

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

Ruth Barreto Leite Hanken

**EFEITO DA ARGILA VERMICULITA NAS PROPRIEDADES DO BIOPOLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE**

Campina Grande – PB

2019

Ruth Barreto Leite Hanken

**EFEITO DA ARGILA VERMICULITA NAS PROPRIEDADES DO BIOPOLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE**

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

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Prof.^a Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana

Agência Financiadora: (CAPES)

Campina Grande – PB

2019

H241e

Hanken, Ruth Barreto Leite.

Efeito da argila vermiculita nas propriedades do biopolietileno de alta densidade / Ruth Barreto Leite Hanken. – Campina Grande, 2019.
113 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo, Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana".

Referências.

1. Biopolietileno. 2. Vermiculita. 3. Piroexpansão. 4. Compósitos.
I. Melo, Tomás Jeferson Alves de. II. Santana, Lisiane Navarro de Lima.
III. Título.

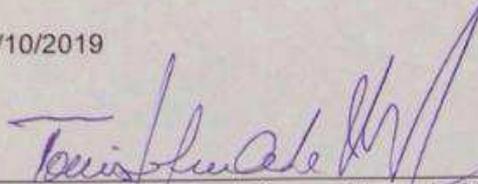
CDU 61:678.742.2(043)

RUTH BARRETO LEITE HANKEN

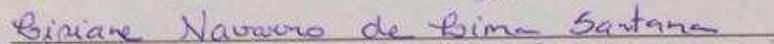
EFEITO DA ARGILA VERMICULITA NAS PROPRIEDADES DE BIOPOLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE

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

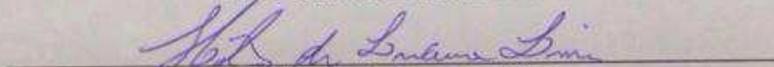
Aprovado em: 31/10/2019



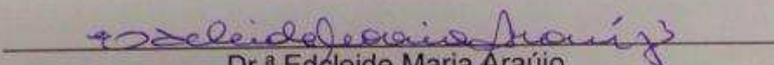
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



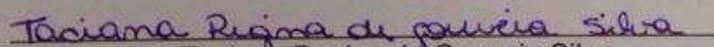
Dr.ª Lisiane Navarro de Lima Santana
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Helio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Edcleide Maria Araújo
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Taciana Regina de Gouveia Silva
Examinadora Externa
Pesquisadora



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2011).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2014).

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

Leonardo da Vinci

DEDICATÓRIA

Aos pilares da minha vida...
“A Deus, por ser essencial em minha vida, é Ele
o autor de meu destino, o meu guia, dedico
também ao meu pai Auricelio, minha mãe
Luciene e a toda minha família...”

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pois ele é quem proporciona oportunidades para que eu possa conquistar as alegrias em minha vida.

A minha família, meus pais Auricélio Leite Ferreira e Luciene Barreto Leite, que são as pessoas mais necessárias e, meus irmãos Raquel Barreto Leite e Rocely Barreto Leite. Ao meu marido Clayton, à filha Gabriela, aos sobrinhos Davi e Ravi e a cunhada Kaline, por me proporcionarem o mais imprescindível, o lar, sendo meus verdadeiros amigos. Por estarem dia a dia ao meu lado e presentes em todos os momentos de minha vida, contribuindo com gestos e palavras que foram cruciais para meu desenvolvimento como pessoa e minha formação profissional, que atinge mais uma etapa com a conclusão deste trabalho.

Aos professores e orientadores Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo e Prof^a Dr(a). Lisiane Navarro de Lima Santana, pelas contribuições, pela amizade, confiança, paciência, otimismo e orientação concedida durante a elaboração e conclusão desse trabalho.

A todos os Professores e funcionários que compõem o Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelas contribuições. Em especial, à Márcia e André, pela amizade e atenção.

À Prof. Dr(a) Claudia M. O. Raposo por me introduzir no mundo da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Elberth Valdiviezo, por disponibilizar a mufla para a realização do processo de piroexpansão da vermiculita.

A Emanuel, Normanda, Vanessa Medeiros, Flávia Bezerra, Juliana de Melo, Gilberto e ao CERTBIO pelas caracterizações realizadas.

Às amigas Julliana, Poliana e Valdênia, pela companhia e amizade sincera.

Aos colegas do grupo de pesquisa, em especial às amigas, Giselly e Rafaela por passarem alguns momentos de estudo e estarem comigo durante o trajeto desta pesquisa dividindo momentos de alegrias e tristeza. E, em especial a Pankaj que foi peça fundamental para a realização desta pesquisa.

À CAPES e ao PPG-CEMat, pela bolsa de estudos concedida que propiciou o desenvolvimento da pesquisa.

À UBM pela vermiculita cedida para realização desta pesquisa.

E aos demais que conheci durante o curso, que seria impossível lembrar o nome de todos, mais que de alguma forma contribuíram na minha formação profissional e pessoal.

RESUMO

Biocompósitos poliméricos reforçados com cargas minerais tem despertado o interesse de pesquisadores por apresentarem melhores propriedades térmicas e mecânicas quando comparados aos polímeros puros. Biocompósitos de biopolietileno/vermiculita foram preparados por extrusão seguida de injeção, com o objetivo de avaliar o efeito do teor da argila natural ou piroexpandida nas propriedades destes sistemas. Inicialmente, foi realizado o tratamento térmico de piroexpansão, o beneficiamento e caracterização das amostras de vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP). Os concentrados BioPE/VN e BioPE/VP foram preparados nas proporções de 1:1 de BioPE e argila (VN ou VP) em um misturador interno Termoscientific Haake PolyLab. Os concentrados obtidos no misturador interno foram diluídos em BioPE numa extrusora de dupla rosca co-rotacional modular em concentrações de (0,5; 1; 3; 5 e 10) pcr de argila e os corpos de prova foram moldados por injeção em uma Injetora Arburg. Em seguida, foram analisadas as propriedades térmicas, mecânicas e reológicas, assim como, aspectos microestruturais. Observou-se que a adição de argilas VN ou VP ao BioPE aumentou a temperatura de deflexão térmica (HDT) e melhorou o retardamento à chama. Em geral, o grau de cristalinidade (X_c) do BioPE diminuiu com o aumento do teor de argila VN, enquanto na presença de argila VP, a diminuição do X_c foi observada apenas para o teor de argila VP acima de 3 pcr. As partículas de argila VP foram melhor dispersas na matriz BioPE, enquanto muitos aglomerados de argila VN foram formados. As micrografias mostraram uma falta de adesão entre a matriz BioPE e a argila VN ou VP, resultando em uma diminuição da resistência à tração e ao impacto. As medidas reológicas sob fluxo de cisalhamento oscilatório indicaram a formação de uma estrutura de rede percolada nos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 5 e 10 pcr de argila VN ou VP. O biocompósito contendo 10 pcr da argila VP apresentou o maior valor de tensão de escoamento. Medidas reológicas em altas taxas de cisalhamento mostraram que a processabilidade dos biocompósitos foi semelhante à do BioPE puro.

Palavras-chave: Biopolietileno, vermiculita, piroexpansão, compósitos.

ABSTRACT

Polymeric composites reinforced with mineral fillers have aroused the interest of researchers because they present better thermal and mechanical properties when compared to pure polymers. Biopolyethylene / vermiculite biocomposites were prepared by extrusion followed by injection, in order to evaluate the effect of the natural clay and pyroexpanded content on the properties of these systems. Initially, the thermal treatment of piroexpansion, the beneficiation and characterization of the samples of natural vermiculite (NV) and piroexpanded (PV) were performed. BioPE/NV and BioPE/PV concentrates were prepared in 1: 1 ratios of BioPE and clay (NV or PV) in a Thermoscience Haake PolyLab internal mixer. Concentrates obtained in the internal mixer were diluted in BioPE in a modular co-rotational twin screw extruder at concentrations of (0.5; 1; 3; 5 and 10) phr clay and the specimens were injection molded in an Arburg Injector. Then, thermal, mechanical and rheological properties were analyzed, as well as microstructural aspects. It was observed that the addition of NV and PV clays to BioPE increased the Heat Deflection Temperature (HDT) and improved the fire retardance. In general, the degree of crystallinity (X_c) of BioPE decreased with the increase in the NV clay content, whereas in the presence of PV clay, the decrease in the X_c was only observed for the EV clay content above 3 phr. VP clay particles were better dispersed in the BioPE matrix, while many VN clay clusters were formed. The micrographs showed a lack of adhesion between the BioPE matrix and the NV or PV clay, resulting in a decrease of tensile and impact strength. Rheological measurements under oscillatory shear flow indicated the formation of a percolated network structure in the BioPE-NV and BioPE-PV biocomposites containing 5 and 10 phr of NV or PV clay. The biocomposite containing 10 phr of PV clay presented the higher melt yield stress value. Rheological measurements at high shear rates showed that the processability of the biocomposites will be similar to that of neat BioPE.

Keywords: Biopolyethylene, vermiculite, piroexpansion, composites.

PUBLICAÇÕES

Artigo completo publicado em periódico internacional

HANKEN, R.B.L.; ARIMATÉIA, R. R.; FARIAS, G.M.G.; AGRAWAL, P.; SANTANA, L.N.L.; FREITAS, D.M.G.; MÉLO, T.J.A. Effect of natural and expanded vermiculite clays on the properties of eco-friendly biopolyethylene-vermiculite clay biocomposites. **COMPOSITES PART B-ENGINEERING**, v. 1, p. 107184, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107184>

HANKEN, R.B.L.; CAVALCANTI, S.N.; ARAÚJO, A.P.M; ALVES, A.M.; ARIMATÉIA, R.R.; FREITAS, D.M.G.; AGRAWAL, P.; SANTANA, L.N.L.; MÉLO, T.J.A. Effect of the organically modified vermiculite clay loading on the rheological and flammability properties of biopolyethylene/vermiculite clay biocomposites. **JOURNAL OF THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS**, publicado em 2019. <https://doi.org/10.1177/0892705719883336>.

Artigos completos publicados em anais de congressos:

FREITAS, D.M.G.; HANKEN, R.B.L; CÂMARA, D.S.; ALVES, A.M.; OLIVEIRA, A.D.B.; CAVALACANTI, S.N.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T.J.A. Compósitos de pead (bio-based)/argila vermiculita: efeito do teor de carga no processamento e no inchamento do extrudado. 2019, Bento Gonçalves. 15° CBPOL.

HANKEN, R. B. L.; AGRAWAL, P.; OLIVEIRA, A. D. B.; MELO, T.J.A. **Propriedades mecânicas e reológicas de bionanocompósitos de biope/vermiculita organofílica**. In: 21° CBECIMat, 2014, Cuiabá. 21° CBECIMat, 2014. v. 1. p. 6747-6754.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Configuração da cadeia típica de três diferentes tipos de PE.	21
Figura 2 - Processo de produção do polietileno verde.	22
Figura 3 - Estrutura do biopolietileno.....	22
Figura 4 - Ciclo de vida do PE verde	23
Figura 5 – Arranjos espaciais do Tetraedro de silício e Octaedro de alumínio e suas respectivas folhas “T” e “O” adaptado.	24
Figura 6 - a) Estrutura cristalina da vermiculita, b) Estrutura da vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre as camadas de H ₂ O.....	26
Figura 7 - Imagens de MEV da vermiculita natural (a) e expandida (b).	27
Figura 8 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho.....	38
Figura 9 – Forno Mufla utilizado para ensaio de piroexpansão da vermiculita..	39
Figura 10 - Imagens das argilas vermiculitas: a) VN; b) VP	39
Figura 11 – Detalhe da configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.....	41
Figura 12 - Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB(Barbosa et al., 2013)...	46
Figura 13 - Distribuição granulométrica das argilas: distribuição cumulativa (a), distribuição de frequência (b).	51
Figura 14 - Difratoograma de raios X da vermiculita natural (VN).....	52
Figura 15 - Difratoograma de raios X da vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP).	53
Figura 28 - Micrografias MO dos biocompósitos: a) BioPE/VN 0.5; b) BioPE/VP 0,5; c) BioPE/VN 1; d) BioPE/VP 1; e) BioPE/VN 3; f) BioPE/VP 3; g) BioPE/VN 5; h) BioPE/VP 5; i) BioPE/VN 10; j) BioPE/VP 10.	69
Figura 29 - Micrografias obtidas por MEV de biocompósitos BioPE/VN: a) BioPE/VN 0.5; b) BioPE/VN 1;c) BioPE/VN 3; d) BioPE/VN 5; e) BioPE/VN 10.	70
Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV de biocompósitos BioPE/VP: a) BioPE/VP 0,5; b) BioPE/VP 1; c) BioPE/VP 3; d) BioPE/VP 5; e) BioPE/VP 10.	71
Figura 31 - Viscosidade complexa $ \eta^* $ em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).	72
Figura 32 – a) Módulo de armazenamento (G') e b) Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).	73
Figura 33 - Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).	74
Figura 34 – Viscosidade Real (η') em função da Viscosidade Imaginário (η'') para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).	74
Figura 35 – Gráfico de G' em função de G'' para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).	75
Figura 36 - Viscosidade complexa $ \eta^* $ em função da frequência angular para as amostras de Biopolietileno BioPE e das demais composições contendo VN(a) e VP(b).	77

Figura 37 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno BioPE e das demais composições contendo VN(a) e VP(b).	78
Figura 38 - Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno BioPE e das demais composições contendo argila VN e VP.	78
Figura 39 – Tensão de escoamento em função da concentração de argilas VN ou VP para o BioPE e seus biocompósitos.	79
Figura 40 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 0,5VN e BioPE 0,5VP.	80
Figura 41 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 1VN e BioPE 1VP.	81
Figura 42 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 3VN e BioPE 3VP.	81
Figura 43 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 5VN e BioPE 5VP.	82
Figura 44 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 10VN e BioPE 10VP.	82
Figura 45 – Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno BioPE e as demais composições contendo argila VN (a) e VP (b).	83
Figura 46 - Viscosidade Real (η') em função da Viscosidade Imaginário (η'') para o BioPE e seus sistemas com argila VN (a) e VP (b).	84
Figura 47 - Gráficos de G' em função de G'' da matriz de BioPE e dos seus sistemas com argila VN (a) e VP (b).	84
Figura 48 – Curvas de viscosidade para as amostras de biopolietileno em diferentes etapas de processamento.	85
Figura 49 – Curvas de fluxo para as amostras de biopolietileno em diferentes etapas de processamento.	86
Figura 50 - Viscosidade aparente a altas taxas de cisalhamento para o BioPE e para os sistemas com argila VN (a) e VP (b).	87
Figura 51 – Curvas de fluxo para as amostras de BioPE e seus sistemas VN (a) e VP (b).	88
Figura 52 – Índice da Potência (n) em função da concentração de argila VN (a) e VP (b) para o BioPE e seus biocompósitos.	88
Figura 53 – Índice da Consistência (K) em função da concentração de argila VN (a) e VP (b) para o BioPE e seus biocompósitos.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Classificação dos filossilicatos conforme a distribuição e formação das lamelas.....	25
Tabela 2 – Distribuição dos percentuais de argila na matriz de biopolietileno.	40
Tabela 3 - Análise por FRX das vermiculitas natural (VN).	50
Tabela 4 - Parâmetros da composição granulométrica por difração de laser das argilas.....	51
Tabela 5 - Grau de cristalinidade (X_c) do BioPE e do BioPE presente nos biocompósitos BioPE-VN e BioPE-VP calculados a partir dos padrões de DRX.	57
Tabela 6 -. Entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) do BioPE puro e do BioPE presentes nos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP.....	59
Tabela 7 – Temperatura de deflexão térmica (HDT) do BioPE e seus sistemas.....	62
Tabela 8 – Taxa de queima do BioPE e seus biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP.	65
Tabela 9 – Valores de propriedade mecânica do BioPE e seus e dos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 0,5 a 10 phr de argila VN ou VP.....	68
Tabela 10 – Parâmetros do ajuste do modelo da potência para os biopolietilenos e seus sistemas.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG – Análise Granulométrica

BioPE – Biopolietileno

BioPE v – Biopolietileno virgem

BioPE e – Biopolietileno extrusado

BioPE ei – Biopolietileno extrusado e injetado

DRX – Difração de Raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FRX – Fluorescência de Raios-X

FTIR – Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

HDT – Temperatura de Deflexão Térmica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Óptica

TG – Termogravimetria

VN – Vermiculita natural

VP – Vermiculita piroexpandida

UBM - União Brasileira de Mineração

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

UAEMa- Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

ω - Frequência angular

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Polietileno	21
2.2	Polietileno Verde	22
2.3	Silicatos	24
2.4	Filossilicatos	24
2.5	Vermiculita e suas Aplicações	25
2.6	Compósitos com Matriz Termoplástica de Polietileno	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Materiais	37
3.2	Metodologia	37
3.2.1	Beneficiamento da Argila Vermiculita	38
3.2.2	Esfoliação Térmica da Vermiculita	38
3.2.3	Preparação de Concentrados em Misturador Fechado	40
3.2.4	Preparação de Biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP em Extrusora	40
3.2.5	Moldagem dos Corpos de Prova	41
3.3	Caracterização das Argilas	42
3.3.1	Fluorescência de Raios-X (FRX)	42
3.3.2	Análise Granulométrica (AG)	42
3.3.3	Difração de Raios X (DRX)	42
3.3.4	Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.3.5	Termogravimetria (TG)	43
3.4	Caracterização do BioPE e seus Biocompósitos	43
3.4.1	Difração de Raios X (DRX)	43
3.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
3.4.3	Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	44
3.4.4	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	45
3.4.5	Termogravimetria (TG)	45
3.4.6	Teste de Inflamabilidade Horizontal, UL94HB	45
3.4.7	Ensaio Mecânico de Resistência a Tração	46
3.4.8	Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto	47
3.4.9	Microscopia Óptica (MO)	47

3.4.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
3.4.11	Ensaio Reológico.....	48
3.4.12	Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear.....	48
3.4.13	Reometria Capilar	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Caracterização das Argilas	49
4.1.2	Fluorescência de raios-X (FRX)	49
4.1.3	Análise Granulométrica (AG)	50
4.1.4	Difração de Raios X (DRX) da VN	51
4.1.5	Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	53
4.1.6	Termogravimetria (TG).....	54
4.2	Caracterização do BioPE e de seus Biocompósitos	55
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	55
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	57
4.2.3	Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	59
4.2.4	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	61
4.2.5	Termogravimetria (TG).....	62
4.2.6	Teste de Inflamabilidade Horizontal (UL94HB)	63
4.2.7	Propriedades Mecânicas sob Tração e Impacto	65
4.2.8	Microscopia Óptica (MO).....	68
4.2.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.2.10	Comportamento Reológico em Regime Oscilatório	71
4.2.11	Comportamento sob Reometria Capilar	85
5	CONCLUSÃO	90
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS.....	93
	ANEXO	102
	APÊNDICES.....	103

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos obtidos de fontes fósseis são bastante utilizados na sociedade moderna, entretanto, a previsível escassez e esgotamento do petróleo como matéria-prima importante para a indústria química têm motivado a indústria e a comunidade acadêmica a desenvolverem estudos sobre o uso da biomassa (fontes renováveis) na produção de novos tipos de materiais (Webb *et al.*, 2013), como por exemplo, o biopolietileno ou polietileno verde, biocompósitos ou bionanocompósitos produzidos a partir destas resinas com argilas e outras cargas inorgânicas (Viana *et al.*, 2012; Agrawal *et al.*, 2018).

O polietileno verde produzido a partir do etanol da cana-de-açúcar pela Companhia Petroquímica Braskem em 2010, possui a mesma estrutura, características químicas, mecânicas e de processabilidade do polietileno convencional, ambos possuem mesma versatilidade de aplicações e são 100% recicláveis. O polietileno verde dispõe de um grande diferencial quando comparado ao de base fóssil, que é justamente a sua matéria-prima, sendo assim favorável e competitivo frente ao mercado externo, pois o constante desenvolvimento tecnológico da cana-de-açúcar no Brasil pode tornar esta situação ainda mais positiva. O carbono do CO₂ durante a fotossíntese fica aprisionado na cana-de-açúcar e permanece fixado por todo o processo, da obtenção do etanol a produção da resina e durante o período de vida do plástico, tornando-o vantajoso do ponto de vista do equilíbrio de emissão de CO₂ para a atmosfera (Brito *et al.*, 2012; Iwata, 2015).

A mistura de resinas poliméricas com cargas inorgânicas vem sendo bastante explorada na produção de nanocompósitos poliméricos. Segundo (Okada *et al.*, 2001; Zhu *et al.*, 2001); Barbosa (2009); (Barbosa *et al.*, 2014) os nanocompósitos são uma classe de compósitos em que se usam baixas concentrações de cargas e que estas se encontram dispersas em dimensões nanométricas na matriz de polímero. Dependendo da matriz polimérica e do desenvolvimento na obtenção dos nanocompósitos, tem-se observado que, mesmo em pequenas quantidades a presença destas cargas promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas dos polímeros. As cargas mais utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos são as argilas bentoníticas por apresentarem características que fornecem a obtenção de partículas em escala nanométrica (Wang

et al., 2001). Um grande número de trabalhos (Alexandre e Dubois, 2000; Müller *et al.*, 2011; Bourque *et al.*, 2016; T.A *et al.*, 2016; Delogu *et al.*, 2017) enfoca o uso de polietileno convencional (PE) na produção de compósitos e nanocompósitos e a relação de suas propriedades com o tipo e conteúdo de argila empregada.

Argilas naturais, como montmorilonita, vermiculita e atapulgita, podem ser misturadas com poliolefinas como polietileno (PE) e polipropileno (PP) para reduzir o custo e melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas e retardantes de chama. Entre essas argilas, a vermiculita é uma das mais promissoras. A argila vermiculita pertence à família dos filossilicatos em camadas 2:1, sendo composta por duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio entre elas (Qian *et al.*, 2011; Fu *et al.*, 2014; Fernández e Fernández, 2017). Pode expandir de 8 a 20 vezes seu tamanho original após aquecimento acima de 800°C (Ren *et al.*, 2011; Medri *et al.*, 2015), tornando-se esfoliado (Chung *et al.*, 2015). A vermiculita expandida é leve, barata, não tóxica, altamente porosa, resistente à decomposição térmica e pode ser usada como material isolante e como carga (El Mouzdahir *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013; Chung *et al.*, 2015; Mo *et al.*, 2018).

Devido à necessidade de estudos envolvendo a produção de biocompósitos de polietileno verde com componente inorgânico, tipo vermiculita, surgiu o interesse de desenvolver essa pesquisa e de estudar e produzir biocompósitos de polietileno verde e vermiculita. O uso deste bioplástico na condição de material sustentável é bastante relevante, pois a ênfase atual na produção de novos materiais poliméricos se concentra na otimização das propriedades dos polímeros existentes, como também, na redução dos impactos ambientais causados pelos polímeros convencionais. Esta resina foi selecionada baseada na sua importância frente ao desenvolvimento sustentável, diversidade de aplicações e fácil processabilidade. A argila foi escolhida por possuir alto valor agregado pela ausência de asbestos, tornando-a isenta de toxicidade, somadas aos valores de área superficial específica, capacidade de troca de cátions e a carga superficial (negativa).

Portanto, visando contribuir para a comunidade científica e com o meio ambiente, em virtude da escassez de trabalhos publicados em biocompósitos utilizando vermiculita como fase dispersa, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da vermiculita (natural e piroexpandida), como carga em matriz de biopolietileno, enfatizando as propriedades mecânicas, reológicas e térmicas dos biocompósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietileno

O polietileno (PE), termoplástico pertencente à família das poliolefinas, é um dos polímeros de maior consumo e produção a nível mundial. Possui excelentes propriedades como, fácil processabilidade, boa resistência química, baixa permeabilidade ao vapor d'água e ductilidade, entretanto, o PE apresenta algumas limitações como módulo, tensão de escoamento e ponto de fusão relativamente baixos. Esta resina é bastante versátil, podendo ser utilizada na produção de embalagens de alimentos, embalagens industriais, filmes, sacolas, tubos, usos agrícolas, fiação, redes, automóvel, entre outras (Sui *et al.*, 2009).

O homopolímero PE é formado apenas por carbono e hidrogênio, sua densidade é governada pela morfologia da cadeia principal, ou seja, um aumento no teor de ramificações diminui a cristalinidade e a densidade, variando assim as características mecânicas, como por exemplo, redução da resistência à tração. Os principais tipos de polietilenos comercializados são: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL ou LLDPE), polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE), cujas estruturas principais estão apresentadas na Figura 1 (Rosato *et al.*, 2004; Barbosa, 2009).

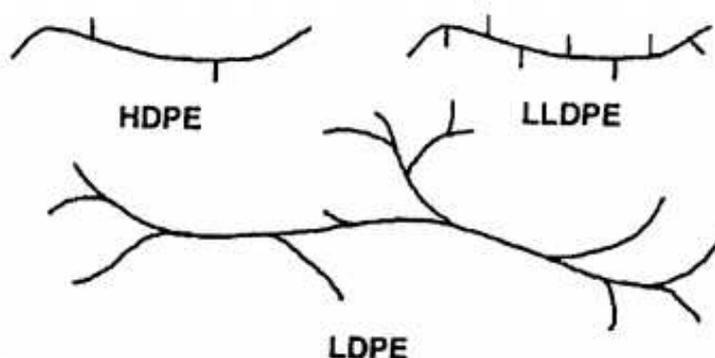


Figura 1 – Configuração da cadeia típica de três diferentes tipos de PE (Rosato *et al.*, 2004).

2.2 Polietileno Verde

O “polietileno verde” ou biopolietileno (BioPE), cujo processo de fabricação encontra-se na Figura 2, passou a ser comercializado em 2010 pela Braskem. Esta resina é obtida a partir da polimerização do eteno, que por sua vez é gerado pela fermentação e destilação da cana-de-açúcar, que produz inicialmente o etanol para ser desidratado e transformado no monômero eteno. Este biopolímero, que tem sua estrutura ilustrada na Figura 3, possui estrutura semelhante ao polímero originado a partir da rota petroquímica. O BioPE corresponde a uma inovação tecnológica, pois durante o ciclo de produção da cana de açúcar, absorve CO₂ da atmosfera e reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de artefatos plásticos (Brito *et al.*, 2011; Castro *et al.*, 2013; Agrawal *et al.*, 2018).



Figura 2 - Processo de produção do polietileno verde (Braskem, 2015).

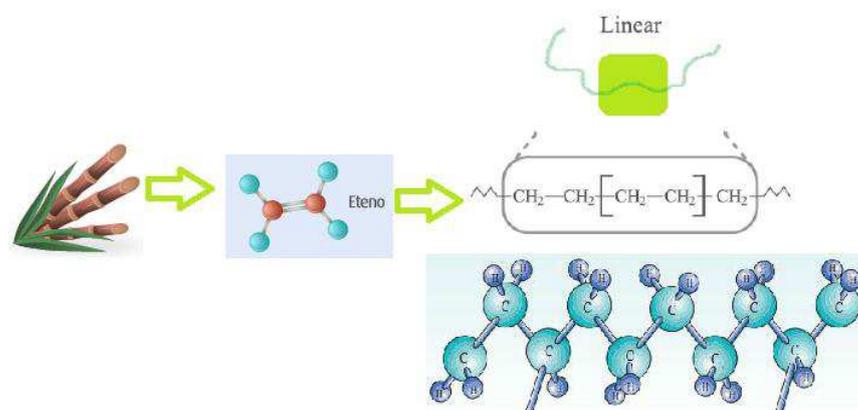


Figura 3 - Estrutura do biopolietileno (Casagrande Jr, 2010; Braskem, 2015).

Os principais biopolímeros existentes no mercado são biodegradáveis, entretanto isso não compromete o uso do PE verde, pois o fato dele não se biodegradar faz com que o CO₂ capturado durante o cultivo da cana-de-açúcar permaneça fixado por todo o período de vida do plástico, como esquematizado na Figura 4. Isto significa que o biopoliétileno colabora para a redução dos gases causadores do efeito estufa, trazendo como resultado a emissão neutra de carbono para a atmosfera. Este material possui elevado valor agregado, tendo a reciclabilidade como uma característica relevante, que viabiliza a reutilização do material por diversas vezes. A durabilidade deste material também é exigida em diversas aplicações, tais como, automotivo, bombonas para armazenar produtos químicos, brinquedos, caixas e etc. O PE verde se mostra uma alternativa sustentável diferenciada, mesclando importantes benefícios ao meio-ambiente com características técnicas favoráveis e já dominadas no mercado, o que reduz significativamente o custo de adoção deste biopolímero (Braskem, 2015).



Figura 4 - Ciclo de vida do PE verde (Casagrande Jr, 2010; Braskem, 2015)

2.3 Silicatos

Os silicatos são os minerais mais abundantes na crosta terrestre, pois os elementos químicos silício, oxigênio, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, sódio e potássio correspondem cerca da sua 98% da composição com o silício e oxigênio chegando a 70% (Dana, 1981).

As unidades fundamentais dos silicatos são os tetraedros formados por átomos de silício e oxigênio, onde a relação de raios iônicos dos cátions e ânions que constituem o material condiciona a estrutura cristalina e, conseqüentemente, a classificação dos grupos dos silicatos em grupos distintos, que é tradicionalmente feita em função das diversas possibilidades de compartilhamento dos íons de oxigênio e os diferentes arranjos de estruturas resultantes desse compartilhamento. Estes arranjos estão dispostos em seis grupos de silicatos, sendo eles: nesossilicatos ou ortossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos, tectossilicatos e filossilicatos (Konta, 1995; Bergaya e Lagaly, 2013).

2.4 Filossilicatos

Silicatos em folhas ou filossilicatos são assim conhecidos os argilominerais que possuem estruturas dispostas em folhas, firmemente arranjadas em camadas. As lamelas individuais são formadas por duas, três ou quatro folhas, constituídas por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ou octaedros de $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$, denominadas respectivamente de T e O (Bailey, 1980), conforme esquematizado na Figura 5.

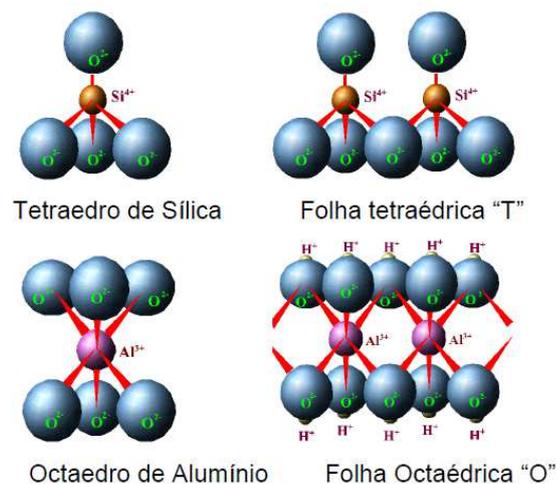


Figura 5 – Arranjos espaciais do Tetraedro de silício e Octaedro de alumínio e suas respectivas folhas "T" e "O" adaptado de (Oliveira Junior, 2006).

Segundo a AIPEA (Associação Internacional para Estudos de Argilas) os filossilicatos foram classificados em sete grupos, dispostos na Tabela 1, considerando a combinação das folhas para formação das lamelas e arranjos entre elas:

Tabela 1– Classificação dos filossilicatos conforme a distribuição e formação das lamelas.

Relação [T:O]	Grupos (Carga por fórmula)
1:1	<ul style="list-style-type: none"> • Caulinita e Serpentina (zero)
2:1	<ul style="list-style-type: none"> • Micas (≤ 2) • Vermiculitas (1,2 à 1,8) • Esmectitas (0,5 à 1,2) • Talco e Pirofilitas (zero)
2:1:1	<ul style="list-style-type: none"> • Cloritas (1,1 à 3,3)
Fibras	<ul style="list-style-type: none"> • Paligorsquita e Sepiolita

2.5 Vermiculita e suas Aplicações

A vermiculita, com estrutura ilustrada na Figura 6, é um argilomineral semelhante às micas, pertencente ao grupo dos filossilicatos, constituída de silicatos hidratados de magnésio, alumínio, ferro e água, em proporções variáveis. Estes argilominerais são similares às montmorilonitas diferindo quanto às estruturas cristalinas, que se apresentam de forma micáceo-lamelar com clivagem basal paralela ao plano de placas. Uma representação geral da célula unitária do mineral pode ser expressa pela fórmula $(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6,0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$, onde o Mg^{2+} ou o Ca^{2+} são os cátions interlamelares trocáveis (Dana, 1981).

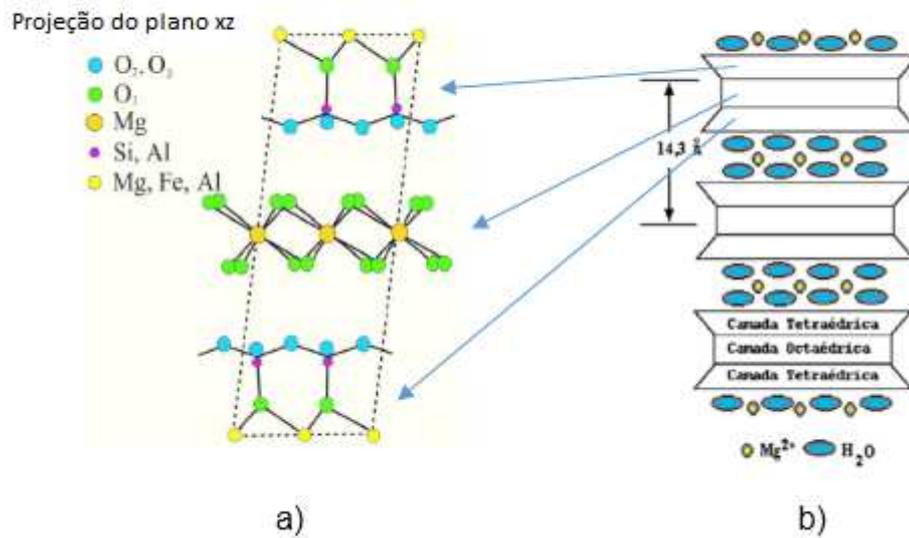


Figura 6 - a) Estrutura cristalina da vermiculita, b) Estrutura da vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre as camadas de H₂O (Bigham *et al.*, 2001).

A vermiculita, que deriva do latim *vermiculus*, possui este nome porque quando é submetida a elevadas temperaturas (entre 650 e 1000 °C) suas partículas expandem e tomam a forma de um verme. Este fenômeno acontece devido à pressão exercida pela brusca transformação da água de hidratação em vapor, que favorece o afastamento das lamelas seguido de uma deformação axial do mineral, que ocorre na direção perpendicular ao plano basal, sendo este um processo irreversível. A Figura 7 ilustra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a vermiculita natural e expandida, onde é possível observar a diferença entre a disposição das lamelas (França e Luz, 2002). Esta propriedade, conhecida por esfoliação ou piroexpansão, promove aumento no volume inicial do mineral bruto de 15 a 25 vezes e, neste estágio, a vermiculita apresenta elevada área superficial e pequena massa específica em relação à vermiculita natural (Midgley e Midgley, 1960; Ferraz, 1971; Marcos *et al.*, 2009; Viera e De Souza, 2010; Brito *et al.*, 2011; Silva, 2012; Silva *et al.*, 2012).

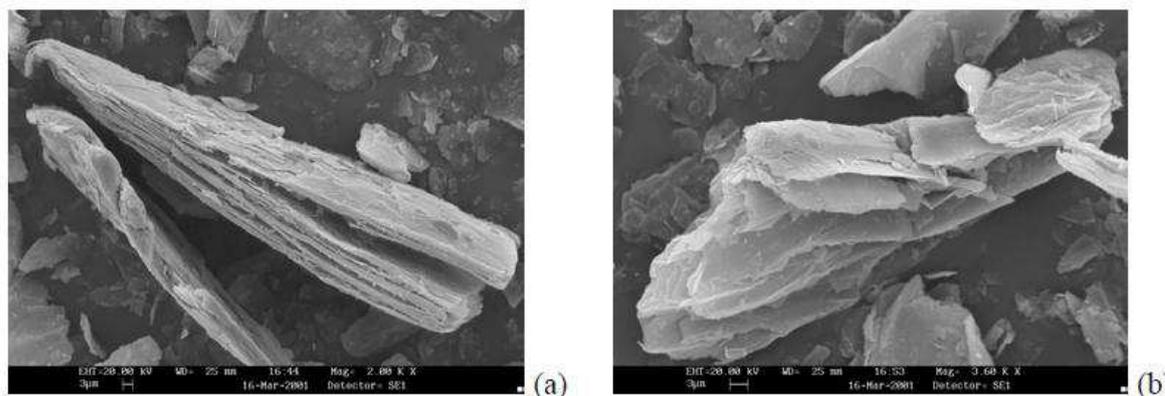


Figura 7 - Imagens de MEV da vermiculita natural (a) e expandida (b) (Viera e De Souza, 2010).

A piroexpansão é também uma alternativa para a purificação da vermiculita, pois a presença de minerais acessórios e matéria orgânica são comuns a este mineral (Williams *et al.*, 1997) e podem dificultar ou mesmo comprometer os processos de modificações, influenciando na qualidade final do material preparado. Viera e De Souza (2010) utilizaram a piroexpansão como método de retirada de matéria orgânica e, obtiveram uma redução bastante significativa da matéria orgânica existente.

O produto piroexpandido apresenta-se inodoro, ignífugo, não irrita a pele e nem os pulmões. Essas propriedades tornam a vermiculita modificada química e termicamente um produto de larga aplicação nos setores da construção civil, na agricultura e na indústria. Este mineral após expansão apresenta características físicas excepcionais de flutuação, isolamento acústico e térmico e, é um excelente agente de troca iônica (Viera e De Souza, 2010).

2.6 Compósitos com Matriz Termoplástica de Polietileno

O processo tecnológico tem se mostrado promissor para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas em termos de desempenho estrutural e funcional, bem como o aperfeiçoamento dos processos de fabricação, sendo assim muitas tecnologias não seriam possível sem o recurso de novos materiais, como por exemplo, materiais compósitos (Neto e Pardini, 2016).

A pesquisa em compósitos trouxe mudanças em diversas áreas, desde aplicações em mercados avançados (militar, espacial, esportivo, construção civil, automobilístico, aeronáutico e setores elétricos e eletrônicos) até aplicações mais simples (commodities, decorações e embalagens). Os compósitos de matriz

termoplástica têm apresentado uma larga expansão e demanda nos mercados de consumo devido ao potencial de reciclagem, tornando assim estes materiais mais competitivos. Estes materiais consistem na mistura de diferentes fases de modo a integrar características desejáveis de dois ou mais constituintes, geralmente, formados por uma fase contínua denominada matriz que envolve a fase dispersa. As propriedades finais deste novo material é função das propriedades das fases constituintes, das quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, isto é, o formato, a distribuição, a orientação e o tamanho das partículas (Padilha Jr e Zardo, 2010). Então, após discorrer sobre as definições que concernem compósitos, apresentaremos neste tópico uma breve revisão bibliográfica de materiais híbridos polímero/argila.

Tjong e Meng (2003) prepararam compósitos de polietileno e vermiculita natural (VN) por meio da técnica de intercalação por fusão. O processo de delaminação da vermiculita foi investigado por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (Ercan *et al.*) e pelo método Brunauer Emmett-Teller (BET) e, os resultados indicaram que uma concentração mais elevada ou tratamento com ácido acético prolongado podem levar à destruição da estrutura da célula unitária da VN, sendo também observado um aumento da área superficial da VN após tratamento ácido, indicando a esfoliação da VN. Os ensaios mecânicos de tração e DMA indicaram que o módulo elástico e módulo de armazenamento aumentam com o teor crescente de VN, no entanto, o alongamento a ruptura e a ductilidade diminuem. Também foi observado por DMA que o teor crescente de VN provoca um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa dos compósitos de PE/VN. A microestrutura dos compósitos foi investigada por microscopia de óptica polarizada (MOP) e sugeriu que a VN dispersa em nanoescala serviu como agente de nucleação para os esferulitos.

Zanetti e Costa (2004) estudaram nanocompósitos de PEBD/montmorilonita organofílica preparados pelo método de intercalação por fusão com o objetivo de avaliar o comportamento de combustão dos mesmos. Foi utilizado o EVA (copolímero de etileno/acetato de vinila) como compatibilizante. Adicionaram 5% de argila organofílica em várias concentrações de PEBD/EVA. As amostras foram caracterizadas por DRX, MET e pelo método do calorímetro de cone. Os resultados mostraram que com a adição da argila modificada não ocorreu à formação de nanocompósitos em razão da baixa polaridade do polietileno. A adição de 1% do EVA

ao sistema foi suficiente para promover a intercalação do polímero na argila. A diminuição significativa da taxa de combustão do nanocompósito foi confirmada pela verificação da morfologia. Isto foi atribuído à formação na superfície da argila de uma camada protetora carbonácea que reduziu a velocidade e a propagação da chama.

Tjong e Bao (2005) prepararam híbridos de polietileno e vermiculita esfoliada por meio da técnica de intercalação por fusão. O processo de delaminação da vermiculita foi investigado por DRX. Os sistemas foram MOP, DSC, teoria da nucleação Lauritzen-Hoffman (LH) secundário. Medições de cristalização óptica revelaram que os compósitos PE-VN exibiram um comportamento em regime de cristalização. A energia de superfície de dobragem (σ_e) diminuiu com o aumento do teor de VN. Aumentando ainda mais o teor de VN resultou num ligeiro aumento dos valores de (σ_e), para o regime I. No regime II, os valores de (σ_e) dos compósitos foram geralmente mais baixa do que para o PE puro. Estes resultados sugeriram que as camadas de silicato esfoliadas atuaram como sítios de nucleação eficazes para o núcleo secundário dos compósitos durante cristalização. O FTIR proporcionou informação útil relativa das modificações da cadeia de polímeros, associado com a incorporação das camadas de silicato esfoliado em PE.

Morawiec *et al.* (2005) investigaram o efeito da montmorilonita organomodificada compatibilizados com PE-g-MA nas propriedades de polietileno de baixa densidade. Os compósitos foram caracterizados por DRX, MET, TG e propriedades mecânicas. Os nanocompósitos de PEBD/argila modificada apresentaram propriedades mecânicas comparáveis ao PEBD puro e fraturas prematuras foram verificadas devido à falta de adesão polímero-argila. Também foi observada por termogravimetria a ausência de estabilidade térmica. O sistema compatibilizado exibiu melhorias na estabilidade térmica e nanocompósitos esfoliados foram obtidos quando comparado à matriz de polietileno de baixa densidade. O PE-g-MA não apenas promoveu a esfoliação da argila, mas também facilitou a adesão carga-matriz, obtendo-se com isso melhorias nos resultados mecânicos dos sistemas.

Malucelli *et al.* (2007) desenvolveram nanocompósitos de polietileno com 4 tipos de argilas montmorilonita sódica organomodificadas. Para a homogeneização dos sistemas, utilizou-se um misturador Brabender ($T=160\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ min}/100\text{ rpm}$) e, em seguida, os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, propriedades mecânicas e propriedades reológicas. Por meio das análises de DRX observou-se um aumento do valor da distância interplanar basal após todos os tratamentos químicos

submetidos para as argilas. Avaliando-se as propriedades mecânicas, ficou evidenciado um aumento do módulo de elasticidade quando a estrutura era intercalada. A termogravimetria indicou uma melhoria da estabilidade térmica dos nanocompósitos intercalados. Já as curvas reológicas não apresentaram nenhuma mudança na viscosidade dos sistemas.

Ercan *et al.* (2010) desenvolveram nanocompósitos de PEAD/montmorilonita organomodificada com o objetivo de melhorar as propriedades de barreira a gases visando aplicações para embalagens alimentícias. Como compatibilizante foi usado um copolímero de polietileno comercialmente oxidado. Os nanocompósitos foram preparados através da técnica de intercalação por fusão. A dispersão da argila foi investigada pela técnica de difração de raios X (DRX) e, os resultados indicaram que as amostras apresentaram estrutura intercalada, porém com alguns tactóides de argila ainda presentes. Os sistemas também foram investigados por medidas reológicas e permeabilidade a gás. Correlacionando os resultados obtidos por caracterização concluiu-se que a mistura de polietileno oxidada pode ser utilizada para preparar nanocompósitos intercalados com a relação de aspecto de 20-25 aproximadamente. O aumento da proporção de compatibilizante/argila poderia render melhor dispersão de argila, mas não aumenta o aprimoramento permeabilidade significativamente.

Anadão *et al.* (2011) apresentaram o panorama da pesquisa acadêmica brasileira referente à contribuição do desenvolvimento desta área. Para tal, foi realizada uma amostragem de trabalhos relacionados ao preparo e caracterização destes compósitos, priorizando-se os artigos publicados em revistas nacionais e internacionais até o início de 2010. Neste levantamento bibliográfico, observou-se que as partículas minerais mais utilizadas nas pesquisas científicas brasileiras em compósitos ou nanocompósitos de polímeros de uso geral, de polímeros de engenharia e de outros tipos de polímeros são as argilas esmectíticas (montmorilonita, saponita e hectorita), tendo as suas partículas morfologia lamelar, com lados da ordem de um micrômetro e espessura de aproximadamente um nanômetro.

Sadeghipour *et al.* (2013) estudaram o efeito de argila montmorilonita modificada (Baker *et al.*) e não modificada (NMC) com o objetivo de investigar a relação entre o comportamento reológico e a estrutura de compósitos de polietileno/argilas Cloisite Na⁺ natural e Cloisite, preparados por intercalação por fusão. As amostras foram caracterizadas por MEV e medidas reológicas. Os resultados obtidos por MEV mostraram uma melhor intercalação para os compósitos

com argila modificada. Os ensaios reológicos indicaram aumento dos módulos de armazenamento e perda em baixas taxas de cisalhamento com o aumento da concentração de nanocargas, sendo mais pronunciado para a argila modificada. Além disso, a nanopartícula não modificada teve um efeito mais significativo sobre o comportamento elástico. Já a argila modificada aumentou o comportamento viscoso. A correlação dos resultados obtidos esclareceu que a argila modificada apresentou um maior potencial para ser intercalada na matriz de PEAD.

Valášková *et al.* (2013) desenvolveram compósitos de PE/argila vermiculita natural pelo método de intercalação por fusão, com o objetivo de estudar o crescimento e multiplicação de bactérias na superfície destes sistemas. Foram preparadas duas frações de tamanhos de partículas distintos para a vermiculita. Os concentrados foram prensados a 160°C em placas de 1 mm de espessura e tamanho de 100 x 100 mm. O uso do polietileno sem aditivos é adequado para a indústria de alimentos, brinquedos e fármacos. A caracterização das nanopartículas de vermiculita e dos sistemas PE/argila foi investigada por DRX, distribuição de tamanhos de partícula e medidas de área específica. A morfologia de superfície foi estudada usando microscopia de força atômica e o arranjo das cadeias de polímero e vermiculita foi analisado por modelagem molecular. Os resultados corroboraram que a adição da nanocarga inibiu de forma positiva a multiplicação e sobrevivência da estirpe bacteriana.

Komatsu *et al.* (2014) investigaram o efeito de nanocargas de montmorilonita e hexaniobato de potássio, ambas organomodificadas, nas propriedades mecânicas e de transporte em compósitos com matriz de polietileno. Neste estudo utilizou-se o ensaio mecânico de tração, MEV e ensaio de permeabilidade a gás e vapor d'água. De acordo com os resultados apresentados, os autores observaram que a interação entre o LLDPE/argila montmorilonita é mais intensa do que a interação entre o LLDPE/niobato organofilizado. Os resultados de MEV mostraram que a distribuição da argila montmorilonita é superior àquela do niobato organofilizado para concentrações inferiores a 10,0%. Com base nos valores obtidos no ensaio de permeação, a nanocarga mais adequada a ser adicionada na matriz polimérica de LLDPE com o intuito de melhorar a propriedade de barreira de um filme para embalagem seria a argila montmorilonita com concentrações entre 2,5 a 10,0% em massa como barreira ao vapor de água. Além disso, o niobato organofilizado, com concentração de até 3,0% em massa, seria o mais indicado para melhorar a barreira do filme de LLDPE ao

oxigênio. Porém, como esses filmes precisam apresentar boa resistência à tração, então, seria necessário alcançar uma melhora nessa propriedade para os filmes com niobato organofilizado.

Barbosa *et al.* (2014) desenvolveram nanocompósitos de PEAD/argila bentonita modificada e compatibilizados com PE-g-MA e PE-g-AA. A argila foi modificada com diferentes percentuais de sal quaternário de amônio, 100%, 125% e 150% baseados na CTC da argila. Os nanocompósitos foram preparados através da técnica de intercalação por fusão e em seguida caracterizados por DRX, MET, TG, teste de inflamabilidade horizontal (UL94HB), teste de calorímetro do cone. Foi observado que a estrutura do sal quaternário de amônio, o percentual de sal para a organofilização, o compatibilizante polar e as condições de processamento influenciaram na morfologia e nas propriedades dos sistemas. Em geral, os nanocompósitos processados na extrusora corrotacional apresentaram espaçamentos basais d_{001} inferiores à argila organofílica e aos nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla contrarrotacional e, conseqüentemente, morfologias de um microcompósito. Melhores resultados de TG e de Inflamabilidade foram verificados para os nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla corrotacional.

Hanken (2014) desenvolveu biocompósitos de biopolietileno/argila vermiculita organofílica por meio do processo de intercalação por fusão, onde foi avaliado o efeito do teor de vermiculita nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas destes bionanocompósitos. Os biocompósitos foram caracterizados por DRX, FTIR, MEV, propriedades mecânicas, térmicas (inflamabilidade e TG), ensaios reológicos (reômetros de placas e capilar) e medidas do índice de fluidez (MFI). O ensaio de TG evidenciou um ligeiro aumento na estabilidade térmica dos sistemas, porém a velocidade de queima aumentou com o teor crescente de argila, sugerindo que o tensoativo atuou como combustível. O aumento do teor de argila vermiculita organofílica favoreceu o aumento do módulo e redução do índice de fluidez, resistência ao impacto e dureza, já a resistência à tração permaneceu praticamente inalterada. As medidas reológicas indicaram que a viscosidade aumentou com o teor de argila, em baixas frequências, onde o módulo de armazenamento foi maior quando comparado ao BioPEAD puro para todas as composições estudadas. Já os ensaios de reometria sob altas frequências apresentaram viscosidades inferiores para teores crescentes de argila.

Gouda *et al.* (2014) desenvolveram nanocompósitos de PE com diferentes teores de argila montmorilonita-Na modificada com brometo de hexadeciltrimetilamonio, que foram previamente misturados em extrusora dupla rosca e, em seguida, moldados por injeção em formato de placas de (7,5x7,5x0.25) cm para estudo de propriedades dielétricas. As amostras foram caracterizadas por MEV acoplado ao EDX e termogravimetria. A constante dielétrica, o factor de dissipação, a falha dielétrica, e resistência ao isolamento foram investigadas. Os resultados evidenciaram que houve uma boa dispersão da argila e um ganho de estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados ao polímero puro. As propriedades dielétricas também foram satisfatoriamente melhoradas com adição do fator de enchimento.

Hundáková *et al.* (2015) investigaram a estrutura e as propriedades antibactericidas de compósitos de PE/vermiculita organomodificadas com o tensoativo brometo de hexadeciltrimetilamonio obtidos pelo método de intercalação por fusão. Inicialmente foi feita uma mistura de três tipos de polietilenos, em seguida, foram preparados os concentrados de PE/vermiculita organofílica com três porcentagens distintas do sal, baseado na troca de cátions. As nanopartículas e materiais compósitos foram caracterizados por DRX, MEV, microscopia de luz (Alcântara *et al.*) e simulações moleculares. Ensaio de fluência também foram realizados para analisar o efeito da carga nos sistemas. A atividade antibacteriana das nanopartículas foi testada em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (G^+ e G^-). A sobrevivência das bactérias *E. faecalis* GTH foi testada na superfície de placas prensadas a partir de polietileno contendo a nanopartícula organo-vermiculita. As análises de DRX e MEV revelaram a formação de estruturas de nanocompósitos. A organovermiculita misturada ao PE atuou não só como um composto antibacteriano, mas também como agente de reforço, visto que houve um aumento no módulo elástico comparado ao PE puro.

T.A *et al.* (2016) desenvolveram compósitos de PEAD reforçado com multicamadas de nanotubos de carbono (MWCNT's) e com dióxido de silício (SiO_2). O conteúdo de carga de MWCNT e nano SiO_2 foi variado até 5% em peso do PEAD com a adição de compatibilizante de metacrilato de glicidilo enxertado com polietileno, para aumentar as interações entre a matriz e o material de enchimento e, agente de acoplamento de 3-aminopropil trietoxissilano. As nanopartículas de sílica foram tratadas superficialmente com amino-silano. As misturas obtidas em misturador

Brabender Plasticorder foram então prensadas em folhas numa máquina de moldagem por compressão a pressão de 15 MPa e temperatura de 160 ° C. O tempo de aquecimento foi mantido a 10 min e o tempo de cura a 20 min. As amostras foram caracterizadas por DRX, resistência à tração, MEV, propriedades elétricas como volume de resistividade, medição de polarização e corrente de despolarização e espectroscopia de domínio de frequência. Os resultados sugeriram melhoria das propriedades mecânicas, redução das propriedades elétricas, sendo estas significativamente melhoradas com a adição de nano-SiO₂ e, isolante para utilização em cabos para a concentração do compósito de PEAD com 1% em peso de MWCNT e 4% em peso de nano-SiO₂.

Oliveira *et al.* (2017) estudaram compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com argila montmorilonita (MMT) e argila organofílica (OMMT) com o objetivo de avaliar o processo de combustão visando o desenvolvimento desses materiais com melhores propriedades antichama. As amostras foram preparadas pelo método de intercalação por fusão. Para fins de comparação, utilizaram um produto comercial retardante de chama (RCP) na matriz de PEAD. Também foi incorporado o polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) para compatibilizar os sistemas. Os concentrados obtidos em homogeneizador de alta rotação foram diluídos na matriz de PEAD por intermédio de uma extrusora dupla rosca, nas proporções de 1, 3, 6 e 9% em peso de argila e/ou antichama e 6% de PE-g-MA (a quantidade de PE-g-MA foi mantida para os sistemas com argila e com retardante de chama, para efeitos de comparação). As amostras foram injetadas para obtenção de corpos de prova de tração, impacto e HDT e, placas com dimensões de aproximadamente 100 mm x 100 mm x 5 mm, produzidas em prensa hidráulica. O PEAD e seus sistemas foram avaliados por DRX, inflamabilidade (UL94HB), índice de oxigênio (LOI) e calorimetria de cone. Através do DRX observaram a ocorrência de formação de nanocompósito e/ou microcompósito. Os resultados obtidos para o LOI mostraram que tanto o PEAD como seus sistemas apresentaram propriedades retardantes de chama. Por meio dos ensaios de UL94HB, verificou-se que a presença de 1% de argila MMT reduziu em 25% a inflamabilidade do PEAD e, por calorimetria de cone foi visto que a argila OMMT com percentagem de 3, 6 e 9% reduziu a inflamabilidade dos nanocompósitos.

Zoukrami *et al.* (2018) desenvolveram compósitos de polipropileno/sílica contendo 5% em peso de sílica precipitada não tratada e compatibilizados com diferentes agentes de acoplamento, como polipropileno enxertado com anidrido

maleico, monoestearato de glicerol, ionômero de zinco e etilacrílico e uma segunda fase polimérica de poliamida 6, preparados pelo processo de extrusão por injeção de água, com o objetivo de avaliar as propriedades reológicas e a estabilidade térmica. As amostras foram caracterizadas por FTIR, MFA, termogravimetria, MEV e medidas reológicas para determinar os efeitos dos compatibilizantes entre a matriz e a carga não tratado. Os autores observaram por MFA que a sílica não tratada foi melhor disperso na presença de compatibilizantes de PA6 e GMS quando a injeção de água é usada isoladamente. No entanto, os valores de rugosidade foram mais baixos neste caso. Por FTIR confirmaram a existência de interações interfaciais entre os grupos OH de SiO₂ e os grupos polares de compatibilizantes. Os módulos de armazenamento e perda e a viscosidade dinâmica dos compósitos de PP/SiO₂ aumentaram com a incorporação de PA6. Além disso, a estabilidade térmica dos compostos de PP/SiO₂ compatibilizados aumentou significativamente na presença de água. Uma melhoria foi obtida na temperatura de decomposição de cerca de 50°C em comparação com compósitos sem tratamento.

Roy *et al.* (2019) avaliaram a nanotoxicologia de um biomaterial para aplicação em terapêutica. Os nanocompósitos de polietileno/Ag-MMT foram preparados pela técnica de intercalação por fusão em extrusora dupla-rosca corrotacional e em atmosfera inerte de purga de nitrogênio. Os extrudados foram moldados por compressão para formar os filmes. A MMT foi previamente sintetizada usando dois tipos de agentes redutores (redução de boro-hidreto, Ag-MMTB e fototratamento UV, Ag-MMTUV) para desenvolver os nanocompósitos de HDPE / Ag-MMT. A morfologia dos nanocompósitos de polietileno/Ag-MMT foi investigada por MET e DRX. Os estudos antimicrobianos sugerem forte ação biocida contra *E. coli*, *S. aureus* e *A. niger*. Os estudos de citocompatibilidade *in vitro* mostram excelente compatibilidade com linhas celulares de eritrócitos humanos e fibroblastos dérmicos, em comparação com os híbridos argila de prata e pó da forma de pó que demonstraram toxicidade leve. A análise histopatológica de tecidos da pele excisados de ratos costurados cirurgicamente com filme nanocompósito não mostra alteração morfológica após 21 dias de exposição. Os autores concluíram que nanocompósitos desenvolvidos mostraram excelente atividade antimicrobiana acoplada à citocompatibilidade e, portanto, são potenciais candidatos para aplicações biomédicas.

Com base na revisão bibliográfica, este contexto nos coloca diante de uma lacuna envolvendo trabalhos de compósitos poliméricos com a componente inorgânica do tipo vermiculita e, principalmente envolvida em matriz polimérica proveniente de fonte renovável, como PE verde, visto que essa vem sendo comercializada a partir de 2010. Estudos recentes revelam que o interesse na produção de compósitos poliméricos com cargas inorgânicas advém da larga gama de propriedades resultantes, como, maior resistência mecânica, melhores propriedades elétricas, térmica e à luz ultravioleta (UV), alta impermeabilidade a gases, baixa expansibilidade e flexibilidade de processamento. Entretanto, observa-se uma tendência de se estudar o efeito da adição de cargas inorgânicas na formação de compósitos de polietileno convencional, porém estas resinas utilizadas são produzidas a partir de monômeros derivados do petróleo. Observa-se também uma tendência de se utilizar argilas do grupo das esmectitas, tipo montmorilonita como fase dispersa, tendo as suas partículas uma morfologia lamelar. Apesar de uma quantidade significativa de trabalhos já pesquisados em vários aspectos de compósitos PE/argila, ainda é escassa as pesquisas com argila vermiculita, comparando o efeito do teor da vermiculita natural e da piroexpandida, compondo os híbridos poliméricos, e principalmente quando se trata do BioPE, que é uma matriz polimérica relativamente nova. Assim, estudos necessitam ser realizados a fim de compreender melhor as relações complexas de estrutura versus propriedade em vários compósitos com carga vermiculita e ou com diversos tipos de cargas.

Pontanto, neste trabalho pretende-se estudar o efeito da argila vermiculita nas propriedades de biopolietileno de alta densidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados na pesquisa e a metodologia empregada para o desenvolvimento e caracterização dos sistemas obtidos neste trabalho.

3.1 Materiais

Para o desenvolvimento descrito nesta pesquisa os seguintes materiais foram utilizados:

Uma matriz polimérica de Polietileno de Alta Densidade (SHA7260), I'm Green®, MFI = 20g/10 min (190°C/2,16 Kg) e densidade = 0,955 g/ cm³, contendo 94% no mínimo de carbono de fonte renovável (ASTM d6866), fornecido pela Braskem. Este biopolímero foi desenvolvido para o seguimento de injeção, determinado conforme ASTM D6866. A resina de biopolietileno foi denotada de BioPE e sua ficha técnica encontra-se em Anexo A.

A carga utilizada foi a amostra mineral vermiculita, policatiônica, proveniente da Mina Nova, localizada no município Santa Luzia-PB, cedida pela UBM – União Brasileira de Mineração. A vermiculita recebida foi denominada VN e após sofrer o tratamento térmico de piroexpansão denominou-se VP.

3.2 Metodologia

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está resumida no fluxograma mostrado na Figura 8. As seguintes etapas foram executadas.

- Na etapa I, realizou-se o tratamento térmico de piroexpansão, o beneficiamento e caracterização das amostras de vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP).
- Na etapa II, realizou-se o processamento dos concentrados de BioPE/argila (VN ou VP) num misturador interno de laboratório, em seguida, a extrusão dos biocompósitos em extrusora dupla rosca corrotacional, para subsequente injeção e caracterização dos sistemas desenvolvidos.

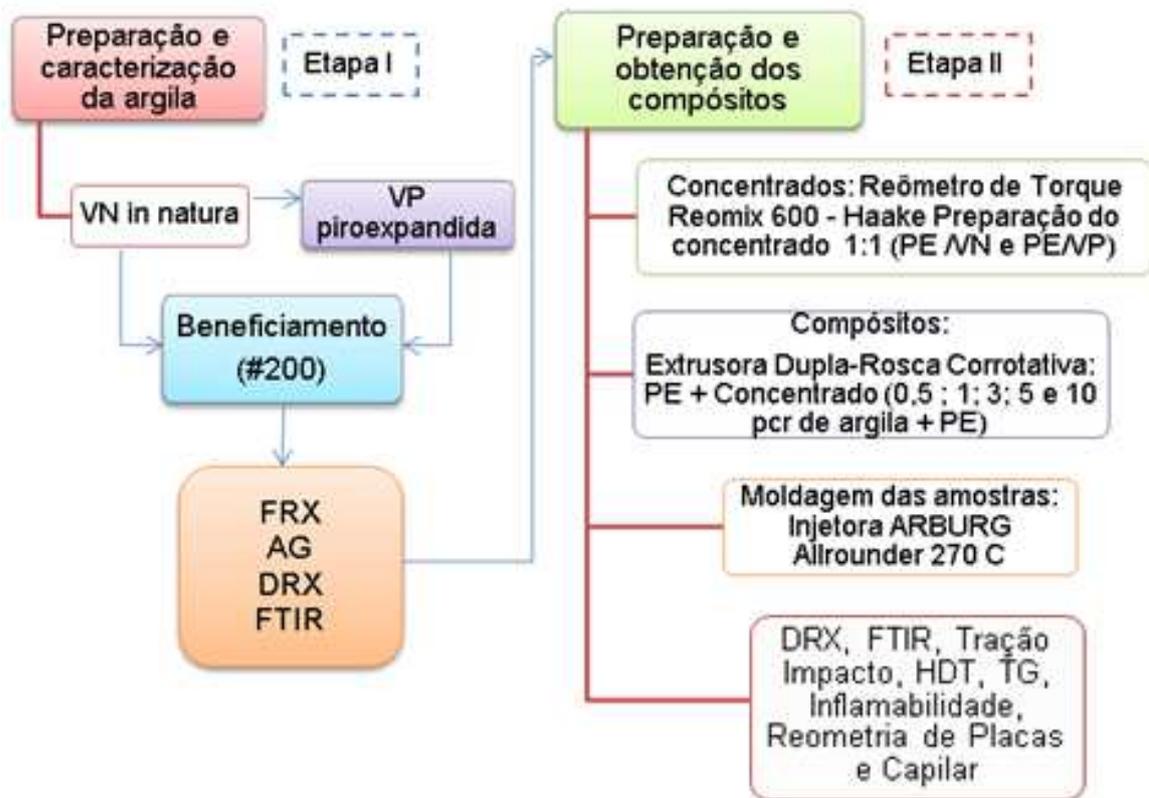


Figura 8 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho.

3.2.1 Beneficiamento da Argila Vermiculita

As amostras de vermiculita in natura e piroexpandida foram inicialmente submetidas ao processo de beneficiamento: moagem, em moinho de bolas tipo periquito e, em seguida, passada em peneira ABNT n° 200, com abertura de 74µm.

3.2.2 Esfoliação Térmica da Vermiculita

A amostra de vermiculita fina foi submetida a tratamento térmico de piroexpansão sob temperatura de aproximadamente 900°C por 2 minutos. Este procedimento foi efetuado empregando-se um forno mufla marca Quimis, modelo Q – 318D24 de 4000 W, com termopar de NiCrNi e controlador digital de temperatura, conforme esquematizado na Figura 9. A mufla é composta de cadinho de aço inoxidável, nas dimensões de 15 x 10 x 2,5 cm, comportando em média de 50g de amostra, provida de haste de 50 cm de comprimento, a qual permitirá um adequado

manuseio do cadinho dentro da mesma. Após a esfoliação, a amostra na forma piroexpandida foi beneficiada conforme o item anterior.



Figura 9 – Forno Mufla utilizado para ensaio de piroexpansão da vermiculita. (Silva, 2012).

A imagem da argila vermiculita antes e depois da expansão térmica é mostrada na Figura 10. As argilas VN e VP foram moídas em moinho de bolas e passadas em ABNT nº 200 peneira de malha 200, com abertura de 74 μm , antes de qualquer caracterização e processamento.

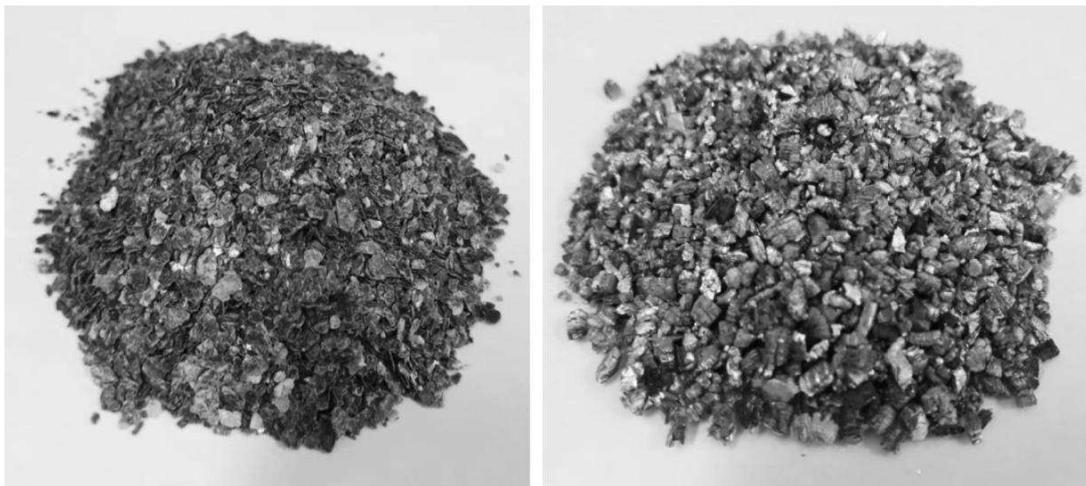


Figura 10 - Imagens das argilas vermiculitas: a) VN; b) VP (Hanken *et al.*, 2019).

3.2.3 Preparação de Concentrados em Misturador Fechado

Os concentrados BioPE/VN e BioPE/VP foram preparados nas proporções de 1:1 de BioPE e argila (VN ou VP) em um misturador interno Termoscience Haake PolyLab QC Reomix 600, com rotores de tipo roller, operando a uma velocidade de 60 rpm, temperatura de 170 °C e tempo de 5 min, em seguida, foram triturados em moinho de facas, atingindo dimensões de grânulos de 3 mm de comprimento em média. A massa total dentro da câmara de mistura foi de 50g para todas as amostras. O concentrado resultante foi granulado e seco em estufa sob vácuo a 80°C por 24 h.

3.2.4 Preparação de Biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP em Extrusora

Os concentrados obtidos no misturador interno foram diluídos em BioPE numa extrusora de dupla rosca co-rotacional modular, modelo ZSK de 18mm (L/D = 40) da Cooperion-Werner-Pfleiderer. A matriz de BioPE foi submetida à extrusão para fins comparativos. Os percentuais de argila em partes por cem de resina BioPE (pcr) encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Distribuição dos percentuais de argila na matriz de biopolietileno.

Composições	BioPE (%)	VN (pcr)*	VP (pcr)*
BioPE	100		
BioPE/VN	100	0,5	
BioPE/VN	100	1	
BioPE/VN	100	3	
BioPE/VN	100	5	
BioPE/VN	100	10	
BioPE/VP	100		0,5
BioPE/VP	100		1
BioPE/VP	100		3
BioPE/VP	100		5
BioPE/VP	100		10

(*) pcr – Partes por cem de resina

As condições de processamento para todas as composições foram:

- taxa de alimentação dos materiais na extrusora – 5 Kg/h (alimentação gravimétrica);
- velocidade de roscas – 250 rpm;
- perfil de temperatura em todas as zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz – 200°C;
- rosca configurada para misturas polímero/argila com elementos distributivos (tipo turbina) e dispersivos (malaxadores com discos), conforme esquematizada na Figura 11. Na sequência do processo, as amostras foram granuladas em um picotador acoplado na própria extrusora.

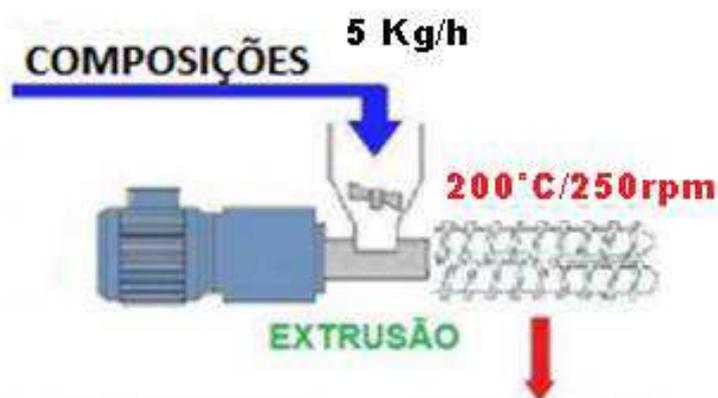


Figura 11 – Detalhe da configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.

3.2.5 Moldagem dos Corpos de Prova

Antes da moldagem, os materiais extrusados passaram por pré-secagem em estufa a vácuo por 4h a 60°C para evitar o aprisionamento de bolhas após a injeção. Em seguida, os corpos de prova foram moldados por injeção a 200°C em uma Injetora Arburg Allrounder 270C Golden Edition, na forma de corpos de prova para os ensaios de tração, impacto e HDT (Temperatura de Deflexão Térmica), segundo normas

ASTM D638, D256 e D648, respectivamente. O BioPE também foi injetado para as devidas caracterizações.

As condições empregadas na injeção foram:

- perfil de temperatura do canhão: 200 °C em todas as zonas;
- temperatura do molde de 20°C.

3.3 Caracterização das Argilas

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise química das argilas vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP) foram realizadas por fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de vácuo em equipamento modelo EDX 720 da marca SHIMADZU. Esta técnica permite observar os principais elementos químicos presentes na composição do argilomineral. As determinações de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O foram analisadas. O resultado completo obtido no equipamento encontra-se nos anexos B e C.

3.3.2 Análise Granulométrica (AG)

A distribuição de tamanhos de partícula em função do diâmetro da partícula equivalente das vermiculitas natural (VN) e piroexpandida (VP) foram realizadas em um granulômetro a laser da marca Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000. Para realização deste ensaio, as amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 mesh (74 µm) e, dispersas em solução aquosa (H₂O) em agitador Hydro 2000 MU sob a ação do ultra-som para ajudar a desaglomeração das partículas. As distribuições granulométricas e os histogramas obtidos neste ensaio foram reproduzidos a partir dos dados coletados no equipamento, os quais se encontram nos anexos D, E, F e G, em formato PDF.

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Para analisar as fases cristalinas das argilas vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP) foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca Shimadzu XRD-6000

(radiação $\text{CuK}\alpha$), operando com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e varredura entre 2θ de 2° a 60° para a amostra de VN e, entre 2θ de 5° a 40° para a amostra de VP. Nesta análise, as amostras de argilas foram passadas em peneira ABNT n° 200 ($74\mu\text{m}$) e prensadas manualmente em porta amostra de alumínio.

3.3.4 Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das vermiculitas natural (VN), piroexpandida (VP) foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de modelo Spectrum 400 FT Mid-IR da PerkinElmer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , operando no modo ATR. As análises das argilas foram realizadas na forma de pó.

3.3.5 Termogravimetria (TG)

As amostras de vermiculita VN e VP foram submetidas à análise termogravimétrica, realizadas em um equipamento de análises térmicas da SHIMADZU DTG 60H, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de TG foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

3.4 Caracterização do BioPE e seus Biocompósitos

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Para analisar o grau de dispersão dos sistemas de BioPE/VN e BioPE/VP foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca Shimadzu XRD-6000 (radiação $\text{CuK}\alpha$), operando com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e varredura entre 2θ de 2° a 60° para os biocompósitos de BioPE/VN e, entre 2θ de 5° a 40° os biocompósitos de BioPE/VP. Nesta análise, a matriz de BioPE e seus biocompósitos foram ensaiados em corpos de prova moldados por injeção. O grau de cristalinidade (X_{CBioPE}) do BioPE, baseado nos padrões de DRX, foi calculado de acordo com a equação 1 (Chen *et al.*, 2014).

$$X_{C_{BioPE}}(\%) = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

I_c é a intensidade integrada da fase cristalina;

I_a é a intensidade integrada da fase amorfa.

3.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por DSC foram realizadas em um equipamento DSC-Q20 da TA, da temperatura ambiente de aproximadamente 25°C até 200°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂). Foram utilizadas aproximadamente 3 mg de amostra, a partir de raspas dos corpos de prova moldados por injeção. O grau de cristalinidade ($X_{C_{BioPE}}$) do BioPE puro e do BioPE presente nos biocompósitos foi calculada de acordo com a equação 2.

$$X_{C_{BioPE}}(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

$X_{C_{BioPE}}$ = Grau de Cristalinidade do BioPE;

ΔH_m = Entalpia de Fusão;

ΔH_m^0 = Entalpia de fusão de 100% PE cristalino, que é assumido como sendo 290 J/g (Allothman, 2012).

3.4.3 Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR do BioPE e seus biocompósitos contendo VN e VP foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de modelo Spectrum 400 FT Mid-IR da PerkinElmer, com varredura de 4000 a 650 cm⁻¹, operando no modo ATR. As análises do BioPE e biocompósitos foram realizadas em filmes.

3.4.4 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Os ensaios de Temperatura de Deflexão Térmica foram realizados em um aparelho Vicat/HDT CEAST P/N 6921.000, segundo a norma ASTM – D648. Tensão de 0,45MPa, taxa de aquecimento de 120°C/ h, onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. As amostras foram condicionadas em dessecador, por pelo menos 48 horas antes da realização do ensaio. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25mm. Três amostras foram ensaiadas e a temperatura de deflexão térmica média, com seu respectivo desvio padrão reportados.

3.4.5 Termogravimetria (TG)

As análises de BioPE/VN e BioPE/VP foram conduzidas em aparelho TGA-50 SHIMADZU. Empregou-se cerca de 10 mg de amostra e taxas de aquecimento de 10,0°C/min. As amostras foram aquecidas num intervalo de 20°C até 800°C, utilizando-se atmosferas de nitrogênio (N₂) em vazões de 100mL/min. Os porta amostras utilizados foram de alumina.

3.4.6 Teste de Inflamabilidade Horizontal, UL94HB

A inflamabilidade dos materiais é uma propriedade muito importante. Entender os processos de combustão e o comportamento específico do polímero sob interesse, permite o desenvolvimento de alternativas tanto para a redução da velocidade de queima quanto da supressão de fumaça produzida durante a combustão. A resistência ao fogo tem sido melhorada pela utilização de argilas em matrizes poliméricas, devido à formação de uma camada termicamente isolante pelas partículas da argila que protege a matriz polimérica e ainda pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do compósito, impedindo que estes produtos escapem e alimentem a chama (Alves *et al.*, 2014; Oliveira *et al.*, 2017).

O ensaio de inflamabilidade da matriz de BioPE e seus biocompósitos foi realizado segundo a normalização da Underwrites Laboratories (Norma UL 94), conforme apresentado na Figura 12. Este tipo de ensaio é direcionado para materiais que continuam a queimar e a propagar a chama após a retirada da chama inicial, tendo como objetivo classificar o material polimérico como HB, de modo que a

velocidade de queima seja abaixo de um valor mínimo especificado (40 mm/min). O ensaio foi realizado em corpos de prova injetados com dimensões de 125 ± 5 mm de comprimento, $13 \pm 0,5$ mm de largura e espessura mínima de $3,0 \pm 0,2$ mm. Em média 5 corpos de prova foram testados.

A taxa de queima linear “V”, medida em milímetros por minuto para cada corpo de prova foi calculada usando-se a equação 3:

$$V = 60 L/t \quad (3)$$

Onde:

V= taxa de queima linear em mm/minuto

L = comprimento danificado no corpo de prova, em milímetros.

t = tempo em segundos.

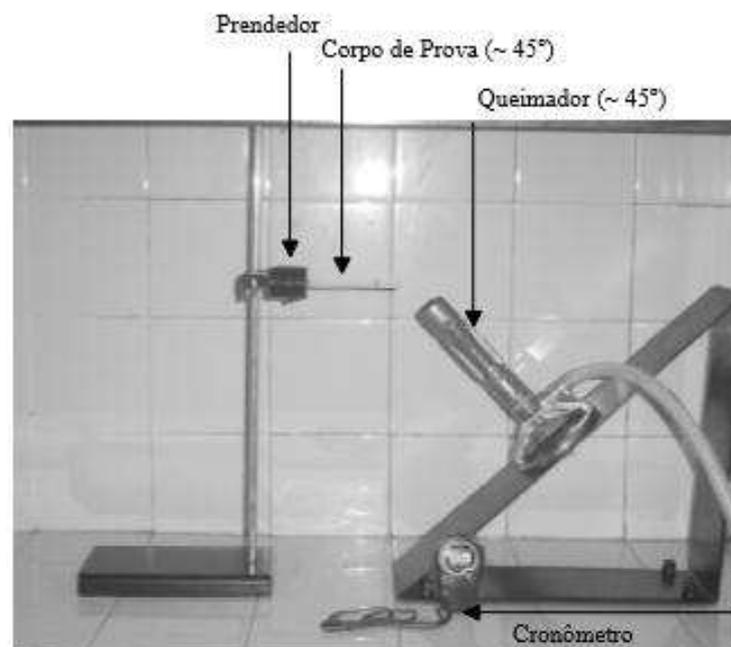


Figura 12 - Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB(Barbosa et al., 2013).

3.4.7 Ensaio Mecânico de Resistência a Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638 para observar a influência da argila natural (VN) e modificada termicamente (VP), nas propriedades como rigidez e resistência à tração de biocompósitos de BioPE/argila. As amostras foram conduzidas em um equipamento AG-IS da Shimadzu, com

capacidade máxima de 100 kN, operando em temperatura ambiente e utilizando velocidade de deformação de 50 mm/min. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

3.4.8 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD de biocompósitos de PE/VN e PE/VP foram conduzidos em uma máquina tipo RESIL 5,5 J da CEAST, segundo a norma ASTM D256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador Notschvis da Ceast. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

3.4.9 Microscopia Óptica (MO)

A análise morfológica dos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP por MO foi realizada num microscópio óptico trinocular modelo TNB-01T OPTON, equipado com câmera de 0.45X.

3.4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura fabricado pela Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. As superfícies de fratura das amostras entalhadas no ensaio de impacto foram recobertas com ouro para torná-las condutoras. A voltagem utilizada no filamento foi de 10kV, alto vácuo e aumento de 2.000X Os resultados foram utilizados na avaliação da morfologia dos biocompósitos de PE/VN e PE/VP.

3.4.11 Ensaios Reológicos

3.4.12 Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear

A matriz de BioPE e os sistemas BioPE/VN e BioPE/VP foram investigados por medidas reológicas sob fluxo de cisalhamento oscilatório, sob atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N_2), frequência de oscilação entre 0,1 a 630 rad/s, com amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear, em que a deformação utilizada para todos os sistemas foi de 5% e temperatura de 200°C. O equipamento utilizado foi um reômetro Physica MCR 301 da ANTON PAAR (50N). A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1mm. As análises foram feitas em amostras retiradas de corpos de prova de impacto moldados por injeção, com dimensões adaptadas para as placas do reômetro.

3.4.13 Reometria Capilar

O comportamento reológico sob fluxo de cisalhamento constante, em altas taxas de cisalhamento foi realizado em amostras de BioPE e compósitos de BioPE/VN e BioPE/VP por meio de ensaios de reometria capilar em um reômetro modelo Ceast SR 20 da Instron/Ceast, com razão do capilar de $L_c/D_c = 30$, $L = 30$ mm e diâmetro de 1 mm, a taxa de cisalhamento varrendo entre 100 e 10000 s^{-1} com temperatura de 200°C (temperatura de extrusão). As análises foram feitas em amostras trituradas de corpos de prova de tração, impacto e HDT moldados por injeção, portanto, os resultados apresentados referem-se a “história térmica e cisalhante”, dos referidos processos de mistura e da reometria capilar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Argilas

4.1.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química da argila vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP) determinada por fluorescência de raios-X encontra-se na Tabela 3. É possível observar que, a argila vermiculita é quimicamente rica em óxidos e, composta em grande parte por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de magnésio (MgO), com uma considerável porcentagem de Fe_2O_3 . A sílica encontra-se em maior concentração, pois além do silício presente na estrutura da vermiculita, pode haver também minerais acessórios. A presença do CaO e K_2O sugerem que os cátions trocáveis são Ca^{2+} e K^+ .

O mineral possui uma faixa de composições que depende da composição da mica que a originou, da variação química durante o intemperismo e da troca iônica durante o processo de formação (Hindman, 1994). Conforme observado, os teores dos elementos principais da composição química do mineral são SiO_2 , MgO , Al_2O_3 e outros constituintes como K_2O , TiO_2 e CaO , ambos encontram-se dentro dos valores atribuídos as vermiculitas comerciais citadas por *The Vermiculite Association* dispostos na Tabela 4, bem como de vermiculitas provenientes da China (Wang *et al.*, 2011).

Tabela 3 - Análise por FRX das vermiculitas natural (VN).

Determinações (%)	VN
SiO ₂	44,682
MgO	23,174
Al ₂ O ₃	15,984
Fe ₂ O ₃	9,610
K ₂ O	2,897
CaO	1,637
TiO ₂	1,291
Cr ₂ O ₃	0,423
NiO	0,172
MnO	0,099
Rb ₂ O	0,014
SrO	0,010
ZnO	0,007

4.1.3 Análise Granulométrica (AG)

Na Figura 13 (a e b) e na Tabela 4, estão apresentados os resultados das análises granulométricas por difração a laser (AG) das argilas em estudo, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (74 μ m). Através da análise granulométrica, Figura 13a, a argila vermiculita natural (VN) apresenta um diâmetro médio de partícula de 29,45 μ m, diâmetro a 10% de 4,45 μ m, a 50% de 19,54 μ m (separando os 50% das partículas mais finas dos 50% de partículas maiores) e o diâmetro a 90% de 70,40 μ m, com um volume de massa acumulado de 2,36% com diâmetro abaixo de 2 μ m. Conforme a Figura 13 b, a VN apresenta uma ampla curva de distribuição de tamanho de partículas e comportamento monomodal, e possui maior concentração de partículas entre 15,88 e 22,44 μ m. Um resultado diferente foi obtido por Muiambo *et al.* (2010), que observaram uma distribuição bimodal em vermiculita de grau micro. Para a argila vermiculita piroexpandida, VP, o diâmetro médio das partículas foi de 19,53 μ m, diâmetro a 10% de 2,46 μ m e a 50% de 10,57 μ m e a 90% de 50,80 μ m, apresentando cerca de 6,79 % da massa acumulada com diâmetro médio equivalente inferior a 2 μ m, conforme Figura 13 a. A distribuição granulométrica, Figura 13 b, apresentou-se com dois máximos, sugerindo um comportamento bimodal e, maior

concentração de partículas entre 5,02 e 7,93 μm e entre 22,44 e 39,90 μm . A área superficial específica das argilas VN e VP foi de 0,585 m^2/g e 1,03 m^2/g , respectivamente, dispostos no anexos D a G. Tendo em vista que os diâmetros diminuíram e, conseqüentemente, houve aumento da área superficial específica após o tratamento térmico de piroexpansão, estes dados corroboram com estudos reportados por Marcos et al. (2009), onde os autores verificaram que após o aquecimento abrupto em 1000 °C durante 1 minuto, a vermiculita apresentou um maior valor de área superficial específica.

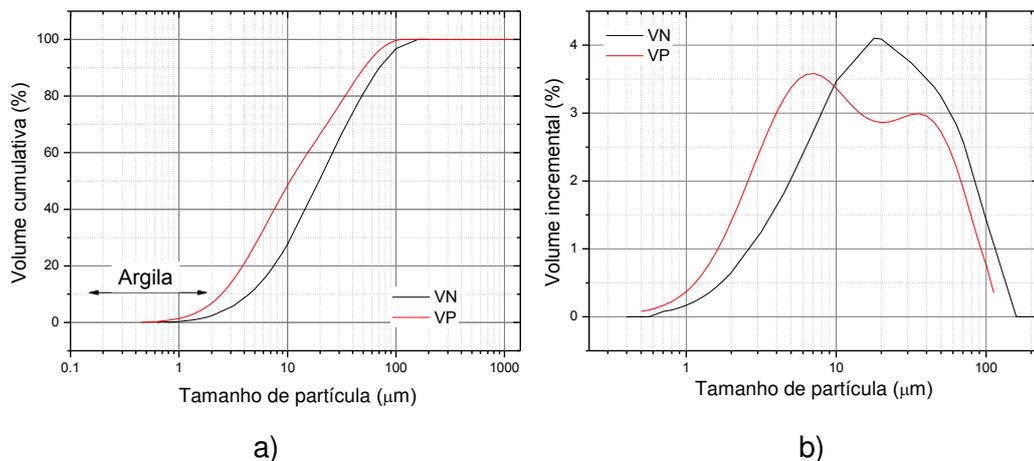


Figura 13 - Distribuição granulométrica das argilas: distribuição cumulativa (a), distribuição de frequência (b).

Tabela 4 - Parâmetros da composição granulométrica por difração de laser das argilas.

Amostras	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)
VN	29,45	4,45	19,54	70,40
VP	19,53	2,46	10,57	50,80

4.1.4 Difração de Raios X (DRX) da VN

As amostras de vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP) foram caracterizadas por difração de raios X a fim de verificar as fases cristalinas, bem como impurezas presentes na amostra e possíveis modificações após o tratamento térmico de piroexpansão. No difratograma da VN, Figura 14, foi observado o pico característico desta argila em $2\theta = 6,14^\circ$, correspondendo a um espaçamento basal de 14,3 Å referente às reflexões basais do plano (002). Os picos de baixa intensidade

aparecendo em 2θ de $7,1^\circ$ ($12,5 \text{ \AA}$) e $18,1^\circ$ ($4,9 \text{ \AA}$) também são característicos da vermiculita. De acordo com a literatura (El Mouzdahir *et al.*, 2009; Marcos *et al.*, 2009; Turianicová *et al.*, 2014), os picos em 2θ de $6,1^\circ$ e $7,1^\circ$ estão relacionados aos diferentes estados de hidratação da camada d'água e à presença de fases interestratificadas. O pico encontrado a aproximadamente $7,1^\circ$, correspondendo a distância de $12,5 \text{ \AA}$, representa uma interestratificação da biotita/vermiculita conhecida como hidrobiotita. Outros autores associaram estes mesmos picos à presença de cátions intercalados hidratados, como Mg^{2+} e K^+ (El Mouzdahir *et al.*, 2009). A amostra analisada apresenta interestratificações de vermiculita mais biotita com distâncias de $12,5 \text{ \AA}$, $3,1 \text{ \AA}$ e $1,7 \text{ \AA}$ e ainda a presença de biotita com distância de $2,4 \text{ \AA}$. Estes valores corroboram com os da literatura observados por Martins (2000); Viera e De Souza (2010).

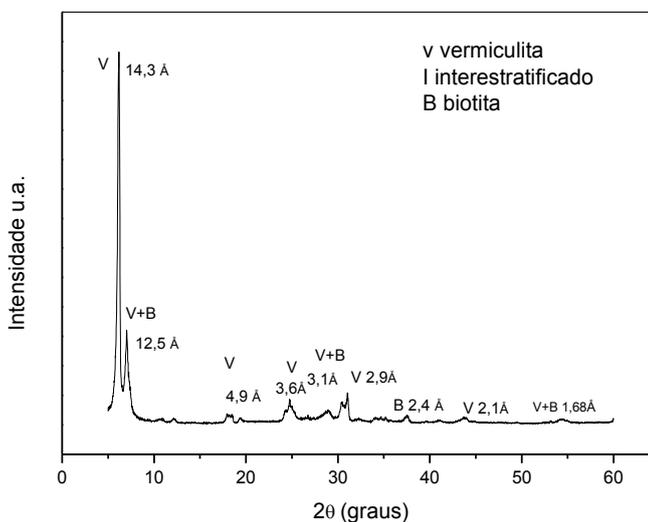


Figura 14 - Difratograma de raios X da vermiculita natural (VN).

A Figura 15 apresenta os difratogramas das amostras de vermiculitas natural e piroexpandida. Os dados apresentados sugerem que houve redução de intensidade dos picos após o tratamento de piroexpansão, que segundo Turianicová *et al.* (2014) pode estar relacionado à remoção de parte da água das intercamadas de vermiculita. O pico em 2θ de $8,8^\circ$ (10 \AA) está relacionado à vermiculita desidratada ou fase semelhante à mica (Medri *et al.*, 2015). As reflexões que aparecem com distância interplanar basal de $14,5 \text{ \AA}$ e $4,9 \text{ \AA}$ são picos característicos da vermiculita e outras distâncias de $12,5 \text{ \AA}$ referentes à presença clorita, $10,0 \text{ \AA}$ referente à mica, $3,6 \text{ \AA}$; biotita e $2,9 \text{ \AA}$ caracterizando a presença da enstatita. Como consequência de possíveis modificações devido ao efeito da piroexpansão à estrutura do argilomineral.

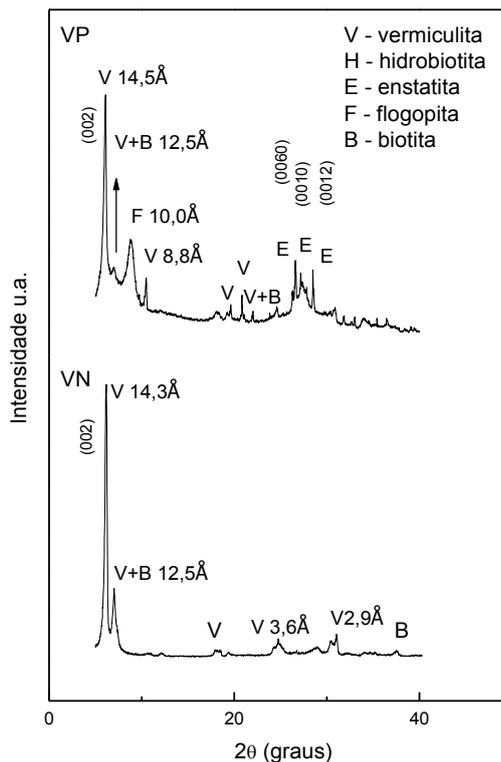


Figura 15 - Difratoograma de raios X da vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP).

4.1.5 Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro na região do infravermelho das vermiculitas natural (VN) e piroexpandida (VP) são ilustrados na Figura 16. Ambas apresentam bandas de absorção largas e intensas em 3345 cm^{-1} e 3422 cm^{-1} , respectivamente, atribuídas ao alongamento OH de água adsorvida entre camadas e grupos hidroxila na região interlamelar (Turianicová *et al.*, 2014); na sequência aparecem às bandas de absorção entre 1640 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} , referentes às deformações angulares da água, confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e adsorvidas na superfície por ligações de hidrogênio (Silverstein, 2007; Silva, 2012).

Considerando-se as duas argilas, as bandas de intensidade forte que aparecem em 958 cm^{-1} e 837 cm^{-1} , respectivamente, são atribuídas ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas (Lin-Vien *et al.*, 1991). Outras absorções foram observadas em 826 cm^{-1} e 789 cm^{-1} e são atribuídas às vibrações de deformação da ligação Al-OH, e em 768 cm^{-1} e 700 cm^{-1} estão associados à deformação da ligação Al-O (Silva, 2012). A vermiculita piroexpandida (VP) quando comparada à natural (VN), apresenta bandas

atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H e de H₂O e, referentes às deformações angulares da água com menor intensidade devido ao processo de piroexpansão. Entretanto, o estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si aparece com maior intensidade para a VP, provavelmente devido às modificações ocorridas pelo tratamento térmico de piroexpansão. Estes dados corroboram com os resultados obtidos pela análise granulométrica (AG), onde a argila VP apresentou maior percentual de sílica. Os traços de moléculas de água e grupos OH ainda presentes no espectro da VP evidenciam que não houve uma completa desidroxilação quando do processo de expansão, que depende das condições de secagem, temperatura e tamanho de partícula.

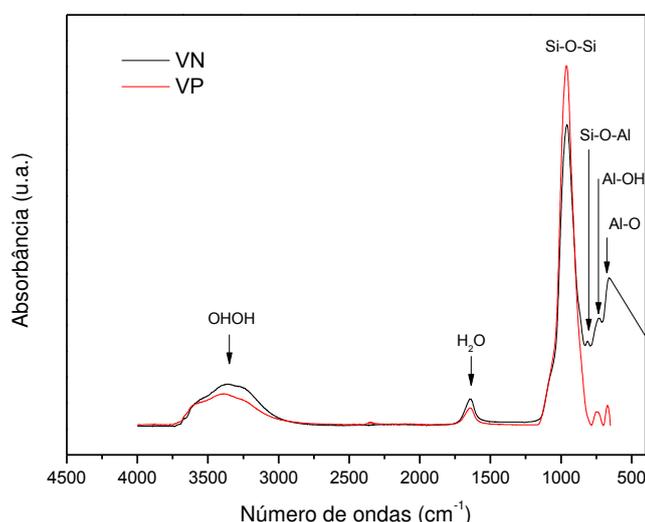


Figura 16 - Espectro de infravermelho da vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP).

4.1.6 Termogravimetria (TG)

As curvas TG das argilas vermiculitas natural VN e piroexpandida VP estão ilustradas na Figura 17 (a e b), respectivamente, onde observa-se uma perda de peso total de aproximadamente de 16% para a VN e cerca de 13% para a VP, ambas à 1000 °C. As perdas de peso estão relacionadas com a água adsorvida e água na região interlamelar. Na primeira perda de peso, ocorre a desidratação da VN entre 24 e 95°C e da VP entre 25 e 126°C, que corresponde à perda de água livre fisicamente adsorvida na superfície. As perdas de massa na faixa de 124 a 211°C da VN e, 126 a 238°C da VP podem ser atribuídas à remoção de moléculas de água livre. As perdas de massa na faixa de temperatura de aproximadamente 500-800 °C para ambas as

amostras podem ser atribuídas à perda de água interlamelar, que estão em contato com os cátions na região intercamada (Valášková *et al.*, 2009; Sutcu, 2015). A região entre 800 e 1000°C registra picos endotérmicos, que podem ser atribuídos à formação de novas fases cristalinas do tipo enstatita (Pérez-Maqueda *et al.*, 2003).

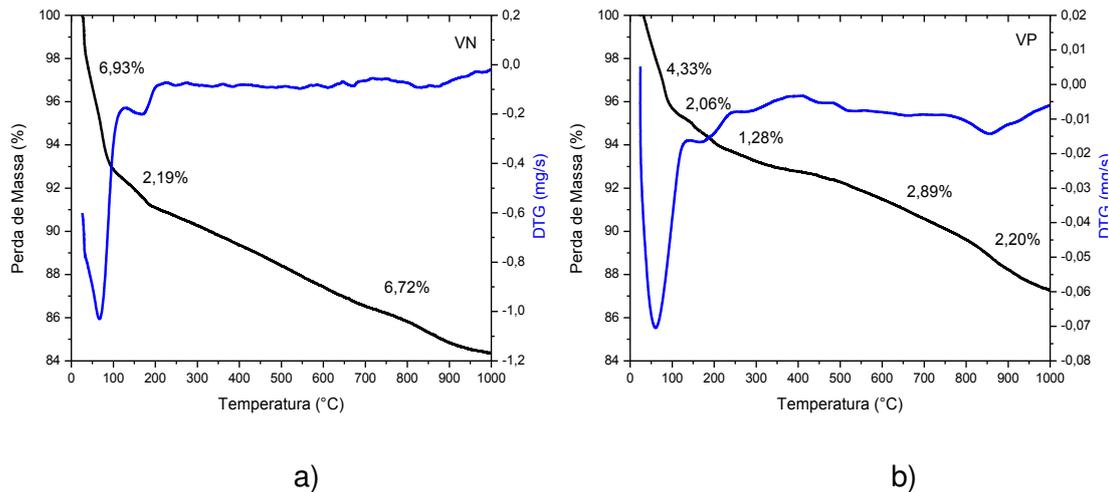


Figura 17 - Curvas TG das argilas vermiculitas natural a) (VN) e b) piroexpandida (VP).

Caracterização do BioPE e de seus Biocompósitos

4.1.7 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX das amostras de BioPE e de seus biocompósitos de VN e VP estão apresentados na Figura 18 (a e b), respectivamente. Comparando os difratogramas dos biocompósitos percebe-se que para o sistema (a) BioPE/VN a intensidade dos picos de argila VN a $2\theta \sim 6,14^\circ$ e $2\theta \sim 7,02^\circ$ respectivamente aumentam com o aumento do teor de argila. No entanto, esses picos não foram afetados nos biocompósitos do BioPE-VN. Esta é uma indicação de que a argila VN é pouco dispersa na matriz de BioPE. Na Figura 19 (b) BioPE/VP, pode-se observar que a intensidade dos picos do BioPE não é afetada pela adição de até 5 pcr de argila VP. Em maior conteúdo de argila VP (10 pcr) a intensidade do pico de BioPE é diminuída, indicando que o grau de cristalinidade é reduzido. Isso significa que uma quantidade maior de argila VP é necessária para afetar o grau de cristalinidade do BioPE. A intensidade dos picos característicos da argila VP aumenta com o aumento do conteúdo de argila VP. Ao contrário do que aconteceu com os biocompósitos BioPE-

VN, quando a argila VP é adicionada ao BioPE, os picos de baixa intensidade em $2\theta = 6,19^\circ$, referente a reflexão do planos basal (002) característicos da VP são ampliados, indicando uma boa dispersão desta argila na matriz do BioPE (Martins, 2000; Viera e De Souza, 2010; Silva, 2012). A matriz de BioPE apresentou em ambas as figuras picos de difração em $2\theta = 21,5^\circ$, $23,9^\circ$ e $36,2^\circ$, que são atribuídos aos planos cristalográficos (110), (200) e (020) respectivamente (Sui *et al.*, 2009). A intensidade dos picos característicos do BioPE sofreram atenuação à medida que houve um crescente incremento de argila VN, indicando que esta argila está dificultando a cristalização do BioPE. Este parece ser um comportamento típico desta argila, pois o mesmo comportamento pode ser observado em DRX de biocompósitos de biopolietileno com argila vermiculita organofílica (BIOPE/OVMT) em trabalho realizado por Hanken (2014). Nogueira *et al.* (2005) investigaram compósitos de PP e argila bentonita sem modificação e observaram através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) que a argila alterou a cristalinidade do PP devido às interações entre os componentes. Estas mudanças foram observadas através da variação química e da largura da linha dos núcleos de silício e alumínio nos nanocompósitos quando comparados com os espectros das análises da argila.

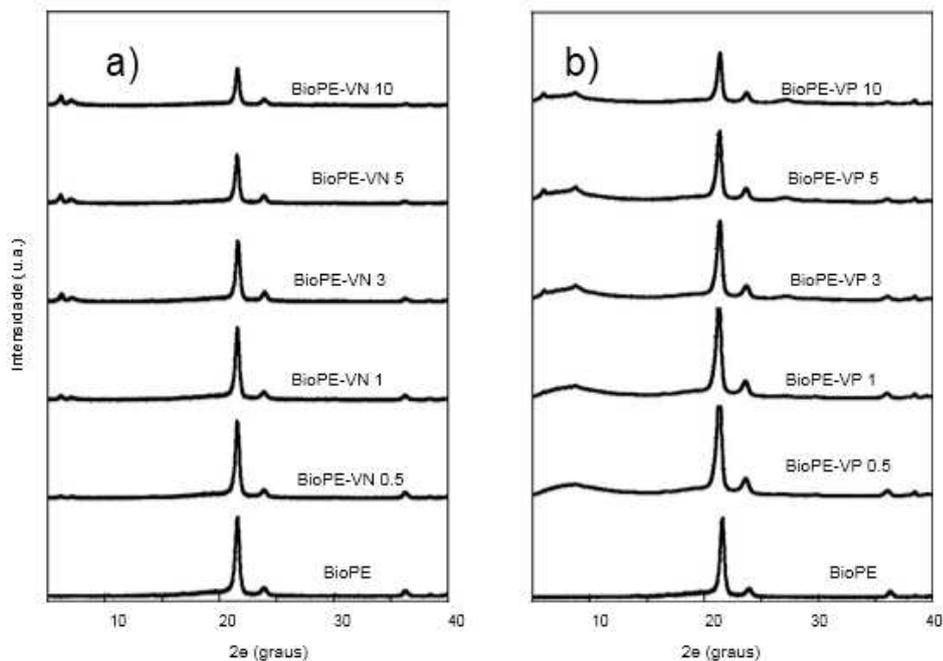


Figura 18 – Difratomogramas das amostras de BioPE e seus biocompósitos de a) BioPE/VN e b) BioPE/VP.

O grau de cristalinidade do BioPE puro e do BioPE presente nos biocompósitos BioPE-VN e BioPE-VP, calculado usando a equação 1, está resumido

na Tabela 5. Pode-se observar que a adição de argila VN no BioPE leva à diminuição na cristalinidade do BioPE. A cristalinidade do BioPE diminui com o aumento do teor de argila de 3 para 10 pcr. Com a adição de argila VP ao BioPE, há apenas uma pequena diminuição na cristalinidade do BioPE, que permanece quase inalterada para o conteúdo de argila VP de até 5 pcr. A diminuição da cristalinidade do BioPE é mais pronunciada para o biocompósito BioPE/VP contendo 10 pcr de argila VP. O grau de cristalinidade do BioPE nos biocompósitos BioPE/VP é superior ao do BioPE nos biocompósitos BioPE/VN.

Tabela 5 - Grau de cristalinidade (X_c) do BioPE e do BioPE presente nos biocompósitos BioPE-VN e BioPE-VP calculados a partir dos padrões de DRX.

Composições	X_c (%)
BioPE	62.5
BioPE0,5VN	60.2
BioPE1VN	60.6
BioPE3VN	58.4
BioPE5VN	54.6
BioPE10VN	50.8
BioPE0,5VP	61.2
BioPE1VP	61.1
BioPE3VP	61.6
BioPE5VP	61.4
BioPE10VP	59.2

4.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 19 mostra as curvas DSC dos biocompósitos BioPE e BioPE/VN e BioPE/VP. A Figura 19a mostra os termogramas DSC de biocompósitos BioPE/VN contendo entre 0,5 e 10 pcr de argila VN. O BioPE apresenta um pico endotérmico em torno de 133,6° C. Não há alteração significativa na temperatura de fusão do BioPE com a adição de argila VN. Por outro lado, a intensidade do pico é diminuída com o aumento do conteúdo de argila VN, indicando que a presença de argila VN está dificultando a cristalização da matriz de BioPE. Resultado semelhante foi observado por Oliveira *et al.* (2009) que estudaram as propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas de compósitos de argila de polietileno de alta densidade (PEAD)/vermiculita.

Os autores observaram uma diminuição no X_c do PEAD com o aumento no teor de argila vermiculita até 20%. A Figura 19b mostra os termogramas DSC dos biocompósitos BioPE/VP. Como observado nos biocompósitos BioPE/VN, o pico de fusão do BioPE é ligeiramente afetado com a adição de argila VP. A diminuição no pico de fusão do BioPE é observada apenas para os biocompósitos contendo 5 e 10 pcr de argila VP, indicando que uma quantidade maior de argila é necessária para dificultar a cristalização do BioPE.

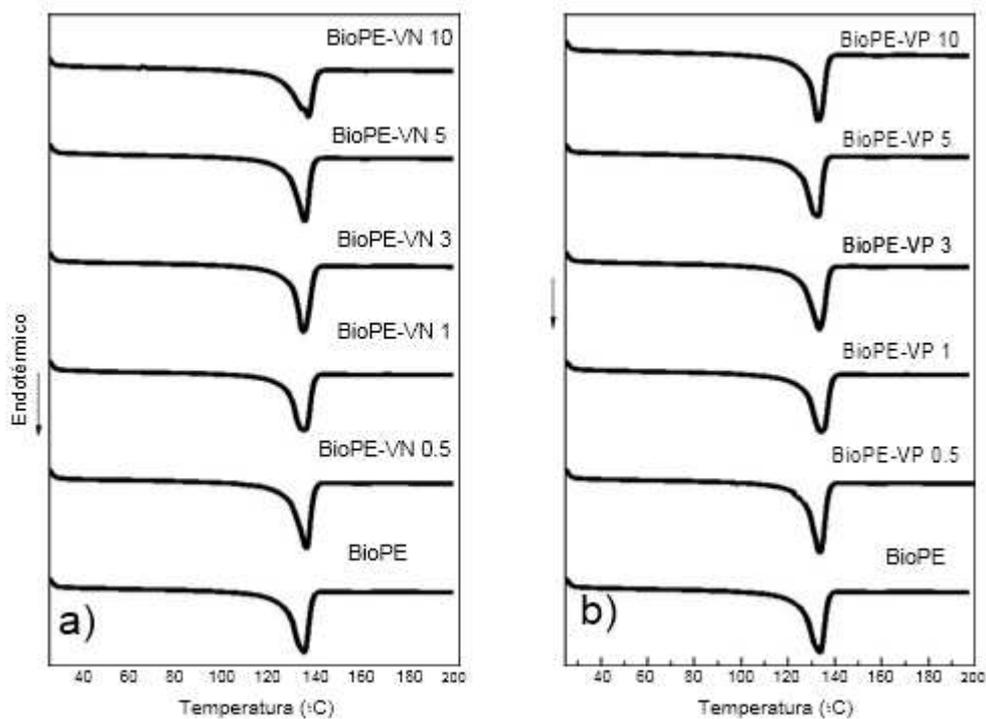


Figura 19 – Curvas DSC dos biocompósitos: a) BioPE/VN; b) BioPE/VP.

A Tabela 6 mostra a entalpia de fusão (ΔH_m), a temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade (X_c), calculado de acordo com a equação 2, do BioPE puro e do BioPE presente nos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP. O BioPE presente nos biocompósitos BioPE/VP apresenta maior entalpia de fusão do que o BioPE presente nos biocompósitos BioPE/VN, o que pode ser atribuído ao menor tamanho de partículas VP quando comparado ao VN, como pode ser observado através da análise de microscopia óptica (Figura 28). A T_m de BioPE não é afetado na presença de argilas VN ou VP. O X_c de BioPE diminui com o aumento do teor de argila VN, corroborando os resultados obtidos pela DRX. Por outro lado, na presença de argila VP, a diminuição no X_c de BioPE é observada apenas para os teor de argila VP de 5 e 10 pcr. Pode-se observar também que o grau de cristalinidade do BioPE nos

biocompósitos do BioPE/VP é superior ao do BioPE nos biocompósitos do BioPE/VN, também observado pelo DRX (Tabela 6).

Tabela 6 -. Entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) do BioPE puro e do BioPE presentes nos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP.

Amostras	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c(%)
BioPE	166,4	133,6	57,4
BioPE0,5VN	160,5	134,6	55,3
BioPE1VN	158,5	133,1	54,7
BioPE3VN	158,0	133,1	54,5
BioPE5VN	153,3	133,8	52,9
BioPE10VN	148,5	135,4	51,2
BioPE0,5VP	166,8	133,6	57,5
BioPE1VP	165,1	134,2	56,9
BioPE3VP	167,1	133,4	57,6
BioPE5VP	159,6	132,5	55,0
BioPE10VP	159,0	132,7	54,8

4.1.9 Espectrofotometria Vibracional Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O BioPE é formado pela repetição dos grupos $-(CH_2)-$, onde é possível observar no espectro da Figura 20 as bandas de absorbância associadas aos três modos de vibração da ligação C-H características das ligações simples do tipo sp^3 , cujos valores das bandas de absorção se situam nas seguintes regiões espectrais: 2950 e 2850 cm^{-1} (valência), entre 1418 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} (pêndulo) e em aproximadamente 700 cm^{-1} e 745 cm^{-1} (torção) (Hagemann *et al.*, 1989). As ligações covalentes C-C proeminentes da matriz de BioPE são geralmente observadas com picos de absorbância em um número de onda na região entre 1000-1250 cm^{-1} . Todavia, o padrão de FTIR do BioPE mostrado na Figura 20 não apresenta essas vibrações, pois isso é decorrente da simetria de cadeia do polietileno e da pequena massa dos grupos laterais, que induzem à simetria das vibrações C-H e não permitem o movimento do carbono por inércia. Portanto, a ligação C-C será observada apenas em polímeros que apresentam uma assimetria de cadeia, como no caso do polipropileno e do poliestireno, ou que tenham uma estrutura simétrica, mas com grupos volumosos, como no caso do PTFE

(Torres *et al.*, 2010). As bandas de absorção relativas ao BioPE nos biocompósitos de a) BioPE/VN e b) BioPE/VP sofreram alterações minimamente perceptíveis quando comparadas às da matriz de BioPE. Este fenômeno pode estar associado ao índice de refração da amostra em função do incremento de argila (material cristalino), que refletiu no grau de cristalinidade do BioPE, conforme dados coletados por DRX e DSC. Segundo Canevarolo Jr (2004) a penetração do feixe IR (absorção no infravermelho) é dependente da razão entre o índice de refração da amostra e o do cristal (elemento principal de um acessório óptico ATR de um espectrômetro, contudo, este efeito é pequeno e às vezes não é considerado).

Considerando ambos os biocompósitos, o par de bandas na faixa de 2867 cm^{-1} e 2785 cm^{-1} é respectivamente referente às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 e a banda na faixa de 1429 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} indica vibração de flexão do grupo CH_2 (Araújo *et al.*, 2006). Observam-se ainda bandas de absorção na região entre 1074 cm^{-1} e 952 cm^{-1} , que se tornam mais intensas à medida que aumenta o teor de argila. Estas são referentes ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al respectivamente presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas da argila (Vien, 1991).

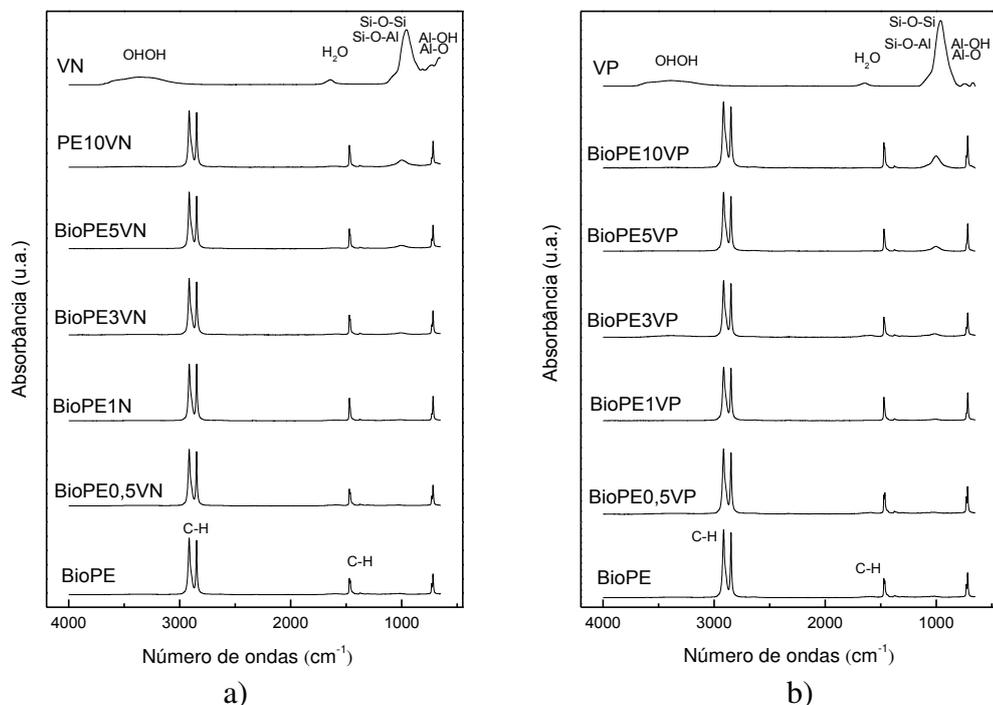


Figura 20 - Espectro de infravermelho do BioPE e seus biocompósitos a) PE/VN e b) PE/VP.

4.1.10 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 21 (a e b) e Tabela 7 apresentam os resultados obtidos para a temperatura de deflexão térmica (HDT) dos sistemas estudados. A temperatura de deflexão térmica da matriz polimérica foi de 63 °C, que comparada a apresentada pelo fabricante, 74 °C (Anexo A), pode ter sofrido influência do histórico térmico devido ao processamento. A adição das argilas, partículas rígidas, em geral aumentam a HDT da matriz polimérica, então, como esperado, a HDT do BioPE foi aumentada com a adição de argilas VN e VP. Verifica-se que este efeito variou entre aproximadamente (5 e 16)% conforme o incremento de argila. Uma possível interpretação é que a presença de partículas de argila restringe a mobilidade das cadeias de BioPE, resultando no aumento da HDT. Passador *et al.* (2013) estudaram o efeito da OMMT (montmorilonita organofílica) em blendas de HDPE/LLDPE e após a compatibilização, nas propriedades de temperatura deflexão térmica através de análises em HDT/VICAT e pela análise dinâmico-mecânica (DMA), observaram que para os dois ensaios as amostras apresentaram propriedades superiores quando comparadas a blenda pura, sendo este efeito mais pronunciado para as amostras compatibilizadas.

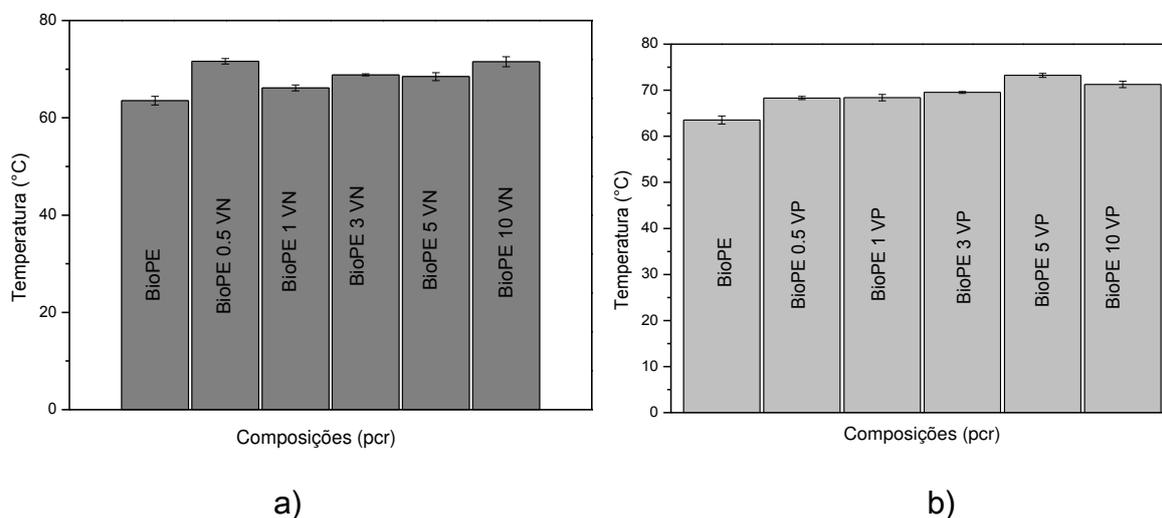


Figura 21 - Temperaturas de deflexão térmica (HDT) da matriz de BioPE, dos sistemas BioPE/VN e do sistema BioPE/VP.

Tabela 7 – Temperatura de deflexão térmica (HDT) do BioPE e seus sistemas.

Sistemas (pcr)	HDT (°C)
BioPE	63,53 ± 0,89
BioPE 0,5VN	67,63 ± 0,55
BioPE 1VN	66,13 ± 0,61
BioPE 3VN	68,83 ± 0,21
BioPE 5VN	68,47 ± 0,81
BioPE 10VN	71,53 ± 1,03
BioPE 0,5VP	68,30 ± 0,35
BioPE 1VP	68,40 ± 0,35
BioPE 3VP	69,53 ± 0,21
BioPE 5VP	73,23 ± 0,45
BioPE 10VP	71,24 ± 0,69

4.1.11 Termogravimetria (TG)

A Figura 22 (a e b) apresenta as curvas de termogravimetria do biopolietileno puro PE e seus biocompósitos de BioPE/VN e BioPEVP.

Na Figura 22 (a e b) observa-se que a degradação do BioPE teve início em aproximadamente 266 °C, sendo completada em 544 °C; estes valores se referem à estrutura química das poliolefinas, que são constituídas apenas de carbono e hidrogênio, logo o resíduo de sua degradação é próximo de zero. Observa-se ainda que os sistemas contendo 0,5 e 3 pcr de VN e 1 e 10 pcr de VP apresentaram estabilidade térmica menor em relação a matriz de BioPE. Os demais sistemas foram mais estáveis termicamente quando comparados à matriz polimérica, sugerindo que a argila melhorou a estabilidade térmica, pois a difusão de produtos voláteis foi dificultada pela provável dispersão da argila (Hong *et al.*, 2008). Acima da temperatura de 500 °C todos os sistemas apresentaram resíduo de degradação superior ao do polietileno, conforme o incremento de argila, evidenciando os resíduos inorgânicos da carga. Hanken (2014) observou comportamento semelhante em estudo de biocompósitos de biopolietileno com vermiculita organofílica, no entanto, verificou maior temperatura inicial de degradação para os teores de 5 e 10 pcr de argila e, concluiu que foi provavelmente devido à adsorção físicoquímica dos produtos de

degradação na superfície dos silicatos e pelo efeito de labirinto das lamelas de silicato dispersas no compósito, pois estes efeitos combinados retardam a volatilização dos produtos originados pela decomposição térmica da matriz.

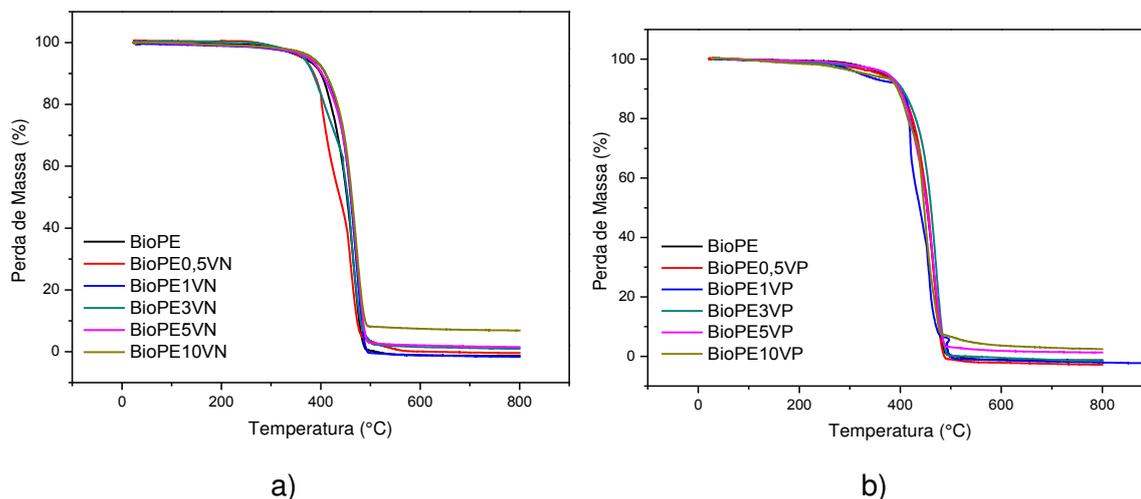


Figura 22 - Curvas TG da matriz de BioPE e seus biocompósitos de a) BioPE/VN e b) BioPE/VP.

4.1.12 Teste de Inflamabilidade Horizontal (UL94HB)

A Figura 23 (a e b) e Tabela 8 apresentam o comportamento da velocidade de queima (mm/min) para os sistemas em estudo. Para a matriz polimérica foi possível observar que ocorreu um gotejamento contínuo, com formação de fios do material, emissão de fumaça branca sem formação de fuligem e chama amarelada. Para os biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP foi observado pouco gotejamento e formação de uma camada preta (cinzas) na frente de queima em contato com chama. Estas observações podem ser atribuídas a uma camada protetora de argila. As cinzas isolam a base do polímero do calor formando uma barreira e reduzindo o escape de gases voláteis da combustão do polímero. De acordo com os resultados, a adição de VN e VP ao BioPE promoveu uma diminuição na taxa de queima. Percebe-se que as cargas VN e VP, de um modo geral, se comportaram como barreira, provocando um atraso no processo de queima dos biocompósitos, provavelmente devido à diminuição de difusão de moléculas de oxigênio nos biocompósitos. Estes resultados sugerem que as cargas atuaram como isolantes aos produtos voláteis de degradação. Verifica-se que os sistemas que apresentam VN (3 e 5) pcr e VP (0,5 pcr) em sua composição têm redução de inflamabilidade de aproximadamente 16 e 8%, respectivamente. No

geral, a taxa de queima dos biocompósitos contendo argila VP é maior do que a dos que contêm argila VN. A maior taxa de queima dos biocompósitos contendo argila VP pode ser atribuída à remoção de água entre camadas de argila vermiculita após o processo de piroexpansão, como pode ser observado por DRX e FTIR. Isso pode ter influenciado no menor efeito da propriedade antichama desta amostra, pois o volume de água presente na amostra natural exibe um efeito diluidor na fase gasosa, reduzindo a quantidade de oxigênio disponível nas vizinhanças da fase condensada e na zona de queima gasosa (Gallo, 1998). Pelos resultados obtidos tem-se que a argila sem modificação química e térmica atuou melhor na propriedade antichama o que é bastante significativo para o polietileno de alta densidade, isto evidencia que a argila VN é mais eficaz que a VP quanto à propriedade antichama. Este resultado é interessante, pois o gasto energético durante a piroexpansão da vermiculita, uma argila regional de baixo custo, natural e de boa qualidade, eleva o valor desta. Os valores de velocidade de queima obtidos para as amostras em estudo permitem classificá-los segundo a norma UL-94HB, onde a velocidade máxima de queima é de 40mm/mim (Barbosa *et al.*, 2014; Oliveira *et al.*, 2015).

Hanken (2014) estudou as propriedades antichama de biocompósitos de biopolietileno e argila vermiculita organofilizada com sal quartenário de amônio Praepagen WB e, através de ensaios de inflamabilidade (UL-94HB) observou que a argila tratada com tensoativo acelerou a velocidade de queima de forma gradativa com o crescente teor de argila, de maneira que para 10 pcr de argila a velocidade aumentou 84% em relação a matriz de BioPE.

Barbosa *et al.* (2014) investigaram as propriedades de inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno com argila montmorilonita organofilizada com sal quaternário de amônio Praepagen WB e, dois compatibilizantes polares, PE-g-AA e PE-g-MA. Ambos os sistemas apresentaram taxas de queima superiores a matriz de PE, sendo maior para as amostras contendo PE-g-AA. E o aumento foi gradativo quando se aumentou a quantidade do teor de sal de amônio para a organofilização. Os autores concluíram que esta aceleração na velocidade de queima pode ser atribuída ao maior número de unidades carbônicas do modificador da argila, que degradam em temperaturas mais baixas que a da matriz.

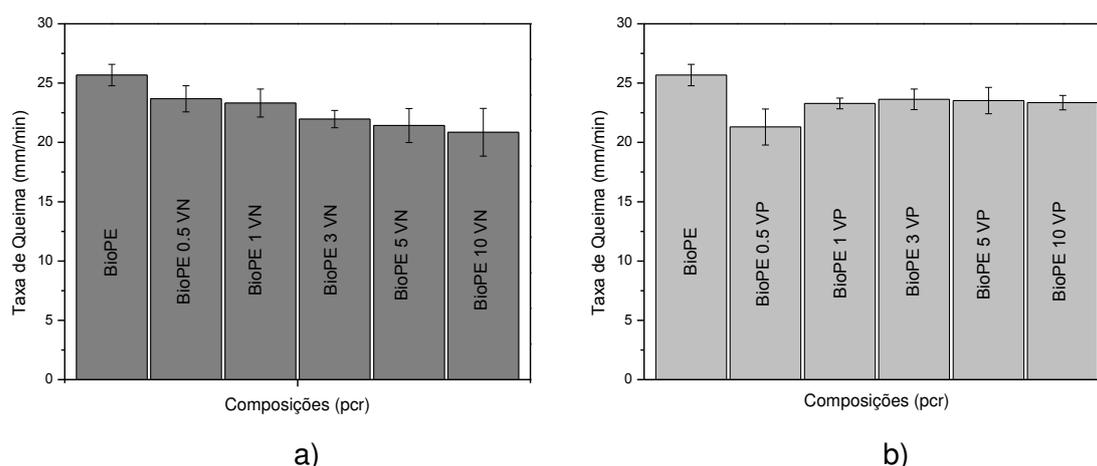


Figura 23 - Taxa de Queima da matriz de BioPEAD e dos biocompósitos BioPE/VN (a) e BioPE/VP (b).

Tabela 8 – Taxa de queima do BioPE e seus biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP.

Sistemas (pcr)	Taxa de Queima (mm/min)	
	VN	VP
BioPE	25,68 ± 0,91	25,68 ± 0,91
BioPE 0,5	23,68 ± 1,10	21,30 ± 1,52
BioPE 1	23,32 ± 1,18	23,29 ± 0,45
BioPE 3	21,97 ± 0,73	23,63 ± 0,87
BioPE 5	21,42 ± 1,44	23,53 ± 1,11
BioPE 10	20,86 ± 2,01	23,35 ± 0,61

4.1.13 Propriedades Mecânicas sob Tração e Impacto

Nas Figuras 24 (a e b), Figura 25 (a e b), Figura 26 (a e b) e Figura 27 (a e b) e, Tabela 9, encontram-se os resultados das propriedades mecânicas para a matriz de biopolietileno e os demais sistemas estudados contendo as argilas VN e VP.

A Tabela 9 resume os resultados das propriedades mecânicas do BioPE e dos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 0,5-10 pcr de argila VN ou VP. Pode-se observar que o módulo de elasticidade e a resistência à tração permanecem quase inalterados com a adição de argilas VN e VP ao BioPE, enquanto o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto diminuem com o aumento do conteúdo VN ou VP, concordando com os dados obtidos para o módulo de elasticidade, onde o teor crescente de argila favoreceu o aumento da rigidez, comprometendo assim a ductilidade dos biocompósitos. Esses resultados podem ser atribuídos também à falta de adesão entre o BioPE e a VN ou a argila VP, bem como a possível formação de

aglomerados de partículas de argila, como pode ser observado por MEV (Figuras. 29 e 30).

A resistência ao impacto dos biocompósitos BioPE/VN é semelhante à dos biocompósitos BioPE/VP contendo a mesma quantidade de argila. Alguns autores (Sagui *et al.*, 1998; Saujanya e Radhakrishnan, 2001) sugerem que cargas lamelares como talco, por exemplo, diminuem o impacto devido ao efeito nucleante que aumenta a cristalinidade e fragiliza o material. Neste trabalho foi observado efeito semelhante, em que a vermiculita diminuiu a tenacidade da matriz. Outro fator observado com relação ao teor crescente de argila é que devido à falta de adesão entre a matriz e as cargas ocorre a propagação da fissura e quanto mais cargas mais concentração de tensões e microfissuras. O incremento nas propriedades mecânicas destes biocompósitos foi mais modesto devido também ao caráter apolar da matriz, que desfavorece a má dispersão da carga e aumenta a tendência de formação de aglomerados (Barbosa, 2009). Hanken (2014) desenvolveu biocompósitos de biopolietileno e argila vermiculita organofílica para teores de carga entre 0,5 e 10 pcr de argila e, observou através de ensaio sob impacto Izod que a esta propriedade decresceu, no entanto para o incremento acima de 0,5 pcr de argila a resistência ao impacto permaneceu praticamente constante, ou seja, os sistemas tornaram-se mais rígidos com o aumento da concentração, mas a tenacidade sob impacto não foi comprometida significativamente quando comparados com o biopolímero puro.

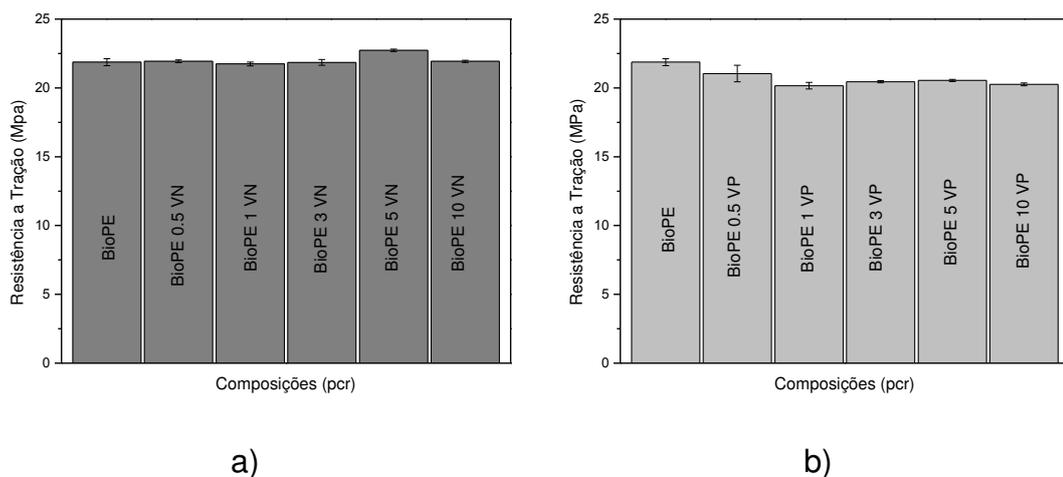


Figura 24 – Resistência à tração do BioPEAD e dos biocompósitos contendo VN(a) e VP(b).

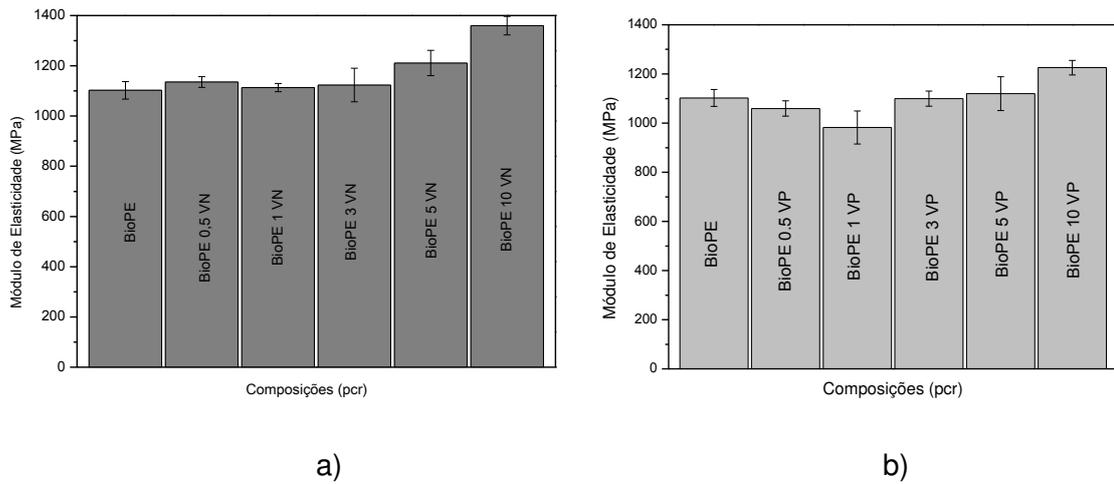


Figura 25 – Módulo de Elasticidade do BioPE e dos biocompósitos contendo VN(a) e VP(b).

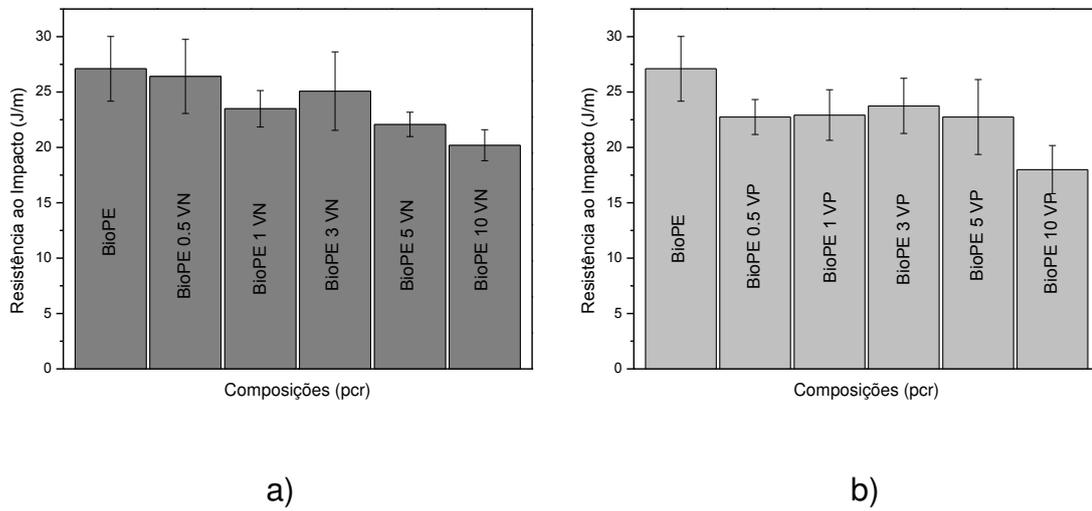


Figura 26 – Propriedades mecânicas sob impacto do BioPE e dos biocompósitos contendo VN (a) e VP (b).

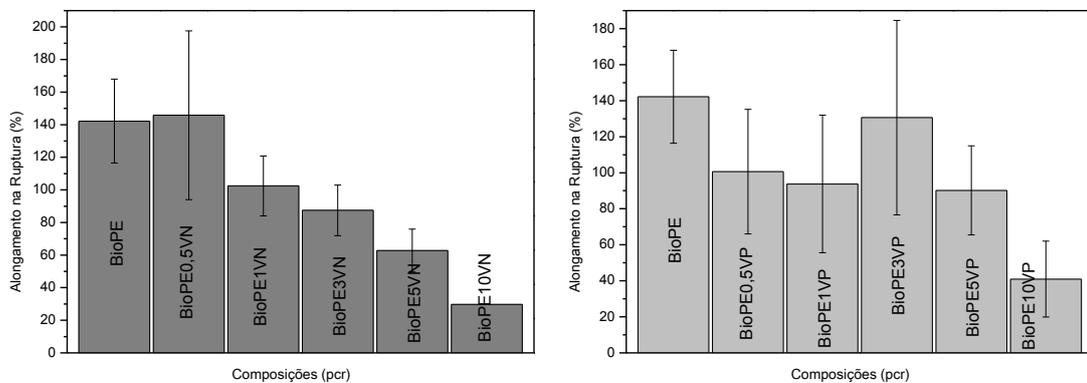


Figura 27 – Alongamento na ruptura do BioPE e dos seus biocompósitos de VN ou VP.

Tabela 9 – Valores de propriedade mecânica do BioPE e seus e dos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 0,5 a 10 phr de argila VN ou VP.

Amostras	Resistência a Tração (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto
BioPE	21,87 ± 0,25	1102,40 ± 34,61	142,21 ± 25,76	27,10 ± 2,92
BioPE 0,5VN	21,93 ± 0,10	1135,42 ± 21,57	145,82 ± 51,79	26,41 ± 3,34
BioPE 1VN	21,74 ± 0,14	1113,15 ± 16,42	102,42 ± 18,38	23,49 ± 1,65
BioPE 3VN	21,85 ± 0,21	1123,52 ± 66,87	87,48 ± 15,55	25,08 ± 3,54
BioPE 5VN	22,13 ± 0,08	1211,13 ± 50,18	62,81 ± 13,16	22,07 ± 1,10
BioPE 10VN	21,93 ± 0,08	1359,64 ± 36,81	29,79 ± 9,06	20,19 ± 1,40
BioPE 0,5VP	21,04 ± 0,60	1059,43 ± 31,26	100,61 ± 34,56	22,75 ± 1,58
BioPE 1VP	20,16 ± 0,24	982, 44 ± 67,09	93,76 ± 38,21	22,92 ± 2,28
BioPE 3VP	20,45 ± 0,08	1099,88 ± 30,81	130,58 ± 53,93	23,75 ± 2,49
BioPE 5VP	20,54 ± 0,08	1119,73 ± 68,59	90,21 ± 24,73	22,74 ± 3,48
BioPE 10VP	20,26 ± 0,10	1225,54 ± 29,89	40,96 ± 21,07	17,99 ± 2,17

4.1.14 Microscopia Óptica (MO)

A Figura 28 (a, b, c, d, e, f, g, h, i e j) mostra as micrografias ópticas dos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP. No caso dos biocompósitos BioPE/VN (Figuras 28 - a, c, e, g e i), muitos aglomerados de argila são observados. O tamanho médio dos aglomerados é aumentado com o incremento do conteúdo de argila VN. Os biocompósitos de BioPE/VP (Figuras. 28 - b, d, f, h, j) apresentam aglomerados menores, provavelmente devido a taxa de cisalhamento utilizada no processo de extrusão e moldagem por injeção, que foi suficiente para quebrar a maioria dos aglomerados de argila VP, resultando em uma boa dispersão na matriz de BioPE.

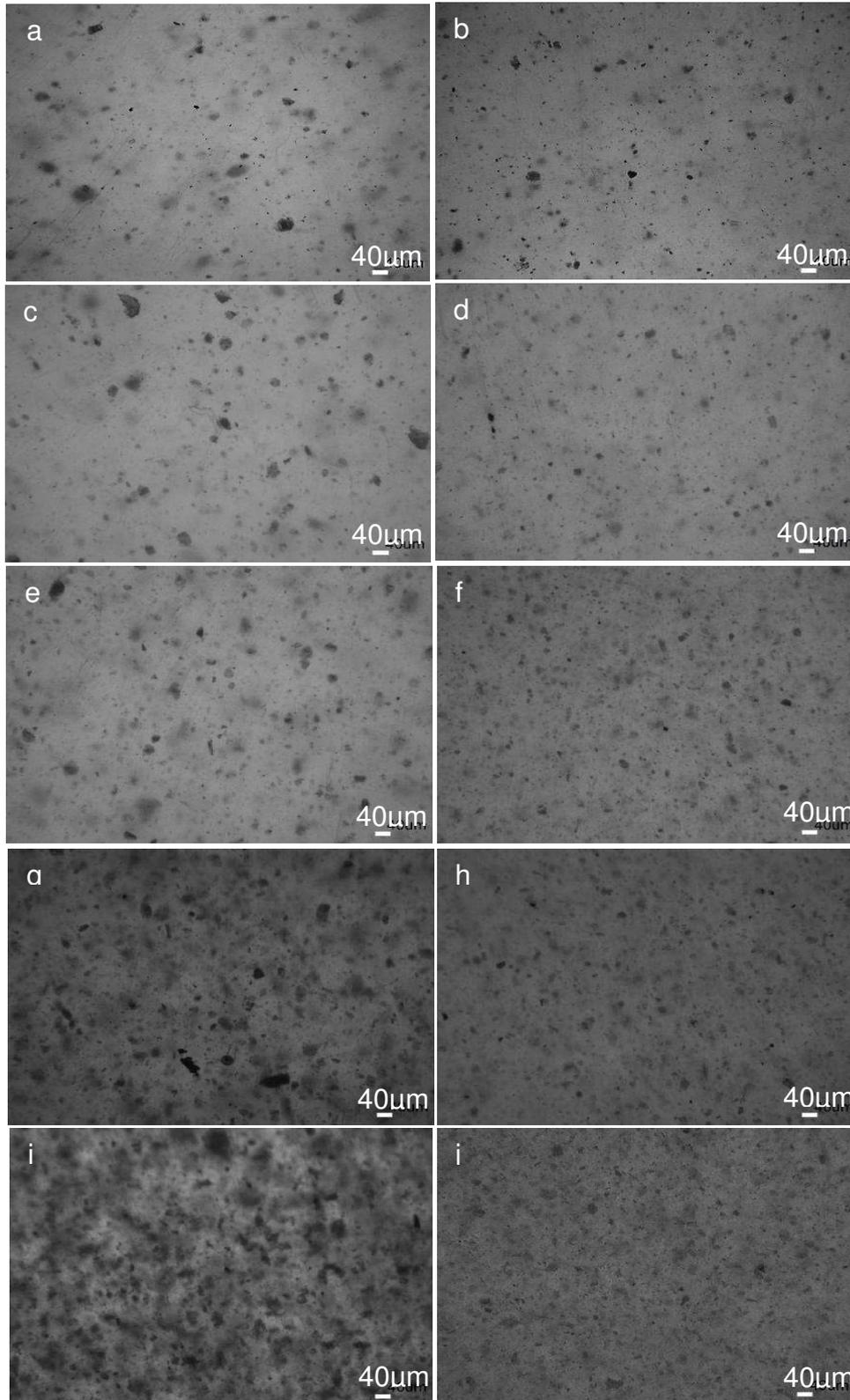


Figura 16 - Micrografias MO dos biocompósitos: a) BioPE/VN 0.5; b) BioPE/VP 0,5; c) BioPE/VN 1; d) BioPE/VP 1; e) BioPE/VN 3; f) BioPE/VP 3; g) BioPE/VN 5; h) BioPE/VP 5; i) BioPE/VN 10; j) BioPE/VP 10.

4.1.15 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 29 e 30 mostram as micrografias obtidas por MEV dos biocompósitos BiPE/VN e BioPE/VP, respectivamente, contendo 0,5 - 10 pcr de VN ou argila VP. A partir das micrografias do MEV dos biocompósitos, apenas alguns aglomerados de argila (destacadas por um círculo) são observadas. Há falta de adesão entre os aglomerados e a matriz de BioPE e muitos aglomerados foram removidas da matriz de BioPE. Isso já era esperado, já que as argilas VN e VP são inorgânicas e possuem grupos polares e a matriz BioPE é apolar, resultando na falta de afinidade, o que pode ser responsável pela diminuição da resistência ao impacto do BioPE na presença de argilas VN e VP.

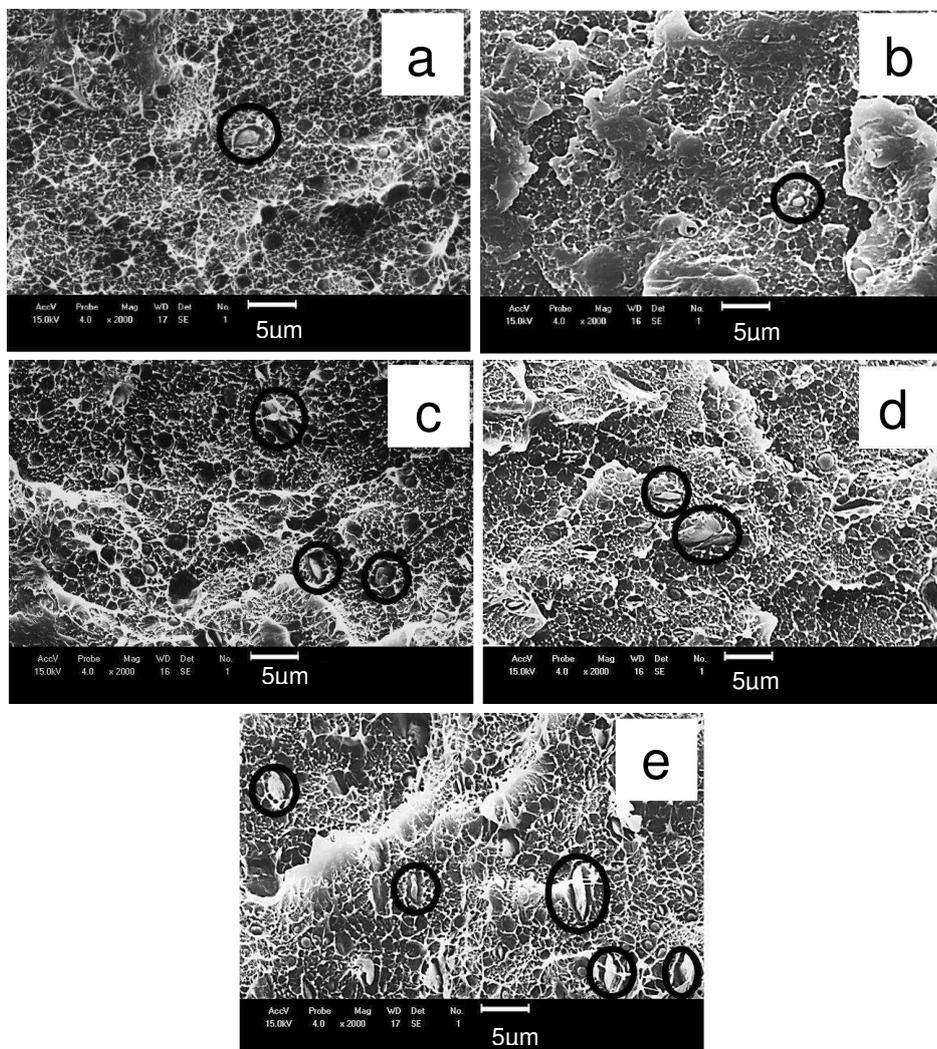


Figura 17 - Micrografias obtidas por MEV de biocompósitos BioPE/VN: a) BioPE/VN 0.5; b) BioPE/VN 1; c) BioPE/VN 3; d) BioPE/VN 5; e) BioPE/VN 10.

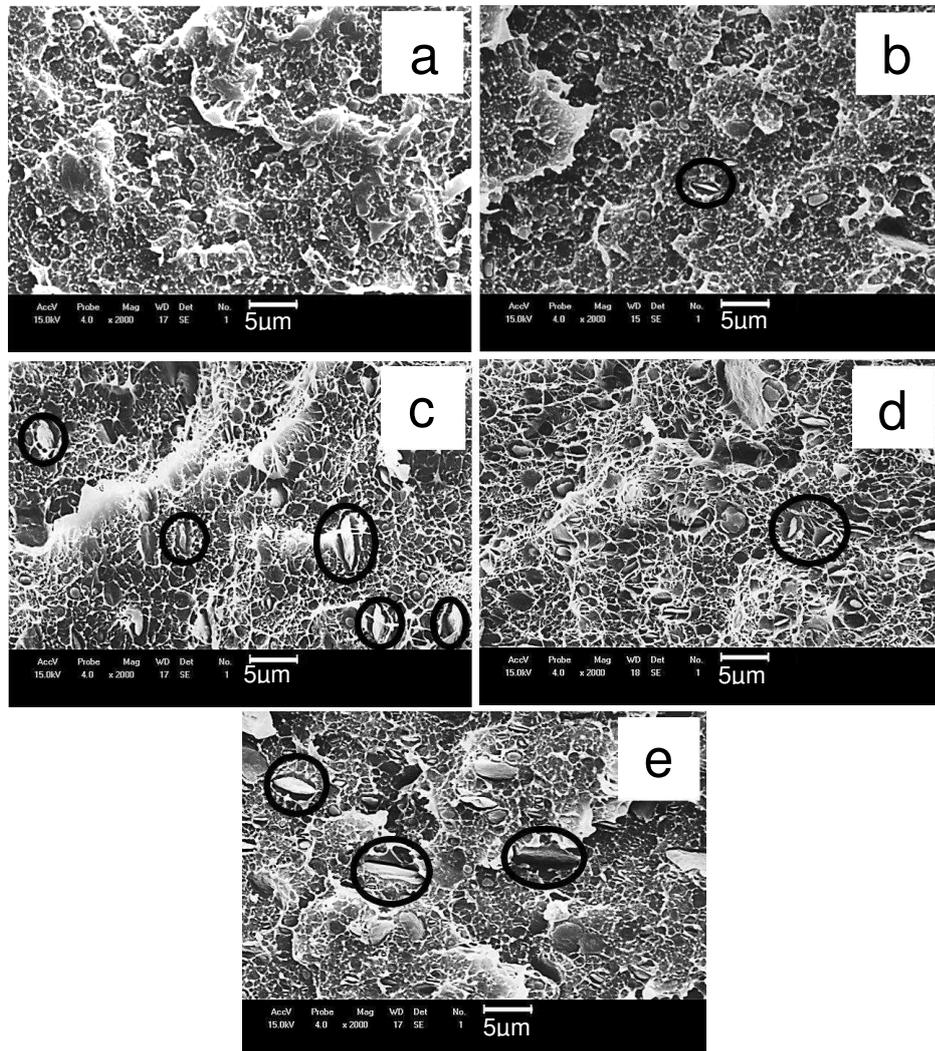


Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV de biocompósitos BioPE/VP: a) BioPE/VP 0,5; b) BioPE/VP 1; c) BioPE/VP 3; d) BioPE/VP 5; e) BioPE/VP 10.

4.1.16 Comportamento Reológico em Regime Oscilatório

Inicialmente foi realizado um estudo visando analisar o efeito do processamento no comportamento reológico do biopolietileno. A resina de BioPE foi processada por extrusão e depois por injeção. Estas duas etapas foram comparadas com o BioPE virgem, ou seja, sem processar, conforme recebido do fabricante.

A variação da viscosidade complexa com frequências em escala logarítmica para as três amostras de biopolietileno, biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei), encontra-se na Figura 31. As três amostras apresentam comportamento pseudoplástico típico, com a

viscosidade decrescendo com o aumento da frequência aplicada aos biopolímeros. O efeito das diferentes etapas de processamento sobre o perfil das curvas reológicas dos biopolietilenos pode ser observado com um discreto aumento da componente viscosa em baixas frequências (região de platô), podendo ser atribuído a possível reticulação da matriz sendo mais pronunciado para o biopolietileno processado somente por extrusão (BioPE e). No entanto, em frequências acima de 10 rad/s observou-se uma convergência para a viscosidade complexa das amostras, se sobrepondo ao biopolímero virgem, provavelmente devido ao alinhamento preferencial das macromoléculas no sentido do escoamento, que oferece menor resistência a deformação.

Outra informação que se pode retirar desta curva é a relação entre a inclinação da curva e a distribuição de massa molar. Quanto mais independente é o decréscimo da viscosidade em função do aumento da frequência, mais estreita é a distribuição de massa molar. Porém, se a viscosidade apresentar um decréscimo mais dependente em função da frequência e maior inclinação, como podemos observar nas curvas da Figura 31, isto pode indicar que a resina tem uma distribuição de massa molar mais ampla (Cruz *et al.*, 2008).

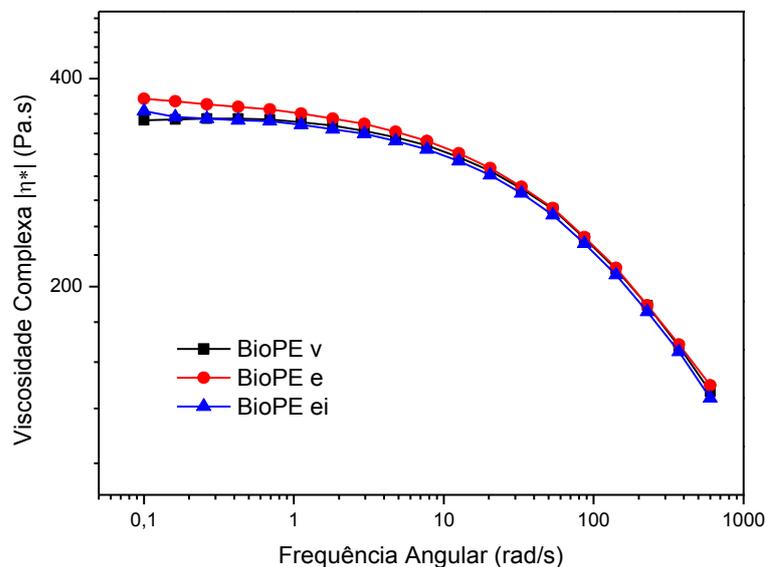


Figura 19 - Viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).

A Figura 32 ilustra as respostas reológicas de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) das matrizes de BioPE virgem e de BioPE submetidas a

diferentes processamentos. Pode-se observar que G' é sempre inferior a G'' em toda a faixa de frequência, o que caracteriza o comportamento de um líquido viscoso. O módulo de armazenamento G' e o módulo de perda G'' podem variar com o peso molecular e com a distribuição de peso molecular. A partir desta observação pode-se prever que sendo G' diferente de G'' em toda faixa de frequência, ou seja, não havendo ponto de cruzamento (cross over point), sugere-se que não houve modificação destes parâmetros e, as curvas apresentaram um comportamento típico de um homopolímero, com pequena variação na η^* (Figura 31) (Pires, 2012).

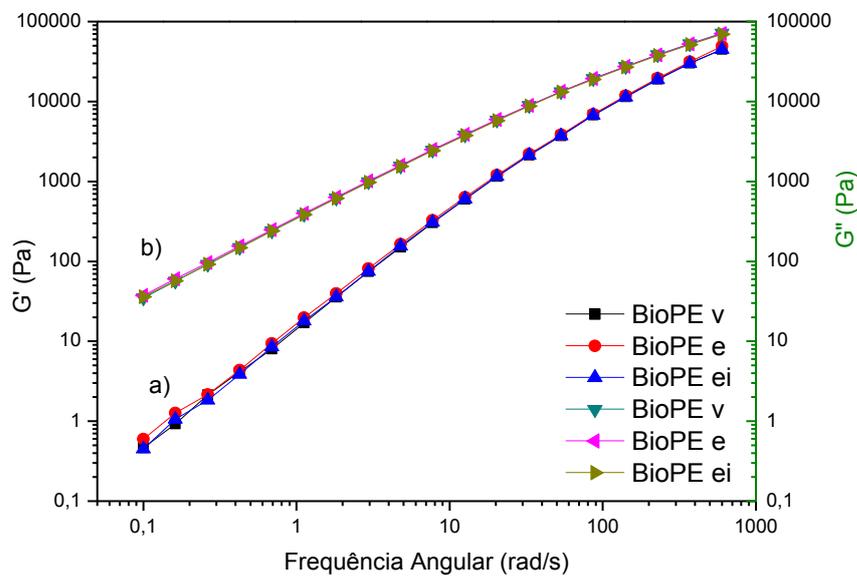


Figura 20 – a) Módulo de armazenamento (G') e b) Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).

A Figura 33 ilustra os valores de $\tan\delta$ em função da frequência angular para as resinas de BioPE virgem e de BioPE submetidas a diferentes processamento. O coeficiente de amortecimento $\tan\delta$ é obtido pela razão entre G'' e G' e, de acordo com os resultados das curvas verifica-se que a inclinação da curva de $\tan\delta$ com a frequência apresenta inclinação negativa, evidenciando o comportamento predominante de um fluido viscoso para todas as amostras.

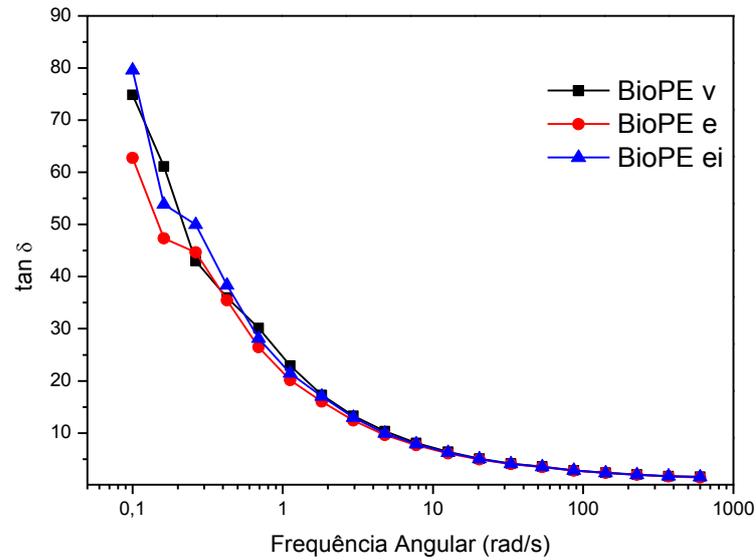


Figura 21 - Coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).

Na Figura 34 está ilustrada curva Cole-Cole dos BioPE virgem e BioPE submetidos a diferentes processamentos, onde se observa que todas as amostras formaram um semicírculo, mostrando um comportamento típico de um fluido homogêneo e viscoso (Chen *et al.*, 2013).

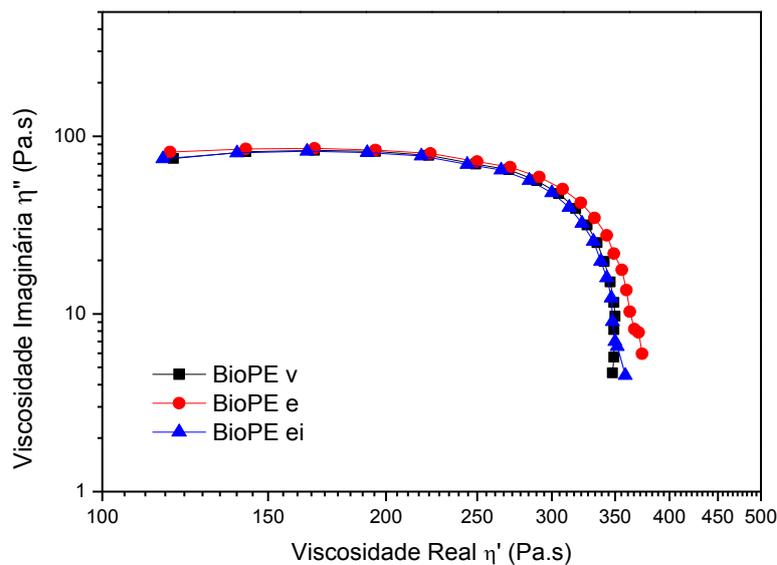


Figura 22 – Viscosidade Real (η') em função da Viscosidade Imaginária (η'') para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).

A Figura 35 ilustra os gráficos de G' em função de G'' das matrizes de BioPE virgem e submetidos a diferentes processamentos. Verifica-se que G' aumenta com G'' , indicando que não houve mudança na estrutura das amostras, pois de acordo com o monitoramento na inclinação da curva G' versus G'' , a declividade da curva não foi alterada, ou seja, as amostras estudadas se comportam tipicamente como homopolímeros, homogêneos e viscosos (Chen *et al.*, 2013).

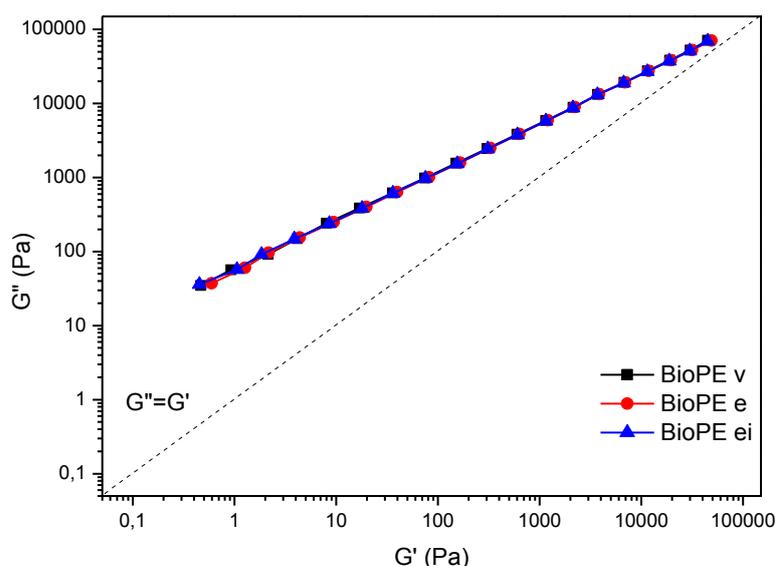


Figura 23 – Gráfico de G' em função de G'' para as amostras de biopolietileno virgem (BioPE v), biopolietileno extrusado (BioPE e) e biopolietileno extrusado e injetado (BioPE ei).

As propriedades de um modo geral, de materiais produzidos a partir de resinas poliméricas podem ser afetadas por uma série de fatores. Entre eles encontra-se a degradação causada pelo reprocessamento destes materiais plásticos que favorecem alterações na estrutura do polímero, por exemplo, a redução (ou o aumento) do peso molecular por quebra de ligações (ou o estabelecimento de reticulações), a criação de ligações insaturadas por ataque químico ou térmico e as ciclizações causadas por reações de cadeias laterais, com consequente diminuição das propriedades mecânicas, além da variação da viscosidade do fundido e de modificações na cor e na inflamabilidade do plástico (Alcântara *et al.*, 1995).

A partir desta etapa serão discutidos os resultados das análises reológicas dos sistemas de BioPE contendo argila vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP). Para fins de comparação com demais sistemas obtidos o BioPE virgem, conforme

recebido do fabricante, foi submetido a processos de misturas por extrusão e conformação por injeção e será então denominado de BioPE.

A Figura 36 (a e b) ilustra o comportamento reológico da viscosidade complexa em regime viscoelástico linear a 200°C, para o BioPE e para os sistemas contendo vermiculita natural (VN) e piroexpandida (VP) com concentrações de 0,5 a 10 pcr.

Pode-se observar que, a viscosidade complexa (Figuras 36 a e b) das amostras apresentaram perfis semelhantes, com um platô newtoniano em baixas frequências para teor de até 3 pcr. À medida que o teor de argila aumenta, há uma tendência de aumento no valor da viscosidade complexa a baixas frequências, isso significa que os sistemas apresentam maior resistência ao fluxo (Ercan *et al.*, 2010). Para os biocompósitos contendo 5 e 10 pcr de argila VN ou VP, o comportamento é alterado de newtoniano para pseudoplástico. A partir da frequência de 10 rad/s para a VN e, 1 rad/s para a VP, é possível observar um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade complexa diminui com o aumento da frequência e se aproxima do polímero puro em frequências elevadas. Para os sistemas contendo VP, a partir de 1 rad/s percebe-se que as curvas vão se distanciando da matriz, de modo que a viscosidade vai diminuindo com incremento de argila. Isto se deve ao fato de uma menor resistência a deformação devido ao alinhamento preferencial das partículas de argila e das moléculas do polímero, no sentido do escoamento (campo de fluxo) (Li *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2009). À medida que o teor de argila aumenta acima de 5 pcr, há uma tendência a aumentar o valor da viscosidade complexa em baixas frequências, significando que os sistemas têm maior resistência ao fluxo, mas esse comportamento é mais significativo para BioPE/VP contendo 10 pcr de argila VP que possui uma viscosidade mais alta que a matriz BioPE e o biocompósito de BioPE/VN 10 para frequências inferiores a 1 rad/s. A adição de carga aumentou o caráter pseudoplástico da resina em questão, ou seja, as partículas rígidas da argila atuaram como plastificante diminuindo a viscosidade do material em frequências elevadas. O comportamento pseudoplástico de fundidos ou soluções poliméricas com cargas minerais está associado a orientação das partículas anisotrópicas da carga com aumento de taxa de cisalhamento. (Santos *et al.*, 2011; Rueda *et al.*, 2017).

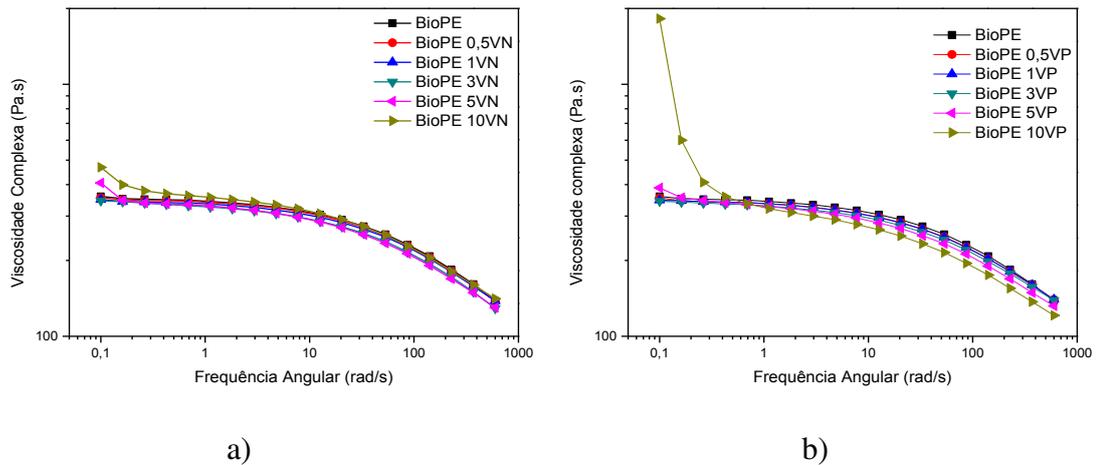


Figura 24 - Viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência angular para as amostras de Biopolietileno BioPE e das demais composições contendo VN(a) e VP(b).

Nas Figuras 37 (a e b) e Figuras 38 (a e b) estão apresentados os resultados de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda), respectivamente, onde observa-se que comparado ao BioPE, o G' tende a aumentar com o teor crescente de argila e sua inclinação (declividade) torna-se menor em baixas frequências, para ambos os sistemas contendo VN e VP. Os biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo até 3 pcr da argila VN ou VP apresentam um comportamento do tipo líquido em baixas frequências. Em relação aos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 5 e 10 pcr de argila VN ou VP, o comportamento, em baixas frequências, é alterado de líquido para sólido, indicando que a argila VN ou VP está restringindo a mobilidade de cadeia do BioPE, e o comportamento está se tornando mais elástico do que viscoso. A mudança no comportamento reológico de líquido para sólido a baixas frequências (<1 rad/s), onde G' é quase independente da frequência (inclinado para zero) é uma indicação de melhor distribuição das partículas de argila e/ou aglomerados na matriz BioPE, formando uma estrutura de rede percolada (Acik *et al.*, 2016; Agrawal *et al.*, 2018). A formação da estrutura de rede percolada pode estar relacionada à maior quantidade de carga de argila, que aumenta as possibilidades de contato entre as partículas, podendo ser atribuído à tendência de formação de um pseudosólido (As'habi *et al.*, 2011; Elias *et al.*, 2016), como é o caso dos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 5 e 10 pcr de argila.

Os pontos de contatos entre partículas e/ou aglomerados tendem a formar uma rede no interior da matriz polimérica que contribui para aumentar o nível de tensão necessária para iniciar o escoamento do sistema. A formação de uma rede

percolada também pode ser um indicativo do grau de dispersão de partículas em uma matriz polimérica (Pires, 2012). Já para o módulo de perda (G'') (Figuras 38 (a e b)) não houve aparentemente mudanças significativas entre os sistemas comparados ao PE, em toda faixa de frequência, exceto para os sistemas com 10 pcr de VN ou VP (Abdel-Goad, 2011).

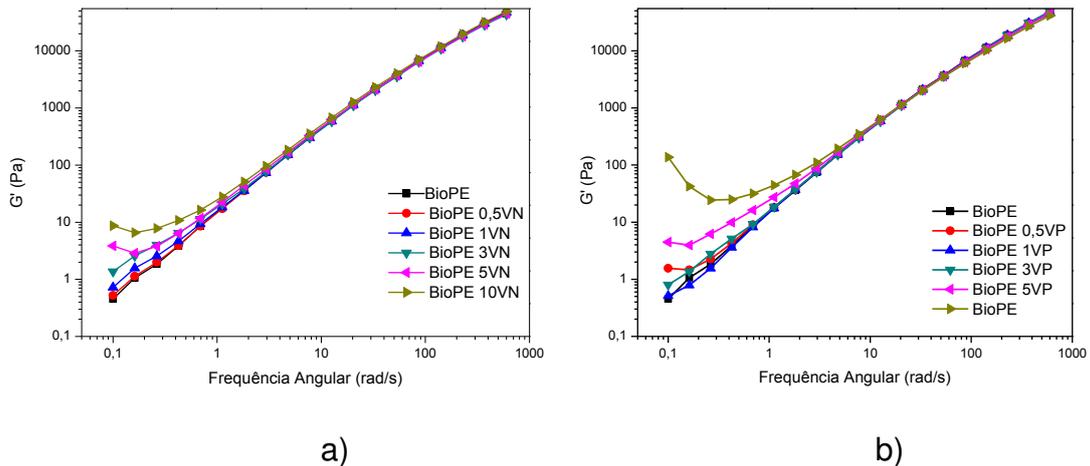


Figura 25 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno BioPE e das demais composições contendo VN(a) e VP(b).

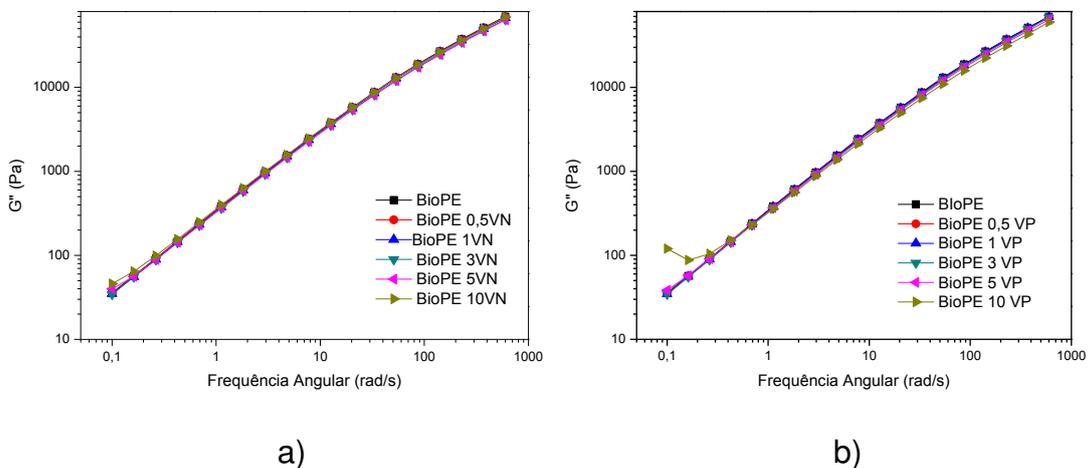


Figura 26 - Módulo de perda (G'') em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno BioPE e das demais composições contendo argila VN e VP.

Comparando os biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 10 pcr de argila, é esperado um maior grau de dispersão/distribuição da argila na matriz BioPE para o biocompósito BioPE/VP, como também observado pela MO (Figura 28). Ghanbari *et al.* (2013) relataram que o comportamento sólido do módulo de armazenamento em baixas frequências é uma indicação da existência de uma tensão de escoamento. Os autores usaram um modelo de Herschel-Buckley modificado para determinar a tensão de escoamento. Eles também relataram que uma forte interação

polímero/partícula ou partícula/partícula leva a um maior tensão de escoamento. Entretanto, neste trabalho, a tensão de escoamento (σ_0) foi determinada, de acordo com outro método descrito na literatura (Berzin *et al.*, 2001; Cassagnau, 2008; Vergnes, 2011; Genoyer *et al.*, 2017), ajustando os dados experimentais (viscosidade complexa - $|\eta^*|$) em função da frequência angular (ω) usando o modelo Carreau-Yasuda com tensão de escoamento (Equação 4):

$$|\eta| * (\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta [1 + (\lambda\omega)^a]^{(n-1)/a} \quad (4)$$

onde σ_0 é a tensão de escoamento, η_0 é a viscosidade de cisalhamento zero, λ é a constante de tempo, a é o parâmetro Carreau-Yasuda e n é o índice da lei de potência adimensional. Para o polímero puro, σ_0 é igual a zero. Este modelo contém cinco parâmetros que podem ser ajustados para obter o melhor ajuste com os dados experimentais (Genoyer *et al.*, 2017). A Figura 39 mostra as parcelas da tensão de escoamento calculada (σ_0) em função do teor de argila. Pode-se observar que um aumento maior na tensão de escoamento é observado para os biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 5 e 10 pcr de argila VN ou VP, sendo mais pronunciado para o biocompósito contendo 10 pcr de argila VP. Como foi observado na análise MEV (Figuras 29 e 30), que existe falta de adesão entre a matriz BioPE e a argila, o aumento da tensão de escoamento pode ser atribuída à interação partículas/partículas, como pode ser observado por MO (Figura 28).

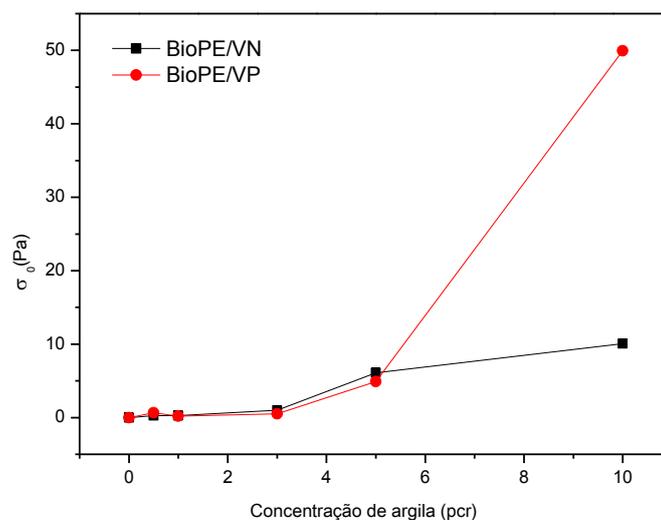


Figura 27 – Tensão de escoamento em função da concentração de argilas VN ou VP para o BioPE e seus biocompósitos.

O nível de carga e a dispersão de partículas por unidade de volume na matriz influenciará a resposta reológica dos biocompósitos. As Figuras 40 a 44 ilustram individualmente as respostas reológicas de G' e G'' dos sistemas desenvolvidos comparando-se o incremento das argilas VN ou VP em cada composição. Nas Figuras 40, 41 e 42, contendo menores teores de argila (0,5; 1 e 3 pcr) tem-se um comportamento típico de um homopolímero (Pires, 2012), apresentando pequena variação na η^* (Figura 36) e, nos valores de G' e G'' , sugerindo a formação de estruturas típicas de microcompósitos. A partir de 5 e 10 pcr de argila, observa-se um aumento na η^* (Figura 36 (a e b)) e, uma variação na declividade de G' evidenciando a resposta pseudossólida, conforme as Figuras 43 e 44, onde G' é sempre inferior a G'' em todas as faixas de frequência, sugerindo a formação de uma microestrutura de nanocompósito esfoliado ou intercalado. Segundo observações experimentais reológicas e microscópicas feitas por (Zhao *et al.*, 2005), sugerem-se que a estrutura formada seja predominante de microcompósitos ou de nanocompósitos intercalados, quando G'' foi maior que G' para todas as frequências, neste caso os sistemas apresentaram essa tendência (Zhao *et al.*, 2005).

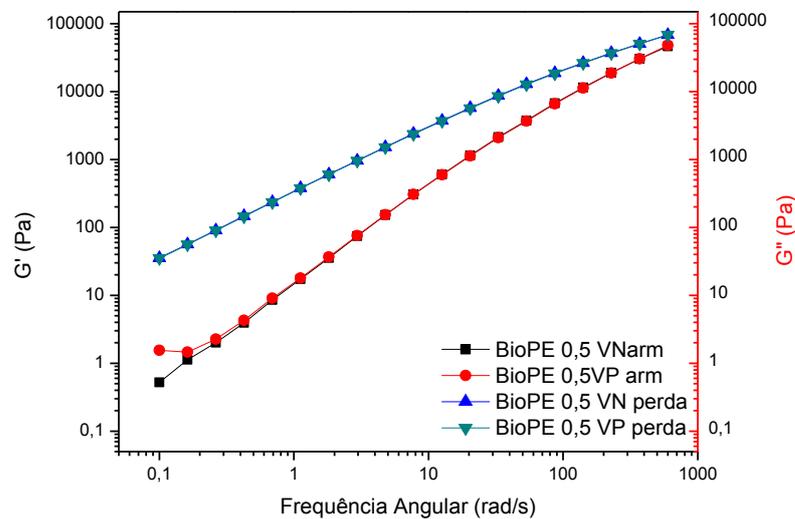


Figura 28 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 0,5VN e BioPE 0,5VP.

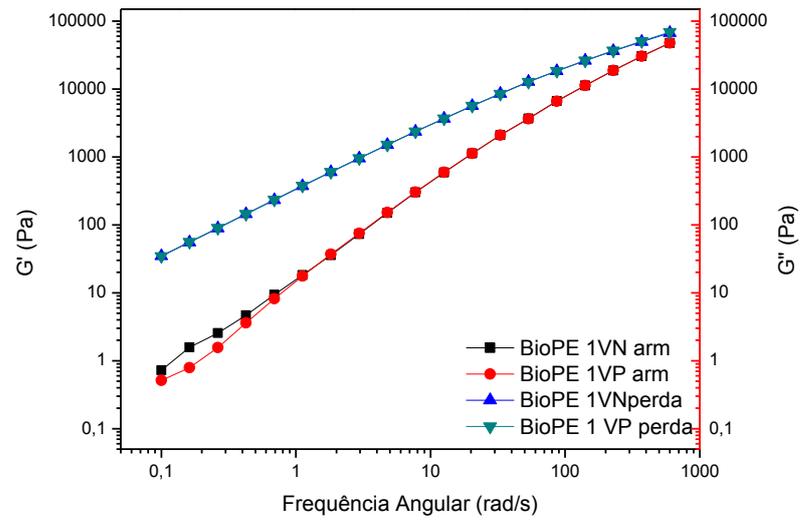


Figura 29 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 1VN e BioPE 1VP.

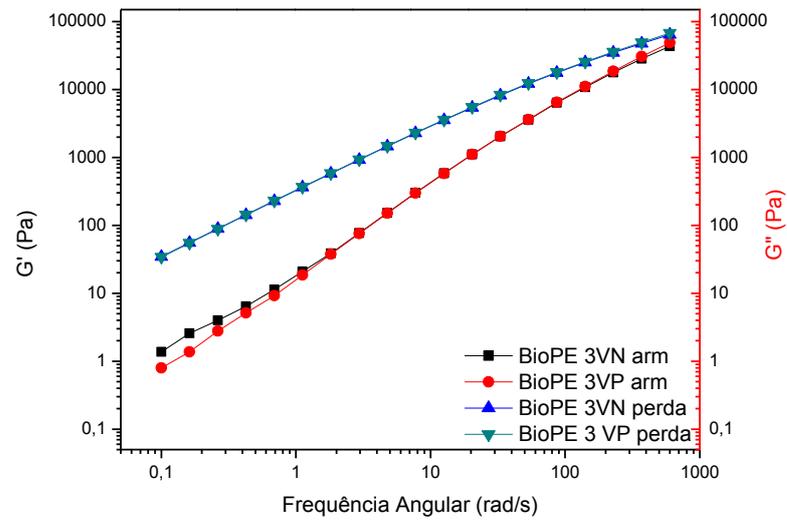


Figura 30 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 3VN e BioPE 3VP.

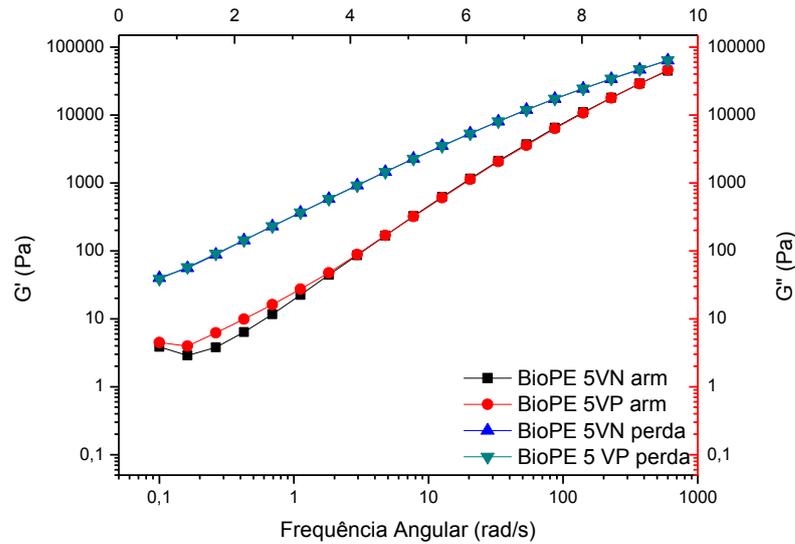


Figura 31 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 5VN e BioPE 5VP.

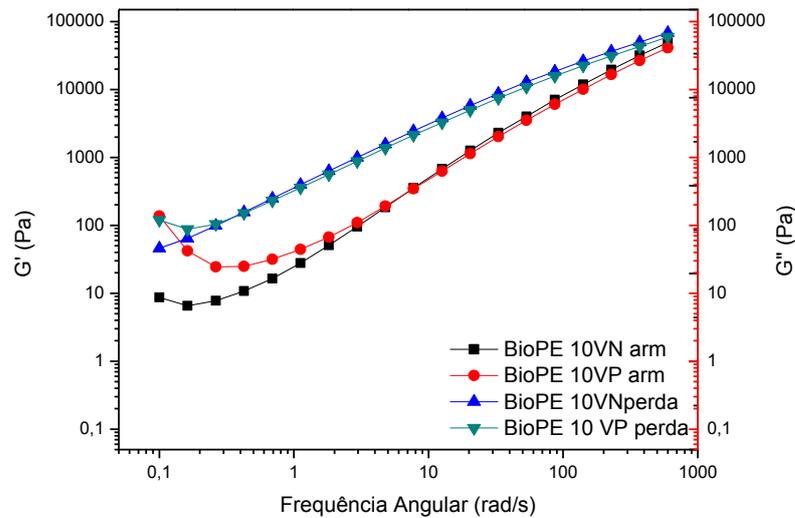


Figura 32 - Módulos G' e G'' em função da frequência angular para o BioPE 10VN e BioPE 10VP.

As Figuras 45 (a e b) mostram as plotagens do fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência angular dos biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP, respectivamente. O coeficiente de amortecimento $\tan \delta$ é obtido pela razão entre G'' e G' e, representa uma medida da habilidade do amortecimento do material e também fornece informações pertinentes a dispersão do material.

Verifica-se que para frequências abaixo de 4 rad/s o incremento das argilas VN ou VP na matriz de biopolietileno favoreceu a diminuição nos valores de $\tan\delta$, evidenciando a predominância de um comportamento elástico do material. Quando a inclinação da curva de $\tan\delta$ com a frequência apresentar inclinação negativa implica que o sistema tem comportamento de um fluido viscoelástico, enquanto que quando a inclinação for positiva a resposta elástica domina no sistema (Pires, 2012; Lino *et al.*, 2015), isto pode ser verificado mais acentuadamente para os os biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP contendo 5 e 10 pcr, onde percebe-se que há uma diminuição na inclinação das curvas em baixas frequências, indicando que o comportamento é mais elástico que viscoso. Para o biocompósito contendo 10 pcr de argila VP, o $\tan\delta$ se torna quase independente da frequência, indicando um maior grau de dispersão/distribuição da argila VP na matriz BioPE, levando à formação de uma estrutura de rede percolada. Esta característica implica que os sistemas ficaram mais rígidos devido à alta densidade de interações físicas entre a matriz e as partículas de argila, ou seja, ocorre a formação de uma rede elástica estrutural com possibilidades de percolação. Percebe-se que a $\tan\delta$ dos sistemas contendo VP em geral foram menores, sugerindo a maior rigidez destes compostos. Estes dados concordam com os resultados obtidos para o módulo elástico durante os ensaios mecânicos, que foram menores para os sistemas BioPE/VP.

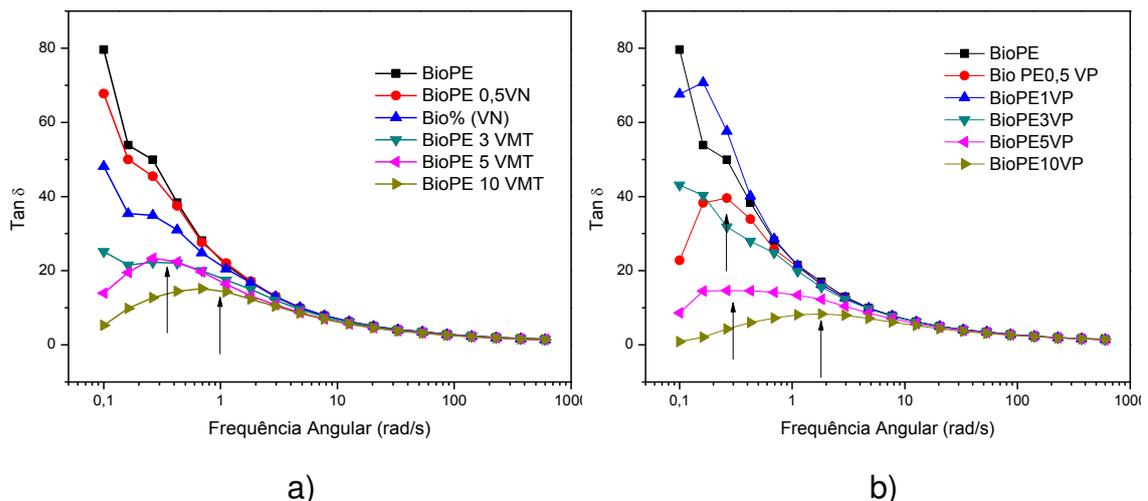


Figura 33 – Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para as amostras de biopolietileno BioPE e as demais composições contendo argila VN (a) e VP (b).

A Figura 46 (a e b) ilustra o diagrama Cole-Cole das viscosidades real e imaginária, que se caracteriza por apresentar arco de semicírculo, comportamento típico de líquido viscoso, no entanto, para as concentrações de 5 e 10 pcr das argilas

VN ou VP observa-se uma mudança no comportamento da curva, evidenciando a possível formação de um pseudo-sólido, corroborando com os dados obtidos anteriormente (Abdel-Goad, 2011)

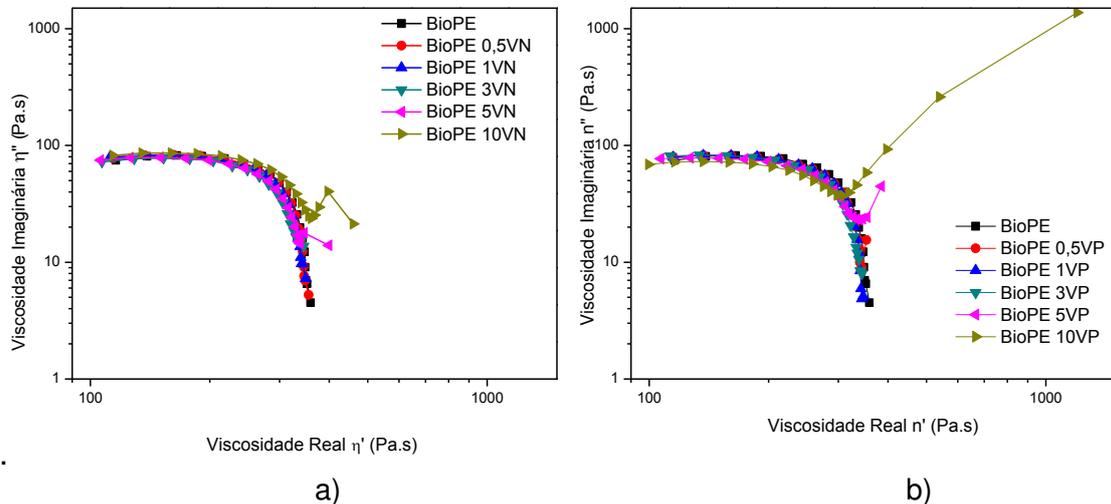


Figura 34 - Viscosidade Real (η') em função da Viscosidade Imaginário (η'') para o BioPE e seus sistemas com argila VN (a) e VP (b).

A Figura 47 (a e b) ilustra os gráficos Cole-Cole de G'' em função de G' da matriz de BioPE e seus sistemas. Geralmente G' aumenta com G'' e a diferença na mudança estrutural do material pode ser observada pelo monitoramento na inclinação da curva G' versus G'' (Li *et al.*, 2003). Nestes sistemas estudados, observa-se um gradual decréscimo na inclinação evidenciando a mudança estrutural que ocorre com o aumento da concentração de partículas de argila, este resultado corrobora com os dados obtidos na Figura 46, enfatizando a possível formação de redes estruturais de partículas que promovem mais rigidez no sistema.

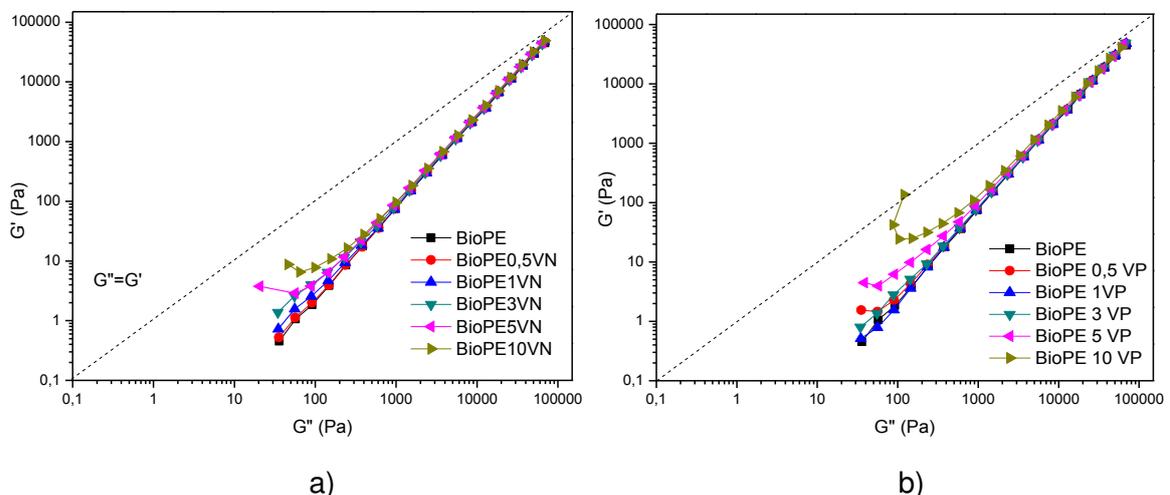


Figura 35 - Gráficos de G' em função de G'' da matriz de BioPE e dos seus sistemas com argila VN (a) e VP (b).

4.1.17 Comportamento sob Reometria Capilar

Inicialmente será avaliado o comportamento reológico do BioPE submetido a diferentes estágios de processamento.

A Figura 48 ilustra as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as amostras de biopolietileno submetidas a diferentes estágios de processamento. Para esta análise, verifica-se a sobreposição das curvas de viscosidade aparente, ou seja, todas as amostras avaliadas apresentaram perfis de curvas de viscosidade muito semelhante, sugerindo que não houve alteração significativa das amostras em função das etapas de processamento.

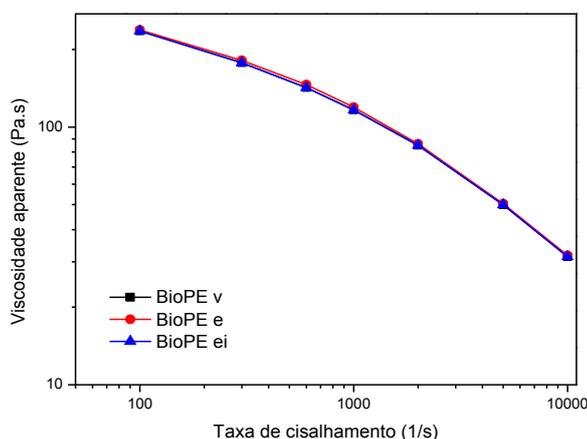


Figura 36 – Curvas de viscosidade para as amostras de biopolietileno em diferentes etapas de processamento.

Na Figura 49 têm-se as curvas de fluxo que fornecem informações acerca da natureza do fluido em altas taxas de cisalhamento. As grandezas de tensão e taxa de cisalhamento nos fornecem características do material a partir do comportamento das curvas de fluxo ser linear ou não-linear, classificando-o como fluido newtoniano ou não-newtoniano. Portanto, observa-se na Figura 49 um discreto desvio na linearidade da curva de fluxo, caracterizando os homopolímeros como fluidos não-newtonianos. A sobreposição das curvas indica que os processos de extrusão e injeção não influenciaram nas estruturas das macromoléculas submetidas a diferentes etapas de cisalhamento e temperatura. Os valores obtidos para pelo ajuste do modelo de Ostwald-de-Waele, índice de consistência (K) e índice da potência (n) encontram-se na Tabela 11.

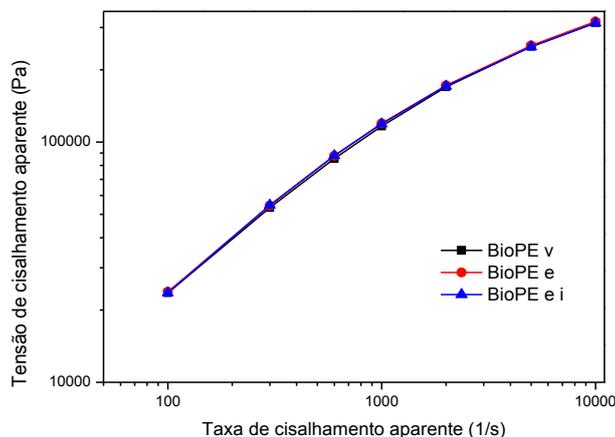


Figura 37 – Curvas de fluxo para as amostras de biopolietileno em diferentes etapas de processamento.

A Figura 50 mostra os resultados das medições reológicas em altas taxas de cisalhamento, que são comumente usadas no processo de extrusão e moldagem por injeção. A Figura 50a mostra os gráficos de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para os biocompósitos BioPE/VN. Pode-se observar que, para taxas de cisalhamento entre 100 e 1000s⁻¹, usadas no processo de extrusão, os biocompósitos BioPE/VN contendo até 5 pcr de VN, há apenas um ligeiro aumento na viscosidade com a adição de argila VN ao BioPE, indicando que o consumo de energia será próximo ao do BioPE. O aumento da viscosidade é mais pronunciado com a adição de 10 pcr de argila VN, que pode apresentar maior consumo de energia no processo de extrusão. A taxas de cisalhamento acima de 1000s⁻¹, típicas do processo de moldagem por injeção, a viscosidade dos biocompósitos BioPE/VN é próxima à do BioPE. Isso pode ser atribuído ao alinhamento das partículas de argila VN na direção do fluxo. O consumo de energia e a processabilidade serão semelhantes aos do processo de moldagem por injeção do BioPE. A Figura 50b mostra os gráficos de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento dos biocompósitos BioPEVP. Pode-se observar que, independentemente do teor de argila VP, quase não há aumento na viscosidade em toda a faixa de taxa de cisalhamento com o adição do VP ao BioPE. Isso é uma indicação de que o consumo de energia e a processabilidade no processo de extrusão e moldagem por injeção serão quase os mesmos que o do processamento de BioPE. Comparando os biocompósitos, é mais provável que o consumo de energia dos que contêm argila VN seja maior que o dos biocompósitos contendo a argila VP.

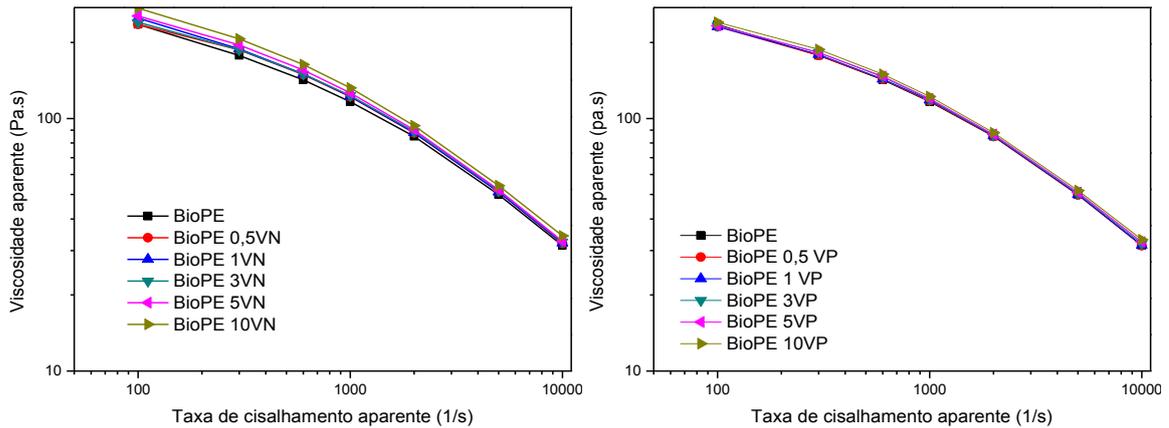
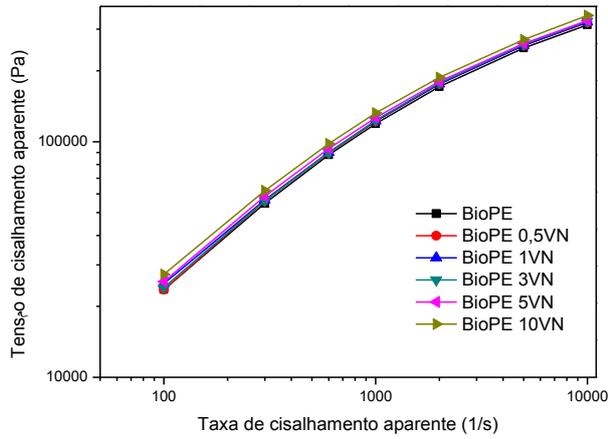
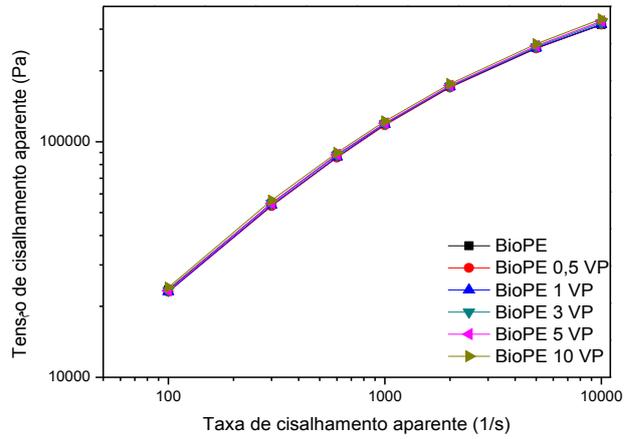


Figura 38 - Viscosidade aparente a altas taxas de cisalhamento para o BioPE e para os sistemas com argila VN (a) e VP (b).

O comportamento do BioPE e dos sistemas desenvolvidos foi analisado a partir das curvas de fluxo, Figura 51, onde se observa que a matriz polimérica e os sistemas contendo VN e VP mantêm a não linearidade sob a ação de elevadas taxas de cisalhamento, apresentando assim comportamento de um fluido não newtoniano, indicando um grau de pseudoplasticidade médio de aproximadamente 0,55 para todos os sistemas e para o BioPE, conforme apresentados na Tabela 10. O índice de consistência (K), obtido pelo ajuste do de Ostwald-de-Waele, se mostrou praticamente constante, sugerindo que o aumento do teor de argila não comprometeu a pseudoplasticidade dos biocompósitos quando comparados com a matriz, concordando com os valores de viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, que apresentaram um discreto aumento na viscosidade complexa, esquematizado na Figura 36 (a e b). A linearização foi satisfatória para o modelo do ajuste da potência, considerando que o coeficiente de correlação R^2 apresentou valores bastante próximos da unidade, o que apresenta coerência na aplicação do modelo de potência de Ostwald-de-Waele. Os valores da concentração de argila VN ou VP em função do índice da potência (n) e do índice de consistência (k) estão apresentados na Tabela 10 e, representados graficamente na Figura 52 (a e b) e Figura 53 (a e b), respectivamente.

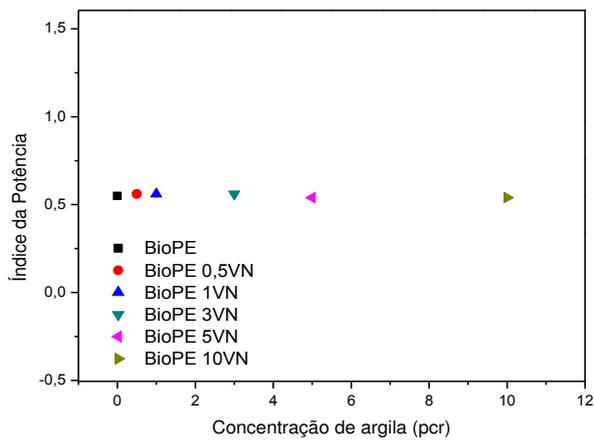


a)

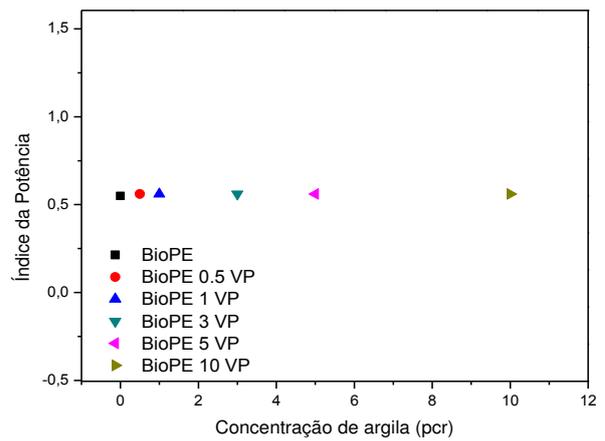


b)

Figura 39 – Curvas de fluxo para as amostras de BioPE e seus sistemas VN (a) e VP (b)



a)



b)

Figura 40 – Índice da Potência (n) em função da concentração de argila VN (a) e VP (b) para o BioPE e seus biocompósitos.

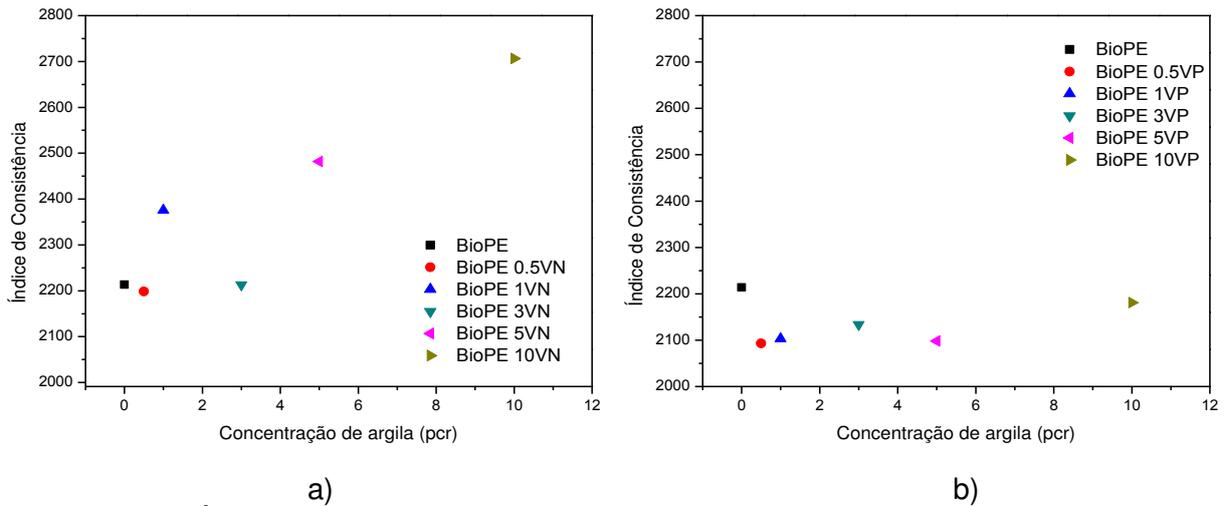


Figura 41 – Índice da Consistência (K) em função da concentração de argila VN (a) e VP (b) para o BioPE e seus biocompósitos.

Tabela 10 – Parâmetros do ajuste do modelo da potência para os biopolietilenos e seus sistemas.

Amostras	Coefficiente linear (k)	Coefficiente angular (n)	Ajuste (R ²)
BioPE v	2135,0	0,560	0,975
BioPE e	2189,7	0,559	0,972
BioPE ei	2213,6	0,557	0,970
BioPE 0,5VN	2198,3	0,560	0,969
BioPE 1VN	2375,7	0,551	0,973
BioPE 3VN	2313,0	0,561	0,970
BioPE 5VN	2481,9	0,548	0,970
BioPE 10VN	2706,4	0,543	0,972
BioPE 0,5VP	2093,1	0,563	0,972
BioPE 1VP	2103,2	0,563	0,971
BioPE 3VP	2133,5	0,562	0,972
BioPE 5VP	2097,9	0,566	0,972
BioPE 10VP	2180,7	0,563	0,973

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, foram investigadas as propriedades de biocompósitos de argila BioPE/vermiculita contendo 0,5-10 pcr de argila de vermiculita natural ou vermiculita piroexpandida.

A caracterização por difração de raios X e fluorescência de raios X das argila natural e piroexpandida evidenciaram que as amostras estudadas apresentavam o argilomineral vermiculita. As análises de Infravermelho das argilas mostraram grupos funcionais e tipos de ligações característicos, presentes nesse argilomineral. A análise granulométrica mostrou que a piroexpansão promoveu redução do tamanho médio de partículas e conseqüente aumento da área superficial.

A adição das argilas VN e VP ao BioPE aumentou a temperatura de deflexão térmica e diminuiu a taxa de queima. A resistência à tração e ao impacto diminuíram com o aumento do teor de argila, o que pode ser atribuído à falta de adesão entre a VN ou argila VP e a matriz BioPE, conforme observado nas micrografias. As análises por microscopia óptica mostraram um maior grau de dispersão da argila VP na matriz BioPE do que a argila VN, onde foram observados muitos aglomerados de argila VN. Os padrões de difração de raios X e termogramas de calorimetria de varredura diferencial mostraram que o grau de cristalinidade (X_c) do BioPE diminuiu com o aumento do teor de argila natural, enquanto para os biocompósitos preparados com a argila piroexpandida, a diminuição do X_c é observada apenas para o teor acima de 3 pcr. Medidas reológicas sob fluxo de cisalhamento oscilatório mostraram que houve formação de uma estrutura de rede percolada nos biocompósitos de BioPE contendo 5 e 10 pcr das argilas. O biocompósito contendo 10 pcr de argila piroexpandida apresentou a maior tensão de escoamento, indicando forte interação partícula/partícula. Medidas reológicas sob altas taxas de cisalhamento mostraram que os biocompósitos BioPE/VN e BioPE/VP podem ser processados por extrusão e moldagem por injeção sem aumento no consumo de energia.

Diante da proposta de se usar uma matriz de biopolímero (biopolietileno) produzida a partir de fontes renováveis e argilas, percebeu-se neste trabalho, que dependendo da aplicação a que estes materiais se destinam, esta pode ser uma escolha

relevante, tendo em vista que este polímero é um dos termoplásticos mais consumidos no mundo e, a vermiculita que encontra-se em abundância no estado da Paraíba, não contém asbestos, o que lhe confere elevado valor agregado. Logo, a obtenção de biocompósitos com características atrativas como por exemplo, maior estabilidade térmica, menor inflamabilidade, melhor processabilidade com possibilidade de aprimorar as taxas de produção, possibilidade de reprocessar peças defeituosas e a possibilidade de reciclagem das matérias primas, a partir do incremento de uma argila vermiculita (natural ou termicamente modificada) encontrada na região, confere melhoria de propriedades e favorece excelente aproveitamento econômico do mineral.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar os sistemas com adição de copolímeros.
- ✓ Avaliar as propriedades de barreira e permeabilidade a gases dos biocompósitos.
- ✓ Avaliar a morfologia destes sistemas por MET e confrontar com os demais ensaios.
- ✓ Caracterizar os compósitos por outras técnicas de inflamabilidade, através do ensaio de Calorímetro do Cone.
- ✓ Estudar a biodegradação desses sistemas.
- ✓ Avaliar propriedades antibacterianas destes sistemas.
- ✓ Avaliar a condutividade elétrica.
- ✓ Fazer uso das argilas vermiculitas natural e piroexpandidas em matrizes polares.
- ✓ Realizar análises térmicas em atmosferas oxidantes.
- ✓ Completar o estudo com análises dinâmico mecânicas (DMA).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-GOAD, M. Rheological characterization of melt compounded polypropylene/clay nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, p. 1044-1047, 2011.
- ACIK, E.; ORBEY, N.; YILMAZER, U. Rheological properties of poly (lactic acid) based nanocomposites: Effects of different organoclay modifiers and compatibilizers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 1-10, 2016.
- AGRAWAL, P.; ALVES, A. M.; BRITO, G. F.; CAVALCANTI, S. N.; ARAÚJO, A. P.; MÉLO, T. J. Effect of ethylene-methyl acrylate compatibilizer on the thermo-mechanical, rheological, and morphological properties of poly (Lactic acid)/biopolyethylene/clay biocomposites. **Polymer Composites**, v. 39, p. E164-E173, 2018.
- ALCÂNTARA, R. L.; CARVALHO, L. H.; RAMOS, S. Propriedades mecânicas de resíduos plásticos urbanos da região nordeste. I: Influência das condições de processamento. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 5, p. 42-47, 1995.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- ALOTHMAN, O. Y. Processing and characterization of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends with different VA contents. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 133, p. 107-156, 2012.
- ALVES, T. S.; BARBOSA, R.; DE CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica. **Polímeros**, v. 24, p. 307-313, 2014.
- ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros**, v. 21, p. 443-452, 2011.
- AS'HABI, L.; JAFARI, S.; KHONAKDAR, H.; BAGHAEI, B. Morphological, rheological and thermal studies in melt processed compatibilized PA6/ABS/clay nanocomposites. **Journal of polymer research**, v. 18, p. 197-205, 2011.
- BAILEY, S. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. **American Mineralogist**, v. 65, p. 1-7, 1980.
- BAKER, T. B.; MCFALL, R. M.; SHOHAM, V. Current Status and Future Prospects of Clinical Psychology: Toward a Scientifically Principled Approach to Mental and Behavioral Health Care. **Psychological Science in the Public Interest**, v. 9, p. 67-103, 2009.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. Tese Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba., 2009.

BARBOSA, R.; ALVES, T. S.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J.; CAMINO, G.; FINA, A.; ITO, E. N. Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 627-634, 2014.

BARBOSA, R.; ALVES, T. S.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; CAMINO, G.; FINA, A.; ITO, E. N. Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. ISBN 0080993710. Newnes, 2013.

BERZIN, F.; VERGNES, B.; DELAMARE, L. Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 1243-1252, 2001.

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

BOURQUE, A. J.; LOCKER, C. R.; TSOU, A. H.; VADLAMUDI, M. Nucleation and mechanical enhancements in polyethylene-graphene nanoplate composites. **Polymer**, v. 99, p. 263-272, 2016.

BRASKEM, S. www.braskem.com.br. 2015.

BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MÉLO, T. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127-139, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; DE MÉLO, T. J. Polylactide/biopolyethylene bioblends. **Polímeros**, v. 22, p. 427-429, 2012.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo. 430: 32 p. 2004.

CASAGRANDE JR, O. L. **Desenvolvimento de Processos para Produção de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade via Polimerização in situ**. 2010. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

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

CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLO-FILHO, A. Preparação e Caracterização de Biocompósitos Baseados em Fibra de Curauá, Biopolietileno de Alta Densidade (BPEAD) e Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBHL). **Polímeros**, v. 23, p. 65-73, 2013.

CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; CAO, Y. Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends. **Thermochimica acta**, v. 586, p. 1-8, 2014.

CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; LIU, P. Rheological, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene and linear low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene blends. **Journal of applied polymer science**, v. 129, p. 945-953, 2013.

CHUNG, O.; JEONG, S.-G.; KIM, S. Preparation of energy efficient paraffinic PCMs/expanded vermiculite and perlite composites for energy saving in buildings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 137, p. 107-112, 2015.

COMPARE, A.; GERMANI, E.; PROIETTI, R.; JANEWAY, D. Clinical Psychology and Cardiovascular Disease: An Up-to-Date Clinical Practice Review for Assessment and Treatment of Anxiety and Depression. **Clinical Practice and Epidemiology in Mental Health**, v. 7, p. 148-56, 2011.

CRUZ, S. A.; FARAH, M.; ZANIN, M.; BRETAS, R. E. Evaluation of rheological properties of virgin HDPE/recycled HDPE blends. **Polímeros**, v. 18, p. 144-151, 2008.

DANA, J. Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut). **São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora SA**, 1981.

DELOGU, F.; GORRASI, G.; SORRENTINO, A. Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. **Progress in Materials Science**, v. 86, p. 75-126, 2017.

EL MOUZDAHIR, Y.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R.; GIL, A.; KORILI, S. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. **Powder Technology**, v. 189, p. 2-5, 2009.

ELIAS, E.; ZACHARIAH, A. K.; KUMAR, V.; SUNIL, M.; BOSE, S.; SOUZA, F. G.; THOMAS, S. Percolated network formation in biocidal 3D porous PCL/clay nanocomposite scaffolds: effect of organic modifier on interfacial and water sorption properties. **RSC Advances**, v. 6, p. 85107-85116, 2016.

ERCAN, N.; DURMUS, A.; SOYUBOL, G.; KAŞGÖZ, A.; AYDIN, I. Rheological and barrier properties of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by an OX-PE blend. **Acad. J. Mat. Eng**, v. 8, p. 55-60, 2010.

FERNÁNDEZ, M. D.; FERNÁNDEZ, M. J. Vermiculite/poly (lactic acid) composites: Effect of nature of vermiculite on hydrolytic degradation in alkaline medium. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 29-38, 2017.

FERRAZ, C. Vermiculita. Um Importante Mineral Industrial. **I Simpósio de Mineração**, 1971.

FONSECA, M. G. D.; CARDOSO, C. M.; WANDERLEY, A. F.; ARAKAKI, L. N.; AIROLDI, C. Synthesis of modified vermiculite by interaction with aromatic heterocyclic amines. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1835-1840, 2006.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios E Metalurgia Extrativa, Recife, Pernambuco. Anais do Congresso, p.547-553, 2002.

FU, Y.; LI, D.; XU, W.; QI, Y.; SHANG, W.; WU, W.; WANG, Y. Applying vermiculite-modified polypropylene film to flexible packaging material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, 2014.

GALLO, J. B. A., J. A. M. . Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 23-38, 1998.

GENOYER, J.; YEE, M.; SOULESTIN, J.; DEMARQUETTE, N. Compatibilization mechanism induced by organoclay in PMMA/PS blends. **Journal of Rheology**, v. 61, p. 613-626, 2017.

GHANBARI, A.; HEUZEY, M.-C.; CARREAU, P. J.; TON-THAT, M.-T. Morphological and rheological properties of PET/clay nanocomposites. **Rheologica Acta**, v. 52, p. 59-74, 2013.

GOUDA, O. E.; MAHMOUD, S. F.; EL-GENDY, A. A.; HAIBA, A. S. Improving the Dielectric Properties of High Density Polyethylene by Incorporating Clay-Nanofiller. **World Journal of Engineering and Technology**, v. 02, p. 289-297, 2014.

HAGEMANN, H.; SNYDER, R.; PEACOCK, A.; MANDELKERN, L. Quantitative infrared methods for the measurement of crystallinity and its temperature dependence: polyethylene. **Macromolecules**, v. 22, p. 3600-3606, 1989.

HANKEN, R. B.; ARIMATÉIA, R. R.; FARIAS, G. M.; AGRAWAL, P.; SANTANA, L. N.; FREITAS, D. M.; DE MÉLO, T. J. Effect of natural and expanded vermiculite clays on the properties of eco-friendly biopolyethylene-vermiculite clay biocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 175, p. 107184, 2019.

HANKEN, R. B. L. **Desenvolvimento de bionanocompósitos de biopolietileno/argila vermiculita organofílica**. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande. 2014.

HINDMAN, J. Vermiculite. **Industrial minerals and rocks**, p. 1103-1111, 1994.

HUNDÁKOVÁ, M.; TOKARSKÝ, J.; VALÁŠKOVÁ, M.; SLOBODIAN, P.; PAZDZIORA, E.; KIMMER, D. Structure and antibacterial properties of polyethylene/organo-vermiculite composites. **Solid State Sciences**, v. 48, p. 197-204, 2015.

IWATA, T. Biodegradable and bio-based polymers: future prospects of eco-friendly plastics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, p. 3210-3215, 2015.

KOMATSU, D.; OTAGURO, H.; RUVOLO FILHO, A. C. Avaliação Comparativa entre os Nanocompósitos de Argila Motmorilonita/LLDPE e com Hexaniobato de Potássio/LLDPE: Caracterização das Propriedades Mecânicas e de Transporte. **Polímeros**, v. 24, p. 37-44, 2014.

KONTA, J. Clay and man: clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**, v. 10, p. 275-335, 1995.

LEE, J.-I.; YANG, S.-B.; JUNG, H.-T. Carbon nanotubes– polypropylene nanocomposites for electrostatic discharge applications. **Macromolecules**, v. 42, p. 8328-8334, 2009.

LI, J.; ZHOU, C.; WANG, G.; ZHAO, D. Study on rheological behavior of polypropylene/clay nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, v. 89, p. 3609-3617, 2003.

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. **The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules**. ISBN 0080571166. Elsevier, 1991.

LINO, A. S.; MENDES, L. C.; SILVA, D. D. F. D.; MALM, O. High density polyethylene and zirconium phosphate nanocomposites. **Polímeros**, v. 25, p. 477-482, 2015.

MALUCELLI, G.; RONCHETTI, S.; LAK, N.; PRIOLA, A.; DINTCHEVA, N. T.; LA MANTIA, F. P. Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites. **European polymer journal**, v. 43, p. 328-335, 2007.

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

MARTINS, J. Vermiculita é transformada em mineral hidrofóbico. **Ciência Hoje, Jornal do Brasil, Rio de Janeiro-RJ**, v. 9, p. 00, 2000.

MEDRI, V.; PAPA, E.; MAZZOCCHI, M.; LAGHI, L.; MORGANTI, M.; FRANCISCONI, J.; LANDI, E. Production and characterization of lightweight vermiculite/geopolymer-based panels. **Materials & Design**, v. 85, p. 266-274, 2015.

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

MO, K. H.; LEE, H. J.; LIU, M. Y. J.; LING, T.-C. Incorporation of expanded vermiculite lightweight aggregate in cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 179, p. 302-306, 2018.

MORAWIEC, J.; PAWLAK, A.; SLOUF, M.; GALESKI, A.; PIORKOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. **European polymer journal**, v. 41, p. 1115-1122, 2005.

MUIAMBO, H. F.; FOCKE, W. W.; ATANASOVA, M.; VAN DER WESTHUIZEN, I.; TIEDT, L. R. Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 51-57, 2010.

MÜLLER, A. J.; ARNAL, M. L.; TRUJILLO, M.; LORENZO, A. T. Super-nucleation in nanocomposites and confinement effects on the crystallizable components within block copolymers, miktoarm star copolymers and nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 614-629, 2011.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. ISBN 8521210795. Editora Blucher, 2016..

NOGUEIRA, R. F.; TAVARES, M. I. B.; SAN GIL, R. A.; DA SILVA, N. M. Solid state NMR investigation of polypropylene/Brazilian clay blending process. **Polymer Testing**, v. 24, p. 358-362, 2005.

OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KAWASUMI, M.; INAGAKI, S.; USUKI, A.; SUGIYAMA, S.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. **Composite material and process for manufacturing same**: Google Patents 2001.

OLIVEIRA, A. D. D.; CASTRO, L. D. C. D.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Influência da modificação da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de blendas de poliamida 6/Acrilonitrila-EPDM-estireno. **Polímeros**, v. 25, p. 219-228, 2015.

OLIVEIRA, I. T. D.; VISCONTE, L. L.; VENDRAMINI, A. L. A. Mechanical, thermal and morphological characterization of high-density polyethylene and vermiculate composites. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 58, p. 489-497, 2009.

OLIVEIRA JUNIOR, A. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos**. 2006. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil

OLIVEIRA, S. V. D.; ARAÚJO, E. M.; PEREIRA, C. M. C.; LEITE, A. M. D. Polyethylene/bentonite clay nanocomposite with flame retardant properties. **Polímeros**, v. 27, p. 91-98, 2017.

PADILHA JR, E. J.; ZARDO, C. L. 2. Comportamento mecânico e reológico de compósito de polipropileno e fibra de bananeira. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 5, n. 1, 2010.

PASSADOR, F. R.; BACKES, E. H.; TRAVAIN, D. R.; RUVOLO FILHO, A. C.; PESSAN, L. A. Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT Parte I: Avaliação das Propriedades Termo-Mecânicas e da Resistência ao Intemperismo. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, p. 521-530, 2013.

PÉREZ-MAQUEDA, L.; BALEK, V.; POYATO, J.; PEREZ-RODRIQUEZ, J.; ŠUBRT, J.; BOUNTSEWA, I.; BECKMAN, I.; MÁLEK, Z. Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, p. 715-726, 2003.

PIRES, P. F. S. **Estudo reológico em regimes permanente e oscilatório de Nanocompósitos com matriz de polipropileno**. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

QIAN, Y.; LINDSAY, C. I.; MACOSKO, C.; STEIN, A. Synthesis and properties of vermiculite-reinforced polyurethane nanocomposites. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, p. 3709-3717, 2011.

REN, Q.; ZHANG, Y.; LI, J.; LI, J. C. Synergistic effect of vermiculite on the intumescent flame retardance of polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 1225-1233, 2011.

ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; V ROSATO, M. **Plastic product material and process selection handbook**. ISBN 0080514057. Elsevier, 2004.

ROY, A.; JOSHI, M.; BUTOLA, B.; GHOSH, S. Evaluation of biological and cytocompatible properties in nano silver-clay based polyethylene nanocomposites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121309, 2019.

RUEDA, M. M.; AUSCHER, M.-C.; FULCHIRON, R.; PÉRIÉ, T.; MARTIN, G.; SONNTAG, P.; CASSAGNAU, P. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding. **Progress in Polymer Science**, v. 66, p. 22-53, 2017.

SADEGHIPOUR, H.; EBADI-DEHAGHANI, H.; ASHOURI, D.; MOUSAVIAN, S.; HASHEMI-FESHARAKI, M.; GAHROUEI, M. S. Effects of modified and non-modified clay on the rheological behavior of high density polyethylene. **Composites Part B: Engineering**, v. 52, p. 164-171, 2013.

SAGUI, C.; PICHÉ, L.; SAHNOUNE, A.; GRANT, M. Elastic effects in the foaming of thermoplastics. **Physical Review E**, v. 58, p. 4654, 1998.

SANTOS, C. R.; BRETAS, R. E.; BRANCIFORTI, M. C.; CANOVA, T. Preparação e caracterização de nanofibras de nanocompósitos de poliamida 6, 6 e argila montmorilonita. **Polímeros**, v. 21, p. 398-408, 2011.

SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. **Polymer**, v. 42, p. 6723-6731, 2001.

SILVA, A. L. Obtenção de organovermiculitas visando sua aplicação na adsorção de contaminantes orgânicos. 2012. 105f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba., 2012.

SILVA, A. L.; DE SOUZA, F. K. A.; DE ARAÚJO NEVES, G.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; DE LIMA SANTANA, L. N. Preparation of Organovermiculite for Adsorption of Organic Compounds. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1451-1456, 2012.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. New York: LTC. ISBN 8521612303, 2007.

SUI, G.; ZHONG, W. H.; REN, X.; WANG, X. Q.; YANG, X. P. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 404-412, 2009.

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

T.A, P.; J, S. R.; R.R.N, S. Comparative study of dielectric and mechanical properties of HDPE-MWCNT-SiO₂ nanocomposites. **Materials Research Bulletin**, v. 83, p. 294-301, 2016.

TJONG, S.; BAO, S. Crystallization regime characteristics of exfoliated polyethylene/vermiculite nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 253-263, 2005.

TJONG, S.; MENG, Y. Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene/vermiculite nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 1476-1484, 2003.

TURIANICOVÁ, E.; OBUT, A.; TUČEK, L.; ZORKOVSKÁ, A.; GIRGIN, I.; BALÁŽ, P.; NÉMETH, Z.; MATIK, M.; KUPKA, D. Interaction of natural and thermally processed vermiculites with gaseous carbon dioxide during mechanical activation. **Applied Clay Science**, v. 88, p. 86-91, 2014.

VALÁŠKOVÁ, M.; MARTYNKOVÁ, G. S.; SMETANA, B.; ŠTUDENTOVÁ, S. Influence of vermiculite on the formation of porous cordierites. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 196-201, 2009.

VALÁŠKOVÁ, M.; TOKARSKÝ, J.; BARABASZOVÁ, K. Č.; MATĚJKA, V.; HUNDÁKOVÁ, M.; PAZDZIORA, E.; KIMMER, D. New aspects on vermiculite filler in polyethylene. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 110-116, 2013.

VERGNES, B. The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites. **International polymer processing**, v. 26, p. 229-232, 2011.

VIANA, J. D.; ARAÚJO, E.; MELO, T. 4. Avaliação das propriedades mecânicas de bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 1, 2012.

VIERA, E. V.; DE SOUZA, M. M. Estudo mineralógico e propriedades de esfoliação térmica da vermiculita de Santa Luzia-PB. **Ambiente Mineral**, v. 1, p. 62-68, 2010.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.

WANG, L.; CHEN, Z.; WANG, X.; YAN, S.; WANG, J.; FAN, Y. Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 151-157, 2011.

WEBB, H.; ARNOTT, J.; CRAWFORD, R.; IVANOVA, E. Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly (ethylene terephthalate). **Polymers**, v. 5, p. 1-18, 2013.

WILLIAMS, G.; SKIPPER, N.; SMALLEY, M. Isotope substitution of interfacial fluids in vermiculite clays. **Physica B: Condensed Matter**, v. 234, p. 375-376, 1997.

ZANETTI, M.; COSTA, L. Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA. **Polymer**, v. 45, p. 4367-4373, 2004.

ZHANG, H.; JIA, X.; YU, J.; XUE, L. Effect of expanded vermiculite on microstructures and aging properties of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 224-230, 2013.

ZHANG, H.; YU, J.; KUANG, D. Effect of expanded vermiculite on aging properties of bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 26, p. 244-248, 2012.

ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641-8660, 2005.

ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4649-4654, 2001.

ZOUKRAMI, F.; HADDAOUI, N.; SCLAVONS, M.; DEVAUX, J.; VANZEVEREN, C. Rheological properties and thermal stability of compatibilized polypropylene/untreated silica composites prepared by water injection extrusion process. **Polymer Bulletin**, v. 75, p. 5551-5566, 2018.

ANEXO – Ficha Técnica do PEAD



Folha de Dados

Revisão 4 (Ago/2012)

Poliétileno de Alta Densidade SHA7260
Descrição:

A resina SHA7260 é um polietileno de alta densidade desenvolvido para o segmento de injeção. Por ter boa fluidez, apresenta fácil processabilidade e alta produtividade, combinada com elevada rigidez e dureza. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência ao empenamento.

Este grade tem conteúdo mínimo de fonte renovável de 94%, determinado conforme ASTM D6866.

Aplicações:

Baldes e bacias, Brinquedos, Peças de paredes finas, Tampas e Utilidades domésticas.

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	20
Densidade	D 792	g/cm ³	0,955

Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência de Placa^a

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	29
Alongamento no Escoamento	D 638	%	7,2
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Dureza Shore D	D 2240	-	64
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	25
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693 B	h/F50	< 4
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	124
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	74

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 100% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

APÊNDICE A – Fluorescência de raios - x para argila vermiculita natural

VT vermiculita.20120918092702

Sample : VT vermiculita
 Operator : Juliana
 Comment : pastilhas
 Group : Pastilha_10mm
 Date : 2012-09-18 09:20:11

Measurement Condition

 Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 10(mm) Spin : No

 Analyte TG kV uA FI Acq.(keV) Anal.(keV) Time(sec)
 DT(%)

 Ti-U Rh 50 48-Auto ---- 0 - 40 0.0 - 40.0 Live - 99
 40
 Na-Sc Rh 15 320-Auto ---- 0 - 20 0.0 - 4.4 Live - 100
 39

Qualitative Result

 Element : Mg, Al, Si, Rh, K , Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int.(cps/uA)
Ti-U	MgKa	1.24	3.1068
	AlKa	1.48	3.9654
	SiKa	1.72	24.4682
	RhLa	2.70	11.6154
	K Ka	3.32	5.5039
	K Kb	3.58	0.6954
	CaKa	3.68	3.7621
	CaKb	4.02	0.5689
	TiKa	4.50	6.0011
	TiKb	4.94	0.9286
	CrKa	5.42	4.1187
	CrKb	5.92	0.6828
	MnKa	5.92	1.3296
	FeKa	6.40	150.8431
	MnKb	6.50	0.1994
	FeKb	7.06	23.0175
	NiKa	7.48	3.4713
	NiKb	8.26	0.5371
	ZnKa	8.66	0.2627
	FeKaSUM	12.84	0.3831
RbKa	13.40	1.3145	
SrKa	14.16	1.0222	
RhKaC	19.22	11.0334	

VT vermiculita.20120918092702

RhKa	20.24	10.3910
RhKbC	21.66	2.3385
RhKb	22.76	1.9305
----	31.86	0.4031
----	32.28	0.6161

Na-Sc	----	0.97	0.0582
	MgKa	1.26	1.6964
	AlKa	1.50	2.1954
	SiKa	1.75	13.5519
	----	2.38	0.0926
	RhLa	2.71	6.2582
	K Ka	3.33	2.6071
	K Kb	3.59	0.3650
	CaKa	3.71	1.7448
	CaKb	4.03	0.2700
	TiKa	4.52	1.9727
	TiKb	4.94	0.3409
	CrKa	5.42	1.0312
	CrKb	5.94	0.1547
	MnKa	5.94	0.2291
	FeKa	6.42	26.0872
	MnKb	6.49	0.0344
	FeKb	7.08	4.0721
	NiKa	7.49	0.4387
	Fe SUM	8.20	0.1156
	NiKb	8.27	0.0658
	FeKaSUM	12.84	0.0814

Quantitative Result

Analyte Int.(cps/uA)	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line
SiO2	44.682 %	(0.068)	Quan-FP	SiKa 13.5519
MgO	23.174 %	(0.103)	Quan-FP	MgKa 1.6964
Al2O3	15.984 %	(0.062)	Quan-FP	AlKa 2.1954
Fe2O3	9.610 %	(0.011)	Quan-FP	FeKa 150.8431
K2O	2.897 %	(0.010)	Quan-FP	K Ka 2.6071
CaO	1.637 %	(0.007)	Quan-FP	CaKa 1.7448
TiO2	1.291 %	(0.008)	Quan-FP	TiKa 6.0011
Cr2O3	0.423 %	(0.003)	Quan-FP	CrKa 4.1187
NiO	0.172 %	(0.002)	Quan-FP	NiKa 3.4713
MnO	0.099 %	(0.002)	Quan-FP	MnKa 1.3296
Rb2O	0.014 %	(0.000)	Quan-FP	RbKa 1.3145
SrO	0.010 %	(0.000)	Quan-FP	SrKa 1.0222
ZnO	0.007 %	(0.000)	Quan-FP	ZnKa 0.2627
C	0.000 %	(-----)	Fix	-----

APÊNDICE B – Fluorescência de raios - x para argila vermiculita piroexpandida

Sample : VMTP
 Operator : Juliana
 Comment : pastilhas
 Group : Pastilha_10mm
 Date : 2017-04-27 14:13:06

Measurement Condition

```
-----
Instrument : EDX-720  Atmosphere : Vac.  Collimator : 10(mm)  Spin : No
-----
Analyte      TG kV  uA      FI  Acq.(keV)  Anal.(keV)  Time(sec)  DT(%)
-----
Ti-U         Rh 50   51-Auto  ----  0 - 40     0.0 - 40.0  Live - 100  40
Na-Sc       Rh 15   359-Auto ----  0 - 20     0.0 - 4.4   Live - 100  40
-----
```

Qualitative Result

Element : Mg, Al, Rb, Si, S, Rh, K, Ca, Ba, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Sr, Y, Mn

Peak List

```
-----
Channel      Line      keV      Net Int.(cps/uA)
-----
Ti-U         MgKa      1.22     2.6853
             AlKa      1.46     3.7680
             RbLa      1.70     0.0644
             SiKa      1.70     23.6392
             S Ka      2.36     0.3108
             RhLa      2.68     4.0962
             K Ka      3.30     6.5557
             K Kb      3.58     0.9751
             CaKa      3.68     6.3601
             CaKb      4.00     1.0252
             BaLa      4.50     0.8345
             TiKa      4.50     4.6422
             BaLb1     4.90     0.5406
             TiKb      4.94     0.6216
             CrKa      5.40     2.3846
             CrKb      5.90     0.3953
             FeKa      6.38     141.3322
             FeKb      7.04     21.2229
             NiKa      7.46     2.5825
             NiKb      8.26     0.3996
             ZnKa      8.62     0.3435
             RbKa      13.40    2.4522
             SrKa      14.16    1.1835
             RbKb      14.98    0.4393
             Y Ka      14.98    0.1257
             RhKaC     19.18    10.2396
             RhKa      20.22    10.6669
             RhKbC     21.50    2.2687
-----
```

Na-Sc	MgKa	1.24	1.4194
	AlKa	1.48	2.0962
	SiKa	1.73	13.1224
	S Ka	2.37	0.2195
	RhLa	2.70	2.1141
	RhLb1	2.87	0.5310
	K Ka	3.31	3.0834
	K Kb	3.59	0.4317
	CaKa	3.69	2.7421
	CaKb	4.02	0.4053
	TiKa	4.51	1.7442
	TiKb	4.94	0.3014
	CrKa	5.43	0.5639
	CrKb	5.89	0.0846
	MnKa	5.89	0.3109
	FeKa	6.41	23.8335
	MnKb	6.49	0.0466
	FeKb	7.07	3.7234
	NiKa	7.49	0.3347
	Fe SUM	8.14	0.0945
	NiKb	8.27	0.0502
	FeKaSUM	12.83	0.0670

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
SiO2	44.864 %	(0.065)	Quan-FP	SiKa	13.1224
MgO	20.645 %	(0.095)	Quan-FP	MgKa	1.4194
Al2O3	15.801 %	(0.060)	Quan-FP	AlKa	2.0962
Fe2O3	10.009 %	(0.011)	Quan-FP	FeKa	141.3322
K2O	3.612 %	(0.011)	Quan-FP	K Ka	3.0834
CaO	2.769 %	(0.009)	Quan-FP	CaKa	2.7421
TiO2	1.102 %	(0.008)	Quan-FP	TiKa	4.6422
BaO	0.402 %	(0.016)	Quan-FP	BaLa	0.8345
SO3	0.329 %	(0.005)	Quan-FP	S Ka	0.2195
Cr2O3	0.272 %	(0.003)	Quan-FP	CrKa	2.3846
NiO	0.142 %	(0.001)	Quan-FP	NiKa	2.5825
Rb2O	0.028 %	(0.000)	Quan-FP	RbKa	2.4522
SrO	0.013 %	(0.000)	Quan-FP	SrKa	1.1835
ZnO	0.010 %	(0.000)	Quan-FP	ZnKa	0.3435
Y2O3	0.001 %	(0.000)	Quan-FP	Y Ka	0.1257
C	0.000 %	(-----)	Fix	-----	-----

APÊNDICE C – Distribuição Granulométrica da VN



MASTERSIZER

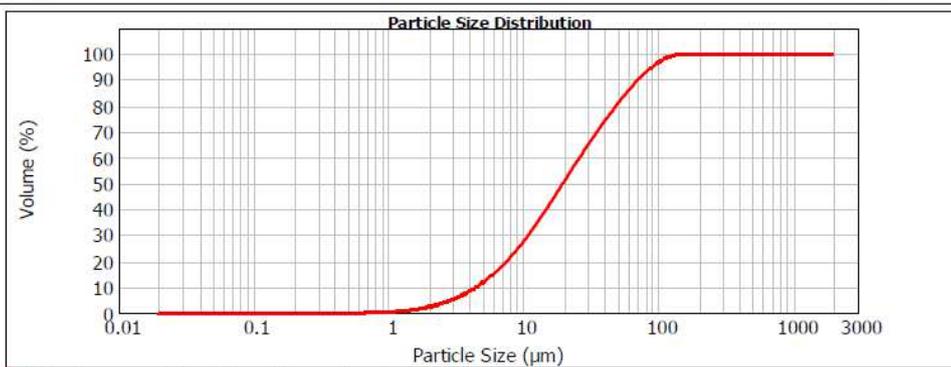


Result Analysis Report

Sample Name: VT - Average	SOP Name:	Measured: quinta-feira, 3 de outubro de 2013 11:18:09
Sample Source & type:	Measured by: Normanda	Analysed: quinta-feira, 3 de outubro de 2013 11:18:10
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged	

Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 7.04 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.162 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0106 %Vol	Span : 3.375	Uniformity: 1.02	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.585 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 10.261 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 29.450 um	

d(0.1): 4.448 um d(0.5): 19.538 um d(0.9): 70.391 um



Size (µm)	Vol Under %										
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.36	7.096	18.73	50.238	81.05	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.53	7.962	21.48	56.368	84.29	399.052	100.00
0.025	0.00	0.175	0.00	1.262	0.75	8.934	24.48	63.246	87.36	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	1.03	10.024	27.72	70.963	90.19	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	1.38	11.247	31.18	79.621	92.74	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	1.82	12.619	34.85	89.337	94.95	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	2.36	14.159	38.70	100.237	96.77	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	3.01	15.887	42.67	112.466	98.19	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	3.79	17.825	46.73	126.191	99.20	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	4.72	20.000	50.83	141.589	99.84	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	5.80	22.440	54.92	158.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	7.06	25.179	58.95	178.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	8.48	28.251	62.91	200.000	100.00	1415.992	100.00
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	10.10	31.668	66.76	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	0.04	5.024	11.92	35.566	70.51	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	0.12	5.637	13.96	39.905	74.14	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	0.23	6.325	16.23	44.774	77.66	316.979	100.00		

Operator notes:

APÊNDICE D – Histograma da VN



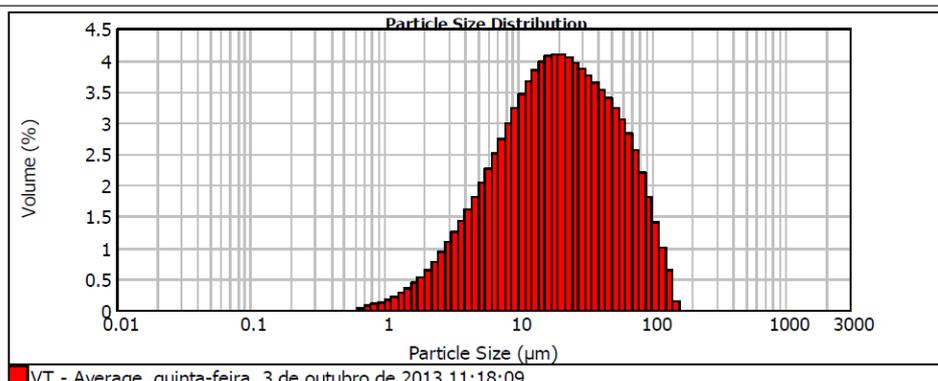
MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name: VT - Average **SOP Name:** **Measured:** quinta-feira, 3 de outubro de 2013 11:18:09
Sample Source & type: **Measured by:** Normanda **Analysed:** quinta-feira, 3 de outubro de 2013 11:18:10
Sample bulk lot ref: **Result Source:** Averaged

Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 7.04 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.162 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0106 %Vol	Span : 3.375	Uniformity: 1.02	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.585 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 10.261 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 29.450 um	

d(0.1): 4.448 um d(0.5): 19.538 um d(0.9): 70.391 um



Size (µm)	Volume In %										
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.17	7.096	2.75	50.238	3.24	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.22	7.962	3.00	56.368	3.06	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.28	8.934	3.24	63.246	2.83	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.35	10.024	3.47	70.963	2.55	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.44	11.247	3.67	79.621	2.21	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.54	12.619	3.84	89.337	1.82	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.65	14.159	3.98	100.237	1.42	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.78	15.887	4.06	112.468	1.01	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.93	17.825	4.10	126.191	0.65	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	1.08	20.000	4.09	141.589	0.16	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	1.25	22.440	4.04	158.866	0.00	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	1.43	25.179	3.95	178.250	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	1.62	28.251	3.85	200.000	0.00	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	0.04	4.477	1.82	31.698	3.74	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.08	5.024	2.04	35.566	3.63	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.10	5.637	2.27	39.905	3.52	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	0.13	6.325	2.51	44.774	3.39	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.13	7.096	2.75	50.238	3.24	355.656	0.00		

Operator notes:

APÊNDICE E – Distribuição Granulométrica da VP



MASTERSIZER

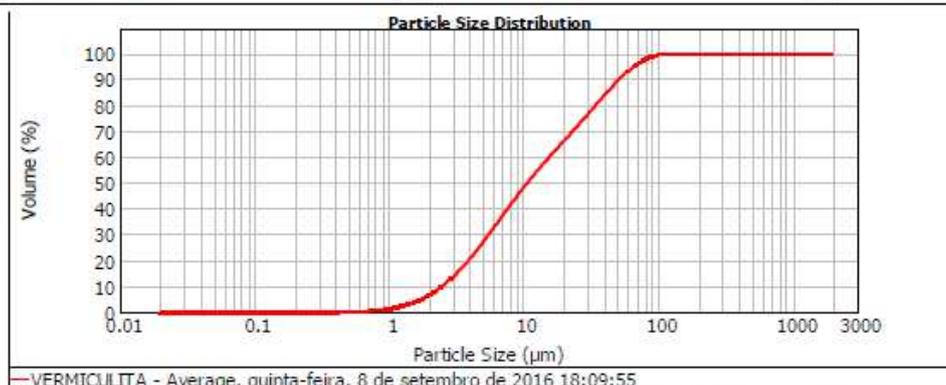


Result Analysis Report

Sample Name: VERMICULITA - Average
SOP Name:
Measured: quinta-feira, 8 de setembro de 2016 18:09:55
Sample Source & type: Normanda
Measured by:
Analysed: quinta-feira, 8 de setembro de 2016 18:09:58
Sample bulk lot ref: Averaged
Result Source: Averaged

Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 10.30 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.610 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0090 %Vol	Span : 4.571	Uniformity: 1.38	Result units: Volume
Specific Surface Area: 1.03 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 5.823 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 19.536 um	

d(0.1): 2.463 um **d(0.5):** 10.575 um **d(0.9):** 50.803 um



Size (µm)	Vol Under %										
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	1.40	7.096	38.10	50.238	89.75	355.696	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	1.88	7.962	41.65	56.368	92.24	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	2.49	8.934	45.11	63.246	94.45	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	3.26	10.024	48.48	70.953	96.31	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	4.21	11.247	51.72	79.621	97.79	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	5.38	12.619	54.84	89.337	98.89	632.496	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	6.79	14.159	57.85	100.237	99.65	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	8.46	15.887	60.78	112.468	100.00	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	10.39	17.825	63.66	126.191	100.00	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	12.61	20.000	66.52	141.589	100.00	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.04	3.170	15.10	22.440	69.39	159.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.12	3.557	17.86	25.179	72.29	179.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.22	3.991	20.96	28.251	75.23	200.000	100.00	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	0.35	4.477	24.07	31.699	78.20	224.404	100.00	1588.696	100.00
0.100	0.00	0.710	0.52	5.024	27.45	35.566	81.19	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	0.74	5.637	30.95	39.905	84.15	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	1.02	6.325	34.52	44.774	87.02	316.979	100.00		

Operator notes:

APÊNDICE G - Linearização das Curvas de Fluxo em função de elevadas taxas de cisalhamento para os Biopolímeros contendo VN e VP.

