito obtido pode potencializar as propriedades de peças e materiais plásticos, que passam a ser produzidos em espessuras menores e, conseqüentemente, com menor peso quando comparado ao artigo original [6,7]. Este trabalho estudou os efeitos da incorporação de nanopartículas de sílica verde e argila brasileira nas propriedades do polietileno de alta densidade (PEAD).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1. Polietileno:

O polietileno é um dos polímeros mais utilizado do mundo sendo este um material bastante versátil com uma grande variedade de aplicações como nas confecções de baldes, bandejas, frasco de xampu e de iogurte, filmes plásticos para alimentos, entre outras. Sua molécula é bastante simples, contendo uma larga cadeia de átomos de carbono com átomos de hidrogênio unidos a cada átomo de carbono, demonstrado na figura 1.1 . É obtido através da polimerização do etileno de que deriva o seu nome. Sua fórmula geral é dada pelo mero (unidade repetitiva): $(CH_2-CH_2)_n$ onde "n" é o grau de polimerização, ou seja, o número de meros que constitui a macromolécula.

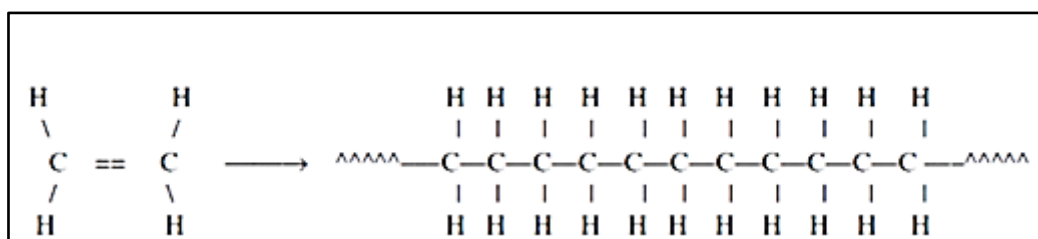


Figura 1.1– Reação de polimerização do etileno.

Fonte: Wiebeck e Harada (2005, p. 38) [19]

Podem-se produzir diferentes tipos de polietileno como o PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), PEAD (Polietileno de Alta Densidade) e o PEUAPM (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular).

O PEBD é considerado uma commodities, ou seja, um material produzido e consumido em alto escala e de baixo valor agregado. É caracterizado por apresentar ramificações em sua cadeia principal, ou seja, alguns carbonos ao invés de possuírem hidrogênios ligantes, apresentam ligações de outras cadeias menores de polietileno, demonstrado na figura 2. É produzido pelo processo de polimerização via radical livre sob temperatura e pressão altas.

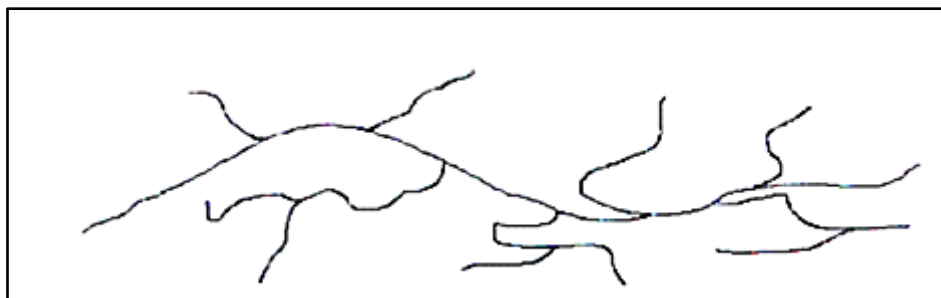


Figura 2 -Representação da molécula do PEBD.

Fonte: Wiebeck e Harada (2005, p. 38) [19]

O PEAD também é uma commodities e é caracterizado por apresentar cadeias lineares praticamente livres de ramificações, demonstrado na figura 3. É obtido sob temperatura e pressão baixas utilizando-se catalisadores Ziegler-Natta obtendo-se cadeias poliméricas com massas molares na faixa de 200.000 a 500.000 g/mol.

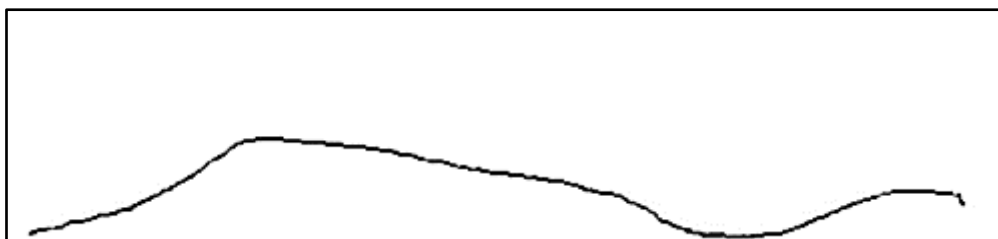


Figura 3 -Representação da molécula do PEAD.

Fonte: Wiebeck e Harada (2005, p. 38) [19]

O PEUAPM é um polímero de engenharia, ou seja, utilizado numa menor escala, com um alto valor agregado para aplicações especiais. É caracterizado por cadeias lineares praticamente livres de ramificações semelhantes ao PEAD, porém suas cadeias poliméricas são extremamente longas apresentando massas molares na faixa de 2.000.000 a 6.000.000 g/mol. É um polímero obtido por catalisadores Ziegler-Natta como o metallocenos. O pó fino do polímero obtido pode ser conformado por extrusão com pistão ou por compressão por termo prensagem, não sendo possível conformá-lo por métodos convencionais

como injeção, sopro e extrusão devido a sua alta viscosidade no estado fundido apresentando um índice de fluidez próximo do zero. O material processado apresenta um conjunto próprio de características que faz superior aos outros termoplásticos quanto a: resistência a abrasão, resistência a fratura por impacto, resistência ao tenso-fissuramento, inércia química, baixíssimo coeficiente de atrito, auto lubrificação, absorção de ruídos e não possui higroscopicidade.

Com o crescimento da utilização deste polímero, seu desperdício é muito grande, porque o resto deste material geralmente é jogado no lixo não sendo reaproveitável. A única forma até o momento encontrada para lidar com o problema do descarte é transformar o material em matéria-prima, reintegrando-o ao processo produtivo. Com isto, tem-se o reaproveitamento do material que além da recuperação da matéria-prima, diminui as quantidades a serem encaminhadas aos aterros ou lixões minimizando os impactos deste material descartado no meio ambiente.

2.2 Polietileno de Alta densidade:

A linearidade das cadeias e consequentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como consequência, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD (Polietileno de baixa densidade). Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta [8].

O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O efeito do peso molecular depende de sua extensão. O PEAD de baixo peso molecular é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” (neck) no ensaio de tração. Na faixa de peso molecular entre 80.000 e 1.200.000, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação de “pescoço”. Além disso, o peso molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Amostras com baixo peso molecular são frágeis, porém com o aumento do peso molecular, a resistência

ao impacto aumenta e é bastante alta para o PEAD com peso molecular na faixa de 5×10^5 a 10^6 [9].

Algumas das propriedades genéricas do PEAD são apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 1 -Propriedades Genéricas do PEAD

Propriedades	Valor	Unidade
Tipos de polimerização	coordenação	-
Densidade	0,94-0,97	g/ cm ³
Temperaturas de fusão (T _m)	130-135	°C
Tipo de cadeia	ramificada	-
Módulo elástico na tração	1500	MPa
Resistência a tração	43	MPa

2.3 Aplicações:

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. [10]

Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros. Enquanto que pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, frascos e bombonas de 1 a 60 litros, onde são embalados

produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados [10].

3. Sílica (SiO₂):

Dióxido de silício (SiO₂), mais conhecido como sílica, é um composto químico que pode ser encontrado na natureza puro ou na forma de minerais. No estado puro é encontrado em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos.

A sílica, pura ou como mineral, é um composto amplamente utilizado na indústria química inorgânica, com grande ênfase na indústria cerâmica, principalmente como matéria-prima para fabricação de vidros, refratários, tubos cerâmicos, isolantes térmicos e abrasivos. Na indústria da construção civil, como componente em cimentos, concretos e argamassas, a sílica tem fundamental importância, pois é responsável pela resistência mecânica, viscosidade e tempo de endurecimento.

4. Argila:

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo argila refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. O termo argilominerais é usado para designar especificamente os filossilicatos, 1,3 que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas. O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa. Não há uniformidade no uso dos termos argilas e argilominerais na literatura científica. [11].

A mais tradicional das argilas e também chamada de Montmorilonita, rica em silício e zinco oferece atividade sebo-regulador (adstringente) e purificadora [12]. Sua coloração deve-se à presença de óxido de ferro ,que atua em sinergia com outros minerais presentes [13]. Sua composição mineralógica qualitativa corresponde a uma mistura de quartzo ,esmectita ,illita e carolinita [14].

5. Compósito:

Atualmente, um dos focos principais de interesse da química é o estudo das propriedades dos materiais formados por misturas de várias substâncias. Isso porque muitas vezes misturando-se dois ou mais compostos é possível conseguir um material com as propriedades desejadas [15].

Os compósitos, também chamados de compósitos, são exatamente isso, materiais formados pela união de outros materiais com o objetivo de se obter um produto de maior qualidade [15].

Mas os compósitos não estão somente no laboratório e na indústria, dentro de nosso próprio corpo e desde a antiguidade já haviam compósitos. Veja o exemplo [15]:

- Osso: O nosso osso possui cartilagens, tendões e músculos que se unem e lhe dão resistência e flexibilidade. Além disso, ele é constituído de fibras elásticas de colágeno dentro de uma estrutura sólida de fosfato de cálcio, demonstração na figura 4.



Figura 4: Protese do Joelho de José Bortoloto com material Metálico e Polimérico (Titânio e PEUAPM).

Os compósitos têm então propriedades muito desejáveis na fabricação de determinados produtos, como maior dureza e resistência a fraturas e ataques de compostos químicos e da água do mar, menor deformação com o calor e maior resistência a mudanças de temperatura, dilatando pouco [15].

É possível também se desenvolver composites que sejam, por assim dizer, “sob medida”, ou seja, que tenham as características exatas para a fabricação do produto, como determinados graus de dureza e de condutividade elétrica [15].

Por esses motivos, os composites são largamente aplicados nas asas e fuselagem de aviões, em helicópteros demonstrado na figura 5, em satélites artificiais, nas carenagens dos carros de fórmula 1, em raquetes de tênis, tacos de golfe, skates, veleiros oceânicos de competição, em tanques de armazenar líquidos corrosivos, em foguetes e ônibus espaciais, que precisam resistir a elevadas temperaturas[15].



Fonte:[15]

Figura 5: Demonstração do helicóptero

Como se produz esse composites?

Em geral, os composites mais modernos são formados por fibras unidas entre si por uma substância denominada de matriz, que funciona como uma espécie de cola. As principais fibras utilizadas são [15]:

- Fibra de carbono: Cadeias de carbono, que resultam da queima parcial de fibras plásticas, demonstração na figura 6 ;



Fonte:[15]

Figura 6: Demonstração de Fibra de carbono

- Fibra de vidro: Fios de vidro especial;



Fonte:[15]

Figura 7 : Demonstração de Fibra de vidro

- Fibra de poliaramida: Um exemplo é o kevlar, uma poliamida formada pela reação entre o ácido tereftálico e a para-benzeno-diamina. Ele é de altíssima resistência e baixa densidade, utilizado para produzir coletes de balas, chassis de carros de corrida, bicicletas e peças de aviões;

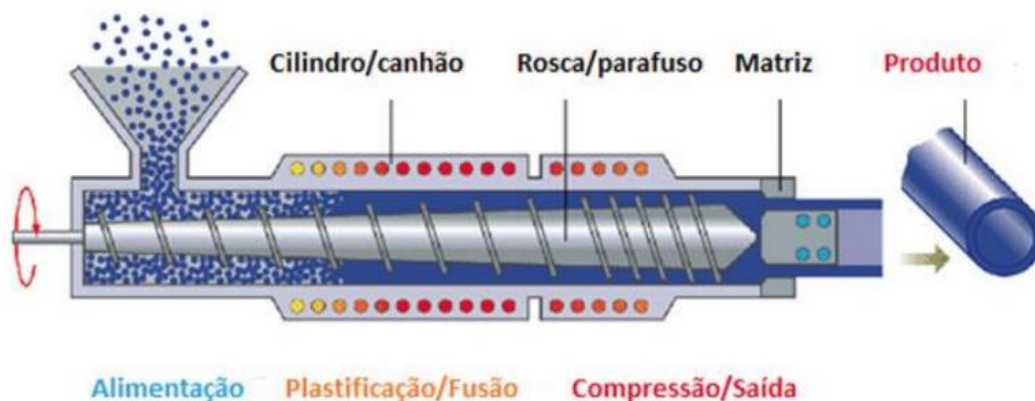
- Fibra cerâmica: Como as de carbeto de silício (SiC) e a de nitreto de silício (Si₃N₄). Pode-se também deixar a cerâmica comum, que é feita de argila, menos quebradiça, mais resistente a altas temperaturas e mais leve, por embeber fibras de grafite ou de kevlar na cerâmica.

Elas podem estar na forma de manta ou de fios contínuos ou cortados, que são colados pela matriz. Já a matriz pode ser de dois tipos [15]:

- Matriz metálica: alumínio, titânio.
- Matriz plástica: Polímeros termofixos, poliésteres, poliamidas, polímeros termoplásticos e policarbonatos, resinas epóxi

6. Extrusão:

O processo de extrusão consiste na moldagem de um termoplástico viscoso sob pressão por meio de uma matriz com extremidade aberta, de maneira semelhante à extrusão de metais. Uma rosca ou parafuso sem fim transporta o material paletizado através de uma câmara, onde ele é sucessivamente compactado, fundido e conformado como uma carga contínua de um fluido viscoso. A extrusão ocorre conforme essa massa fundida é forçada através de um orifício na matriz. A solidificação do segmento extrudado é acelerada por sopradores de ar, por um borrafo de água ou por um banho, demonstrado na figura 8. A técnica é especialmente adaptada para produzir segmentos contínuos com secção transversal de geometria constante – por exemplo, barras, tubos, mangueiras, placas e filamentos [16].

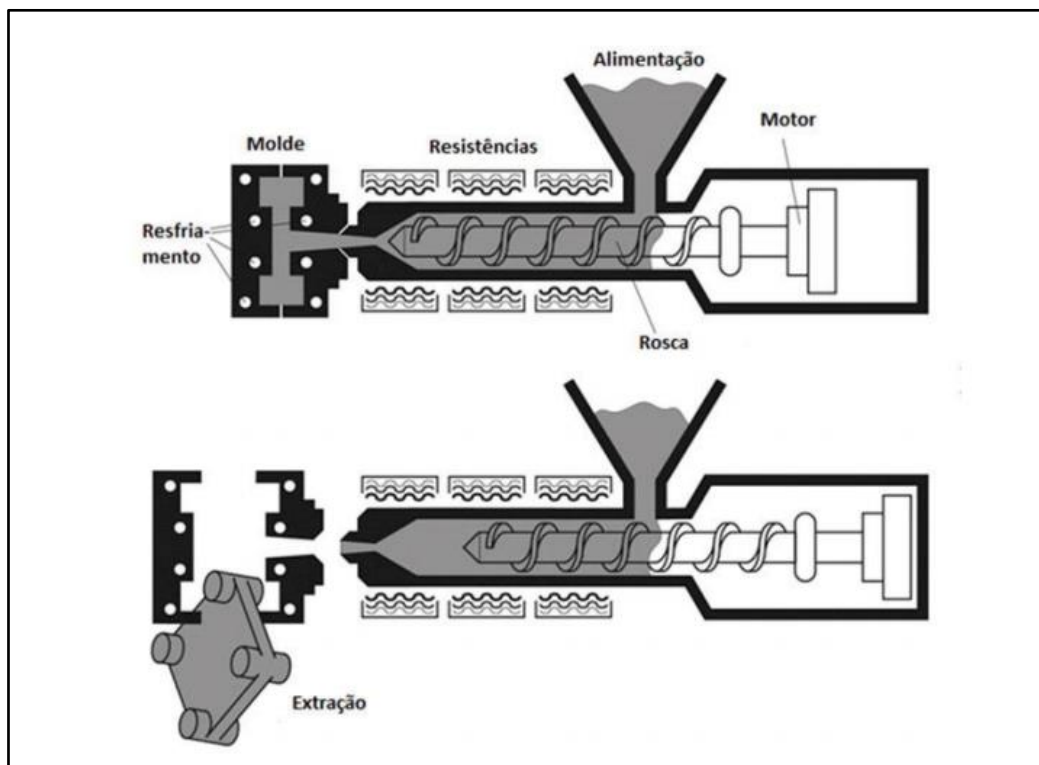


Fonte:[20]

Figura 8 : A figura é uma demonstração e descrição do Processo de extrusão.

7. Injeção:

O material é depositado em um recipiente de alimentação da injetora, (funil), de onde é direcionado para dentro de um cilindro que contém um fuso (rosca) que o empurra, promovendo seu cisalhamento e homogeneização, contribuindo para sua plastificação. Esse cilindro possui resistências acopladas (na parte externa), que aquecem o material, ocasionando sua fusão. O material então percorre o cilindro até a outra extremidade, onde se encontra o bico de injeção que servirá de intermediário entre o cilindro e o molde. Nesse instante, o material, já totalmente fundido, é forçado a adentrar o molde, ocupando seus espaços vazios, demonstrado na figura 9 [17].



Fonte:[20]

Figura 9: A figura é uma demonstração e descrição do processo de injeção.

8. Materiais e métodos:

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

HDPE (HDPE JV060U – grade comercial, Braskem), com MFI = 6,41g / 10 min a 190°C / 2,16, densidade específica = 0,951g/cm³; argila brasileira conhecida como argila verde, da região de Cubati (PB), cinzas do bagaço da cana de açúcar, doadas pela Usina Itacema.

Modificação da argila: A argila verde foi modificada pela adição de Na₂CO₃ e sal quaternário de amônia de acordo com metodologia desenvolvida por Valenzuela – Díaz [18].

8.1 Preparação das nanopartículas de sílica verde:

As cinzas foram recebidas úmidas da usina e secas em forno com circulação de ar à temperatura de 130 (+/- 2) °C, 24 hs e moidas em moinho de bolas. A seguir as cinzas foram mantidas por 48 h em forno a 450 °C com insuflamento de ar. A sílica (SiO₂) resultante da queima das cinzas foi moída em moinho de bolas, misturada a água destilada, concentração 5g de sílica/100 ml de água e submetida a 90 minutos de tratamento ultrassônico de alta intensidade, utilizando-se um sonicador UNIQUE de ponteira modelo DES500, 20 kHz, e 500 W, por 90 minutos. Por fim, as amostras foram congeladas e liofilizadas por 24 hs, utilizando o liofilizador modelo SL-404 da Solab Equipamentos para Laboratórios.

8.2 Processamento dos materiais compósitos:

Os compósitos, conforme composição apresentada na Tabela 1, foram processados na extrusora de dupla-rosca, modelo Haake Rheomex P332, 16 mm e L/D = 25, da Thermo Scientific. O perfil de temperatura foi 170/175/180/185/190/180 °C e rotação de 30 rpm. Após a extrusão, os materiais foram resfriados para melhor estabilidade dimensional, granulados, secos em

estufa com circulação de ar (80 ± 1 °C), termo prensados, em molde sob pressão de 80 bar, temperatura de 170 °C, para obtenção dos corpos de prova tipo IV, ASTM D 638.

Tabela 2: Composição dos compostos preparados:

COMPÓSITOS	HDPE (%, em massa)	SÍLICA (%, em massa)	ARGILA MODIFICADA (%, em massa)
HDPE/SÍLICA	99,9	1	-
HDPE/SÍLICA /ARGILA	99,8	1	1

Caracterização das nanopartículas: A argila verde e a sílica foram caracterizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Caracterização dos Compósitos: as amostras dos Compósitos foram caracterizadas por: DSC, TG e FEG-MEV.

9. Resultados e Discussão Caracterização da argila verde:

Difração de Raios X:

A Fig.10 apresenta os resultados de DRX das amostras da argila natural e modificada. Os resultados mostraram um pico na posição 2θ igual a $5,8^\circ$, distância interlamelar de 1,53 nm para a argila natural e um pico na posição 2θ igual a $4,4^\circ$, distância interlamelar de 1,92 nm para a argila modificada. Estes resultados indicam um aumento da distância entre as lamelas da argila após a modificação o que pode facilitar a sua intercalação no PE.

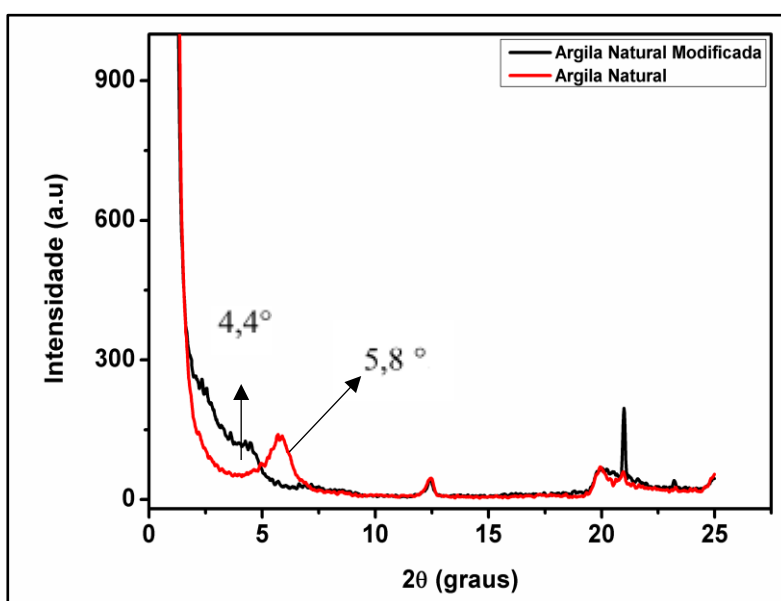


Figura 10 – Espectros de DRX para a argila verde clara natural e argila verde clara natural modificada.

10. Resultados e Discussão Caracterização da sílica:

A Fig. 11 apresenta os resultados de DRX das amostras da sílica. Pode-se observar na Fig.11 dois picos na posição 2θ igual a $20,9^\circ$ e $26,9^\circ$ para a sílica, referentes a estrutura cristalina e expansão térmica do α -quartzo (SiO_2) nas baixas temperaturas.

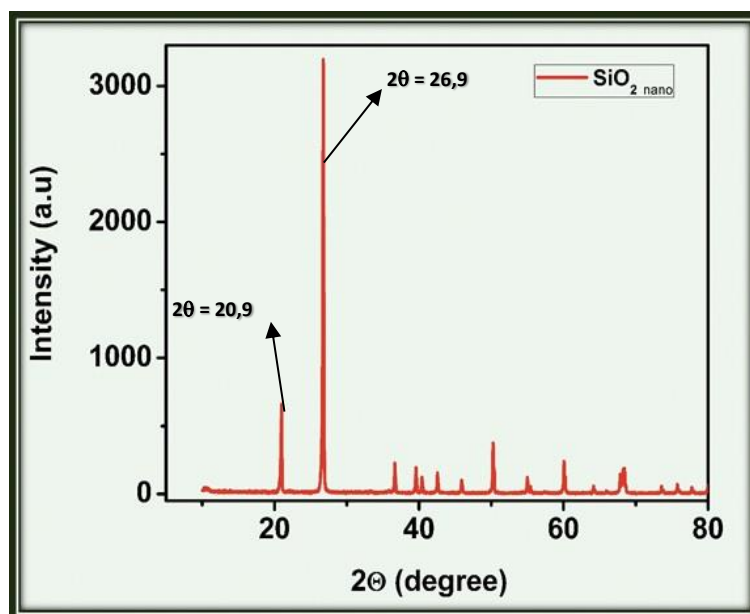


Figura 11 – Espectros de DRX para a sílica

11.Resultados e Discussão Caracterização dos Compósitos:

11.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):

A Fig.12 mostra o resultado das análises de DSC para os compósitos HDPE/SÍLICA E HDPE/ SÍLICA/ARGILA.

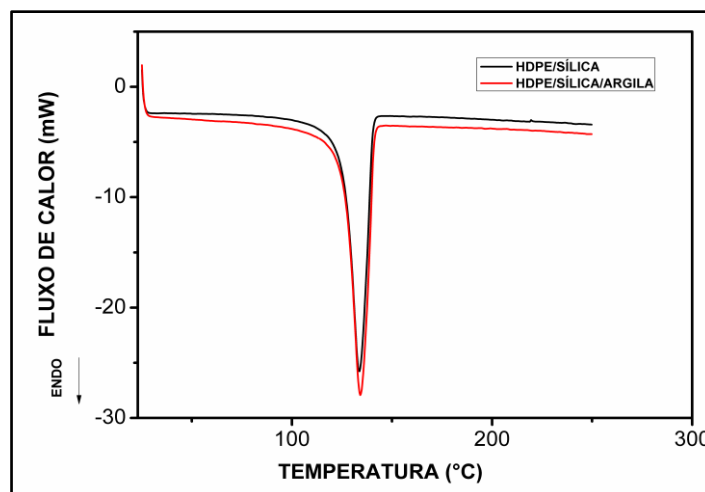


Figura 12 – Curvas de DSC para as amostras dos Compósitos HDPE/SÍLICA E HDPE/ SÍLICA/ARGILA.

11.2 Temperatura e entalpia de fusão para as amostras dos Compósitos HDPE/SÍLICA e HDPE/SÍLICA/ARGILA:

Observa-se nesta tabela 3 que a incorporação de sílica e argila aumentaram a temperatura e entalpia de fusão do compósito e, conseqüentemente a cristalinidade, quando comparado com o compósito contendo apenas a incorporação de sílica.

Tabela 3 – Análise de DSC – Temperatura e Entalpia de Fusão para as amostras dos Compósitos:

<i>COMPÓSITOS</i>	<i>Temperatura de fusão (T_m, °C)</i>	<i>Entalpia de fusão [(ΔH_m, Jg⁻¹)]</i>
HDPE/SÍLICA	118,9	170,9
HDPE/SÍLICA/ARGILA	119,4	178,5

11.3 Análise Térmica Termogravimetria (TG):

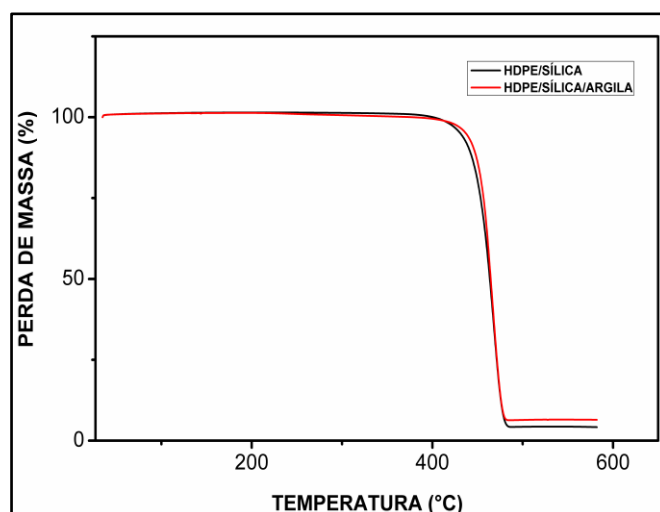


Figura 13 – Curvas de TG para as amostras de HDPE/SÍLICA E HDPE/SÍLICA/ARGILA.

11.4 A temperatura de decomposição e perda de massa dos Compósitos de HDPE/SÍLICA e HDPE/SÍLICA/ARGILA:

Pode-se observar nesta Tabela 4 um ganho de aproximadamente 11 °C na temperatura inicial de degradação térmica para o HDPE reforçado com sílica e argila quando comparado ao HDPE reforçado apenas com sílica.

Tabela 4 – Temperatura de decomposição e perda de massa dos Compósitos:

COMPÓSITOS	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)
HDPE/SÍLICA	426,4	582,2	95,8
HDPE/SÍLICA /ARGILA	437,2	582,2	93,6

12. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG):

As micrografias MEV-FEG para as amostras dos Compósitos, com um aumento de 15.000 X, são mostradas na Figura 14. A Fig.14 a) mostra uma superfície crio-fraturada rugosa e densa da matriz de HDPE contendo as nanopartículas de sílica, que muito embora estejam presentes na matriz, não foram observadas na sua superfície devido ao seu diminuto tamanho (muito menores que 50 nm). Este resultado sugere que as nanopartículas de sílica foram bem dispersas na matriz de HDPE. A Fig. 14 b) mostra a superfície crio-fraturada da matriz de HDPE contendo as nanopartículas de sílica e argila. Pode-se observar na Fig. 8b) uma superfície altamente rugosa, contendo muitos aglomerados, provavelmente, aglomerados de argila, e também alguns vazios. Estes resultados sugerem que uma boa parte da argila modificada ficou aglomerada na matriz, e, provavelmente apenas uma pequena parte da argila foi esfoliadas e intercalada na matriz.

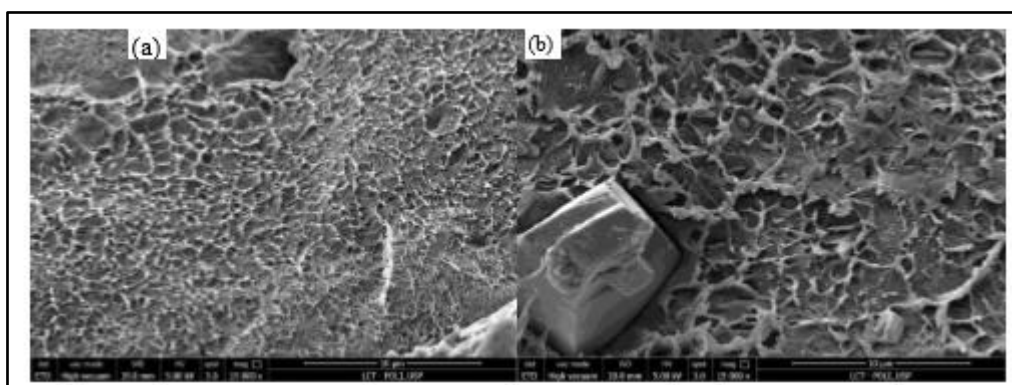


Figura 14 – Micrografias MEV-FEG (aumentos de 15.000 X) das amostras dos Compósitos: (a) HDPE/SÍLICA e (b) HDPE/SÍLICA/ARGILA.

13. Conclusões:

Os resultados mostraram que apesar dos muitos aglomerados, observados por MEV-FEG, no compósito contendo argila e sílica, este apresentou uma morfologia de superfície altamente rugosa, com ganhos na temperatura e entalpia de fusão e temperatura de degradação térmica, quando comparado ao compósito contendo apenas sílica. Estes resultados sugerem que o HDPE/SÍLICA/ARGILA apresentou melhores propriedades térmicas, maior rigidez e, conseqüentemente, maior resistência mecânica, quando comparado ao HDPE/Sílica. Esse trabalho pode ser aprofundado no futuro com Pesquisas e ensaios.

14. Referência:

1. A.V. Ortiz, C.A. Pozenato, M.N. Sartori, R.R. Oliveira, M.A. Scapin, E.A. B. Moura; JNPN, 2012, 8, issue 03, 78-81.
2. O'HARA, I.; MUNDREE, S. Sugarcane-based Biofuels and Bioproducts. John Wiley & Sons, New York, 2016.
3. M.R.Yates; C.Y. Bararlow. Resources, Conservation and Recycling, 2013, 78, 54–66.
4. L.B. Paiva; A.R. Morales; F.Valenzuela-Díaz. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. Cerâmica, 2008, 54, 213-226.
5. BRASKEM. Ficha técnica do polietileno de alta densidade HD 3000N.Disponível em www.braskem.com.br/busca-de-produtos . Acesso em 06 março 2017.
6. M.S. Ferreira; M.N. Sartori; R.R. Oliveira; O. Guven; E.A.B. Moura. Applied Surface Science 2014, 310, 325–330.
7. O. Güven; S.N. Monteiro; E.A.B. Moura; J.W.Drelich. Polymer Reviews, 2016, 1-35.
8. Guitián, R – Plástico Moderno, p.45, agosto (1995).
9. Doak, K. W. – “Ethylene Polymers”. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. – “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John-Wiley & Sons, New York , Volume 6 (1986).
10. Disponível em www.revistapolimeros.org.br/files/v13n1/v13n1a01.pdf . Acesso em 21 junho 2018 .

11. TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. Quim. Nova, 2009, v. 32, no. 3, p. 809-817.
12. EVELINE, CLAUDIA. Máscaras: as estrelas da cosmetologia, Bel Col, São Paulo, n.52, p. 22-24, mar./abr. 2010.
13. SOUZA, VALÉRIA MARIA. Ativos dermatológicos, volume 2. 1. Ed. São Paulo: Phamabooks, 2005.
14. RIBEIRO, C.J.. Cosmetologia aplicada a dermoestética. 2. ed. São Paulo: Phamabooks, 2010.
15. Disponível em www.alunosonline.uol.com.br/quimica/compositos-ou-composites-polimericos.html acesso em 01 julho 2018.
16. CALLISTER Jr. William D. Ciência Engenharia de Materiais – Uma introdução 8ª Ed. 2012.
17. Disponível em www.fmb.unesp.br/emv/pluginfile.php/20353/mod_page/content/2/APRESENTA_CAO_INJETORA_DE_PLASTICO.pdf acesso em 24 de julho 2018.
18. F.R. Valenzuela-Díaz, Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay, Key Eng. Materials, 2001, p.189-191.
19. WIEBECK, Hélio, HARADA, Júlio Plástico de Engenharia São Paulo Editora Artliber, 2005.
20. Disponível em <http://file.abiplast.org.br> acesso em 24 de julho 2018.