

SÍNTESE DE ARGILA ORGANOFÍLICA E SUA INCORPORAÇÃO VIA EXTRUSÃO PARA A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS COM O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Elaine Vidal Dias Gomes Líbano^{*}, Florêncio Gomes de Ramos Filho, Danielle de Mattos Mariano

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste-UEZO-23070-200, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Correo electrónico: elainevdg@yahoo.com.br

Recibido: Mayo 2019; Aceptado: Junio 2019

RESUMO

Vermiculita (VMT) *in natura* nacional foi tratada quimicamente com o cloreto de sódio (VMT-Na) e posteriormente com os sais orgânicos, brometo de cetiltrimetilamônio (VMT-B) e cloreto de alquildimetilbenzilamônio (VMT-C) com a finalidade de se obter argilas organofílicas. Resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e difratometria de raios X (DRX) comprovaram a modificação química e a incorporação dos sais de amônio entre as camadas da argila. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que houve uma desagregação das lâminas de vermiculita. A VMT-C obteve melhores resultados de intercalação e foi misturada com o polietileno de alta densidade (PEAD) em extrusora monorotacional. As concentrações de argila nos compósitos foram de 2, 5 e 8% em peso. Os compósitos de PEAD/VMT-C apresentaram um aumento progressivo de densidade e uma redução no valor do MFI, ou seja, uma restrição no fluxo do material, que foi relacionado a uma restrição do movimento das cadeias. Já a análise de dureza confirmou a ação da VMT-C como carga reforçante na matriz de PEAD. Os resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) indicaram que a formação dos cristais do PEAD foi afetada pela presença da argila nos compósitos.

Palavras chaves: vermiculita, polietileno de alta densidade, compósitos/nanocompósitos poliméricos.

ABSTRACT

Vermiculite (VMT) *in natura* national was chemically treated with sodium chloride (VMT-Na) and subsequently with the organic salts, cetyltrimethylammonium bromide (VMT-B) and alkyl dimethyl benzylammonium chloride (VMT-C) in order to obtain organophilic clays. Results of infrared absorption spectroscopy (FTIR) and X-ray diffractometry (XRD) proved the chemical modification and the incorporation of the ammonium salt among the layers of the clay. The scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that there was a disaggregation of the vermiculite platelets. The VMT-C obtained better intercalation results and was mixed with the high density polyethylene (HDPE) in the single screw extruder. The concentrations of clay in the composites were 2, 5 and 8% by weight. The composites of HDPE/VMT-C showed a progressive increase in density and a reduction in the value of MFI, that is, a restriction on the flow of the material, which was related to a restriction of the movement of the chains. The hardness analysis confirmed the action of VMT-C as a reinforcing load on the HDPE matrix. The results of differential scanning calorimetry (DSC) indicated that the formation of the HDPE crystals was affected by the presence of the clay in the composites.

Keywords: vermiculite, high density polyethylene, polymer composites/nanocomposites.

INTRODUÇÃO

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 µm) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio [1]. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos [2].

A vermiculita (VMT) é um mineral pertencente à família das micas e caracterizada por apresentar cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1. Apresenta a seguinte fórmula química geral: $(Mg, Fe, Al)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2Mg(H_2O)_n$ [3]. O Brasil é o terceiro maior produtor de vermiculita, com reservas no *Piauí*, em *Goiás*, na *Paraíba* e na *Bahia*. A vermiculita tem baixa densidade e apresenta forma de lâmina (lamelar). Ela possui diversas aplicações na construção civil, como isolante térmico e acústico, produção de tijolos leves, painéis, divisórias e portas a prova de fogo e na agricultura como condicionador de solos [4].

Geralmente, os compósitos convencionais envolvem uma alta quantidade de carga inorgânica, maior que 10% em peso, podendo ter como consequência um aumento de rigidez e perdas nas propriedades de alongamento e tenacidade. Já os nanocompósitos, além de mostrarem um melhoramento mecânico e térmico, utilizam pequenas quantidades de argilas [5]. Isto se deve ao fato de que enquanto nos polímeros contendo cargas convencionais, as partículas de pó com dimensões da ordem de micrômetros são encapsuladas na matriz polimérica, no caso dos argilominerais as partículas de cargas são finamente divididas em pequenas nanocamadas anisotrópicas o que aumenta exponencialmente a interação com a matriz polimérica [1,6,7].

Para obter argilas compatíveis com matrizes poliméricas, as mesmas devem ser transformadas em organofílicas. As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmetíticas sódicas. Nessas dispersões aquosas as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. Essa troca é importante não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, mas também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal) [1,6].

Diversos polímeros vêm sendo empregados como matrizes na preparação de nanocompósitos polímero/argila, dentre os quais, um dos mais utilizados é o polietileno (PE), devido às suas excelentes propriedades: baixo peso, baixo custo e boa processabilidade [8,9].

O objetivo desse trabalho é obter argila organofílica e com ela produzir compósitos/nanocompósitos com matriz polimérica de polietileno (PEAD). Para tornar a vermiculita organofílica, serão testados dois tipos diferentes de sais quaternários de amônio. O sal de amônio que proporcionar o maior afastamento das camadas da argila será empregado no desenvolvimento dos compósitos/nanocompósitos.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais. Na preparação dos compósitos, empregou-se como matriz um PEAD fornecido pela RIOPOL com índice de fluidez 0,35 g/10 min (230°C/2,16 kg) e densidade: 0,956 g/cm³. Como carga, utilizou-se a VMT, uma argila nacional fornecida pela *Brasil Minérios* (Goiânia, GO) com o nome comercial de *Vermifloc* (diâmetro de partículas entre 0,15 e 8,0 mm; densidade: 90 a 170 kg/m³ a 25 °C). O cloreto de sódio (NaCl) usado na reação com a VMT *in natura* foi fornecido pela *Vetec*. Os sais de amônios empregados na modificação orgânica da VMT foram o brometo de cetiltrimetilamônio (*Vetec*) e o cloreto de alquildimetilbenzilamônio (*Sigma Aldrich*).

Preparação da vermiculita organofílica. Neste estudo foram realizados tratamentos químicos na VMT em duas etapas: primeiro a troca com os íons Na⁺ com o objetivo de tornar a argila homoiônica e o segundo, a reação com os sais de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio e cloreto de alquildimetilbenzilamônio) com a finalidade de preparar uma argila organofílica mais compatível com o polímero orgânico.

Antes de ser tratada, a VMT foi seca em estufa (80°C), moída e peneirada até alcançar uma granulometria uniforme de 80 mesh. Depois ela foi seca em estufa novamente (80°C) para a utilização na próxima etapa.

Os cátions inorgânicos presentes na VMT foram primeiramente trocados por íons sódio através da reação com o NaCl. Nesta reação, foi utilizado 20 g de VMT *in natura*, 100 g de NaCl e 200 mL de água deionizada. A argila *in natura*, NaCl e água foram adicionados a um béquer que foi aquecido a 55°C, sob agitação mecânica constante por 72 horas. Após a retirada da água sobrenadante, a argila resultante da troca catiônica foi transferida para tubos e a solução foi centrifugada por 30 minutos na velocidade de 3.500 rpm. O produto foi centrifugado várias vezes com água deionizada (3.000 mL) a fim de remover os ânions Cl⁻. A ausência de cloreto foi verificada através da reação com uma solução de AgNO₃ 0,1 molar. A argila na forma homoiônica sódica (VMT-Na) foi seca em estufa com circulação de ar a 60°C por 48 horas, para a retirada do excesso de água. O material final em quantidade suficiente foi armazenado em dessecador para a próxima etapa do tratamento.

Para tornar a argila compatível com a matriz de PEAD e assim poder ser utilizada em compósitos, os íons sódio presentes entre as lamelas da argila foram trocados por íons de sal de amônio quaternário (brometo de cetiltrimetilamônio e cloreto de alquildimetilbenzilamônio), para produzir a argila organofílica. As estruturas químicas dos sais de amônio que foram utilizados neste estudo são apresentadas na Figura 1.

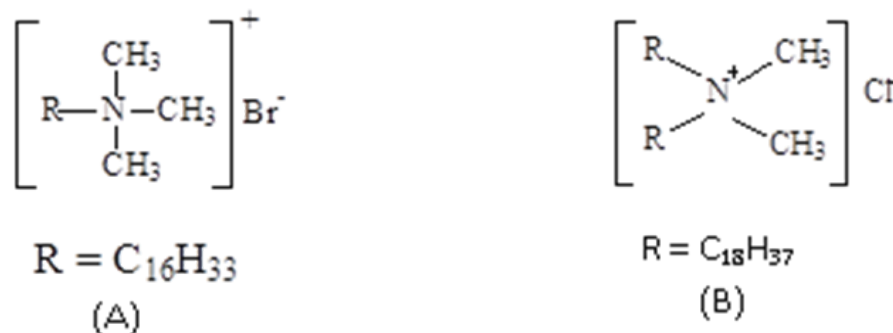


Figura 1. Estrutura química do brometo de cetiltrimetilamônio (A) e do cloreto de alquildimetilbenzilamônio (B) empregados na modificação da argila.

A reação de organofilização da VMT foi realizada utilizando 20 g da argila homoiônica sódica (VMT–Na), 24 g do brometo de cetiltrimetilamônio e 400 mL de água deionizada. A argila VMT–Na, brometo de cetil trimetil amônio e água foram adicionados em um béquer a 55°C, sob agitação mecânica por 72 horas. A argila proveniente da modificação orgânica foi transferida para tubos e a solução foi centrifugada por 30 minutos na velocidade de 3.500 rpm. O produto (VMT–B) foi centrifugado com água deionizada diversas vezes (3.000 mL) a fim de remover os ânions Cl⁻ presentes no sal orgânico empregado. A ausência de cloreto foi verificada através da reação com uma solução de AgNO₃ 0,1 molar.

Para a reação de modificação orgânica da vermiculita com o cloreto de alquildimetilbenzilamônio (VMT–C) foram utilizadas as mesmas quantidades e o mesmo procedimento empregado para a reação com o sal brometo de cetiltrimetilamônio.

Os aglomerados de argilas organofílicas obtidos através da modificação com os dois sais orgânicos foram secos em estufa com circulação de ar a 60°C por 48 horas. A desagregação dos aglomerados secos foi feita com o auxílio de um grau com pistilo manualmente até a obtenção de materiais pulverulentos.

Após os tratamentos, a argila vermiculita tratada com o sal de amônio que apresentar o maior espaçamento interlamelar será misturada ao PEAD, visando à obtenção de compósitos poliméricos.

Preparação dos compósitos. A VMT organofílica com maior separação interlamelar evidenciada por DRX foi usada na preparação dos compósitos com o PEAD. A VMT foi previamente seca em estufa a 60°C por 24 horas antes da etapa de extrusão. Os compósitos de PEAD e VMT foram preparados em extrusora monorosca com temperatura de 190°C e velocidade de rotação da rosca de 40 rpm. A VMT foi adicionada ao PEAD de maneira que as seguintes concentrações de argila organofílica fossem obtidas nas amostras: 2, 5 e 8 % em peso.

Obtenção dos corpos de prova. Os corpos de prova para os ensaios físico–mecânicos e térmicos foram estampados de placas, obtidas a partir do material processado na extrusora, por compressão em prensa de bancada.

Essas placas foram obtidas empregando uma temperatura de 190°C, pressão de 3 toneladas durante 3 minutos.

Caracterização da vermiculita *in natura* e organofílica e dos compósitos PEAD/VMT. A VMT *in natura*, a VMT–Na e vermiculita organofílica (VMT–B e VMT–C) foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já os compósitos, por densidade, dureza, índice de fluidez (MFI), e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

As análises de FTIR da vermiculita antes e após a modificação com o NaCl e com os dois sais de amônio quaternários foram realizadas em um espectrômetro de absorção *Escalibur 3.100 Varian* com varredura de 4.000 a 400 cm^{-1} . As amostras de argilas foram caracterizadas na forma de pastilha feita a partir de 7 mg de argila e 0,100 g de KBr prensado a 5 ton/30 s. O objetivo foi avaliar a incorporação das cadeias dos sais de amônio na vermiculita.

As medidas de DRX foram realizadas em aparelho Rigaku Miniflex com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre, tensão de 40 kv, corrente de 40 mA, varredura entre 2 θ de 2 a 35° e velocidade de varredura 2°/min. Essas medidas se realizaram diretamente no pó das argilas. Esta técnica permite avaliar o nível de intercalação/esfoliação da argila na presença dos sais de amônio.

A morfologia das partículas da vermiculita *in natura* e modificada com os sais de amônio quaternários foi determinada através da utilização de um microscópio eletrônico de varredura com detector SEI. A superfície das amostras foi recoberta por uma película de ouro e depois examinada no microscópio eletrônico de varredura. A voltagem de aceleração do feixe de elétrons usada foi de 20 kV.

A análise de densidade dos compósitos foi executada segundo a norma ASTM D792–13 [10]. As amostras foram pesadas secas e posteriormente submersas em um recipiente com água destilada, sendo avaliado o empuxo. A partir desses dados, o equipamento forneceu o valor da densidade aparente do material analisado. Para cada amostra foi excluído o maior e o menor valor, calculando-se a média aritmética das cinco determinações.

Os ensaios de dureza foram realizados segundo a norma ASTM D2240–05 [11]. Pelo método escolhido, o corpo de prova foi colocado em uma bancada, usando-a como apoio. Sete pontos foram escolhidos e uma carga foi aplicada. Com essa ação, o equipamento forneceu o valor da dureza Shore D do material analisado. Para cada amostra foi excluído o maior e o menor valor, calculando assim a média aritmética das cinco determinações.

O índice de fluidez (MFI) das amostras foi avaliado segundo a norma ASTM D–1238–01 [12]. Foram separados 5,00 g de cada amostra e colocada no equipamento que estava aquecido a uma temperatura de 190°C e submetido à carga de 2,160 kg. Para cada amostra, foram coletadas 7 alíquotas no tempo de 2 minutos, cada. Após o resfriamento das alíquotas, cada uma foi pesada. A partir dos dados

obtidos, foi calculado o valor do índice de fluidez, cuja unidade é expressa em gramas/10 minutos. Para cada amostra foi excluído o maior e o menor valor, calculando assim a média aritmética das cinco determinações.

A análise de DSC foi feita em equipamento NETZSCH DSC 200 F3 TA. As condições de análise foram: taxa de aquecimento de 10°C/min; faixa de temperatura variando da temperatura ambiente até 200°C e atmosfera de nitrogênio. Essa técnica foi utilizada para avaliar influência da presença do material lamelar nas transições térmicas e nos graus de cristalinidade dos compósitos. O grau de cristalinidade (X_c) de cada amostra foi calculado como a razão entre a entalpia de fusão da amostra e a entalpia de fusão do PP 100% cristalino ($\Delta H^\circ = 138 \text{ J/g}$) [13].

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho da VMT *in natura* (VMT), da vermiculita sódica (VMT-Na) e da VMT após o tratamento de organofilização com os dois sais de amônio (VMT-B e VMT-C).

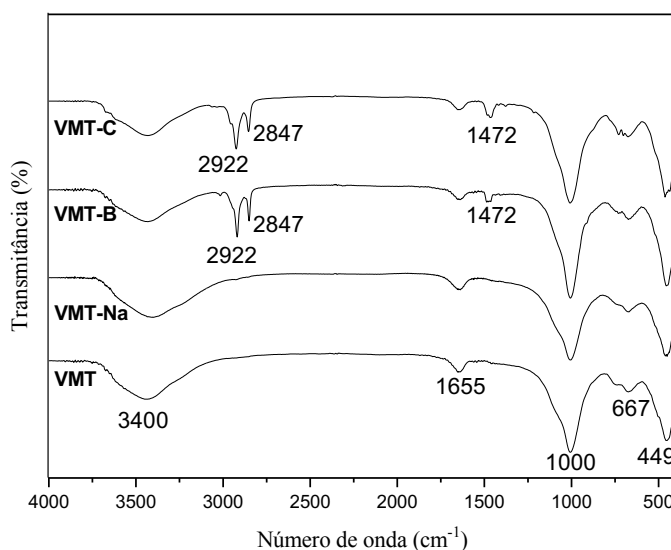


Figura 2. Espectros de FTIR das argilas: VMT *in natura*, VMT-Na, VMT-B e VMT-C.

Os espectros da VMT *in natura* e da VMT-Na são idênticos. Nesses espectros, observam-se bandas características da VMT. Verifica-se um pico em 3.400 e outro em 1.655 cm^{-1} referente à frequência de vibração dos grupos OH e a presença de H_2O , respectivamente, na argila. Na região de 1.000 e 449 cm^{-1} são encontradas as vibrações de grupos Si-O. O pico presente em 667 cm^{-1} corresponde às vibrações de grupos Al-O [3,4,15]

Os resultados de FTIR (Figura 2) mostraram que a vermiculita modificada organicamente (VMT-B e VMT-C) apresentou novas faixas de absorções em 2.922 e 2.847 cm^{-1} (atribuídos às vibrações de

estiramento assimétrico e simétrico de grupos CH_2 , respectivamente) e em 1.472 cm^{-1} (devido às vibrações de flexão dos grupos CH_3). Esses resultados evidenciam a presença das moléculas dos sais de amônio nos espaços interlamelares da argila [4,15,16]. O processo de intercalação dos cátions dos sais quaternários de amônio na estrutura da VMT também foi verificado pela técnica de DRX.

Difratometria de raios X (DRX). Com o objetivo de verificar as possíveis mudanças no plano cristalográfico da VMT tratada com o NaCl e com os sais de amônio, procedeu-se a uma análise de DRX. Os difratogramas de raios X da VMT não modificada (VMT), da VMT sódica (VMT-Na) e da VMT modificada organicamente com os dois sais de amônio brometo de cetil trimetil amônio (VMT-B) e cloreto de alquil dimetil benzil amônio (VMT-C) estão apresentados na Figura 3.

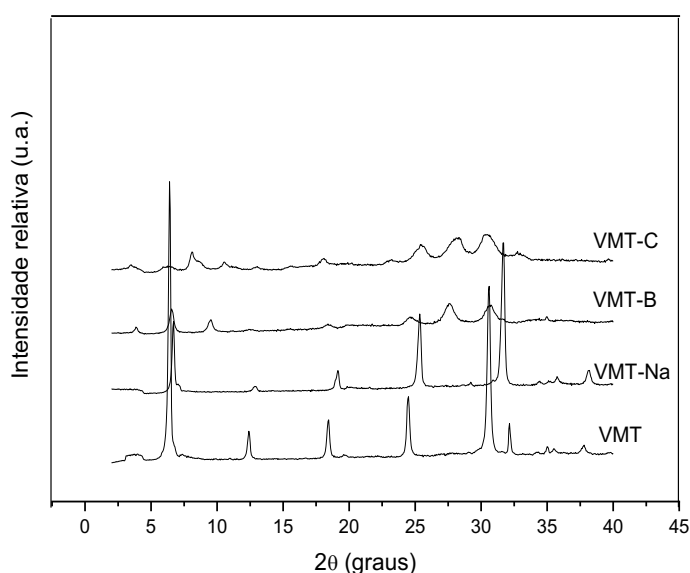


Figura 3. Difratogramas de raios X das argilas VMT, VMT-Na, VMT-B e VMT-C.

O difratograma de raios X da VMT *in natura* mostra o pico característico (plano (001)) da vermiculita em $2\theta = 6,36^\circ$. O pico que aparece em $2\theta = 18,41^\circ$, embora com baixa intensidade, é característico da VMT. Essa amostra apresenta como impureza pequenas quantidades de quartzo ($2\theta = 24,49^\circ$) e de sepiolita ($2\theta = 30,65^\circ$) [14]. Os difratogramas de raios X das argilas (VMT, VMT-Na, VMT-B e VMT-C) confirmaram que os tratamentos empregados para o processo de troca catiônica promoveram mudanças no deslocamento do pico de difração característico (plano (001)) da VMT *in natura* ($2\theta = 6,36^\circ$) as quais serão mais detalhadas na Tabela 1.

A Tabela 1 apresenta a posição do pico de difração característico (plano (001)) (2θ) da VMT *in natura*, VMT-Na, VMT-B, VMT-C e suas respectivas distâncias interplanares.

Tabela 1. Pico de difração e distância interplanar da VMT *in natura*, VMT–Na, VMT–B e VMT–C.

| <i>Amostras</i> | <i>2θ</i> <i>(graus)</i> | <i>Distância interplana</i> <i>(Å)</i> |
|-----------------|---|---|
| VMT | 6,36 | 13,88 |
| VMT–Na | 6,64 | 13,29 |
| VMT–B | 3,87 | 22,80 |
| | 6,64 | 13,29 |
| | 9,41 | 9,39 |
| VMT–C | 3,50 | 25,21 |
| | 6,16 | 14,33 |
| | 8,02 | 11,01 |
| | 10,52 | 8,40 |

O pico característico (plano (001)) da VMT *in natura* em $2\theta = 6,36^\circ$ corresponde a uma distância interplanar de 13,88 Å, resultado semelhante foi encontrado por Liu et al. [4].

A análise de DRX da VMT–Na mostrou que a distância interplanar do mineral diminuiu de 13,88 (VMT *in natura*) para 13,29 Å ($2\theta = 6,64^\circ$). O resultado é condizente com o esperado, pois como o cálcio e o potássio que estão sendo trocados pelo sódio são íons com raio e volume atômico maior, a distância deve diminuir proporcionalmente aos seus tamanhos.

A VMT–B apresentou três picos em $2\theta = 3,87, 6,64$ e $9,41^\circ$, correspondendo a valores de distâncias interplanares de 22,80, 13,29 e 9,39 Å, respectivamente. Já para a VMT–C foram observados a presença de quatro picos distintos em $3,50, 6,16, 8,02$ e $10,52^\circ$, correspondendo as seguintes distâncias interplanares 25,21, 14,33, 11,01 e 8,40 Å, respectivamente. Segundo Araújo et al. [17] o surgimento de vários espaçamentos basais (distância intercamadas) durante a intercalação pode estar associado à não uniformidade da distribuição dos íons de sódio entre as camadas do argilomineral e a troca seletiva do sódio pelo cátion do sal. Isto provocaria a formação de arranjos diferentes do sal ao longo da superfície do material, com suas moléculas formando camadas laterais, simples ou duplas em algumas regiões, e arranjos estendidos parafinicos, em camada simples ou dupla.

Os resultados indicam uma intercalação dos íons de amônio para os dois sais estudados dentro das camadas de silicato e expansão da distância interplanar, ou seja, a VMT utilizada apresentou deslocamentos do ângulo 2θ quando a argila foi organofilizada com os diferentes sais. Os maiores valores de afastamento da distância intercamadas foram observados para a VMT tratada com o cloreto de alquil

dimetil benzil amônio (VMT-C). Portanto, essa argila foi escolhida para ser adicionada ao PEAD, pois espera-se que a compatibilidade desse material com o polímero seja favorecida durante o processamento.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar as possíveis mudanças morfológicas na vermiculita com a adição dos sais de amônio quaternários. A Figura 4 apresenta as fotomicrografias para a VMT *in natura* (A), para a VMT-B e para a VMT-C.

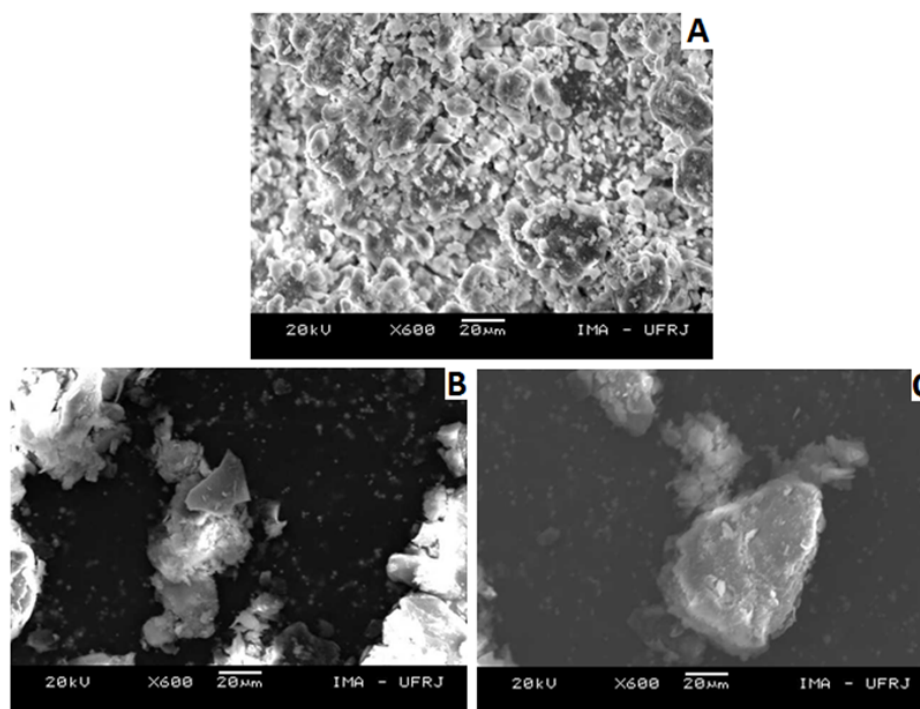


Figura 4. Fotomicrografias com um aumento de 600 x da: (A) VMT *in natura*, (B) VMT-B e (C) VMT-C.

Nas fotomicrografias apresentadas, pode-se observar que a adição dos sais de amônio quaternários a vermiculita parece tornar os cristais mais lamelares. Neste caso, os minerais têm a forma de folhas ou lâminas (lamelas) muito finas e aparentemente de fácil desagregação [3]. Na Figura 4A são mostrados os cristais da VMT *in natura*, sob a forma de partículas compactas. Já nas Figuras 4B e C, onde foi adicionado os sais de amônio, observa-se uma estrutura lamelar (sob a forma de folhas), concluindo-se, portanto que poderia ser mais fácil uma dispersão e desagregação dos cristais lamelares na matriz polimérica.

Caracterização físico-mecânica. Na Tabela 2 são apresentados os valores de densidade, dureza e índice de fluidez (MFI) do PEAD e dos compósitos de PEAD e VMT-C com diferentes teores de argila.

Os resultados obtidos através da análise de densidade mostraram de uma forma geral uma tendência de aumento da densidade dos compósitos com o aumento do teor da vermiculita organomodificada (VMT-C), demonstrando uma provável interação polímero-argila.

Tabela 2. Valores da densidade, dureza e MFI para o PEAD e para os compósitos PEAD/VMT-C.

| <i>Amostras</i> | <i>Porcentagem mássica m/m</i> | <i>Densidade g/cm³</i> | <i>Dureza Shore D</i> | <i>MFI g/10 min</i> |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|
| PEAD | 100 | 0,925±0,04 | 49,12±0,52 | 1,22±0,06 |
| PEAD/2%VMT-C | 98/2 | 0,939±0,03 | 53,42±0,59 | 0,74±0,04 |
| PEAD/5%VMT-C | 95/5 | 0,957±0,02 | 60,23±0,74 | 0,62±0,04 |
| PEAD/8%VMT-C | 92/8 | 0,985±0,03 | 72,09±0,81 | 0,50±0,03 |

Todos os compósitos apresentaram aumento da dureza com a crescente incorporação de carga na matriz. Esses resultados demonstram a eficiência do caráter reforçador da argila no polímero [18]. Essa tendência de aumento da dureza dos compósitos com o aumento da concentração de VMT-C pode indicar uma boa interação entre a carga e a matriz de PEAD.

Os resultados de MFI dos compósitos apresentaram uma diminuição progressiva com o aumento do teor de carga. Essa diminuição do fluxo de material com a crescente concentração de argila retratada pelo menor índice de fluidez geralmente está associada a uma restrição na movimentação das cadeias, devido à presença da VMT-C [19]. Esses resultados também indicam a ação reforçadora da carga.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC). As mudanças nas transições térmicas do PEAD e dos compósitos de PEAD/VMT-C foram verificadas através dos resultados obtidos pelas curvas térmicas de DSC, como pode ser observado na Figura 5.

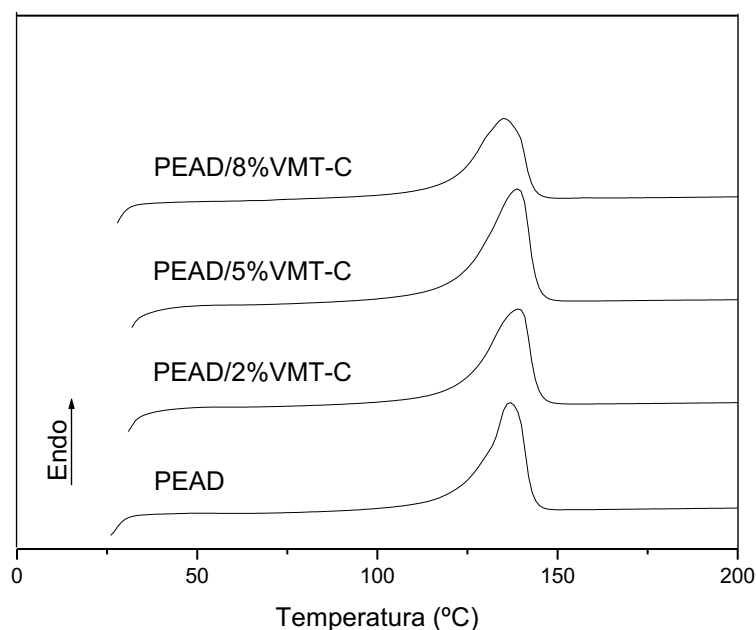


Figura 5. Curvas de DSC para o PEAD e compósitos PEAD/VMT-C.

Os perfis de DSC do polímero puro e dos compósitos, Figura 5, mostraram-se bem próximos com ocorrência, em todos eles, de pico endotérmico correspondente à fusão do PEAD na faixa de temperatura entre 100–150°C, compatível com a faixa de fusão do PEAD [9, 20].

A análise das curvas permitiu observar que para todos os sistemas estudados não ocorreram mudanças significativas na temperatura de fusão cristalina (T_m) do polímero. Resultados semelhantes foram encontrados por *Majeed et al.* [21] no estudo de nanocompósito de polietileno de baixa densidade (PEBD) e 3% em peso de argila haloisita.

Os valores da T_m e do grau de cristalinidade (X_c) do polímero puro e dos compósitos foram determinados e estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Valores da T_m e do X_c para o PEAD e para os compósitos PEAD/VMT-C.

| <i>Amostras</i> | <i>T_m (°C)</i> | <i>X_c (%)</i> |
|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| PEAD | 136 | 59 |
| PEAD/2%VMT-C | 139 | 67 |
| PEAD/5%VMT-C | 139 | 57 |
| PEAD/8%VMT-C | 135 | 52 |

O PEAD puro obteve grau de cristalinidade menor do que o compósito PEAD/2%VMT-C, entretanto comparando apenas os compósitos de PEAD/VMT-C notou-se que o grau de cristalinidade do polímero diminui à medida que a concentração de carga foi aumentada. Esse resultado mostra que a formação dos cristais possivelmente foi afetada pelo teor de argila. De acordo com *Fitaroni et al.* [22] a presença de um segundo componente pode perturbar o mecanismo de cristalização do polímero. A adição de argila dificulta a ordenação dos cristais, impedindo, assim que ocorra a cristalização. Desta forma, quanto maior for o teor de VMT-C menor será a tendência do material cristalizar.

CONCLUSÕES

Argilas organofílicas foram obtidas a partir de uma argila vermiculita nacional sintetizadas com dois tipos de sais quaternários de amônio. Os resultados mostraram a presença dos grupos característicos dos sais na argila e a intercalação destes entre as camadas da argila, a partir das técnicas de FTIR e DRX, respectivamente. As imagens morfológicas obtidas por MEV demonstraram a ocorrência de desagregação das lâminas de vermiculita. Através do DRX foi observado que a vermiculita tratada com o sal cloreto de alquil dimetil benzilamônio (VMT-C) apresentou maiores valores de afastamento da distância intercadas sendo por isso empregada no desenvolvimento de compósitos com o PEAD. Os resultados da análise de densidade mostraram uma tendência de aumento da densidade com a adição de VMT-C. De forma semelhante os resultados de dureza tiveram um aumento progressivo com o aumento de carga nos compósitos. O aumento do teor de VMT-C nos compósitos promoveu uma redução na taxa de fluxo dos compósitos na análise de MFI. Essa diminuição dos valores de fluidez do material está provavelmente associada à restrição dos movimentos das cadeias dos polímeros, causados pela presença da argila. Os resultados de DSC mostraram que não houve mudanças significativas na T_m dos compósitos e que possivelmente a formação dos cristais de PEAD foi afetada pela presença da argila.

Agradecimentos. Os autores agradecem à *Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa de Estado de Rio de Janeiro (FAPERJ)* pelo apoio e financiamento deste projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KOTAL, M, BHOWMICK, AK, *Progress in Polymer Science*, **51**, 127 (2015).
- [2] NÓBREGA, KC, WANDERLEY, ASD, LEITE, AMD, ARAÚJO, EM, DE MELO, TJA, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, **6** (2), 84 (2011).
- [3] İŞÇİ, S, *Applied Clay Science*, **146**, 7 (2017).
- [4] LIU, S, WU, P, YU, L, LI, L, GONG, B, ZHU, N, DANG, Z, YANG, C, *Applied Clay Science*, **137**, 160 (2017).
- [5] OLIVEIRA, SV, ARAÚJO, EM, PEREIRA, CMC, LEITE, AMD, 2017. *Polímeros*, **27**, 91 (2017).
- [6] ASGARI, M, ABOUELMAGD, A, SUNDARARAJ, U, *Applied Clay Science*, **146**, 439 (2017).
- [7] KHANI, MM, WOO, D, MUMPOWER EL, BENICEWICZ, BC, *Polymer*, **109**, 339 (2017).
- [8] Ahmad I, Li CY, Hsuan YG, Cairncross RA, *Polymer Degradation and Stability*, **110**, 318 (2014).
- [9] PAVOSKI, G, KALIKOSKI, R, SOUZA, G, BRUM, LFW, SANTOS, C, MARKEB, AA, SANTOS, JHZ, FONT, X, DELL'ERBA, I, GALLAND, GB, *European Polymer Journal*, **106**, 92 (2018).
- [10] Norma ASTM D792-13, *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*, American Society for Testing and Materials. In: Annual Book of ASTM, 2013.

- [11] Norma ASTM D2240–05, *Standard Test Method for Rubber Property–Durometer Hardness*, American Society for Testing and Materials. In: Annual Book of ASTM, 2010.
- [12] Norma ASTM D1238–01, *Melt flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*, American Society for Testing and Materials. In: Annual Book of ASTM, 2002.
- [13] LÍBANO, EVDG, VISCONTE, LEILA LY, PACHECO, EBAV, *Polímeros*, **22**, 430 (2012).
- [14] SANTOS, CPF, MELO, DMA, MELO, MAF, SOBRINHO, EV, *Cerâmica*, **48**, 178 (2002).
- [15] SU, X, MA, L, WEI, J, ZHU, R, *Applied Clay Science*, **132**, 261 (2016).
- [16] FERNÁNDEZ, MD, FERNÁNDEZ, MJ, *Applied Clay Science*, **143**, 29 (2017).
- [17] Araújo RJ, Conceição ID, Carvalho LH, Alves TS, Barbosa R, *Polímeros*, **25**, 483 (2015).
- [18] HUNDÁKOVÁ, M, TOKARSKÝ, J, VALÁŠKOVÁ, M, SLOBODIAN, P, PAZDIZIORA, E, KIMMER, D, *Solid State Sciences*, **48**, 197 (2015).
- [19] LIBANO, EVDG, PEREIRA, PSC, ÇONÇALVES, LCCJ, COELHO, KVS, *Engevista*, **20**, 296 (2018).
- [20] MINKOVA, L, PENEVA, Y, TASHEV, E, FILIPPI, S, PRACELLA, M, MAGAGNINI, P, *Polymer Testing*, **28** (5), 528 (2009).
- [21] MAJEED, K, ALMAADEED, MAA, ZAGHO, MM, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**, 428 (2018).
- [22] FITARONI, LB, LIMA, JA, CRUZ, SA, WALDMAN, W.R, *Polymer Degradation and Stability*, **111**, 102 (2015).