

LICURGO DE PAULA FERREIRA MATTOS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO/ARGILA
BENTONITA MODIFICADA**

São Luís

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Coordenação de Engenharia Química/CCET

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



LICURGO DE PAULA FERREIRA MATTOS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO/ARGILA
BENTONITA MODIFICADA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique da Silva Leite Coelho

São Luís

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Ferreira Mattos, Licurgo de Paula.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIESTIRENO/ARGILA BENTONITA MODIFICADA / Licurgo de
Paula Ferreira Mattos. - 2020.

51 f.

Orientador(a): Paulo Henrique da Silva Leite Coelho.
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís, 2020.

1. Argila Bentonita. 2. Caracterização. 3.
Nanocompósito. 4. Poliestireno. I. Silva Leite Coelho,
Paulo Henrique da. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DA S. L. COELHO
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. DENILSON MOREIRA SANTOS
DEDET/CCET/UFMA

Profa.Dra. JACIENE JESUS CARDOSO ROCHA
DEQUI/CCET/UFMA

28 de fevereiro de 2020

Dedico este trabalho a madrinha Dagmar, por sempre acreditar no caráter e na resiliência.

AGRADECIMENTOS

A toda a minha família, pelo apoio incondicional ao longo dos anos, em especial a minha madrinha Dagmar, pelas lições de valor e caráter.

A minha amada Carla Paiva por estar comigo sempre, nos momentos bons e ruins dessa jornada.

Ao laboratório de sistemas coloidais – UFMA por ceder o espaço para o desenvolvimento deste projeto.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Coelho pela orientação e pela paciência durante todo o projeto.

Ao Prof. Dr. Denilson Santos por ceder o uso dos equipamentos de testes mecânicos.

A Profa. Dr^a. Audirene Santana, por ceder o uso de seu laboratório para diversas análises e por sanar diversas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Antonio Freitas pelos bons anos de iniciação científica, das quais foram vitais para me manter nessa jornada.

Aos meus amigos André Machado e Weliton Fonseca, que sempre buscaram me auxiliar em todos os momentos difíceis, nos experimentos e no apoio por incontáveis anos.

Aos meus amigos Rafael Cutrim, Thyago Bosi e Samara Lobo pelo incentivo ao longo de toda a graduação e por sempre lembrar da importância da resiliência.

Ao colega Adones Rocha, pelos debates sobre o tema, dicas e ajuda imprescindível na construção de ideias.

A empresa Polibalbino Termoplásticos e EBM minérios por cederem o poliestireno e a argila bentonita utilizadas neste trabalho.

“O principal problema do mundo é que os idiotas estão cheios de certezas e os inteligentes estão cheios de dúvidas.”

Bertrand Russell

MATTOS, L. de P. F. **Estudo Das Propriedades De Nanocompósitos De Poliestireno/Argila Bentonita Modificada**. 2020. 51 f.. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

RESUMO

O presente trabalho descreve a obtenção de nanocompósitos de poliestireno com argila bentonita modificada com o objetivo de estudar o efeito da argila organofílica nas propriedades estruturais do polímero. Os compostos preparados pelo método de solução e dispersos por ultrassonificação e então foram caracterizados por difração de raios-X, teste mecânico de resistência à tração e grau de intumescimento. A metodologia foi desenvolvida dentro um planejamento fatorial 2^3 , com a variação das concentrações de argila e dos parâmetros da ultrassonificação, tempo e potência. O teste de DRX mostra que houve um aumento no espaçamento basal entre a argila pura e seu estado com 75% de modificação, saltando de 1,29 nm para 2,13 nm. Nas propriedades mecânicas foram encontradas melhorias significativas em todos os testes, na comparação do polímero puro com os compósitos, em especial na tensão de ruptura, onde há um salto de 0,01 MPa do polímero puro para 76,71 MPa em PS/3% ArgB./10min/30% pot.. Por último, foi realizado o grau de intumescimento dos nanocompósitos, a fim de comprovar a hidrofobia do material. Tal teste se provou ineficaz, uma vez que o tempo utilizado foi insuficiente para detectar quaisquer mudanças no peso do material. Uma das justificativas cabíveis é a possível laminação da argila, que pode ter levado à indução de um aumento na reticulação, o que pode levar a uma forte barreira hidrofóbica.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Poliestireno. Argila Bentonita. Caracterização.

MATTOS, L. de P. F. **Study of the properties of nanocomposites polystyrene/modified clay.** 2020. 51 f. Final paper (Undergraduate Degree in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

ABSTRACT

The present work describes the use of polystyrene nanocomposites with modified bentonite clay in order to study the effect of organophilic clay on the used properties of the polymer. The compounds prepared by the solution method and dispersions by ultrasonification, then were characterized by X-ray diffraction, mechanical test resistance and degree of swelling. A methodology was developed within a 2^3 factorial design, with a variation of clay analysis and ultrasound parameters, time and power. The XRD test shows that there was an increase in the basal spacing between the pure clay and its state with 75% change, jumping from 1.29 nm to 2.13 nm. The mechanical evaluation is found improved in all tests, in a special breaking tension, where there is a jump from 0.098 Mpa of the pure polymer to 76.71 Mpa in PS/3% ArgB./10min/30% pot.. Lastly, the degree of swelling of the nanocomposite was tested, after the hydrophobia of the material couldn't be proved, since the time used in the test was shorter than that found in some authors, in addition to an increase in the crosslink density, which acts as a hydrophobic barrier.

Keywords: Nanocomposites, Polystyrene, Modified bentonite clay, characterization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Polimerização do estireno para poliestireno | 3 |
| Figura 2- Processo de fabricação do poliestireno cristal | 3 |
| Figura 3 - Conformação estrutural da montmorilonita..... | 5 |
| Figura 4- Microestruturas de nanocompósitos. | 6 |
| Figura 5- Lei de Bragg durante a difração de raio X..... | 9 |
| Figura 6- Teste de resistência de tração de um material | 10 |
| Figura 7- Disruptor de célula ultrassônico | 13 |
| Figura 8 - Equipamento de difração de raio-x utilizado nas análises..... | 14 |
| Figura 9 - Modelo de corpo de prova regido pela norma D638..... | 16 |
| Figura 10- Máquina universal de ensaios BIOPDI em operação | 16 |
| Figura 11 - Teste de intumescimento dos nanocompósitos..... | 17 |
| Figura 12- Resultado do DRX das amostras de argila | 19 |
| Figura 13- Detalhamento dos picos do DRX na argila bentonita 75% modificada ... | 20 |
| Figura 14- Comportamento do nanocompósito PS/ArgB. no DRX | 20 |
| Figura 15 - Tensão máxima dos nanocompósitos PS/ArgB..... | 22 |
| Figura 16- Gráfico de Pareto da tensão máxima | 23 |
| Figura 17- Gráfico de superfície da tensão máxima..... | 24 |
| Figura 18- Módulo elástico dos nanocompósitos PS/ArgB. | 25 |
| Figura 19- Gráfico de Pareto referente ao módulo elástico..... | 26 |
| Figura 20 - Gráfico de Superfície referente ao módulo elástico | 26 |
| Figura 21- Tensão de ruptura dos nanocompósito e polímero. | 27 |
| Figura 22 - Gráfico de Pareto referente à tensão de ruptura. | 28 |
| Figura 23- Gráfico de superfície da tensão de ruptura | 28 |
| Figura 24- Deformação específica na força máxima dos nanocompósito..... | 29 |
| Figura 25- Gráfico de Pareto da Deformação específica na Força máxima..... | 30 |
| Figura 26- Gráfico de superfície referente a deformação específica na Força máxima | 30 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2 ³ completo (Fonte: Próprio autor, 2019)..... | 12 |
| Tabela 2 – Metodologia de preparo do nanocompósito PS/ArgB. Fonte: Próprio autor (2019) | 13 |
| Tabela 3 – Tempo de agitação para avaliação de intumescimento | 17 |
| Tabela 4 – Resistência a tração dos nanocompósitos..... | 21 |
| Tabela 5 – Comparativo de ganho e perda no módulo de elasticidade | 25 |
| Tabela 6 – Grau de intumescimento dos nanocompósitos | 31 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

PP – Polipropileno

PS - Poliestireno

GPPS – General Purpose Polystyrene

HIPS – High Impact Polystyrene

EPS – Poliestireno expandido

ArgB. – Argila bentonita modificada

PS/ArgB. – Poliestireno/argila bentonita modificada

PS/1%ArgB./10min/30% pot. – Poliestireno/1% de Argila bentonita/ 10 minutos de agitação/ 30% de potência no ultrasom

PS/3% ArgB./10min/30% pot. – Poliestireno/3% de Argila bentonita/ 10 minutos de agitação/ 30% de potência no ultrasom

PS/1% ArgB./30min/30% pot. – Poliestireno/1% de Argila bentonita/ 30 minutos de agitação/ 30% de potência no ultrasom

PS/1% ArgB./10min/90% pot. – Poliestireno/1% de Argila bentonita/ 10 minutos de agitação/ 30% de potência no ultrasom

PS/3% ArgB./10min/90% pot. – Poliestireno/1% de Argila bentonita/ 10 minutos de agitação/ 30% de potência no ultrasom

PS/1% ArgB./30min/90% pot. – Poliestireno/1% de Argila bentonita/ 30 minutos de agitação/ 30% de potência no ultrasom

PS/3% ArgB./30min/90% pot. – Poliestireno/1% de Argila bentonita/ 30 minutos de agitação/ 30% de potência no ultrasom

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| FICHA CATALOGRÁFICA | iii |
| FOLHA DE APROVAÇÃO | iv |
| RESUMO | VIII |
| ABSTRACT | IX |
| LISTA DE FIGURAS | X |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | XII |
| SUMÁRIO..... | XIII |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 2 |
| 2.1 Objetivo geral | 2 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 2 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 3.1 Poliestireno | 3 |
| 3.2 Argila..... | 4 |
| 3.3 Compósitos | 5 |
| 3.4 Nanocompósitos | 6 |
| 3.4.1 Métodos de preparação de nanocompósitos | 6 |
| 3.4.2 Propriedades de Nanocompósitos | 7 |
| 3.4.3 Nanocompósitos polímero/argila | 8 |
| 3.4.4 Ultrassonificação | 8 |
| 3.5 CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS | 8 |
| 3.5.1 Difração de Raios-X..... | 8 |
| 3.5.2 Propriedades mecânicas | 9 |
| 3.5.2.1 Resistência à Tração | 10 |
| 3.5.3 Grau de intumescimento..... | 11 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 12 |
| 4.1 Matérias-primas | 12 |
| 4.2 Metodologia..... | 12 |
| 4.2.1 Planejamento experimental Fatorial | 12 |
| 4.2.2. Confeção dos corpos de prova..... | 12 |
| 4.3 Técnicas de Caracterização | 14 |

| | |
|---|----|
| 4.3.1 Difração de Raio X (DRX)..... | 14 |
| 4.3.2 Avaliação mecânica..... | 15 |
| 4.3.3 Grau de intumescimento..... | 17 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 19 |
| 5.1 Difração de raio X (DRX) | 19 |
| 5.2 Resistência à tração | 21 |
| 5.2.1 Tensão máxima..... | 22 |
| 5.2.2 Módulo de elasticidade..... | 24 |
| 5.2.3 Tensão de ruptura | 27 |
| 5.2.4 Deformação específica na força máxima | 29 |
| 5.3 Grau de intumescimento..... | 31 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 33 |
| 7. REFERÊNCIAS | 34 |

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história a busca pela utilização de materiais para os mais diversos fins e com várias utilidades. progrediu na revolução industrial pela demanda por matérias cada vez mais resistentes a choques mecânicos, elevadas ou baixíssimas temperaturas, bons e maus condutores. Nesta busca os materiais poliméricos se destacaram pela aplicabilidade e baixa densidade específica em relação aos demais materiais, principalmente devido à sua alta versatilidade de processamento. De acordo com Kantoviscki (2011), em 1930 foi criado o primeiro polímero em laboratório, o poliestireno. A palavra polímero é originada do grego, cujo significado é “muitas partes” (poli: muitas, mero: partes). As partes que constituem os polímeros são denominados monômeros, que são pequenas moléculas das quais se replicam “n” vezes e levam a formação do polímero.

Nos tempos atuais os polímeros são uma realidade incontestável, sendo usado em diversas áreas e de uso comum no dia a dia. Porém, é notório que a baixa densidade destes materiais aliada às suas propriedades estruturais, os limitem em aplicações onde uma exigência mecânica em conjunto com maleabilidade são exigidas.

Na constante visão em desenvolver melhores materiais vêm os compósitos. Os compósitos tem como intuito a união entre dois materiais, afim de unir propriedades de interesse de ambos. Segundo Callister (2009), os compósitos são materiais multifásicos e artificiais, constituído de duas fases, a fase matriz (ou contínua) e a fase dispersa. Quando um compósito possui uma de suas fases em escala nanométrica é dito então que foi gerado um nanocompósito.

Os nanocompósitos tem como grande vantagem a interação profunda entre os dois compostos, uma vez que a escala de interação é na escala de 10^{-9} m. Nas últimas décadas diversas pesquisas tem sido realizada com o intuito de gerar nanocompósitos utilizando polímero e argila. A argila bentonita é um dos focos destas pesquisas, como é visto em Turhan (2013) e em Lee (2004), onde a utilização da bentonita na construção dos nanocompósitos levaram uma melhor estabilidade térmica, além de melhorias na resistência a tração e no módulo de elasticidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o efeito da argila bentonita modificada nas propriedades estruturais de nanocompósitos formados pela matriz polimérica de poliestireno, e preparados por intercalação ultrassônica via solução.

2.2 Objetivos específicos

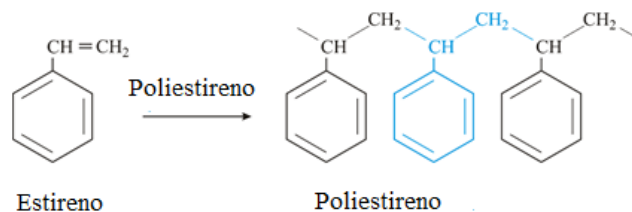
- Avaliação do método de preparação dos nanocompósitos via solução.
- Desenvolvimento de um planejamento experimental fatorial 2^3 , com as variações da concentração de argila e dos parâmetros de ultrassonificação;
- Caracterização do estrutural do material por meio do DRX e da avaliação mecânica.
- Análise estatística das propriedades mecânicas.
- Mensuração do grau de intumescimento do material.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliestireno

De acordo com Azom (2001), o poliestireno é um homopolímero, do grupo dos termoplásticos, que possui fórmula estrutural $(C_8H_8)_n$, mostrada na figura 1. Devido a tais propriedades, o PS pode ser facilmente utilizado em situações com temperaturas de até 92°C e em meios agressivos, uma vez que este possui elevada resistência a ácidos. O poliestireno pode ser classificado em três grupos, onde, de acordo com Jacques (2015), o primeiro tipo é o poliestireno Cristal ou Standard (GPPS – General Purpose Polystyrene), em segundo o poliestireno de Alto Impacto (HIPS – High Impact Polystyrene) e, por fim, o EPS. O primeiro grupo tem como características sua dureza e ser amorfo, além de possuir um elevado índice de refração. O segundo grupo tem em sua composição 5 a 10% de elastômero polibutadieno incorporado, fazendo com que seja útil para a fabricação de brinquedos e de utensílios domésticos. Por fim, o último grupo se destaca por seu isolamento térmico e baixa densidade, sendo aplicado em geladeiras isotérmicas e como protetor de equipamentos.

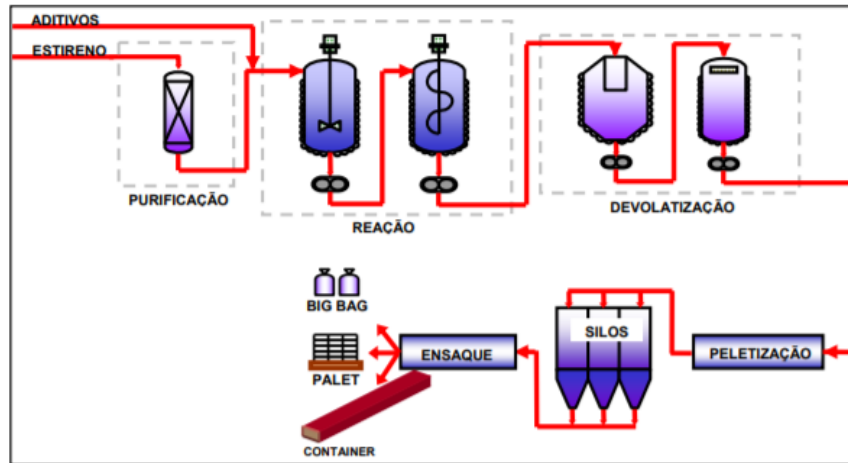
Figura 1 – Polimerização do estireno para poliestireno



Fonte: Generalic (2019)

A maior parte da produção do poliestireno é feita por meio da reação de polimerização do estireno, mas também é possível ser obtido por meio da desidrogenação do etil benzeno (C_8H_{10}). Para uma produção eficiente de poliestireno, faz-se necessário o uso de estireno em pelo menos 99,6%, isso se deve ao fato de as impurezas terem um alto impacto em seu peso molecular, o que conseqüentemente afeta suas propriedades. Na figura 2 tem-se um pequeno modelo de como é feito a produção do GPPS, junto com suas formas comercializadas.

Figura 2- Processo de fabricação do poliestireno cristal



Fonte: Jacques (2015).

3.2 Argila

Segundo Branco (2014), a argila é um tipo de mineral sedimentar argiloso, de um complexo grupo com pelo menos 41 silicatos, principalmente alumínio, podendo conter magnésio e ferro. Por conta de tais características e composição, a argila vem sendo base de estudo em muitos projetos, sendo utilizada no campo da medicina (Santos, 2009), resistência de materiais (Rocha, 2014), setor de construção civil (Moravia, 2004), entre outros.

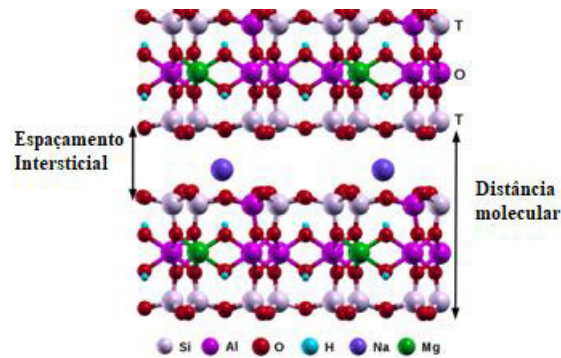
Um dos principais tipos de argila que vem sendo vastamente pesquisada nas últimas décadas é a bentonita, uma argila com alto teor de montmorilonita (MMT), produzida a partir do processo de desvitrificação. Este silicato apresenta uma alta capacidade calorífica e age como uma barreira de impermeabilização, devido principalmente à sua estrutura, mostrada na Figura 3. A bentonita é parte do grupo esmectita, onde, de acordo com Silva (2008), caracteriza por ter duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha central octaédrica unidas por átomos de oxigênio. Ainda há uma subdivisão da argila em dois grupos, caracterizados um pela presença do cálcio e o outro pela presença do sódio.

A bentonita possui diversas utilidades, como o uso medicinal para tratamento de pele, fortalecimento do sistema imunológico e no tratamento de psoríase. No setor industrial há uma série de usos para este tipo de argila, como o uso no aditivo de concreto, como agente tixotrópico em perfurações de poços de petróleo (Luz, 2008).

Por conta da organização estrutural, a bentonita apresenta hidrofobia, tal rejeição se dá por conta de uma expansão no volume na presença de água, levando a formação de géis tixotrópicos. Dependendo de qual cátion está mais presente na bentonita pode-se haver uma

ruptura das camadas do cristal, levando a uma separação em células unitárias, esse efeito se dá com maior intensidade na presença do sódio.

Figura 3 - Conformação estrutural da montmorilonita



Fonte: Fonseca (2016) adaptado

A expansão da argila pode ser realizada por meio de solventes orgânicos, como proposto por Akelah e Moet (1993), com o uso de acetonitrila, havendo troca de íons de sódio da argila com vinilbenziltrimetilamônio. A utilização da acetonitrila gera um material com espaçamento basal máximo de 2,45 nm, o que dá maior margem para uma maior captura de água em suas galerias.

3.3 Compósitos

Os compósitos, por definição, são a união de dois materiais com o intuito de obter um produto final de maior qualidade. De acordo com Kelly (2001), podem ser considerados compósitos qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases, de tal modo que seja obtida uma melhor combinação de propriedades. Com isso, os compósitos têm suma importância no cenário atual, uma vez que estes conseguem trazer um produto das quais as ligas metálicas, cerâmicas e outros materiais não conseguem atingir.

Do ponto de vista estrutural, os compósitos possuem duas fases, a matriz, onde se encontra sua parte polimérica, cerâmica ou metálica e a fase dispersa, onde se encontram as fibras ou partículas, que servem como carga. É dito por Callister (2009) que a matriz envolve a fase dispersa, levando a formação de uma geometria única, representada pela orientação e

distribuição homogênea no compósito formado. Em vista disso, é necessário fazer uma análise prévia sobre a afinidade dos materiais, pois este fator é fundamental para a composição de um sistema que não apresente duas fases heterogêneas, não levando melhorias às propriedades do produto final.

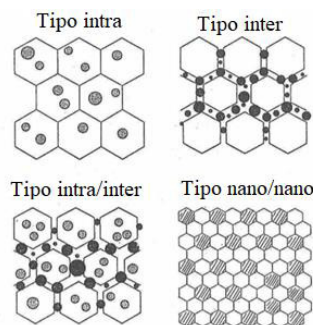
As fases do compósito têm dimensões significativamente pequenas, se encontram no intervalo de poucos micrômetros a 10 nm, sendo o intervalo de dimensão nanométrica onde há o melhor impacto das propriedades. Também dito por Kelly (2001), quando o compósito atinge a escala nanométrica, este por sua vez é então classificado como nanocompósito.

3.4 Nanocompósitos

Para este nível de escala de interação, segundo Niihara (1991), os nanocompósitos possuem um novo conceito de design, havendo melhoria significativa no módulo de força, dureza, fluência e leve aumento na resistência a fratura. A união de materiais em escala nanométrica veio como uma forma de atingir reforços mecânicos ainda mais significativos do que em escalas maiores.

É também dito por Niihara (1991) que existem quatro tipos básicos de microestruturas em nanocompósitos: tipo intramolecular, tipo intermolecular, tipo intra-intermolecular e tipo nano/nano. Tanto na estrutura tipo intra quanto inter, as partículas de tamanho nanométrico estão ou dispersas na matriz principal ou nas bordas dos grãos da matriz respectivamente. No quesito avaliação mecânica a microestrutura do tipo intra é a mais importante, uma vez que a estrutura nanométrica se incorpora a matriz polimérica, na figura 4 é visto como ocorre tal estrutura.

Figura 4- Microestruturas de nanocompósitos.



Fonte: NIIHARA (1991) adaptado.

3.4.1 Métodos de preparação de nanocompósitos

É dito por Nguyen (2006), para a produção de nanocompósitos é possível classificar em três grandes grupos:

- intercalação do monômero e polimerização *in situ*;
- intercalação do polímero a partir de uma solução;
- intercalação do polímero por meio de fusão.

No primeiro método, o polímero é utilizado como agente compatibilizante, fazendo com que o mesmo realize a dilatação da argila. No segundo método há uma demanda por um agente solubilizante, onde no caso da argila bentonita, são utilizados derivados de sódio, os quais favorece a troca de cátions e permite que o material se torne organofílico, conseqüentemente levando a formação de cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Por fim, o último método não requer um agente compatibilizante, sendo realizada a mistura em aquecimento de tensão contínua, como por exemplo, uma extrusora, e com temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero.

3.4.2 Propriedades de Nanocompósitos

Os nanocompósitos exibem diversas vantagens, sendo destacados por seu peso mais leve quando comparados à suas formas iniciais, excelente barreira de difusão e propriedades mecânicas bem superiores. Gianellis (1998), afirma que a melhoria mecânica vista em nanocompósitos de polímero se deve ao reforço das camadas inorgânicas, ocorrendo em um espaço bidimensional, ao invés de unidimensional.

Além de tais melhorias, desde as últimas décadas do século 20, tem-se utilizado nanocompósitos na contenção de fogo. Gilman (1998) constata que este efeito retardante à chama, se deve a formação de um carvão resistente, que age como barreira de transferência de massa. Devido a tal barreira e a geração de menor fuligem e CO, os nanocompósitos vem cada vez mais ganhando espaço neste setor industrial.

3.4.3 Nanocompósitos polímero/argila

De acordo com Qutubuddin (2000), as propriedades poliméricas são severamente afetadas pelas dimensões e a microestrutura da sua fase dispersa, sendo este um ponto vital durante a produção de um nanocompósito. É dito por Lan (1995) que a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica resulta na formação de três tipos de compósitos, sendo eles:

- compósito convencional contendo argila em camadas agregadas e não intercaladas;
- nanocompósito feito a partir de uma ou mais camadas moleculares de polímero na argila;
- nanocompósito polímero esfoliado/argila com baixa concentração de argila, de estrutura monolítica e divisão da argila em nano camadas.

De acordo com os estudos de Lan (1995), para a produção de um material polímero/argila é desejado que o mesmo atinja as características do último ponto, uma vez que haverá uma grande área de superfície entre o polímero e a argila, além de ter dispersão homogênea no material.

3.4.4 Ultrassonificação

A ultrassonificação é um método que consiste na utilização de um agitador de alta velocidade e potência, de forma realizar a disrupção de células do material. Este tipo de método traz como grande vantagem o fato de sua cavitação acústica acelerar reações químicas, agindo como um catalisador em reações organometálicas. Na área da cerâmica o ultrasonificador auxilia no processo de mistura dos materiais, além de reduzir a escala das partículas.

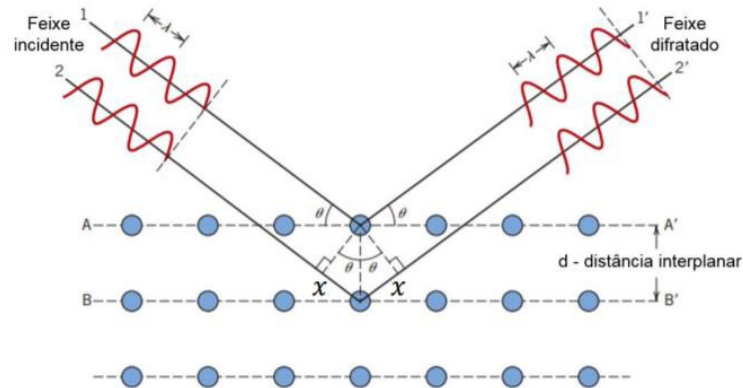
3.5 Caracterização de nanocompósitos

3.5.1 Difração de Raios-X

A Lei de Bragg consiste na equação 1, das quais relaciona os vetores de onda do feixe incidente, de tal forma que em conjunto com o DRX é possível aferir como se deu o espalhamento do feixe incidente na rede cristalina. Na figura 6 é possível observar como tal

fenômeno ocorre, demonstrando como as ondas de matéria são refletidas e são comparáveis com a distância entre os planos atômicos A e B.

Figura 5- Lei de Bragg durante a difração de raio X



Fonte: Callister, 2008 adaptado.

$$d = n * \frac{\lambda}{2} * \text{sen } \theta \quad (1)$$

onde:

d = distância interplanar

n = número inteiro positivo

λ = comprimento do feixe de onda

θ = ângulo de incidência em relação ao plano considerado

Segundo Cullity (2018), o método de DRX consiste em incidir uma radiação em uma amostra e detectar o feixe de fótons emitidos por tal. Os fótons emitidos pelo equipamento levam a diversos picos vistos em um gráfico, das quais são intrínsecos a cada substância, podendo assim caracterizar com mais precisão o material.

3.5.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são de vital importância no que diz respeito à caracterização de qualquer material na natureza. Estas propriedades definem o comportamento do material quando exposto a cargas externas, resistindo ou não as tensões das quais são incididas sobre o mesmo sem que ache fratura ou deformação durante o processo.

As principais propriedades são:

- elasticidade: capacidade de um corpo de retornar até suas dimensões e forma original;
- plasticidade: o material, após perder sua capacidade de recuperar a forma e dimensão original, é tensionado acima do seu limite elástico, havendo então deformação permanente;
- ductibilidade: capacidade do material em sofrer deformação plástica até atingir seu ponto de ruptura;
- tenacidade: quantidade de absorção de energia que o material recebe até sua ruptura;
- resiliência: medida da quantidade máxima de energia absorvida durante o regime elástico.

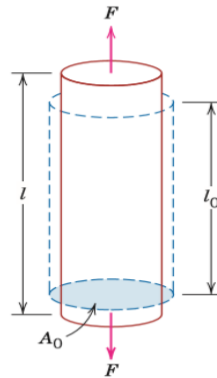
Mediante a tais propriedades e sua medição é então possível qualificar o material, mensurar possíveis defeitos e sua adequação.

3.5.2.1 Resistência à Tração

De acordo com Callister (2009), um dos métodos mais comuns para realizar a análise das propriedades mecânicas é a resistência à tração. Este ensaio consiste na aplicação de uma força no sentido uniaxial, podendo ser positivo ou negativo, a fim de gerar deformação no material até o ponto em que haja ruptura, como visto na figura 7. Para esse teste é feito uma redução na área central do corpo de prova, fazendo com que a ruptura seja obrigatoriamente na região de menor área.

Para a realização do teste, o equipamento deve causar alongação no material em uma taxa constante e com uma célula de carga de valor conhecido, aferindo quanto é aplicado de tensão instantaneamente.

Figura 6- Teste de resistência de tração de um material



Fonte: Callister (2008)

3.5.3 Grau de intumescimento

Para que seja verificado se um material é hidrofóbico ou hidrofílico é necessário verificar seu grau de intumescimento. O intumescimento verifica o grau de absorção de água que um corpo realiza ao ser exposto em meio a água e agitação durante um determinado período de tempo. Conforme é visto em Gontard (1992), filmes tendem a absorver uma grande quantidade de água inicialmente, até atingir um pico máximo e se estabilizar ao longo do tempo. Para calcular o quanto o material é capaz de absorver água é utilizado a equação 2.

$$\text{Absorção de água} = \left[\frac{W_w - W_d}{W_d} \right] \times 100 \quad (2)$$

onde W_w é o peso do material molhado e W_d é o peso do material seco.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matérias-primas

Para a produção dos nanocompósitos foi utilizado poliestireno PS IF17-SB0 (Polibalbino termoplásticos), argila bentonita Fungel (EBM minérios) modificada com o sal brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}BrN$). O solvente utilizado foi o Tolueno P.A.-A.C.S, da SYNTH. As preparações das amostras foram realizadas no laboratório de sistemas coloidais (CCET-UFMA).

4.2 Metodologia

4.2.1 Planejamento experimental Fatorial

No estudo do efeito da concentração de argila e do efeito do ultrassom nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 completo, com 3 variáveis e 2 níveis, onde os fatores estudados foram: concentração de argila, potência e tempo de ultrassom. O planejamento resultou em 8 experimentos que foram realizados em triplicata, e estão descritos na Tabela 1:

Tabela 1- Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^3 completo (Fonte: Próprio autor, 2019).

| Variável | Nível (-1) | Nível (+1) |
|--------------|------------|------------|
| Argila (%) | 1 | 3 |
| Potência (%) | 30 | 90 |
| Tempo (min) | 10 | 30 |

4.2.2. Confeção dos corpos de prova

Para a preparação de cada uma das 8 amostras dos nanocompósitos, descritas em cada uma das replicatas da tabela 2, pesou-se 3g de poliestireno em béquer, e em seguida foram adicionados 24 mL de tolueno. A solução foi colocada sobre agitação magnética por 20

minutos. Para o inchamento da camada de argila, foram pesadas 0,03g de argila bentonita (1%) para 4 amostras, e 0,09g (2%) para as demais amostras. Subsequentemente foram adicionados 10 mL de tolueno em cada porção de argila, que foram mantidas em repouso por 24h para que atingissem o melhor inchamento possível. Após o repouso, as soluções argila/tolueno foram postas em um banho ultrassônico, UNIQUE USC – 1850A de 500W, durante 10 minutos, para melhor homogeneidade. Mediante ao término do banho misturou-se a solução poliestireno/tolueno com a solução argila/tolueno, e levou-se a um disruptor de célula ultrassônico, UNIQUE DES500 de 500W, visto na figura 7. Ao término da agitação ultrassônica as soluções foram vertidas em placas de Petri e pela evaporação do solvente, as amostras secas foram formadas após um período de aproximadamente 7 dias. Para garantir que todo o solvente tenha se volatilizado, as amostras secas permaneceram em estufa a 80°C, por 30 minutos. Para efeito comparativo, foi produzido uma amostra do OS puro, utilizando o mesmo procedimento de elaboração.

Figura 7- Disruptor de célula ultrassônico



Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 2- Metodologia de preparo do nanocompósito PS/ArgB. Fonte: Próprio autor (2019)

| Amostras | Replicata | Concentração de Argila (%) | Tempo de Ultrassom (min) | Potência do Ultrassom (%) |
|-----------------|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 10 | 30 |
| 2 | 1 | 3 | 10 | 30 |
| 3 | 1 | 1 | 30 | 30 |
| 4 | 1 | 3 | 30 | 30 |
| 5 | 1 | 1 | 10 | 90 |
| 6 | 1 | 3 | 10 | 90 |
| 7 | 1 | 1 | 30 | 90 |
| 8 | 1 | 3 | 30 | 90 |
| 9 | 2 | 1 | 10 | 30 |
| 10 | 2 | 3 | 10 | 30 |
| 11 | 2 | 1 | 30 | 30 |
| 12 | 2 | 3 | 30 | 30 |
| 13 | 2 | 1 | 10 | 90 |
| 14 | 2 | 3 | 10 | 90 |
| 15 | 2 | 1 | 30 | 90 |
| 16 | 2 | 3 | 30 | 90 |

4.3 Técnicas de Caracterização

4.3.1 Difração de Raio X (DRX)

Em parceria com o laboratório da central analítica de materiais (CEMAT) foi realizado o teste de DRX na ArgB utilizando o equipamento D8 ADVANCE, da marca BRUKER, como visto na figura 9. Para a análise foi enviado amostras da ArgB. em sua forma pura, ArgB. modificada com sal e por fim, o nanocompósito PS/ArgB.

Com o auxílio do equipamento é possível observar se a ArgB. sofreu expansão ou redução em seu espaçamento basal e que tipo de nanocompósito é formado, além de ser possível a análise dos seus picos, que determinam a composição presente no material.

Figura 8 - Equipamento de difração de raio-x utilizado nas análises



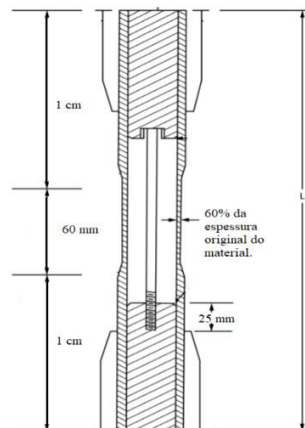
Fonte: Próprio autor (2019).

.3.2 Avaliação mecânica

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a ASTM Internacional, pela norma D638-14 adaptada, figura 10, em uma Máquina Universal de Ensaio de 2000kgf, marca BIOPDI e modelo coluna dupla de bancada, com célula de carga de 20KN e velocidade da travessa de 5 mm/min. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova.

Para os testes mecânicos as amostras foram presas por garras e conduzidas por uma força vertical no sentido positivo, como visto na figura 11. Inicialmente, cada corpo de prova foi mensurado para obtenção dos dados de comprimento e espessura. O equipamento foi utilizado para medir com velocidade a força e a elongação máxima que cada corpo suportou até o momento de sua ruptura.

Figura 9 - Modelo de corpo de prova regido pela norma D638.



Fonte: (ASTM International, 2014), adaptada.

Figura 10- Máquina universal de ensaios BIOPDI em operação



Fonte: Próprio autor (2019)

Com os parâmetros obtida pelo equipamento, utilizou-se as Equações 3 e 4, vistas em Shackel (2006), para aferir a deformação e a tensão sofridas pelos corpos de prova. Por último utilizou-se o software *Statistica* para avaliar os dados e encontrar quais parâmetros de preparo levaram aos melhores resultados.

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (3)$$

onde:

σ = tensão de engenharia

P = carga na amostra com uma área de seção reta original

A_0 = seção reta da amostra.

$$\epsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (4)$$

onde:

ϵ = deformação de engenharia

l = comprimento útil em determinada carga

l_0 = tamanho original do material.

4.3.3 Grau de intumescimento

Para avaliar o intumescimento das amostras foi utilizado um agitador magnético, juntamente com um béquer contendo 100 mL de água destilada e uma barra magnética para realizar a agitação. As amostras foram cortadas em quadrados com 1 cm² de área, e levadas à agitação com uma velocidade rotacional de 100rpm, conforme a figura 12. Os testes foram realizados em duplicatas e as pesagens foram realizadas nos tempos descritos na tabela 3.

Figura 11 - Teste de intumescimento dos nanocompósitos



Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 3- Tempo de agitação para avaliação de intumescimento

| Tempo de agitação (s) |
|------------------------------|
| 15 |
| 30 |
| 60 |
| 120 |
| 180 |
| 240 |
| 300 |
| 600 |
| 1200 |
| 1800 |

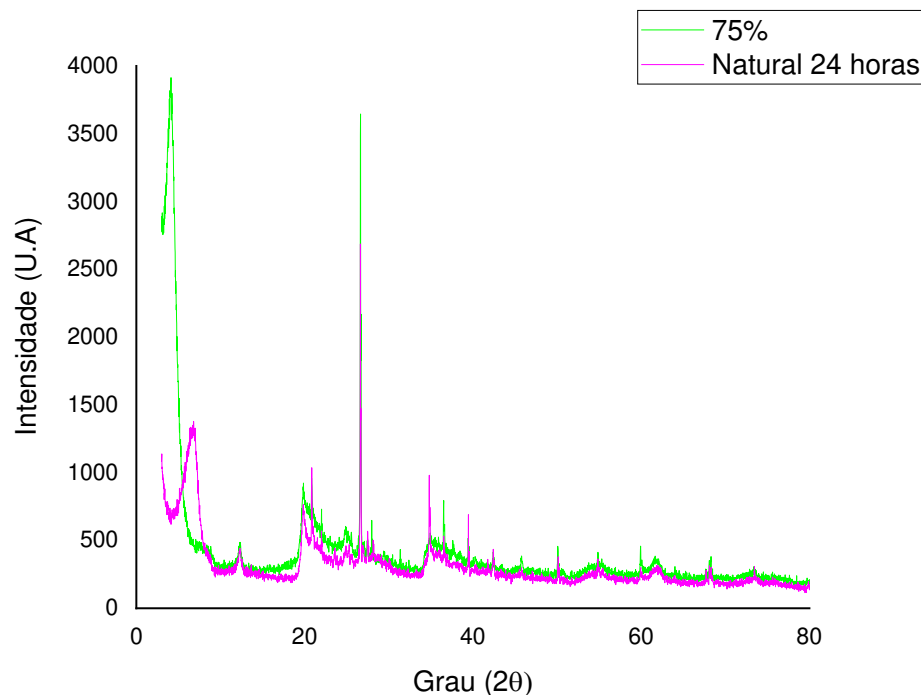
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raio X (DRX)

As figuras 13 e 14 mostram a caracterização estrutural por DRX da argila pura misturada com Tolueno por 24 horas, e da argila modificada com 75% de sal, também após mistura com o mesmo solvente. É encontrado que 2θ corresponde a aproximadamente 8° , o autor Yang (2009) expõe em seus resultados 2θ em 7° . O difratograma revela a presença de dois picos característicos da argila Bentonita pura, o primeiro pico é advindo da forte presença da montmorillonita, componente majoritário das argilas, já o segundo pico é característico do quartzo, outro componente intrínseco no silicato.

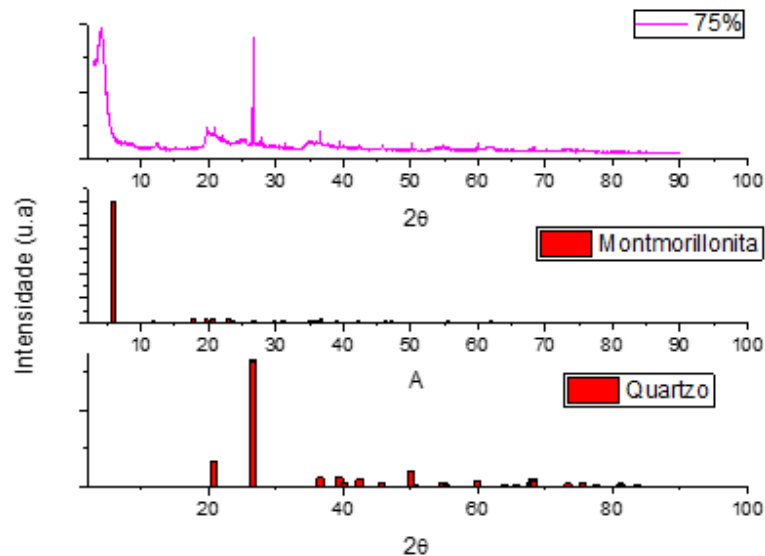
A análise do difratograma da argila modificada mostrou que o espaçamento na estrutura lamelar do silicato foi expandido, saindo de um valor de 1,29 nm, na argila pura, para uma distância de 2,13 nm. De acordo com os estudos de Yang (2009), é visto um salto de 1,26 nm para 2,01, mostrando então que o processo de modificação da ArgB. se encontra próximo ao esperado pela literatura.

Figura 12- Resultado do DRX das amostras de argila



Fonte: Próprio autor (2019).

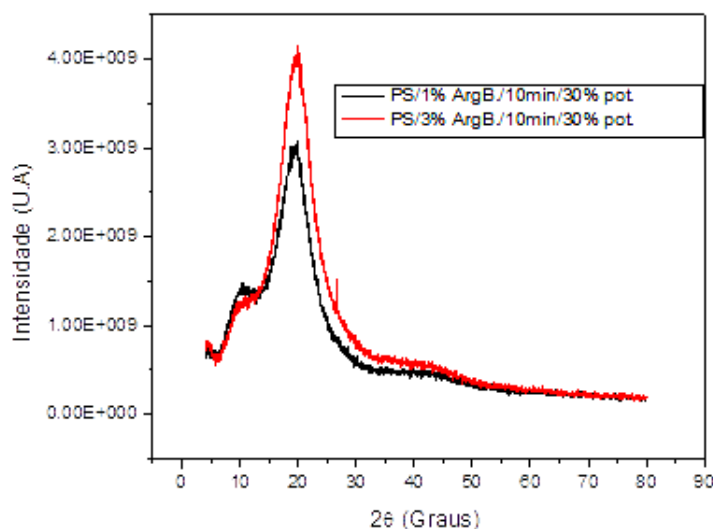
Figura 13- Detalhamento dos picos do DRX na argila bentonita 75% modificada



Fonte: Próprio autor (2019).

A Figura 14 mostra o comportamento da ArgB. modificada na presença da matriz polimérica pela análise das composições PS/1%ArgB./10min/30%pot. e PS/3% ArgB./10min/30% pot.. Como a argila pura modificada possui 2,13 nm de espaçamento basal, e as amostras com 1% ArgB. e 3% ArgB. apresentaram respectivamente, 2,147 nm e 2,196 nm, pode-se observar que o procedimento de ultrassonificação para a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila não foi suficiente para a formação estrutural de um nanocompósitos. Este problema na intercalação do polímero é suportado pela literatura, quando em Nguyen (2006) é visto saltos de espaçamento basal de 38,77% e 74,49%, e também segundo Paiva (2008), que conclui sobre a inserção de moléculas orgânicas está ligada a expansão entre os planos, resultado não visto na Figura 15.

Figura 14- Comportamento do nanocompósito PS/ArgB. no DRX



Fonte: Próprio autor (2019).

5.2 Resistência à tração

A Tabela 4 mostra os resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos e dos polímeros puros, mais especificamente a tensão máxima, módulo de elasticidade, tensão de ruptura e deformação de força máxima. Em conjunto a estes dados foram gerados os gráficos de cada parâmetro a fim de analisar a influência de cada variância. Os resultados do módulo de elasticidade e tensão de ruptura são bem próximos ao visto por Schütz (2011), sendo obtido, em alguns casos, resultados superiores ao que é visto pelo autor.

Tabela 4 – Resistência à tração dos nanocompósitos.

| Amostras | Tensão Máx. (MPa) | Módulo de Elasticidade (MPa) | Tensão de Ruptura (MPa) | Deformação F. Máx (%) |
|---------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Ps | 2,44 ± 2,25 | 251,17 ± 53,92 | 0,09 ± 0.02 | 0.063 ± 0,018 |
| PS/1%ArgB./10min/ 30% pot. | 120,77 ± 26,20 | 1345,44 ± 404,70 | 33,43 ± 3.93 | 0,006 ± 0,001 |
| PS/3% ArgB./10min /30% pot. | 116,99 ± 21,24 | 36333.03 ± 15480,62 | 76,71± 15.35 | 0.001± 0.0007 |
| PS/1% ArgB./ 30min/ 30% pot. | 114,10±13,52 | 17176.93 ± 728,32 | 58,63 ± 8.67 | 0.005 ± 0.001 |
| PS 3%/ArgB./ 30min/30% pot. | 61,53 ± 18,52 | 33578.772 ± 25104.82 | 53.49± 11.22 | 0.0038± 0.001 |

| | | | | |
|---------------------------------|---------------|--------------------|--------------|---------------|
| PS/1% ArgB./10min /90% pot. | 90.84 ± 26.23 | 27762.96 ± 8101.78 | 71.46±11.05 | 0.005± 0.002 |
| PS/3% ArgB./10min /90% pot. | 78.30 ± 17.32 | 14960.18 ± 169.88 | 48.81± 11.62 | 0.006 ±0.0006 |
| PS/1% ArgB./30min /90% pot. | 82.20 ± 24.40 | 16770.82 ± 4679.77 | 50.15± 11.11 | 0.006 ± 0.001 |
| PS/ 3% ArgB./30min /90% pot. | 48.11 ± 23.67 | 9067.07 ± 2983.04 | 16.83 ± 7.52 | 0.007 ± 0.001 |

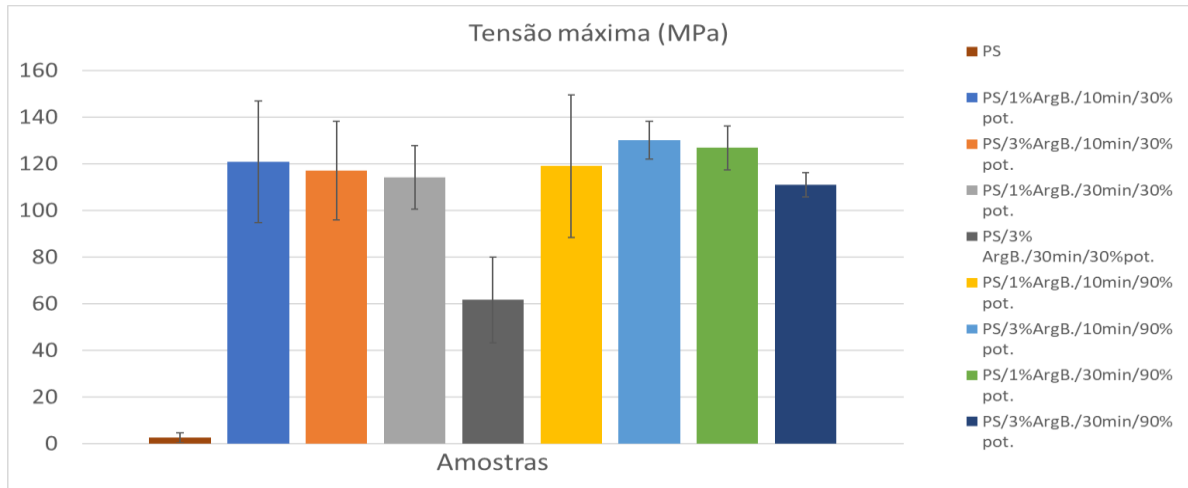
5.2.1 Tensão máxima

A Figura 16 mostra a tensão máxima e o impacto significativo ao se utilizar a ArgB. em conjunto com o PS, evidenciado no salto do valor médio 2,44 MPa para até 120,77 MPa, implicando um aumento de aproximadamente 49 vezes na tensão máxima sofrida pelo compósito. O aumento da tensão em relação ao PS puro é baixo quando comparado com Hwang (2009), uma vez que o autor obtém até 686 Mpa em seu estudo. Contudo, Tanoue (2006) demonstra que para obter tais resultados é necessário na preparação se utilizar uma extrusora de dupla rosca para melhorar a eficiência da produção. Com exceção da amostra PS 3% ArgB. 30min 90% pot., é constatado a influência negativa, ao comparar PS/1%ArgB./10min/30% pot.. O mesmo efeito negativo ocorre em Hwang (2009), onde o aumento no uso de polímero na composição levou a um decaimento de 3,65% na tensão máxima suportada pelos nanocompósitos.

Entre a amostra PS/1%ArgB./10min/30% pot. que obteve 120,77 MPa e a amostra PS/3% ArgB./10min/30% pot. com tensão máxima de 116,99 Mpa, isto corresponde a um decaimento de 3,13%, o que reforça o que já fora visto nos testes de DRX, onde há problemas de intercalação nos nanocompósitos. Ao comparar com a literatura, na tensão máxima é visto que os resultados são superiores ao que é encontrado em Nguyen (2006), onde os resultados obtidos pelo autor são de aproximadamente 85%.

Por meio da Figura 16 é visto uma tendência em quais parâmetros têm maior efeito nas propriedades mecânicas. Nas amostras onde houve uso de 90% de potência no ultrassônico é visto que o desvio padrão entre as amostras é bem superior as de 30%.

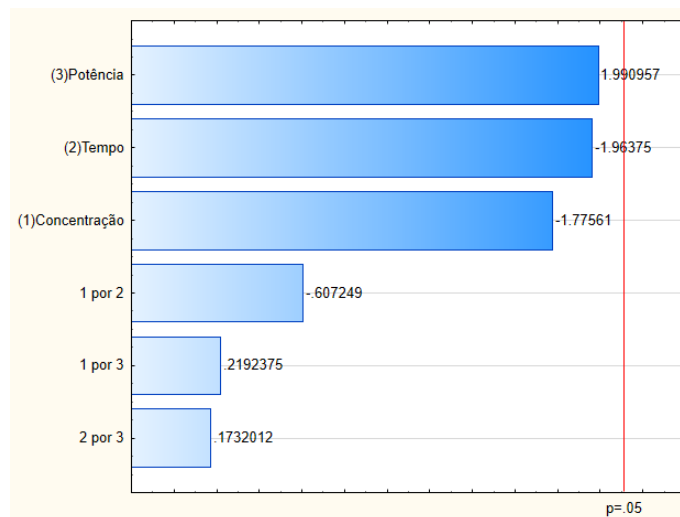
Figura 15 - Tensão máxima dos nanocompósitos PS/ArgB.



Fonte: Próprio autor (2019).

A Figura 17 representa o Gráfico de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para a tensão máxima. Observa-se que os efeitos concentração, potência e tempos de ultrassom não foram significativos para a confiança utilizada na análise estatística. Porém, pode-se ressaltar a potência tem influência positiva na tensão máxima, já as variáveis tempo e concentração têm um impacto significativamente negativo, mas sua influência conjunta tem menor consequência do que o aumento de tais variáveis isoladas.

Figura 16- Gráfico de Pareto da tensão máxima

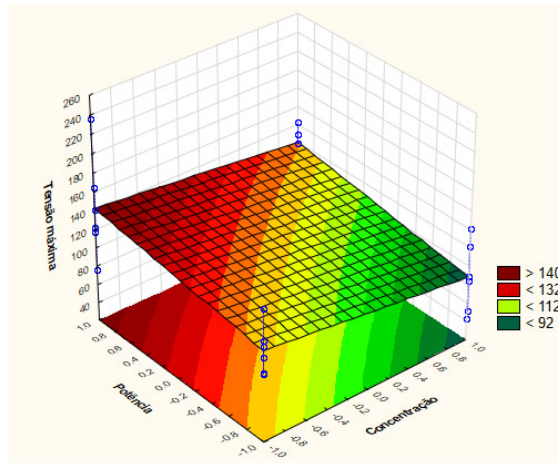


Fonte: Próprio autor (2019).

Em complemento ao Gráfico de Pareto, o Gráfico de Superfície, Figura 18, foi plotado com o objetivo de analisar a indicação de um valor ótimo para variáveis estudadas. Tal gráfico

ratifica o que é visto na Figura 17, mostrando a forte tendência que o uso de baixa concentração e baixa potência causa, reforçando a importância de utilizá-las em seu Nível (-1), ou seja, 30% de potência e 1% de argila.

Figura 17- Gráfico de superfície da tensão máxima



Fonte: Próprio autor (2019).

5.2.2 Módulo de elasticidade

O módulo elástico é observado como maior média obtida de aproximadamente 36333 MPa na amostra PS/3%ArgB./10min/30% pot., mas em contrapartida foi onde ocorreu a maior margem de erro dentre todas as nanocompósitos. A Figura 19 clarifica cada amostra produzida, onde, ao se comparar o PS puro com PS/3%ArgB./10min/30% pot. há um ganho de aproximadamente 14365%, enquanto outros autores como Uthirakumar (2007), utilizando também o PS, obteve 50% de melhoria no módulo elástico.

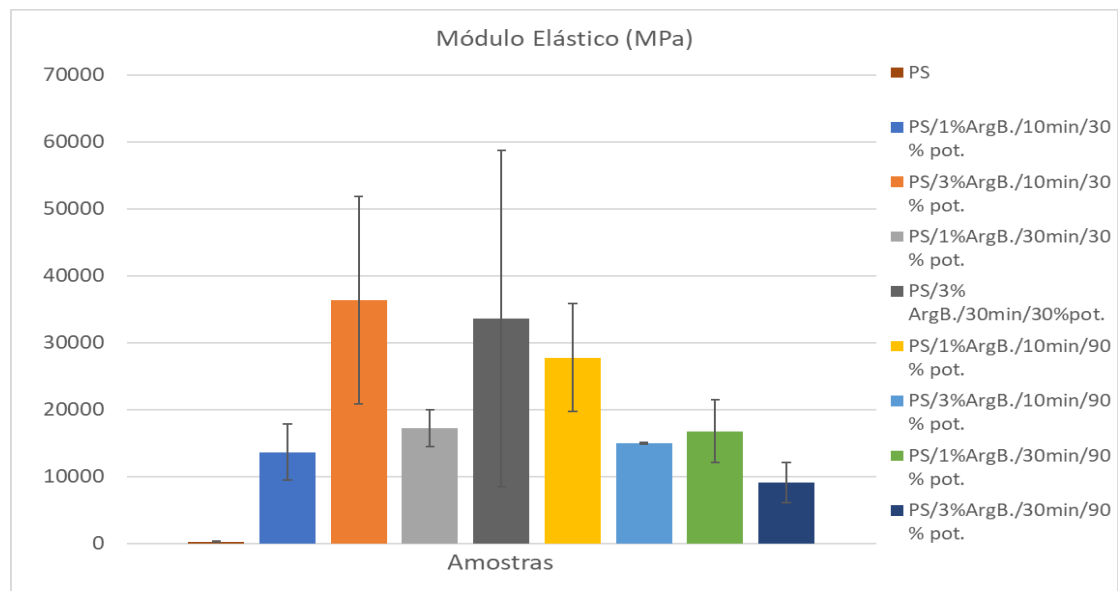
De acordo com He (2008), o módulo elástico tem aumento em torno de 7 a 10 vezes em nanocompósitos polímero/argila, neste trabalho foi possível obter melhorias bem mais significativas do que é visto por outros autores, contudo os problemas na uniformidade dos resultados é um ponto importante a ser observado por conta da dificuldade em se obter um padrão. Em Schutz (2011), é visto resultados bem próximos aos encontrados neste estudo, onde é encontrado pelo autor 2061 ± 29 Mpa, o que reforça os resultados vistos ao se utilizar somente 1% de bentonita. Nota-se neste tópico que o tempo de agitação é um fator negativo, tendo influência direta na perda do módulo elástico, na Tabela 5 é feito um comparativo afim de elucidar tal influência.

Tabela 5- Comparativo de ganho e perda no módulo de elasticidade

| Amostras | Comparativo percentual |
|---|------------------------|
| PS/3%ArgB./10min/30% pot. Vs PS/1% ArgB./10min/30% pot. | 166,29% |
| PS/3% ArgB./10min/90% pot. Vs PS/1% ArgB./10min/90% pot | 95,61% |
| PS/3% ArgB./30min/30% pot. Vs PS/1% ArgB./30min/30% pot | -46,11% |
| PS/3% ArgB./30min/90% pot. Vs PS/1% ArgB./30min/90% pot | -45,95% |

Mediante a tabela 5 é constatado que a variação da potência do ultrassônico age de forma positiva quando se é comparado o uso de 3% e 1% de argila, sendo então mais benéfico utilizar maiores potências na produção do material. O módulo elástico foi o resultado que apresentou maiores melhorias, contudo, é visto que o uso de porcentagens maiores acarreta em problemas na homogeneização. Durante o processo de consolidação do nanocompósito foi visto que as amostras que foram produzidas a baixa potência tiveram problema na dispersão, o que acarretou em regiões de maior concentração na amostra, enquanto outras partes do material não possuíam quantidades significativas de argila.

Figura 18- Módulo elástico dos nanocompósitos PS/ArgB.

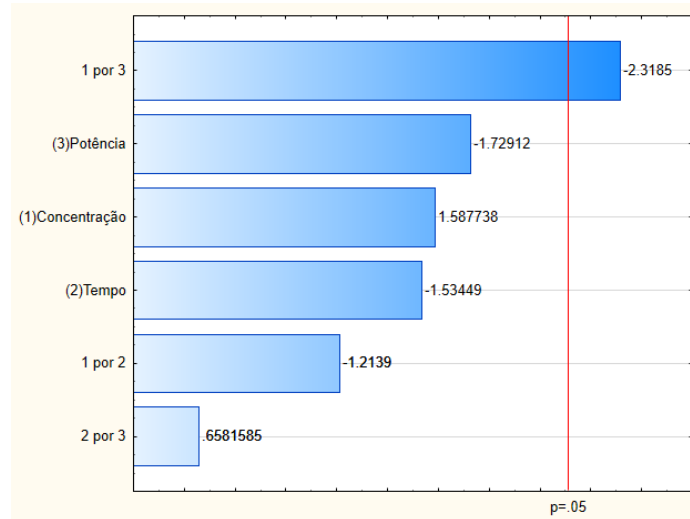


Fonte: Próprio autor (2019).

Na análise das variáveis junto ao Gráfico de Pareto na figura 20, é verificado que o conjunto das variáveis concentração e potência são as únicas que possuem grau de confiança acima dos 95% estabelecido. Contudo, tais variáveis atuam de maneira negativa no módulo

elástico, sendo a concentração a variável que contribui positivamente para um maior módulo elástico.

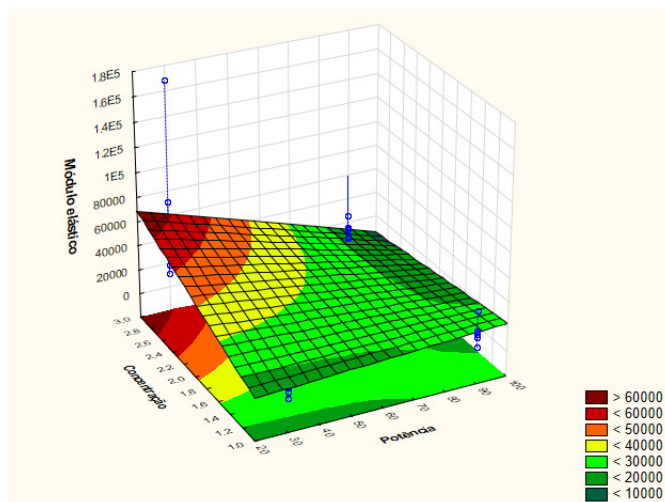
Figura 19- Gráfico de Pareto referente ao módulo elástico



Fonte: Próprio autor (2019).

A Figura 21 mostra o Gráfico de Superfície de resposta para o módulo de elasticidade. Pode-se constatar a influência para os níveis (-1) da potência e concentração, sendo estes os fatores que auxiliam positivamente em um melhor módulo elástico do material.

Figura 20 - Gráfico de Superfície referente ao módulo elástico

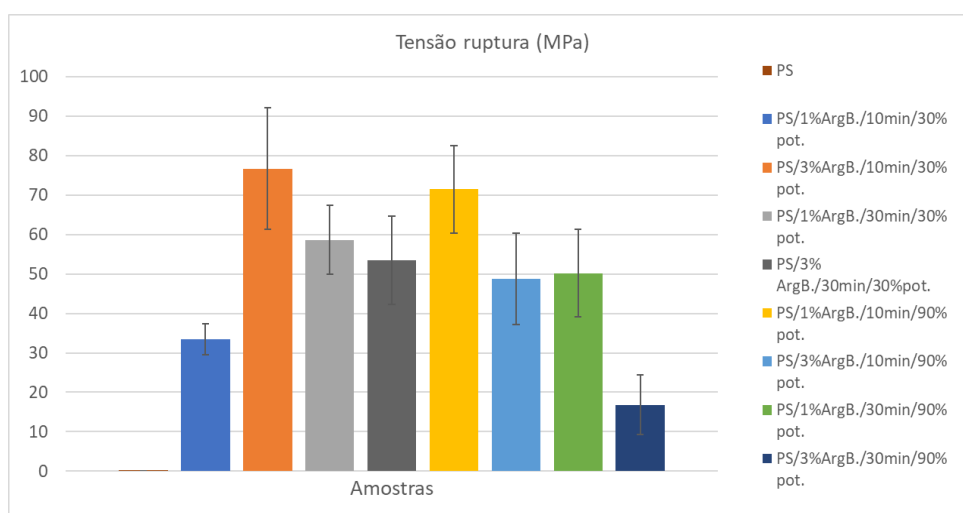


Fonte: Próprio autor (2019).

5.2.3 Tensão de ruptura

Para a tensão de ruptura dos materiais foi observado novamente um reforço significativo quando se comparado com o PS puro como visto na Figura 22. O polímero demonstra severa fragilidade, sofrendo ruptura com 0,098 MPa, enquanto o PS/3% ArgB./30min/90% que foi o caso de menor melhoria sofre ruptura em 16,8372 MPa. O PS/3%ArgB./10min/30% continuou seguindo as tendências vistas anteriormente, ficando sempre a frente em relação à resistência à tração, sofrendo ruptura somente em 76,7131 MPa. Tais melhorias nas propriedades mecânicas correspondem ao que é visto por He (2008), onde estas propriedades tem enriquecimento de 70-560% em geral. Tal margem de melhoria é vista em todos os pontos da resistência a tração presentes neste estudo, sendo a tensão máxima acima do que era previsto. No estudo realizado por Zhu (2001), o uso do poliestireno com argila acarretou em melhorias na tensão de ruptura de 300%, 120% e 90%, o que demonstra que este presente estudo atingiu valores superiores ao visto outros trabalhos, uma vez que o PS suportou 0,098 MPa, enquanto PS/ArgB. atingiu 76.713 MPa.

Figura 21- Tensão de ruptura dos nanocompósito e polímero.



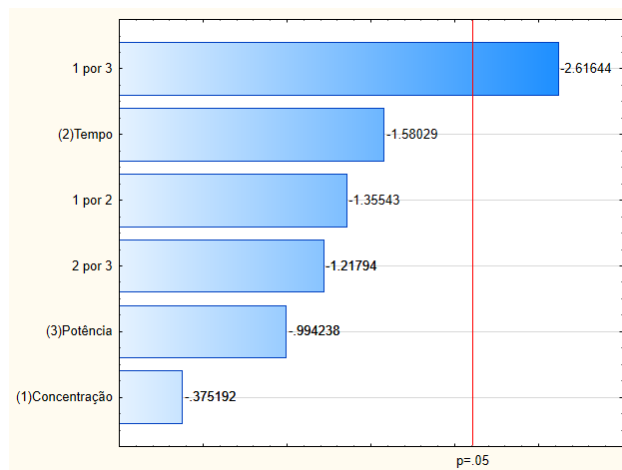
Fonte: Próprio autor (2019).

O PS/3% ArgB./10min/30% dentre todos os pontos referentes a resistência a tração foi o que melhor obteve resultado, sendo então a melhor amostra para ser utilizada como revestimento. Vale ressaltar que em um ponto de vista econômico a amostra com PS/1%

ArgB./10min/90% se torna uma alternativa viável, caso seja necessário reduzir o custo por meio de um menor uso de argila durante a produção.

Na análise do Gráfico de Pareto, presente na Figura 23, somente o conjunto de variáveis concentração e potência obtiveram valor acima do grau de confiança de 95%, entretanto é visto que todas as variáveis atuam de forma negativa na tensão de ruptura.

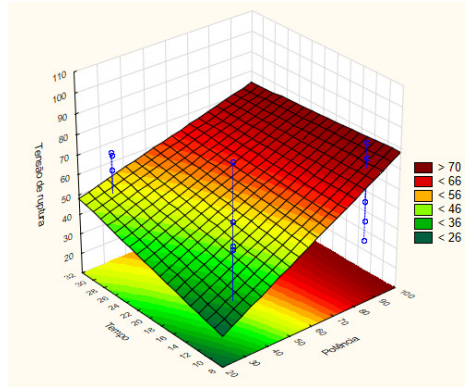
Figura 22 - Gráfico de Pareto referente à tensão de ruptura.



Fonte: Próprio autor (2019).

Na contramão do que é visto na Figura 23, o Gráfico de Superfície presente na Figura 24, mostra que existe uma tendência positiva no aumento da potência, entretanto o tempo é um fator prejudicial para a tensão de ruptura.

Figura 23- Gráfico de superfície da tensão de ruptura



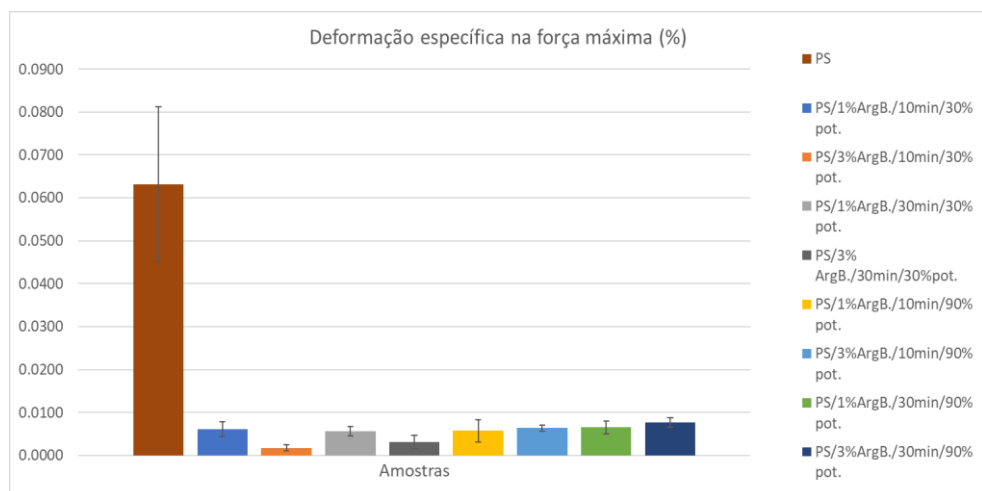
Fonte: Próprio autor (2019).

5.2.4 Deformação específica na força máxima

Conforme é visto na Figura 25, fica claro que a ArgB. tornou o nanocompósito significativamente mais rígido, reduzindo sua deformação. É evidenciado que na produção do material, em baixa potência no ultrassonificador, a concentração da ArgB. se torna um fator determinante na deformação específica, onde quanto maior a concentração, menor será a deformação na amostra.

O PS, por ser um polímero termoplástico, deve ter obrigatoriamente maior deformação no processo já que é uma propriedade intrínseca do mesmo. O autor Su (2004) reforça a perda de deformação em nanocompósitos polímero/argila, onde conforme se aumenta sua concentração, menores são as deformações em relação ao polímero puro.

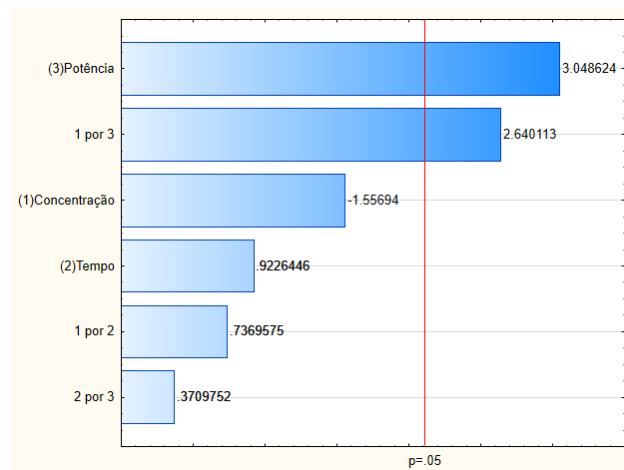
Figura 24- Deformação específica na força máxima dos nanocompósito.



Fonte: Próprio autor (2019).

Seguindo o planejamento, construiu-se o Gráfico de Pareto presente na Figura 26. É a percebido o primeiro ponto onde é visto mais de uma variável com grau de confiança acima de 95%, sendo a potência a variável mais influente, e o conjunto potência e concentração. O tempo, apesar de possuir influência positiva, não apresenta grau significativo de impacto no resultado, além de possuir baixo grau de confiança.

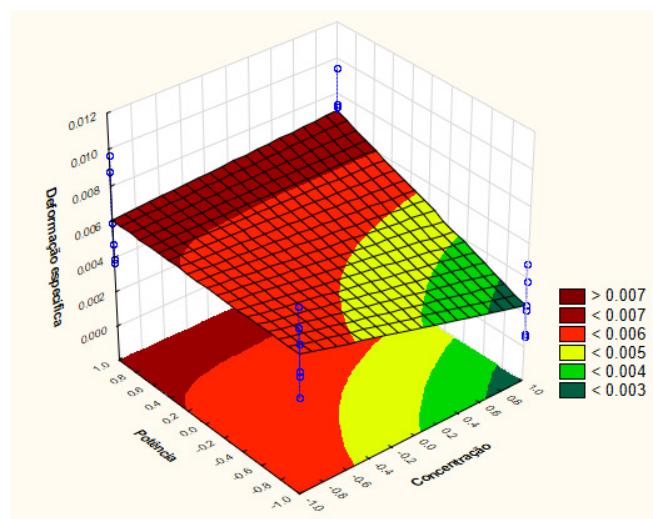
Figura 25- Gráfico de Pareto da Deformação específica na Força máxima



Fonte: Próprio autor (2019).

A variável potência se torna mais notória ao se observar o Gráfico de Superfície na Figura 27, mostrando que os efeitos negativos da concentração são rapidamente superados com a elevação da potência.

Figura 26- Gráfico de superfície referente a deformação específica na Força máxima



Fonte: Próprio autor (2019).

É afirmado por Panwar (2011) que as propriedades mecânicas são largamente dependentes da morfologia do material, sendo que as estruturas do tipo intra-inter as que apresentam menores resultados devido a formação de espaços vazios. O mesmo autor afirma que a maior parte das estruturas de nanocompósitos com base no PS são do tipo intra-inter, o que acarreta em menores melhorias mecânicas, mas é visto ao longo de todos os testes mecânicos realizados neste estudo que houveram resultados superiores ao que é visto na literatura, o que dá indícios mais fortes que o nanocompósito gerado é do tipo intramolecular.

5.3 Grau de intumescimento

A Tabela 6 mostra variação de massa para a análise do grau de intumescimento dos nanocompósitos em relação ao polímero puro. Pode-se observar que todas as amostras submetidas ao processo de agitação, para o tempo máximo de 30 minutos, não sofreram um grau considerável de intumescimento. É constatado que desde o polímero puro não há absorção de água e ao longo das variações do nanocompósito a argila reforçou tal propriedade hidrofóbica. O autor Giannakas (2008) em seus resultados conseguiu obter uma redução na permeabilidade da água em nanocompósitos de 15 a 53%, onde o seu melhor resultado obtido utilizando o PS/ArgB..

De acordo com Pereira (1995), sistemas com uma alta densidade de reticulação apresentam baixos graus de intumescimento, devido a um enrijecimento das cadeias poliméricas, aumentando a resistência a deformação. O resultado encontrado pelo autor bate diretamente com os problemas encontrados na laminação da ArgB. no PS, uma vez que é visto que o espaçamento basal pouco foi alterado durante a produção do nanocompósito, o que induz a aferir que na produção dos nanocompósitos houve aumento na densidade de reticulação. Tal propriedade é de interesse na construção do material, uma vez que busca-se um nanocompósito das quais não absorva água.

Tabela 6- Grau de intumescimento dos nanocompósitos

| Amostra | Massa inicial (g) | Massa final (g) | Diferença de massa |
|----------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|
| | 0,0360 | 0,0360 | 0,0000 |
| Poliestireno | 0,0480 | 0,0490 | 0,0010 |

| | | | |
|-----------------------|--------|--------|---------|
| | 0,0920 | 0,0930 | 0,0010 |
| PS/1% ArgB./10min/30% | 0,0870 | 0,0870 | 0,0000 |
| | 0,0380 | 0,0370 | -0,0010 |
| PS/3% ArgB./10min/30% | 0,0600 | 0,0590 | -0,0010 |
| | 0,0490 | 0,0500 | 0,0010 |
| PS/1% ArgB./30min/30% | 0,0530 | 0,0510 | -0,0020 |
| | 0,0280 | 0,0310 | 0,0030 |
| PS/3% ArgB./30min/30% | 0,0280 | 0,0290 | 0,0010 |
| | 0,0900 | 0,0900 | 0,0000 |
| PS/1% ArgB./10min/90% | 0,0720 | 0,0690 | -0,0030 |
| | 0,0468 | 0,0470 | 0,0002 |
| PS/3% ArgB./10min/90% | 0,0379 | 0,0380 | 0,0001 |
| | 0,0439 | 0,0441 | 0,0002 |
| PS/1% ArgB./30min/90% | 0,0462 | 0,0460 | -0,0002 |
| | 0,0535 | 0,0535 | 0,0000 |
| PS/3% ArgB./30min/90% | 0,0494 | 0,0495 | 0,0001 |

Um parâmetro das quais não houveram medidas de controle foi a temperatura, das quais Cha (1993) ressalta o seu impacto durante a avaliação do grau de intumescimento. O autor demonstra em seus resultados que se faz necessário realizar um aquecimento do material durante a avaliação do grau de intumescimento para então se obter resultados satisfatórios. Outro parâmetro das quais deve ser reavaliado é o tempo total do experimento, Pereira (1995) expõe que são necessárias 24 horas para observar o pico do grau de intumescimento.

6. CONCLUSÃO

O uso de argila junto ao polímero nas modificações do material trouxe pequenos incrementos no espaçamento basal, o maior espaçamento se deu durante a modificação da argila com o brometo de hexadeciltrimetilamônio. Junto ao poliestireno, a argila trouxe uma melhoria mecânica significativa, distanciando-se muito das propriedades de um termoplástico convencional, sendo obtido alguns resultados superiores ao que é visto na literatura. Os resultados demonstram problemas na laminação da argila no polímero, o que demonstra é necessário se utilizar porcentagens de 1% ou inferiores para resultados mais consistentes e com menores variações.

O grau de intumescimento necessita ser remodelado, para aferir em que momento o material iniciará alguma absorção, uma vez que o tempo total de trinta minutos foi insuficiente para detectar quaisquer mudanças no peso do material, além de ser necessário um aumento de temperatura durante o processo para melhores resultados. A laminação leva a induzir que também levou a uma influência neste tópico, uma vez que os resultados indicam a presença de um aumento na reticulação, o que levou a uma forte barreira contra a água.

Para um aprofundamento na problemática é recomendado que o método de preparo dos nanocompósitos seja feito por meio de uma extrusora, preferencialmente de dupla rosca, a fim de criar corpos de prova com dispersões mais uniformes. Devido à ausência de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) não foi possível fazer uma investigação mais minuciosa no ponto onde ocorreram as rupturas durante os testes mecânicos, sendo este um ponto que agregaria muito a caracterização deste material.

7. REFERÊNCIAS

ASTM, I. **Standard test method for tensile properties of plastics**. 2014. 5 f. World Trade Organization Technical Barriers to Trade. Disponível em: <<http://www.dept.aoe.vt.edu/~aborgolt/aoe3054/manual/expt5/D638.38935.pdf>>. Acesso em 05/10/2019

BRANCO, P. M. **Minerais argilosos**. 2014. 1 f. Serviço Geológico do Brasil – CPRM. 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D.G.; **Materials science and engineering: an introduction**. 2009. 8ª ed. 628-629p.

CHA, W.; HYON, S-H., GRAIVER, D.; IKADA, Y.; **Sticky Poly (vinyl Alcohol) Hydrogels**. 1993. Journal of Applied Polymer Science. 47: 339-343p.

CHOI, S.; AWAJI, H. **Nanocomposites—a new material design concept**. Science and Technology of Advanced Materials, 2005, 6:1, 2-10p.

CULLITY, B. D.; **Elements of X-Ray Diffraction**, 2nd ed. New York: Addison Wesley Publishing Co., 1978.

FONSECA, C.G; CARVALHO, G.S.G, WYPYCH, F. DINIZ, R. LEITÃO, A. A. **Na+ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT**. 2016. 133p.

GENERALIC, E. **Polymer**. Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary. 20 outubro. 2018. KTF-Split. Disponível em: <<https://glossary.periodni.com>>. Acesso em: 06 outubro. 2019.

GIANNAKAS, A.; SPANOS C.G.; KOURKOUMELIS, N.; VAIMAKIS, T.; LADAVOS A.; **Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organo-montmorillonite nanocomposites**. 2008. Eur Polym J; 44: 3915–3921p.

GIANNELIS, E. P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications**. Applied Organometallic Chemistry. 1998. 675–680p.

HE, J.; SHEN Y.; EVANS, D.G.; **A nanocomposite structure based on modified MCM-48 and polystyrene.** 2008. *Microporous Mesoporous Materials*; 109: 73–83p.]

HWANG, S.; HSU, P.P.; YEH, J.; HU, C.; CHANG, K.; **Effect of organoclay on the mechanical / thermal properties of microcellular injection molded polystyrene–clay nanocomposites.** 2009. *International Communications in Heat and Mass Transfer*; 36: 799-805p.

JACQUES, F. B. **Mercado brasileiro de poliestireno com ênfase no setor de eletrodomésticos.** 2015. 7 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) -Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2015.

KANTOVISCKI, A. **Materiais poliméricos.** Curitiba; Universidade Tecnológica Federal do Paraná; 2011. 3p.

KELLY, A.; MORTENSEN, A. **Composite Materials: Overview.** *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, v. 2C, 1361-1371p.

LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T.J.; **Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites.** 1995. *Chem Mater*, 7. 2144–2150p.

LEE, H.K.; LEE, J.Y.; **Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites.** *Materials Chemistry and Physics* 2004; 85: 410-415p.

LUZ, A.B.; OLIVEIRA, C.H.; **Rochas e minerais industriais.**2008. CETEM, 2^a ed. 247p.

MOET, A. AKELAH, A. MATER, L.; **Polymerization of styrene with initiator ionically bound to high surface area mica: grafting via an unexpected mechanism.** 1993. *Macromolecules*. 97–102p.

MORÁVIA, W.G.; **Comportamento térmico e avaliação microestrutural de concretos leves produzidos com argila expandida.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

NGUYEN, Q.T.; BAIRD, D.G; **Preparation of Polymer–Clay Nanocomposites and Their Properties.** *Advances in Polymer Technology* 2006; 25: 270-285p.

NIIHARA, K.; **New design concept of structural ceramics**. 1991. Ceramic nanocomposites, Journal of the Ceramic Society of Japan; 99: 974–982p.

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

PANWAR, A.; CHOUDHARY, V.; SHARMA, D.K; **A review: polystyrene/clay nanocomposites**; Journal of reinforced plastics and composities, 2011; 30: 446-459p.

PEREIRA, B. M.; **Hidrogéis de poli(álcool vinílico): efeito da densidade de reticulação e da natureza química do reticulante sobre a liberação controlada de compostos iônicos**. 2004. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas. 40p.

PEREIRA, G.; **Difração de raios X**. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4139679/mod_resource/content/1/Aula%204_Difra%C3%A7%C3%A3o%20de%20Raios%20X.pdf>. Acesso em 20/10/2019

SANTOS, A.M.; D’ALENCAR, B.; CARRICONDE, C.; MENOR, E. **Emprego de argilas caulínicas no tratamento de úlcera vasculogenicas em idosos**; Congresso Brasileiro de Enfermagem, 2009. 1681.

SILVA, A.R; FERREIRA, H.C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. 2008. 2 f. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. 2008.

SHACKELFORD, J. F.; **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. 2008. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6ª ed. 293p.

SCHÜTZ, M.R.; KALO, H.; LUNKENBEIN, T.; BREU, J.; WILKIE, C.A.; **Intumescent-like behavior of polystyrene synthetic clay nanocomposites**. 2011. Polymer 52, 3288-3291p.

SU, S.; JIANG D.D.; WILKIE, C.A.; **Polybutadiene-modified clay and its nanocomposites**. 2004. Polym Degrad Stab; 84: 279–288p.

TANOUE, S.; HASOOK, A.; ITOH, T.; YANOU, M.; IEMOTO. Y.; UNRYU, T.;

Effect of screw rotation speed on the properties of polystyrene/organoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder. 2006. *Journal of Applied Polymer Science*; 101: 1165–1173p.

TURHAN, Y.; ALP, Z.G.; ALKAN, M.; DOGAN, M.; **Preparation and characterization of poly(vinylalcohol)/modified bentonite nanocomposites.** *Microporous and Mesoporous Materials* 2013; 174: 144-153p.

UTHIRAKUMAR, P.; HAHN, Y.B.; NAHM, K.S.; LEE, Y.S.; **Exfoliated high-impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator/MMT hybrid.** 2007. *Eur Polym J*; 41: 1582–1588p.

YANG, J.; FAN, H.; BU, Z.; LI, B.; **Influence of clay and predispersion method on the structure and properties of Polystyrene (PS)-Clay nanocomposites.** 2009. *Polymer engineering and science*; 49: 1939p.

ZHU, J.; MORGAN, A.B.; LAMELAS, F.J.; WILKIE C.A.; **Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites.** 2001. *Chem Mater*; 13: 3774–3780p.