



FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO E
TECNOLOGIA

GISELLY MARILAIDE GALDINO FARIAS

PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILA PARA USO
NA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

Salvador

2011

GISELLY MARILAIDE GALDINO FARIAS

**PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILA PARA USO
NA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientador: Prof.Dr. Wagner Maurício Pachekoski
Co-orientadora: Josiane Dantas Viana Barbosa

Salvador
2011

F224p

Farias, Giselly Marilaide Galdino.

Processo de organofilização de argila para uso na produção de nanocompósito. / Giselly Marilaide Galdino Farias. 2011.
106f.; il.; color.

Orientador: Prof^o Dr.^o Wagner Maurício Pachekoski

Dissertação - Faculdade de Tecnologia Senai-CIMATEC,
Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia Industrial, 2011.

1. Prolipileno. 2. Nanocompósitos. 3. Argila organofílicas.
I. Faculdade de Tecnologia Senai-CIMATEC. II. Pachekoski,
Wagner Maurício. IV. Título.

CDD: 668.92

GISELLY MARILAIDE GALDINO FARIAS

**PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILA PARA USO
NA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

Banca Examinadora

Orientador: Wagner Maurício Pachekoski

Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Co-orientadora: Josiane Dantas Viana Barbosa

Doutora em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil.

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Avaliador Interno: Carla Dalmolin

Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Avaliador Externo: Gelmires Araújo Neves

Doutor em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil.

Universidade Federal de Campina Grande

**“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não
teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar.”**

Chico Xavier

Dedico este trabalho aos meus amados pais, pelos ensinamentos e os valores dados.

Ao meu marido Rômulo e meu precioso filho Matheus pelo apoio e a paciência nos momentos de dedicação exclusiva ao trabalho de mestrado.

Aos meus irmãos, amigos consangüíneos que mesmo distantes sempre estão presentes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela inteligência, perspicácia e perseverança concedidas a mim ao longo desta jornada. Agradeço também pelas constantes oportunidades de melhoria que surgiram no decorrer de minha vida.

A Cetrel, pelo apoio e incentivo dado na qualificação contínua de seus integrantes.

Ao meu orientador o Prof. Dr. Wagner Pachekoski, pelos ensinamentos passados e pela presença contínua auxiliando-me sempre que preciso.

A Dr^a. Josiane Dantas pela co-orientação, sempre ajudando e contribuindo para o bom andamento do trabalho

Ao Prof. Dr. Gelmires Neves, pelo apoio dados nos ensaios e pela atenção dada desde os tempos de graduação.

Aos meus amigos da GEDIM Alexandre Machado, Jonei, Marcos, Fábio, Deivid, Cléber, Taiani, Mauro, ao pessoal que me apoiou durante o mestrado, Alexandre Oliveira, João Miguel, Elizabeth e Luiz Sampaio e aos amigos Lucas, Conceição e Laura.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente me ajudaram e aqueles que se recusaram a ajudar-me, estes sendo os mais importantes, pois a partir disto percebi que era capaz de resolver problemas que antes achava insolúveis.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo de viabilidade técnico e econômico de nanocompósitos. Para tanto nanocompósitos de polipropileno (PP) e argila bentonítica foram preparados pelo processo de intercalação por fusão. As argilas foram beneficiadas e caracterizadas através de espectroscopia por infravermelho, inchamento Foster, análise térmica diferencial (ATD), análise térmica gravimétrica (ATG) e difração de raios-X. As análises de difração de raios-x da argila na forma bruta e ativada indicou a obtenção de argila organofílica, onde a expansão da distancia interplanar basal foi de 14,89 Å para 19,70 Å. Os compósitos foram obtidos através de mistura física, em extrusora dupla rosca co-rotante. Os teores de argila inseridos na formulação destes compostos variaram de 2 a 6% em peso. A moldagem dos corpos de prova foi feita pelo processo de injeção e os mesmos foram caracterizados através de ensaios mecânicos de tração, flexão e resistência ao impacto, assim como caracterização térmica por HDT. A análise da obtenção de nanocompósitos foi feita através dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, onde os resultados de DRX indicaram a presença de uma estrutura característica de compósito. A viabilidade econômica foi realizada para confirmar a sua aplicabilidade em escala industrial. Calcularam-se os custos referentes à matéria prima, mão de obra direta e custos indiretos de fabricação, resultando no custo de produção. O projeto apresentou um payback de 5 anos e 12 dias, com taxa interna de retorno e VPL atrativa, mostrando que o mesmo possui viabilidade econômica.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Polipropileno, argilas organofílicas.

ABSTRACT

This work studied the technical and economic feasibility of nanocomposites. For this nanocomposites of polypropylene (PP) and bentonite clay were prepared by melt intercalation. The clays were processed and characterized using infrared spectroscopy, swelling Foster, differential thermal analysis (DTA), thermal gravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction. The analysis of x-ray diffraction of clay in raw form and activated to obtain said organoclay, where the expansion of the interplanar basal distance of 14.89 Å to 19.70 Å. The composites were obtained by physical mixing in twin screw extruder co-rotating. The clay content included in the formulation of these compounds ranged from 2 to 6% by weight. The impression of specimens was made by the injection process and they were characterized by tensile test, flexural and impact resistance, and thermal characterization by HDT. The analysis of the obtained nanocomposite was made by the writings of scanning electron microscopy and X-ray diffraction, where the results of XRD indicated the presence of a characteristic structure of a composite. The economic viability was performed to confirm its applicability on an industrial scale. We calculated the costs related to raw materials, direct labor and factory overhead, resulting in production cost. The project had a payback of 5 years and 12 days, with internal rate of return and NPV attractive, showing that it has economic viability.

Keywords: Nanocomposites, polypropilene, organoclay.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 – 1 - Exemplo de cristais lamelares hospedeiros suscetíveis à intercalação por um polímero.....	17
Tabela 2 – 2 - Estrutura química de 2:1 Filossilicatos mais comumente utilizados	18
Tabela 3 – 1 - Propriedades do Genamin	39
Tabela 3 – 2 - Propriedades do PP CP 141	40
Tabela 3 – 3 - Parâmetros do equipamento	45
Tabela 3 – 4 - Perfil de Temperatura de Extrusão.....	45
Tabela 3 – 5 - Parâmetros de Processo.....	46
Tabela 3 – 6 - Perfil de Temperatura.....	46
Tabela 3 – 7 - Perfil de abertura do molde	46
Tabela 4 – 1 - Resultado da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da AVDB	51
Tabela 4 – 2 – Valores adotados para o teste de inchamento de Foster	52
Tabela 4 – 3 – Inchamento de Foster das bentonitas verde dura tratada com Genamin.....	53
Tabela 4 – 4 - Composição química das argilas.....	53
Tabela 4 – 5 - Frequencia de Absorbância e movimentação das argilas em estudo	55
Tabela 4 – 6 - Propriedades Mecânicas dos compostos.....	63
Tabela 4 – 7 - Módulo de Elasticidade sob Flexão.....	66
Tabela 4 – 8 - Resistência ao Impacto Izod	68
Tabela 4 - 9 - Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos nanocompósitos de PP CP 141-AVDO	69
Tabela 5 – 1 - Investimento Inicial.....	76
Tabela 5 – 2 - Levantamento das quantidades de matérias-primas.....	76
Tabela 5 – 3 - Cálculo dos custos variáveis mensais.....	77
Tabela 5 – 4 - Fluxo de caixa	78

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2-1 - Para o polietileno, (a) uma representação esquemática das estruturas di mero e da cadeia e (b) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura principal em zigue-zague	5
Figura 2-2 - Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina de argilas esmectíticas	8
Figura 2-3 - a) Estrutura de 2:1 filossilicatos e b) imagem em 3 dimensões de um cristal de Montmorilonita. Adaptado da referência	8
Figura 2 - 4 - Estrutura básica de um cristal de Montmorilonita e suas variações morfológicas a partir de uma forma hexagonal perfeita	10
Figura 2 - 5 - Hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.....	11
Figura 2- 6 - Diagrama esquemático do processo de organofilização de argila com sal quaternário de amônia	12
Figura 2 - 7 - Síntese da argila organofílica a partir da montmorilonita sódica	13
Figura 2- 8 - Mecanismo de delaminação da argila esmectítica em camadas individualizadas	14
Figura 2- 9 - Ilustração da estrutura de um nanotubo de carbono.....	16
Figura 2 - 10 - Micrografia eletrônica de transmissão de nanofibras de celulose (barra de escala: 1 µm	16
Figura 2 - 11 - Diagrama esquemático das possíveis estruturas formadas de nanocompósitos	18
Figura 2 - 12 - Ilustração esquemática de um nanocompósito polímero-argila com folhas de argila completamente dispersas dentro da matriz polimérica ...	20
Figura 2 - 13 - Exemplos de difratogramas de raios-X de: (a) microcompósito (fases separadas) de fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de polietileno de alta densidade; (b) nanocompósito intercalado da mesma fluorohectorita organo-modificada em uma matriz matriz de poliestireno e (c)	

nanocompósito esfoliado da mesma fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de borracha de silicone.....	31
Figura 2 - 14 - Imagens representativas obtidas por MET de nanocompósitos polímero-argila apresentando estrutura a) intercalada e b) esfoliada	32
Figura 3 -1 - Argila Bentonita Verde Dura Bruta.....	38
Figura 3 – 2 - Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Genamin®.	39
Figura 3 – 3 - Fluxograma de pesquisa.....	41
Figura 3 – 4 - Teste de inchamento Foster em argila sódica	44
Figura 3 – 5 - Configuração da rosca e os elementos usados em sua confecção.....	45
Figura 4 – 1 - Espectro de infravermelho da Argila verde dura Bruta (AVDB) e Organofílica (AVDO)	54
Figura 4 – 2 - Espectro de difração de raio-x da argila Verde Dura Bruta e Organofílica (AVDB e AVDO)	56
Figura 4 – 3 - Curva de termogravimetria do Genamin	57
Figura 4 – 4 - Curva de termogravimetria do da argila Verde Dura Bruta e Organofílica (AVDB e AVDO).....	60
Figura 4 – 5 Espectro de difração de raio-X das amostras de PP Puro, Nanocompósitos e da AVDO.....	61
Figura 4 – 6 - Gráfico de resistência à tração.....	63
Figura 4 – 7 - Alongamento na ruptura quando submetidos ao ensaio de tração	64
Figura 4 – 8 - Gráfico do módulo de elasticidade.....	66
Figura 4 – 9 - Gráfico da análise de resistência ao impacto dos nanocompósitos	68
Figura 4 – 10 - Gráfico da Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos nanocompósitos de PP CP 141/AVDO	70
Figura 4 – 11 - Micrografias de MEV do PP CP141 com 2% de argila organofílica sem estresse com ampliação de 200x (a) e 2000x (b) e na superfície de fratura com ampliação de 200x (c) e 1000x (d).....	71

Figura 4 – 12 - Micrografias de MEV do PP CP141 com 4% de argila organofílica sem estress com ampliação de 200x (a) e 2000x (b) e na superfície de fratura com ampliação de 180x (c) e 700x (d)..... **72**

Figura 4 – 13 - Micrografias de MEV do PP CP141 com 6% de argila organofílica sem estress com ampliação de 200x (a) e 2000x (b) e na superfície de fratura com ampliação de 200x (c) e 1000x (d)..... **72**

LISTAS DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATR	Reflectância Total Atenuada
AVB	Argila Vermelha Bruta
AVDB	Argila Verde Dura Bruta
AVDO	Argila Verde Dura Organofílica
AVDS	Argila Verde Dura Sódica
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise térmica Gravimétrica
CBB	Companhia Brasileira de Bentonitas
CTC	Capacidade de troca de cátions
d_{001}	Distância interplanar basal
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EVTE	Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica
FRX	Fluorescência de Raio-X
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
HDT	Temperatura de deflexão térmica
IF	Inchamento Foster
ISO	International Organization for Standardization
KBr	Brometo de potássio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Montmorilonita
MMTO	Montmorilonita Organofílica
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno grafitizado
TIR	Taxa Interna de Retorno
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
VPL	Valor Presente Líquido

SUMÁRIO

Capítulo 1

INTRODUÇÃO	1
Definição do problema	2
Objetivo	3
Objetivo Geral.....	3
Objetivos Específicos	3
Importância da pesquisa	4

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
Polímeros.....	5
Polipropileno.....	6
Argila.....	7
Bentonitas.....	7
Argilas Organofílicas.....	12
Nanocompósitos	14
Nanocompósitos poliméricos de Polipropileno e Argila	20
Métodos de preparação de nanocompósitos.....	26
Caracterização de argilas	27
Técnicas de caracterização de nanocompósitos poliméricos	29
Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica (EVTE).....	35

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS	38
Materiais	38
Argila Bentonita	38
Tensoativo	39
Matriz polimérica.....	40
Métodos	40
Capacidade de troca de cátions	42
Organofilização da argila	43
Inchamento Foster.....	43
Preparação dos nanocompósitos	44

Preparação dos Corpos de Prova.....	46
Caracterização das argilas e nanocompósitos	47
Propriedades mecânicas e termo-mecânicas dos compósitos	49
Capítulo 4	
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
Caracterização das Argilas	51
Capacidade de troca de cátions	51
Inchamento Foster.....	51
Fluorescência de Raio-X	53
Espectroscopia por Infravermelho	54
Difração de Raio-X	55
Análise Térmica	57
Caracterização e Propriedades do sistema PP/Argila Organofílica	60
Difração de Raio-X	60
Ensaio de Tração.....	62
Ensaio de Flexão	65
Ensaio de Impacto	67
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	69
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
Capítulo 5	
ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA (EVTE)	74
Metodologia.....	74
Análise dos resultados	76
Capítulo 6	
CONCLUSÕES	80
Capítulo 7	
ATIVIDADES FUTURAS DE PESQUISA	81
Capítulo 8	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

1. INTRODUÇÃO

Os materiais vêm sofrendo constantes modificações devido aos avanços tecnológicos. Este fato estimula à pesquisa de melhoria dos materiais tradicionais, com o intuito de obterem-se produtos com desempenho superior e com custos competitivos. Os produtos plásticos, antes vinculados a baixas propriedades, ganharam notoriedade no mercado e hoje já substituem materiais tradicionais, como metais e cerâmicas. Dentro da classe dos materiais poliméricos, uma nova família de materiais surgiu para acompanhar a necessidade de melhores propriedades exigidas pelas aplicações, estes são denominados materiais compósitos. Atualmente, os materiais compósitos têm sido aplicados nos mais diversos campos da engenharia, notadamente na indústria naval e de aviação.

O processo de desenvolvimento e avanço tecnológico por ser dinâmica, uma nova classe de compósitos vem sendo explorada, dando notoriedade aos nanocompósitos poliméricos. O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos se dá pela dispersão de cargas com dimensões nanométricas em baixas concentrações em resinas convencionais. Este fato representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros, além de ser uma alternativa aos compósitos convencionais e blendas poliméricas, resultando em uma mudança na tecnologia de compósitos (PAIVA et. al., 2006).

Usualmente os compósitos tradicionais são compostos por um alto teor de carga inorgânica (maior que 10% em massa de caulim ou carbonato de cálcio, talco, fibra de vidro, etc.) para alcançar melhores propriedades. Entretanto o teor elevado de carga pode alterar outras propriedades, como o aumento na densidade e a perda da tenacidade provocada pela incompatibilidade entre o polímero orgânico e a carga inorgânica e a má dispersão da carga. Por outro lado, os nanocompósitos com menor quantidade de carga (< 10% em massa) podem apresentar um bom nível de desempenho resultante da sinergia entre os componentes numa escala nanométrica. A sinergia entre os componentes favorece as propriedades, tais como: a)

temperatura de distorção térmica elevada (HDT); b) aumento na resistência mecânica (módulo e resistência à tração); c) baixa inflamabilidade; d) alta resistência química e, e) barreira contra a permeação de líquidos e gases e radiação (LEBARON et al. 1999; LOPEZ et al. 2003; CASTEL et al. 2009).

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais usados, pois exibe uma atrativa combinação de baixo custo e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem (RODRIGUES, et. al., 2007).

No Brasil, as pesquisas desenvolvidas em nanocompósitos poliméricos com argilas bentoníticas extraídas da região Nordeste têm merecido uma atenção especial, já que a maioria dos trabalhos usa argilas organofílicas importadas e de custo elevado. Particularmente no Estado da Paraíba, pesquisadores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), iniciaram no ano de 2002 pesquisas com argilas bentoníticas (oriundas da Paraíba) e estudos da incorporação delas em matrizes poliméricas, visando o desenvolvimento de nanocompósitos, embora anteriormente já se tenha pesquisado estas argilas para outras aplicações (FERREIRA et al., 2004; FERREIRA, 2005; BARBOSA et al., 2006; MARTINS et al., 2007; MENEZES et al., 2008; FERREIRA, 2009).

Neste trabalho o objetivo principal foi o desenvolvimento de nanocompósitos com matriz polimérica de polipropileno misturada com argila bentonita brasileira. Para a obtenção dos nanocompósitos foi realizada organofilização da argila e avaliada a influência do teor de argila nas propriedades mecânicas térmicas e morfológicas nos compósitos resultantes.

1.1. Definições do problema

As buscas pela melhoria de propriedades mecânicas, térmica e de barreira dos materiais, levaram a necessidade de desenvolverem-se novos materiais como solução às limitações apresentadas pelos convencionais. Dentro deste contexto, este trabalho avaliou a viabilidade técnica e econômica

de obtenção de argila organofílica para uso na produção de nanocompósitos em escala industrial.

1.2. Objetivo

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi obtenção de nanocompósitos e a análise da influência do teor de argila nas propriedades finais do produto. Com isso, pode-se avaliar a viabilidade econômica para a fabricação de nanocompósito utilizando argila organofílica obtida pelo processo direto de ativação.

1.2.2. Objetivos Específicos

Para que os objetivos sejam atingidos, serão definidos alguns objetivos específicos:

1. Caracterizar as argilas no estado bruto e após a ativação;
2. Avaliar se o tratamento de organofiliação da argila foi eficaz, através dos ensaios de DR-X, inchamento Foster (IF), Análise térmica (TG) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR);
3. Caracterizar as propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas dos compósitos obtidos;
4. Avaliar a viabilidade econômica através da análise de VPL, TIR e Payback.

1.3. Importância da pesquisa

O uso de materiais plásticos nas mais diversas áreas de aplicação, vem levando pesquisadores e empresas a indicar melhorias de processo, formulação e desempenho mecânico para aprimoramento dos produtos e substituição de peças e/ou produtos que convencionalmente são obtidos por matérias metálicas, vidros, entre outros. Porém tais melhorias devem levar ao incremento de propriedades sem que os custos sejam muito altos.

As poliolefinas são termoplásticos convencionais com baixo custo e uma vasta aplicabilidade e propriedades. Porém, como suas propriedades mecânicas são inferiores a dos termoplásticos de engenharia, não é possível sua utilização em que seja necessário alto desempenho mecânico.

A inserção de nanocargas em sua estrutura tem como finalidade a melhoria de propriedades mecânicas, assim como melhorias na superfície e propriedades de barreiras.

Diante do exposto, o presente trabalho investigou o processo de organofilização das argilas bentoníticas nacional, e uma posterior inserção das nanocargas obtidas na matriz de polipropileno para obtenção de nanocompósitos que supram as limitações apresentadas por estes termoplásticos no que tange às propriedades mecânicas de rigidez e resistência ao impacto. Indicar se há viabilidade técnica e econômica, para comercialização destes produtos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

O termo polímeros significa simplesmente “*muitos meros*”, onde mero é o bloco de montagem da macromolécula ou da rede (SHACKELFORD, 2008). A Figura 2-1 mostra a estrutura de uma cadeia polimérica formada por muitas unidades repetitivas, denominadas MERO. Os meros são obtidos através da reação química dos monômeros, que formam pontos reativos e vão juntando-se a outros monômeros formando a cadeia polimérica. A esta reação química, dar-se o nome de polimerização, processo pelo qual moléculas da cadeia longa ou em rede são formadas através de pequenas moléculas (CALLISTER, 2007).

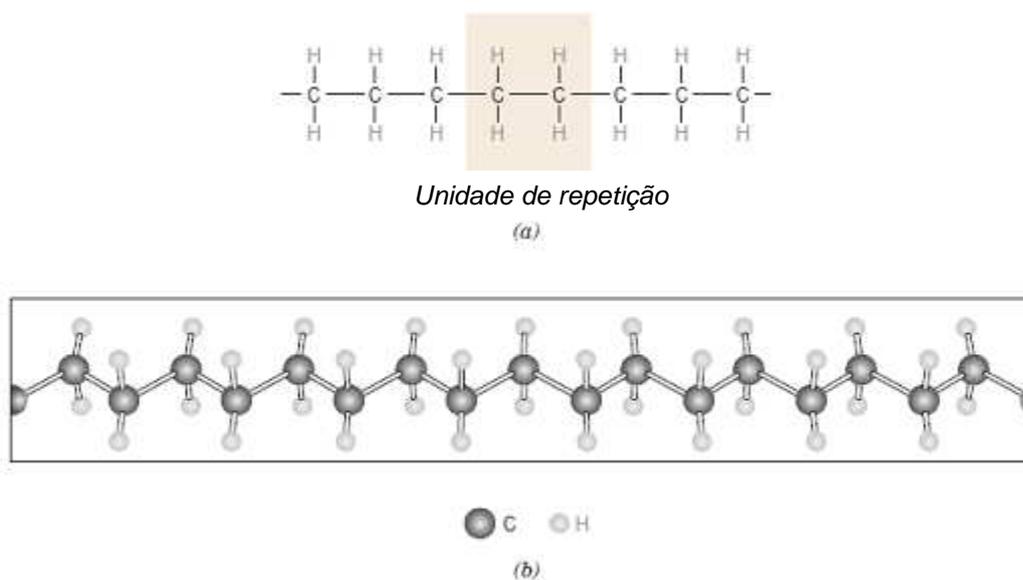


Figura 2-1- Para o polietileno, (a) uma representação esquemática das estruturas de mero e da cadeia e (b) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura principal em zig-zag (CALLISTER, 2007).

2.1.1. Polipropileno

Polipropileno (PP) é um polímero com excelentes propriedades física, mecânica e térmicas quando usado em aplicações a temperatura ambiente. É relativamente resistente, tem um alto ponto de fusão, baixa densidade e uma boa resistência ao impacto. Estas propriedades podem ser alteradas de forma relativamente simples, alterando regularidade da cadeia e a distribuição dos comprimentos de cadeia média, com a incorporação de um comonômero nas cadeias poliméricas testadas como etileno, e a incorporação de um modificador de impacto para a formulação de resina (KARIAN, 2003).

Como é típico na maioria dos materiais termoplásticos, as principais propriedades do PP no estado fundido são derivados do comprimento médio das cadeias poliméricas e amplitude da distribuição dos comprimentos de cadeia de polímero em um determinado produto. No estado sólido, as principais propriedades do material refletem o tipo e a quantidade de regiões cristalinas e amorfas formados a partir de cadeias de polímeros (KARIAN, 2003). A quantidade relativa de cada fase depende da estrutura química e da característica das cadeias poliméricas e as condições em que a resina é convertida em produtos finais analisados como fibras, filmes e várias outras formas geométricas durante a fabricação por extrusão, termoformagem, ou moldagem (KARIAN, 2003).

A indústria do PP tem crescido globalmente a uma taxa atraente para realização de novos investimentos. Obviamente, este mercado altamente competitivo, faz com que os clientes têm expectativas elevadas com a resina. Para competir favoravelmente e para satisfazer os clientes, fornecedores do PP devem oferecer resina com :

1. Processo simples e eficiente;
2. Eficiente e de alto desempenho com catalisadores;
3. Aplicabilidade em ampla gama de produtos, com a capacidade de permitir fácil transições de produto na indústria transformadora;
4. Ambientalmente limpo e de operações segura;
5. Compromisso com a melhoria contínua do fornecedor de tecnologia e inovações .

2.2. Argila

Segundo SOUZA SANTOS (1992), argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Atualmente, podem-se caracterizar argilas pela aglomeração de pequenas partículas cristalinas denominadas de argilominerais e materiais acessórios, tais como: quartzo, feldspato, pirita, mica, etc. A maior parte dos argilominerais são subdivididos em função de suas características estruturais, e tais propriedades são responsáveis pelo desempenho desta classe de materiais nas mais diversas aplicações.

2.2.1. Bentonitas

O termo bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), com propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas em torno de 2 % (SOUZA SANTOS, 1992). Atualmente, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (VALENZUELA DÍAZ & SOUZA SANTOS, 1992).

O grupo das argilas esmectitas é formado por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedros, unidos entre si por oxigênios comuns às folhas para formar uma camada, conforme mostra Figura 2-2.

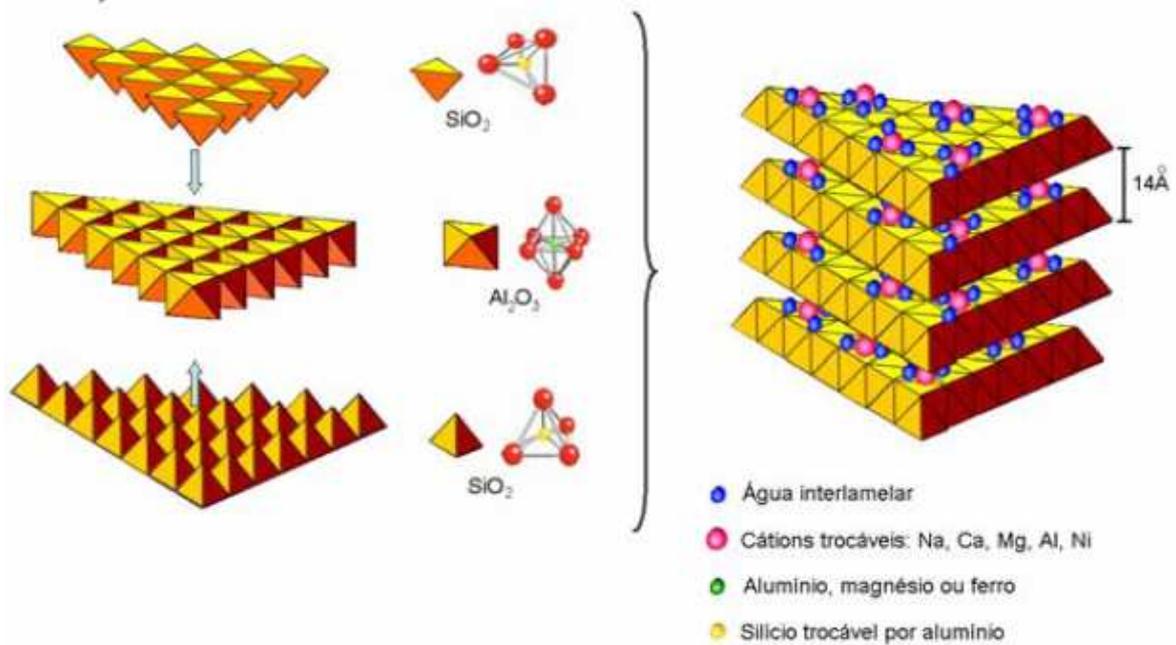


Figura 2-2 - Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina de argilas esmectíticas. Fonte: MARTINS, et. al., 2007.

Os silicatos lamelares comumente utilizados na preparação de nanocompósitos polímero-silicato lamelar possuem uma estrutura cristalina que consiste em lamelas bidimensionais, onde uma folha central octaédrica de alumina (Al_2O_3) encontra-se ligada a dois tetraedros externos de sílica (SiO_4), de forma que os íons oxigênio da folha octaédrica também pertencem às folhas tetraédricas (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000), conforme apresentado na Figura 2-3.

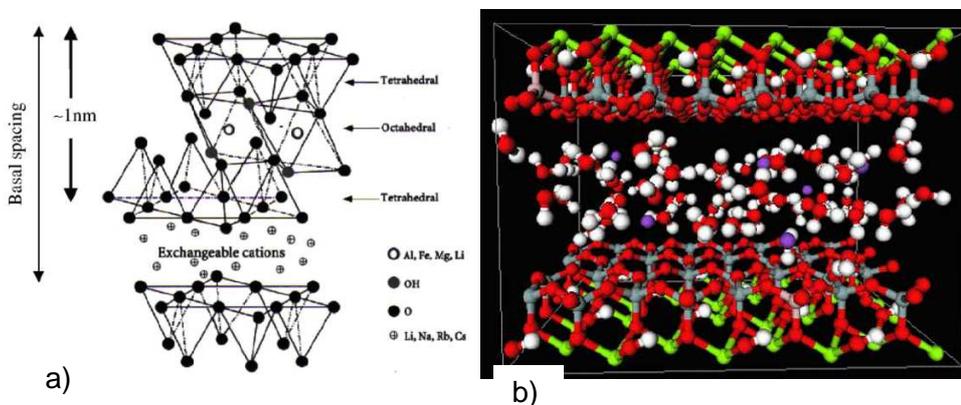


Figura 2-3 - a) Estrutura de 2:1 filossilicatos e b) imagem em 3 dimensões de um cristal de Montmorilonita. Adaptado da referência (RAY & BOUSOMINA, 2005).

Outros metais, como o magnésio, podem substituir o alumínio na estrutura do cristal. A espessura da lamela é de cerca de 1,0 nanômetro, e as dimensões laterais dessas lamelas podem variar entre 30 nanômetros e alguns microns ou mais, dependendo do silicato em questão, conforme mostra a Figura 2-4. Essas camadas são auto-organizadas na forma de placas empilhadas com um *gap* de energia de ligação de Van der Waals (forças intermoleculares de atração/repulsão) regular entre elas, chamado de interlamela ou galeria.

À distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo a que o argilomineral pertence. Como cada camada é uma unidade independente das outras, deve ser eletricamente neutra; nos casos em que isso não ocorre, íons são adsorvidos na superfície das camadas para manter o equilíbrio elétrico. De acordo com os cátions fixados nas camadas, as moléculas de água podem penetrar entre elas coordenando os cátions e atingindo distância interplanar acima de 40Å, ou até chegar a separá-las completamente, ou seja, atingir a delaminação ou esfoliação. Contribuem para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica, (SOUSA SANTOS, 1992).

Para uso das argilas como carga em polímeros, faz-se necessário que sua superfície sofra modificações para tornar a interação entre as fases mais afins. As argilas são tradicionalmente ativadas para intensificar suas propriedades naturais ou para modificar tais propriedades, os métodos utilizados para estas finalidades são a ativação por sais quaternário de amônio, ativação com ácido, pilarização com íons diversos ou apenas sodificação (COELHO, et al., 2007).

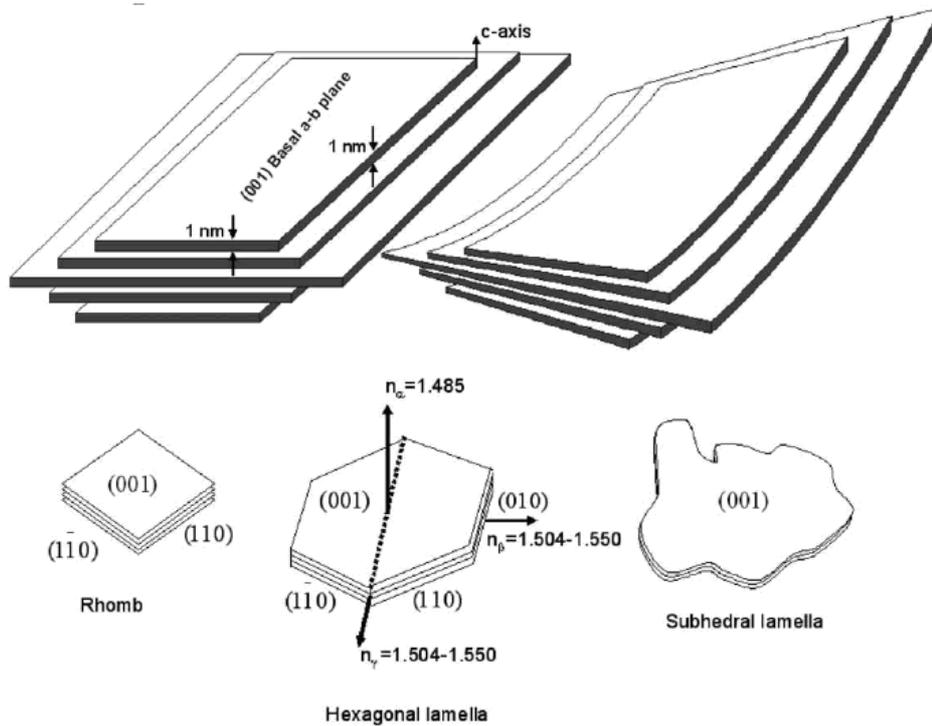


Figura 2-4 - Estrutura básica de um cristal de Montmorilonita e suas variações morfológicas a partir de uma forma hexagonal perfeita. Adaptado da referência (YALCIN & CAKMAK, 2004).

2.2.1.1. Classificação das Bentonitas

Segundo VALENZUELA DÍAZ & SOUZA SANTOS (1992), as bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes:

- *homocatiônica*: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente;
- *policatiônica*: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados.

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar indefinidamente entre elas, até separá-las completamente ($d_{001} > 4,0$ nm), dando a algumas bentonitas a

capacidade de aumentar de volume quando imersas em água. Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em (RAMOS FILHO, 2004):

- *bentonitas que incham*: quando o cátion trocável predominante é o sódio, o cátion sódio se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância interplanar basal em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersas em água; nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions;
- *bentonitas que não incham*: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável; neste tipo de argila o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar um aumento considerável no volume da bentonita quando imersa em água; podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.

A Figura 2-5 mostra esquematicamente o processo de hidratação e aumento da distância basal para os casos onde o sódio e cálcio estão presentes predominantemente.

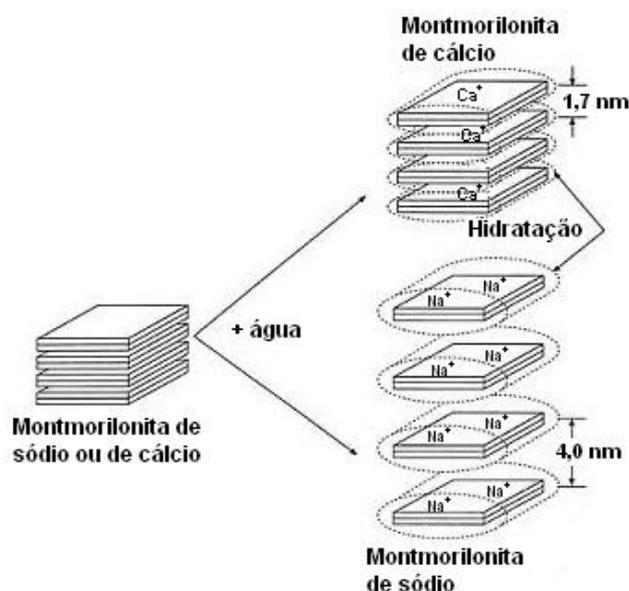


Figura 2-5 - Hidratação da montmorilonita cálcica e sódica. Fonte: RAMOS FILHO, 2004.

2.2.2. Argilas Organofílicas

Os trabalhos clássicos sobre a obtenção de argilas organofílicas em laboratório mostram a preparação de uma dispersão aquosa a 3,25% de bentonita sódica, a qual é deixada para sedimentar durante 1h. O sedimento é separado e descartado. O produto final é separado por filtração. Após lavagem da “torta”, a mesma é secada a 85°C e pulverizada (DIAZ, 1994).

A modificação de argilas bentoníticas organofílicas geralmente é realizada com a técnica de troca de íons. Essa técnica vem sendo utilizada há décadas. Por meio dela, é feita a modificação superficial da argila com a substituição dos cátions presentes nas galerias da argila, geralmente o sódio (Na^+). Por serem monovalentes, estes cátions são mais facilmente trocáveis por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (tensoativos catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução (KAKEGAWAA & OGAWA, 2002).

O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de argila bentonítica sódica altamente delaminada, cujas camadas encontram-se totalmente separadas, e a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas dos argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica. Um esquema deste processo está descrito na Figura 2-6.

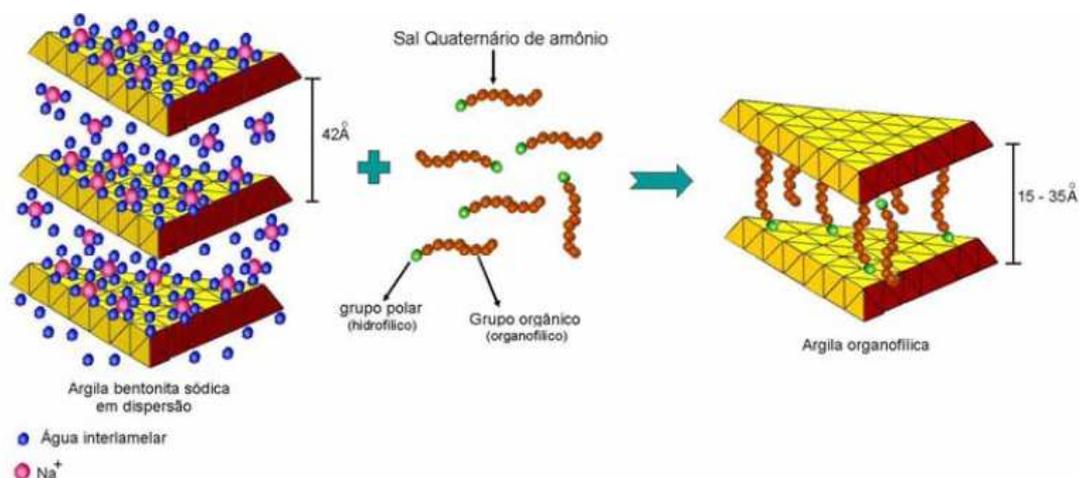


Figura 2-6 - Diagrama esquemático do processo de organofilização de argila com sal quaternário de amônia (MARTINS, 2007).

A substituição isomórfica dentro das lamelas (por exemplo, Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou por Fe^{3+} , ou Mg^{2+} substituído por Li^+) origina cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions situados na interlamela, conforme Figura 2-7. Como as forças que sustentam essas placas lamelares são relativamente fracas, a intercalação de pequenas moléculas entre as lamelas é facilitada. Para tornar esses filossilicatos hidrofílicos mais organofílicos, os cátions aprisionados nas interlamelas podem ser substituídos por surfactantes catiônicos, tais como alquiamônio ou alquilfosfônio. A argila modificada por esses cátions orgânicos (organo-argila) torna-se então organofílica e apresenta uma diminuição na sua energia superficial, sendo, portanto, mais compatível com polímeros orgânicos. Desta forma, materiais poliméricos podem ser intercalados dentro das galerias, sob condições bem definidas.

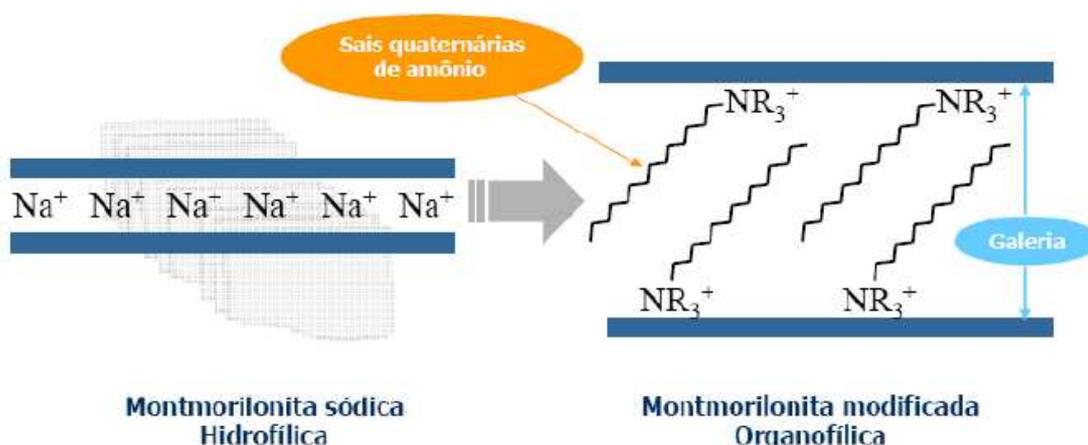


Figura 2-7 - Síntese da argila organofílica a partir da montmorilonita sódica (ANDRADE, 2009)

Para que estes silicatos sejam úteis na formação dos nanocompósitos, as camadas deverão estar individualizadas ou delaminadas, como ilustrada na Figura 2-8.

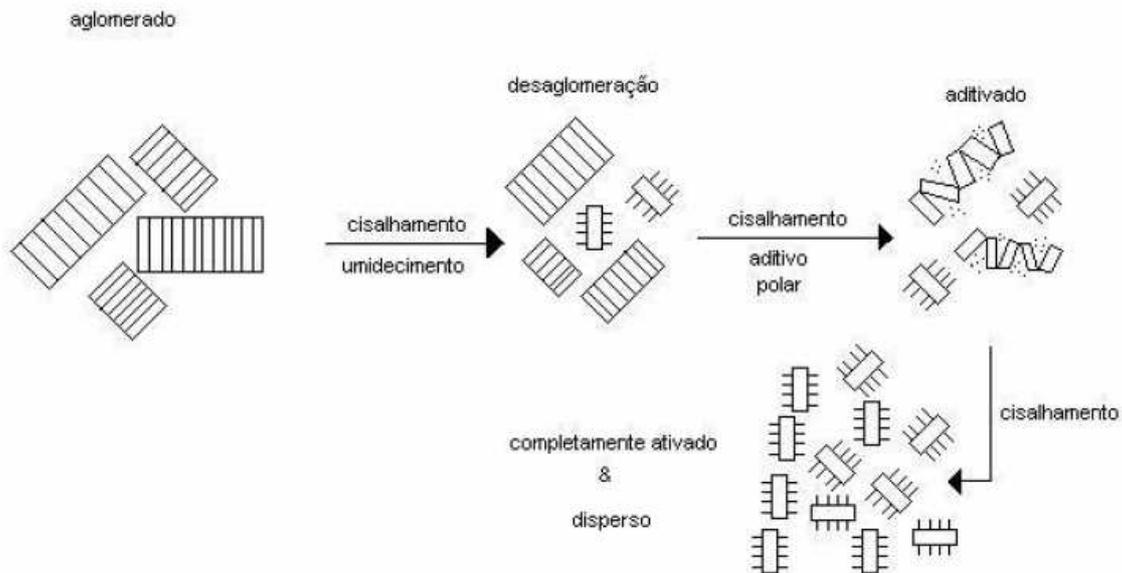


Figura 2-8 - Mecanismo de delaminação da argila esmectítica em camadas individualizadas (BOTELHO, 2007).

2.3. Nanocompósitos

Compósito é uma classe de materiais formado pela combinação, a nível macroscópico, de pelo menos duas fases distintas, onde podemos classificá-las como matriz e fase dispersa. Desta forma, podemos dizer que esta classe de materiais, em muitos casos, conseguem efeitos sinérgicos ao se combinarem, os quais não seria possível quando consideramos as fases individualmente. Segundo NETO & PARDINI (2006), embora estes materiais estejam ligados às chamadas tecnologias de ponta, sua origem é remota, uma vez que as madeiras, os ossos e os tecidos musculares são exemplos notáveis dos chamados compósitos naturais.

REINHART & CLEMENTS (1987) definem um compósito como uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, havendo uma interface reconhecível entre eles. Nesta combinação, os constituintes retêm suas identidades; quer dizer, eles não se dissolvem ou se descaracterizam

completamente e atuam em conjunto, fazendo com que as propriedades do compósito sejam superiores às de cada constituinte individualmente.

Dependendo da natureza dos componentes usados (argila e matriz polimérica), do método de preparação, e da intensidade da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila, três tipos principais de estruturas de compósitos podem ser formados, quando uma argila é adicionada a uma matriz polimérica, (RAY & OKAMOTO, 2003).

- a) *Compósitos convencionais (microcompósitos);*
- b) *Nanocompósito intercalado;*
- c) *Nanocompósito delaminado ou esfoliado.*

Os nanocompósitos constituem uma nova classe de compósitos, em que os polímeros são reforçados com partículas nas quais ao menos uma de suas dimensões é da ordem de nanômetro. Com isso, podem ser distinguidos três tipos de nanocompósitos, dependendo do número de dimensões das partículas dispersas que se encontram na faixa nanométrica:

1- Quando as três dimensões estão na ordem de nanômetro, as nanopartículas são chamadas isodimensionais.

2- Quando duas dimensões estão na escala de nanômetro e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada, temos os nanotubos ou nanofibras (*whiskers*). Exemplos de estruturas desse tipo são os nanotubos de carbono, Figura 2-9, ou nanofibras (*whiskers*) de celulose Figura 2-10, os quais são extensivamente estudados como nanocargas de reforço fornecendo materiais com propriedades excepcionais.

3- O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por apenas uma das dimensões em escala nanométrica. Essa família de compósitos pode ser agrupada sob o nome de nanocompósitos de polímero-cristal lamelar.

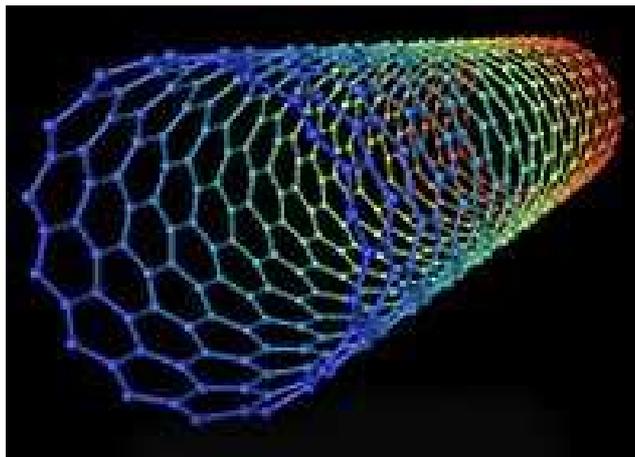


Figura 2-9 - Ilustração da estrutura de um nanotubo de carbono Fonte: (BROZA, et. al., 2007).

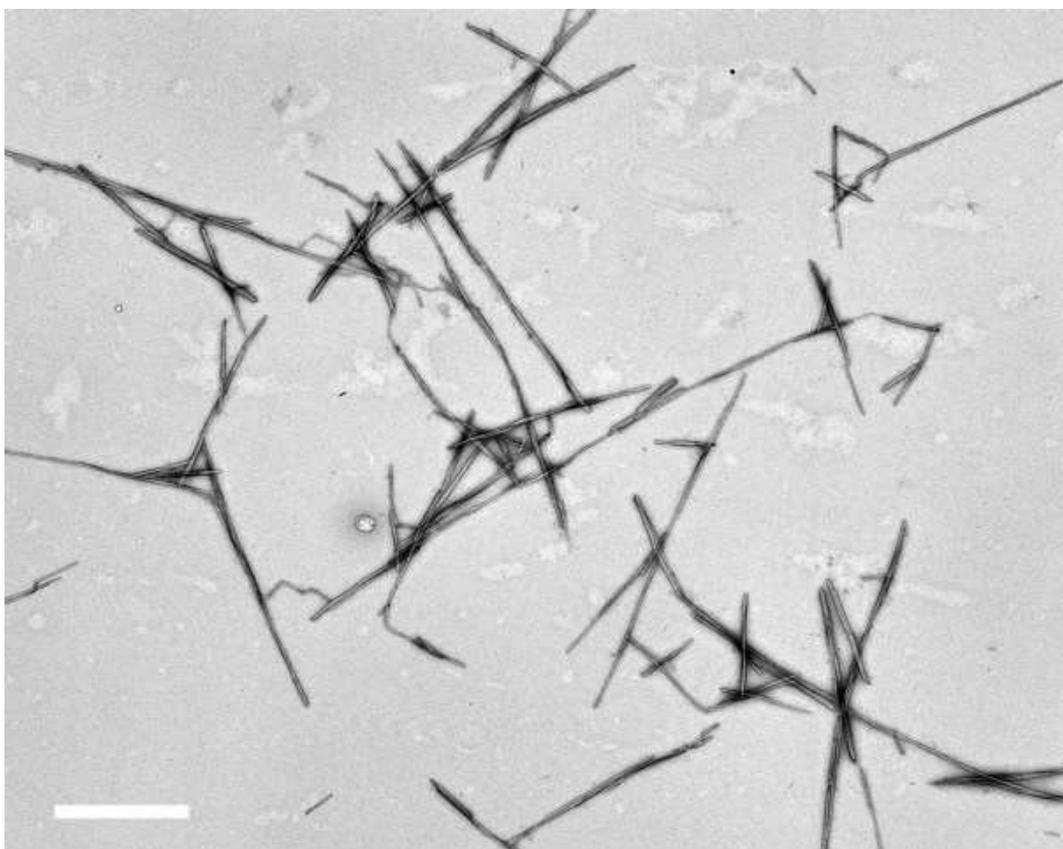


Figura 2-10 - Micrografia eletrônica de transmissão de nanofibras de celulose (barra de escala: 1 μm). Fonte:(FAVIER, et. al., 1999).

Existe uma ampla variedade de cargas que são capazes, sob condições específicas, de intercalar um polímero. A Tabela 2.3-1 apresenta uma lista de possíveis cristais lamelares hospedeiros. Dentre todos os potenciais precursores de nanocompósitos, aqueles baseados em argila e

silicatos lamelares têm sido os mais amplamente investigados, provavelmente devido ao fato de que o material de partida (argila) pode ser facilmente encontrado e porque a sua química de intercalação já vem sendo investigada por um longo período de tempo (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

Tabela 2-1- Exemplo de cristais lamelares hospedeiros suscetíveis à intercalação por um polímero.

Exemplos	Natureza química
Grafite	Elemento
(PbS) _{1,18} (TiS ₂) ₂ , MoS ₂	Chalcogenetos metálicos
Óxido de grafite	Óxidos de carbono
Zr(HPO ₄)	Fosfatos metálicos
Montmorilonita, hectorita, fluoromica, etc	Argilas e silicatos lamelares
M ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .nH ₂ O; M = Mg, Zn	Hidróxidos de dupla lamela

A forte interação interfacial entre a matriz polimérica e a superfície dos silicatos lamelares consiste na principal razão pela qual se observa excelentes propriedades nos nanocompósitos de polímero-silicatos lamelares, quando comparado aos compósitos convencionais (CHEN, et.al. 2002).

Podemos classificar os nanocompósitos quanto ao método de obtenção como:

- a) *Nanocompósitos intercalado*: ocorre à inserção das moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral, aumentando assim a distância interplanar basal das camadas, mas sem destruir os empilhamentos naturais da argila (tactóides), que são mantidos por forças de Van der Waals.
- b) *Nanocompósito delaminado ou esfoliado*: neste tipo de nanocompósito, a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância interplanar basal a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nesta situação, as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homoganeamente dispersas na matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros.

Este tipo de sistema não apresenta mais nenhum ordenamento, conforme se verifica na Figura 2-11.

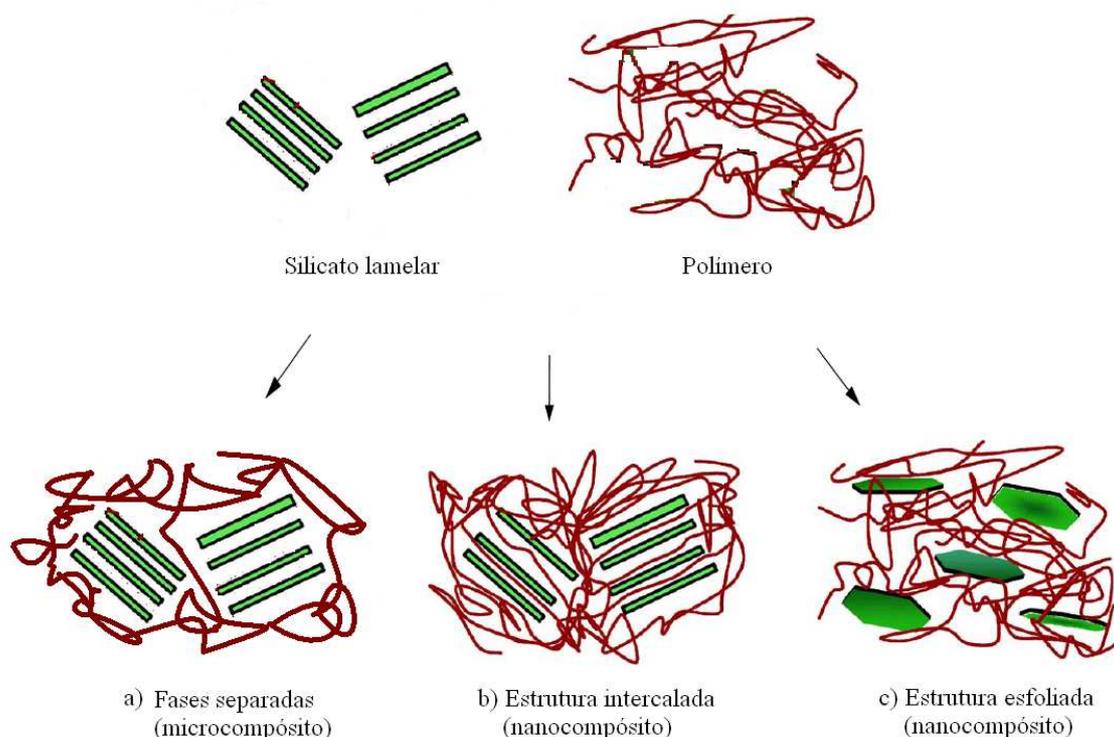


Figura 2-11 - Diagrama esquemático das possíveis estruturas formadas de nanocompósitos. Fonte: (RAY & BOUSMINA, 2005).

A Montmorilonita, hectorita e saponita são os silicatos lamelares mais comumente utilizados e suas fórmulas químicas são mostradas na Tabela 2-2.

Tabela 2-2 - Estrutura química de 2:1 Filossilicatos mais comumente utilizados

2:1 Filossilicato	Fórmula Geral
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Além disso, as argilas modificadas com cátions orgânicos (organo-argilas) são importantes para obtenção de nanocompósitos com propriedades diferenciadas, pois apresentam grupos funcionais capazes de reagir ou interagir de forma mais eficiente com monômeros, oligômeros ou polímeros em uma etapa subsequente para separar completamente as lamelas umas das outras e/ou para formar materiais com as lamelas homoganeamente dispersas na matriz polimérica, Figura 2-12.

O equilíbrio das estruturas de nanocompósitos polímero-silicato lamelar, em particular aqueles com silicatos lamelares organicamente modificados, ocorrem em função da natureza do polímero (polar ou apolar) e da densidade de carga do silicato lamelar, bem como do comprimento da cadeia e estrutura do cátion surfactante (WANG, et. al., 2001). XIUCUO *et.al.* (2004) propôs que as polaridades da superfície do polímero e da organo-argila devem ser similares, com o propósito de que o polímero intumesça completamente e intercale os tactóides da organo-argila.

Apesar da etapa de modificação superficial da argila incrementar seus custos, mesmo assim, ela caracteriza-se por ser uma matéria-prima relativamente barata com limitações de suprimento mínimas, além de conferir ao produtos propriedades diferenciadas agregando valor ao mesmo, a partir da adição de uma carga de baixo custo. Visto que as modificações nas propriedades do polímero em relação ao nanocompósito polímero-argila são observadas quando se obtém estruturas tanto esfoliadas (preferencialmente) quanto intercaladas, vários modelos e teorias têm sido desenvolvidos para prever a extensão da dispersão da argila na matriz polimérica (JANG, WANG & WILKE, 2005). VAIA E GIANNELIS (1997) propuseram que estruturas imiscíveis, intercaladas e/ou esfoliadas podem ser explicadas em termos das mudanças de energia livre associadas aos componentes de entropia e entalpia expressados como uma função do espaçamento interlamelar. Usando esse modelo, foi sugerido e provado experimentalmente que as estruturas intercaladas são obtidas em sistemas nos quais as interações polímero-argila são fracas e as estruturas esfoliadas são obtidas em sistemas onde as interações polímero-argila são favoráveis.

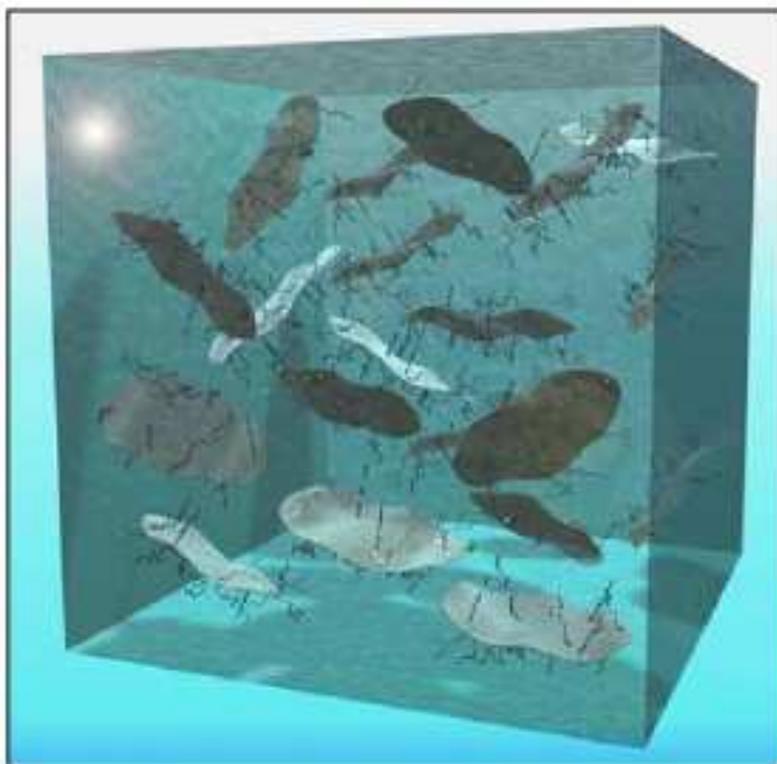


Figura 2-12 - Ilustração esquemática de um nanocompósito polímero-argila com folhas de argila completamente dispersas dentro da matriz polimérica (FISCHER, 2003) .

2.3.1. Nanocompósitos poliméricos de Polipropileno e Argila

O uso de polipropileno (PP) na preparação de nanocompósitos, tem sido largamente utilizada devido ao baixo custo, baixa densidade e a extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclabilidade. A inserção de cargas nanométricas visa melhorar o desempenho do polipropileno para que ele possa ser usado em aplicações onde seu desempenho deve igualar-se aos polímeros de engenharia. Portanto, uma atenção especial está sendo dada ao desenvolvimento de polipropileno carregado, em que ele seja produzido por meio de técnicas de processamento convencional.

Uma das dificuldades da utilização do PP na obtenção de nanocompósitos está no fato de que este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com as partículas polares das argilas usadas como cargas, dificultando a interação e dispersão no PP. A produção de compósitos convencionais de polipropileno requer tecnologia de processamento especial. Ênfase especial está sendo dada ao desenvolvimento de polipropileno carregado, em que ele seja produzido por meio de processamento convencional (ANDRADE, 2003). As cargas tradicionais para polipropileno são: caulim, carbonato de cálcio, talco, fibras de vidro, wolastonita, mica e esferas de vidro. Alguns estudos sobre nanocompósitos de polipropileno/argilas organofílicas encontrados na literatura são reportados a seguir.

LOPEZ *et al.*, (2003) utilizaram dois tipos de polipropileno (PP) modificado com agentes compatibilizantes na sua mistura com argila organofílica. Os estudos mostraram que o PP-g-MA foi mais eficiente do que o PP modificado com dietil maleato, por apresentar maior interação com os grupos polares da argila (hidroxilas). Os resultados de DRX e MET revelaram a formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas. O resultado dessa interação foi a melhoria no módulo de elasticidade, não sendo observado, portanto, mudanças para a resistência a tração e ao impacto.

PAIVA & GUIMARÃES (2006) estudaram o comportamento mecânico de nanocompósitos de PP, montmorilonita comercial e PP grafitizado com anidrido maléico quando incorporado teores de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% em peso de argila obtidos pela técnica de intercalação do fundido em extrusora dupla rosca. Para o nanocompósito contendo 2,5% de argila, foi obtida uma estrutura intercalada, onde os picos de difração passaram para $2,34^\circ$ com espaçamento basal de 3,77 nm, correspondendo a um aumento de 1,41 nm no espaçamento basal com relação a montmorilonita Cloisite 20A, e o segundo pico a $6,4^\circ$, com espaçamento de 1,38 nm. Com o nanocompósito contendo 5,0% de argila, ocorreu o desaparecimento do primeiro pico de difração, mas o segundo pico foi observado a $6,64^\circ$ com espaçamento de 1,33 nm. Este comportamento sugere que ocorreu esfoliação de uma parte da argila. Para o nanocompósito contendo 7,5% de argila os picos foram observados a $3,0^\circ$, com

espaçamento basal de 2,94 nm e $6,56^\circ$ com espaçamento de 1,35 nm. Já o nanocompósito contendo 10,0% de argila esses picos ficaram a $3,66^\circ$ com espaçamento basal de 2,41 nm, e $6,70^\circ$ com espaçamento de 1,32 nm. As estruturas obtidas nas composições de 7,5% e 10,0% de argila também são estruturas intercaladas, mantendo a estrutura original do masterbatch, porém no nanocompósito com 10,0% de argila o pico sofreu um pequeno deslocamento para $3,66^\circ$ enquanto que no masterbatch estava a $3,50^\circ$, o que pode ser atribuído à compactação da argila. Outra hipótese para os picos que se encontram na faixa entre 6 a 7° é que em uma parte da argila pode ter ocorrido escape do cátion orgânico das camadas de argila durante processamento ou quebra de ligações iônicas entre a superfície dos silicatos da argila e o sal quaternário de amônio devido ao efeito do cisalhamento durante o processamento em extrusora, diminuindo assim espaçamento basal entre as camadas de argila. As composições contendo 7,5% e 10,0% de montmorilonita apresentaram menores espaçamentos basais e isso mostra que aumentando a concentração de argila o processo de intercalação ou esfoliação na matriz polimérica torna-se mais difícil sob as condições de processamento empregadas na preparação dos materiais. A tensão na força máxima foi praticamente constante em todas as composições, exceto para o nanocompósito com 10,0% em peso, que teve uma queda no valor, devido ao material ter um comportamento mais frágil (menor deformação de ruptura e menor resistência ao impacto), o que pode ser devido à quebra de partículas ou mesmo empacotamento das camadas de argila, conforme observado nos resultados de difração de raios-x. Dentre os resultados do comportamento mecânico o nanocompósito com 5,0% de argila organofílica apresentou os melhores resultados de resistência ao impacto e resistência à tração.

TANG *et.al.* (2003) utilizaram dois métodos para obtenção de nanocompósitos polipropileno/argila. Eles empregaram três argilas organofílicas diferentes provenientes da modificação da montmorilonita com o sal octadecilamônio que foi denominada de OMT1. A segunda foi proveniente da modificação com o sal brometo hexadecil trimetil amônio que foi denominada de OMT2. A terceira (OMT3) foi preparada com o sal brometo hexadecil trimetil amônio, porém o tratamento foi em presença de álcool. Foi

utilizado o PP-g-MA como agente dispersante que foi previamente misturado com as montmorilonitas organofílicas formando um concentrado na proporção de 1:7 (montmorilonita organofílica:PP-g-MA). Os dois métodos de obtenção de nanocompósito empregados foram o convencional, no qual o concentrado de montmorilonita e PP-g-MA foi adicionado ao PP e ambos foram processados em uma extrusora dupla rosca a 200 °C. No segundo método, desenvolvido pelos autores, a montmorilonita e o sal brometo hexadecil trimetil amônio (na proporção de 5:4) foram misturados ao PP e ao PP-g-MA, todos ao mesmo tempo em uma extrusora dupla rosca a 200 °C. A dispersão da argila MMT foi avaliada por DRX e MET. A estabilidade térmica das amostras foi analisada por TG. Os resultados de DRX da montmorilonita mostraram que todas as argilas organofílicas tiveram distâncias basais maiores do que a argila não modificada (MMT = 1,482 nm, OMT1 = 2,504 nm, OMT2 = 2,465nm e OMT3 = 1,984 nm), indicando a intercalação dos íons de amônio dentro das camadas de silicato. A intensidade do pico da OMT3 foi muito fraca. Segundo os autores, pode ser porque apenas uma pequena quantidade de íon amônio deve ter sido intercalado nas camadas de silicato tornando a distância entre as camadas heterogêneas o que resulta pequena intensidade do pico. O MET mostrou que OMT1 e OMT2 formou uma estrutura delaminada-intercalada na matriz polimérica (PP + PP-g-MA). De acordo com os resultados de TG, os autores concluíram que diferentes métodos de preparação da montmorilonita organofílica influenciam a morfologia e estabilidade térmica dos nanocompósitos PP/bentonita. Segundo os autores, é possível obtenção de nanocompósito PP/argila em uma só etapa.

ANDRADE (2003) estudou a preparação de nanocompósitos de polipropileno/bentonita pelo método de intercalação por fusão, empregando uma extrusora dupla rosca co-rotativa acoplada a um reômetro de torque Haake. Na primeira etapa do trabalho, foram utilizadas cinco amostras de bentonita nacionais denominadas de Cubati, Verde Lodo, Verde Claro, Sortida e Chocolate, provenientes de Cubati e de Boa Vista/PB. A escolha das bentonitas a serem organofilizadas (tratadas com os sais quaternários de amônio) foi feita com base na capacidade de troca de cátions das mesmas. Para a determinação da capacidade de troca de cátions das bentonitas foi

empregado o método de titulação com azul de metileno. Dentre as cinco bentonitas avaliadas, a Verde Lodo (CTC = 56 meq/ 100g de argila) e a Chocolate (CTC = 48 meq/ 100g de argila) foram as escolhidas, para organofilização, por apresentarem os maiores valores de CTC. Elas foram tratadas com sais quaternários de amônio visando sintetizar argilas organofílicas. Os sais quaternários de amônio utilizados na síntese das argilas organofílicas foram: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611) e o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide). Essas argilas foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e inchamento de Foster. Os resultados destas análises mostraram que o sal quaternário de amônio foi incorporado às bentonitas confirmando assim a organofilização das bentonitas estudadas. O sal Dodigen foi mais efetivo no aumento do espaçamento basal. Entretanto, as argilas modificadas com este sal apresentaram estabilidade termooxidativa inferior as argilas modificadas com o Cetremide. A Verde Lodo foi a bentonita que apresentou a maior expansão basal na presença dos sais quaternários de amônio e maior grau de inchamento de Foster em óleo diesel e tolueno. Assim, a bentonita Verde Lodo foi escolhida para o desenvolvimento dos nanocompósitos com matriz de polipropileno. Na segunda parte do trabalho, as bentonitas organofílicas foram incorporadas ao polipropileno. Inicialmente, a influência das condições de processamento (velocidade da rosca e temperatura) na formação de nanocompósito foi avaliada. Os sistemas com 1 % de Verde Lodo modificada com o Dodigen 1611 foram processados a 210 °C e variou-se a velocidade de rotação da rosca (60 rpm e 120rpm). As melhores propriedades mecânicas (módulo de Young, resistência à tração e alongamento na ruptura) e dispersão das partículas de argila foram obtidas para o sistema processado a 60 rpm. O que foi atribuído ao maior tempo de residência na extrusora proporcionado por estas condições ao material processado. Sob estas condições de processamento (210 °C e 60 rpm) os sistemas obtidos com a argila verde lodo não modificada e modificada com o Cetremide e Dodigen 1611 contendo 1, 3 e 5 % em peso de argila foram obtidos. As propriedades dos nanocompósitos PP/bentonita organofílica foram avaliadas por DRX, TG, DSC e propriedades mecânicas. Melhores

propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade) foram apresentados pelo sistema PP/bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide com teor de argila de 1% em peso. Isto foi atribuído pela a autora a possível formação de um nanocompósito com parte da estrutura esfoliada/delaminada. Dados de difração de raios-X indicam a provável formação de nanocompósito PP/bentonita apenas para o caso onde a argila foi tratada com Cetremide. A autora atribuiu a decomposição do Dodigen (que ocorreu em temperatura máxima de 210 °C) foi responsável pela não formação de nanocompósitos PP/bentonita Verde Lodo tratada com esse sal. As análises de DSC e TG mostraram que a incorporação da bentonita Verde Lodo ao PP puro catalisa a degradação do mesmo. Dentre os sistemas PP/bentonita estudados o que apresentou maior estabilidade térmica foi aquele que empregou a argila tratada com Cetremide. Foi observada ainda que é possível obter nanocompósitos PP/bentonita empregando uma matriz não modificada. Observou-se também que embora a bentonita empregada (Verde Lodo) seja do tipo parcialmente sódico ela pode ser organofilizada e utilizada na obtenção de nanocompósitos.

SILVA *et al.*, (2005) estudaram diferentes rotas de preparação na formação de nanocompósitos com copolímero de polipropileno. O objetivo era investigar se a rota 1 (adição de OMMT) PP/argila e a rota 2 (adição de um concentrado de argila e polipropileno) 50/50 influenciaria nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas dos nanocompósitos. Foi utilizada uma extrusora de rosca dupla para processar a mistura. Os resultados das propriedades evidenciaram um aumento no módulo quando a argila foi adicionada na matriz de copolímero utilizando as duas rotas. O aumento da quantidade de concentrado promoveu um aumento no módulo, contudo com menores quantidades de concentrado na matriz observou-se um aumento significativo da resistência ao impacto. A análise de DRX mostrou que não houve a esfoliação do material, e sim a intercalação da argila presente no concentrado, que foi confirmado também por MET. Os resultados das propriedades térmicas mostraram que a introdução da argila na matriz promoveu um aumento das propriedades térmicas (T_m e T_c) e esse aumento mostrou-se mais pronunciado para o nanocompósito produzido com maior teor

de argila. Os autores concluíram que a introdução da argila na matriz melhora as propriedades térmicas e mecânicas, independente das rotas de preparação.

2.3.2. Métodos de preparação de nanocompósitos

Basicamente, os nanocompósitos polímero-silicato lamelar podem ser preparados a partir de três metodologias principais (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

- a- Intercalação do polímero em solução** – esse método baseia-se em um sistema solvente no qual o polímero ou o pré-polímero é solúvel e as lamelas de silicato são intumescidas. O silicato lamelar é inicialmente intumescido em um solvente, como água, clorofórmio, ou tolueno e, quando as soluções de polímero e de silicato lamelar são misturadas, as cadeias poliméricas intercalam e deslocam o solvente dentro das interlamelas do silicato. Após a remoção do solvente, a estrutura intercalada permanece, resultando em uma estrutura ordenada em multicamadas (nanocompósito). Entretanto, esse método permite a intercalação apenas em determinados pares polímero/solvente, sendo viável apenas para intercalação de polímeros com baixa (ou nenhuma) polaridade dentro das estruturas lamelares. Uma restrição a esse processo, do ponto de vista industrial, é que o método envolve o uso de solventes orgânicos, os quais são economicamente e ambientalmente inviáveis.

- b- Polimerização intercalativa *in situ*** – nesse método, o silicato lamelar é intumescido no próprio monômero líquido ou em uma solução do monômero, dessa maneira a formação do polímero pode ocorrer entre as lamelas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento (ou radiação), pela difusão de um iniciador adequado, ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através de troca catiônica

dentro da interlamela antes da etapa de intumescimento pelo monômero.

- c- Intercalação por fusão (*melt-blending*)** – o processo em questão envolve o aquecimento de uma mistura de polímero e silicato lamelar organicamente modificado à temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero. No estado fundido, as cadeias poliméricas penetram no interior das galerias entre as lamelas do silicato e, com isso, uma série de nanocompósitos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas podem ser obtidas, dependendo do grau de penetração das cadeias poliméricas dentro das galerias do silicato.

A preparação de nanocompósitos polímero-argila via *melt-blending* apresenta diversas vantagens em relação ao processo de intercalação do polímero em solução. Por exemplo, a preparação por *melt-blending* é altamente específica para cada tipo de polímero, levando à obtenção de novos híbridos previamente inacessíveis. Além disso, a ausência de solvente faz do *melt-blending* um método ambientalmente correto e economicamente favorável para indústrias em relação à geração de resíduos, sendo esse o método mais viável do ponto de vista industrial (XIUCUO, *et.al.*, 2004) (JANG, *et.al.*, 2005).

2.3.3. Caracterização de argilas

2.3.3.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions (CTC) da argila é uma importante propriedade, pois através deste valor temos uma noção da quantidade de sal quaternário necessário para organofilização da argila. De acordo com a literatura (CHO & PAUL, 2001), quanto maior a CTC, maior será a troca do sódio, cálcio ou magnésio, presente nas galerias das bentonitas por íons alquil amônio. Este tipo de troca iônica é essencial para garantir a interação entre o polímero e a argila. No caso de polímeros hidrofóbicos, apolares, tais como

poliolefinas, o tratamento orgânico é necessário para cobrir a superfície da bentonita com uma superfície hidrofóbica. Isto permitirá a bentonita tratada organicamente (argila organofílica) ser dispersa no polímero para obtenção de nanocompósitos.

2.3.3.2. Difração de raios X (DRX)

A DRX é a técnica mais utilizada para caracterizar argilas modificadas com tensoativos. A técnica permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais $d_{(001)}$, da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. Na montmorilonita sódica (natural ou ativada), o $d_{(001)}$ está em torno de 12 a 14 Å. Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias das camadas de argila para formar uma argila organofílica, a medida do espaçamento basal aumenta de 5 a 20 Å, aproximadamente (KUMAR *et al.*, 2009).

2.3.3.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR também é muito útil no estudo de argilas organofílicas. Fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase de tensoativo entre as galerias da argila. Os resultados de FTIR obtidos por MENEZES *et.al.*, (2008) revelaram as variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares de grupos CH_2 e CH_3 dos tensoativos orgânicos como função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura. A intercalação do tensoativo utilizado na modificação da montmorilonita foi avaliada através da comparação dos espectros de FTIR da montmorilonita sódica e da montmorilonita modificada com o tensoativo.

2.3.3.4. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é útil para avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado e também as etapas de desidratação e composição da argila em montmorilonita. DING *et al.*, 2004 estudaram a modificação de uma argila bentonita com brometo de octadecil trimetil amônio mostrou que a decomposição térmica ocorre em quatro etapas: dessorção de água a temperatura ambiente; desidratação na faixa de temperatura de 87,9-135,5 °C atribuída à perda de água coordenada nos cátions interlamelares; processo de decomposição do tensoativo entre 178-384,5 °C e desidroxilação de OH da argila na faixa de temperatura de 556-636,4 °C .

2.3.3.5. Inchamento Foster (IF)

O inchamento Foster consiste em um método simples e eficiente de verificação do inchamento de argilas bentonitas naturais e modificadas. Como as argilas organofílicas são hidrofóbicas, essa característica confere a elas inchamento e dispersão em compostos orgânicos, como por exemplo, os derivados de petróleo (OLIVEIRA, 2009). Com este teste podemos ter indícios da eficácia da organofilização da argila, uma vez que disperso em solvente orgânico ela tenderá a expandir seu volume.

2.3.4. Técnicas para caracterização de nanocompósitos poliméricos

Os métodos mais utilizados na caracterização de nanocompósitos polímero/argila são: difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O DRX é mais utilizado para analisar a estrutura de nanocompósitos. Esta análise é feita através da observação da posição, forma e intensidade da reflexão basal do plano d_{001} das camadas do alumino silicato (argila). Dessa forma, a estrutura do nanocompósito pode ser identificada como intercalada ou esfoliada (BARBOSA, 2006).

Embora a análise por DRX seja uma técnica conveniente para determinar a distância basal das camadas dos alumino silicatos na argila em seu estado natural e modificado, bem como a distância interplanar basal dos alumino silicatos no nanocompósito intercalado e/ ou esfoliado, pouco pode ser afirmado a respeito da distribuição das nanopartículas do argilomineral ou a respeito da formação de uma estrutura não-homogênea no nanocompósito. Logo, fazer análise correspondente à estrutura do nanocompósito baseando-se apenas em DRX não são conclusivas. Portanto, a técnica MET é um complemento necessário à DRX (ANDRADE, 2009).

De modo geral, a presença de estruturas intercaladas ou esfoliadas no material pode ser identificada através de duas técnicas de análise principais, que são utilizadas de modo complementar: difração de raios-X (*X-ray diffraction*, DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*, MET).

A análise por DRX é mais comumente utilizada para investigar a estrutura dos nanocompósitos (RAY & BOUSMINA, 2005) e ocasionalmente para estudar a cinética da intercalação do polímero por *melt-blending* (VAIA, et.al., 1996). Por exemplo, em nanocompósitos que apresentam estrutura intercalada, onde a estrutura repetitiva em multilamelas é bem preservada, a técnica de DRX permite a determinação do espaçamento interlamelar. Como a intercalação das cadeias poliméricas no interior das lamelas da argila aumenta o espaçamento interlamelar em comparação ao espaçamento da organo-argila não intercalada, em um difratograma de raios-X é possível observar um deslocamento do pico de difração para valores angulares menores em estruturas intercaladas, conforme exemplificado na Figura 2-13.

O ângulo de difração e os valores de espaçamento lamelar estão relacionados através da Lei de Bragg, expressa na Equação (1-1).

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (1-1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação de raios-X usado no experimento de difração, d o espaçamento entre os planos da rede difracional e θ o ângulo de difração medido (ALEXANDRE & DUBOIS, 1996).

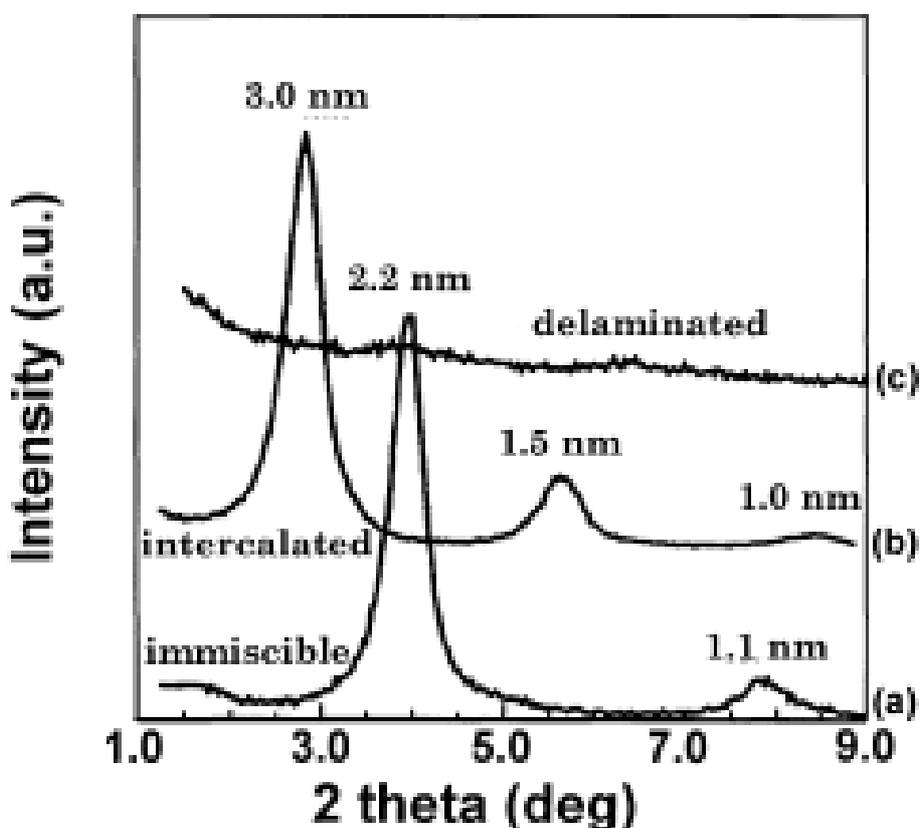


Figura 2-13 - Exemplos de difratogramas de raios-X de: (a) microcompósito (fases separadas) de fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de polietileno de alta densidade; (b) nanocompósito intercalado da mesma fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de poliestireno e (c) nanocompósito esfoliado da mesma fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de borracha de silicone. Fonte: (ALEXANDRE & DUBOIS, 1996).

Em um nanocompósito esfoliado, a separação lamelar associada à delaminação do silicato na matriz polimérica resulta em um eventual

desaparecimento de picos de DRX, pois o espaçamento entre as lamelas torna-se muito grande (excedendo 8 nm no caso de estruturas esfoliadas ordenadas), ou então o nanocompósito apresenta uma estrutura desordenada. Nesse caso, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode ser usada para caracterizar a morfologia do nanocompósito, como exemplifica a Figura 2-14.

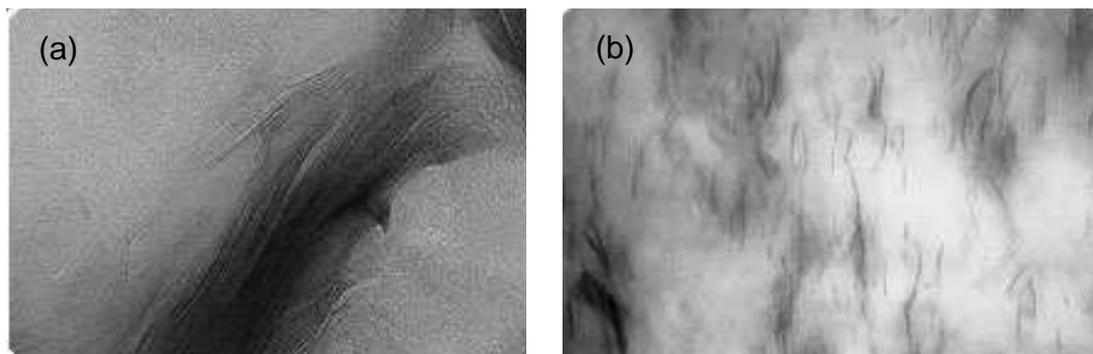


Figura 2-14 - Imagens representativas obtidas por MET de nanocompósitos polímero-argila apresentando estrutura a) intercalada e b) esfoliada. Fonte: RAY & BOUSMINA, 2005

Além dessas duas estruturas bem definidas, o nanocompósito pode apresentar outros tipos de organização intermediários, onde coexistem tanto estruturas intercaladas como esfoliadas. Com isso, observa-se um alargamento nos picos de difração, devendo-se contar com o auxílio da caracterização por MET para que seja definida a estrutura global do nanocompósito.

Apesar da técnica de DRX oferecer um método conveniente para determinar o espaçamento lamelar de silicatos lamelares tanto na sua forma original, quanto em nanocompósitos intercalados, as discussões acerca da distribuição espacial das lamelas do silicato ou de qualquer heterogeneidade nos nanocompósitos não podem ser tecidas baseadas apenas em tais resultados. Além disso, alguns silicatos lamelares não exibem reflexões basais bem definidas, sendo assim, o alargamento dos picos e a diminuição da intensidade de difração irá dificultar o estudo sistemático desses materiais. Sendo assim, as conclusões tecidas sobre o mecanismo de formação do nanocompósito e de sua estrutura baseadas exclusivamente nas análises por DRx, constituem-se apenas de suposições.

Por outro lado, as análises por MET permitem uma compreensão qualitativa da estrutura interna, da distribuição espacial e da dispersão das nanopartículas dentro da matriz polimérica, além da possibilidade de inspeção de defeitos na estrutura através de visualização direta. Entretanto, deve-se ter um cuidado especial ao garantir uma secção transversal representativa da amostra (RAY & BOUSMINA, 2005).

2.3.4.1. *Ensaio de Tração*

Para garantirmos a integridade das peças moldadas com determinados tipos de materiais, faz-se necessário que algumas de suas propriedades sejam medidas.

As melhorias consideráveis de resistência à tração e do módulo elástico oferecidas pelo nanocompósito delaminado na estrutura de híbridos de poliamida 6-argila foram descritos primeiramente pelos pesquisadores da Toyota (OKADA *et al*, 1990). Eles mostraram que a resistência à tração de poliamida 6 foi aumentada em 55% e o módulo em 90% com a adição de apenas 4% em peso de argila. Vários outros pesquisadores também avaliaram as propriedades elásticas de nanocompósito de polímeros-argila e sugeriram que o desempenho de nanocompósitos está relacionado ao grau de delaminação da argila na matriz de polímeros que aumenta a interação entre as camadas de argila e o polímero. (ANDRADE, 2009).

2.3.4.2. *Impacto*

Os resultados do ensaio de impacto são geralmente apresentados como a energia absorvida no processo de fratura do corpo de prova. A energia absorvida no processo de fratura varia muito com a temperatura de ensaio. Por esta razão são realizados ensaios em várias temperaturas.

2.3.4.3. HDT

O ensaio de HDT (High Deflexion Temperature), conforme norma ISO 75, é um método para determinar a temperatura na qual uma deformação arbitrária ocorre, quando amostras de materiais poliméricos são submetidos a um “set” arbitrário de condições de teste. Este método aplica-se a corpos de prova injetados ou prensados, com espessura igual ou superior a 3mm, de materiais que sejam rígidos à temperaturas normais.

2.3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sua maior aplicação no exame de superfícies rugosas, mediante o mapeamento das interações que ocorrem entre elétrons e a superfície da amostra. Este ensaio fornece além da morfologia do material, informações como: orientação cristalina, diferenciação entre elementos, potencial elétrico e campo magnético (MANNHEIMER, 2002).

2.4. Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica (EVTE)

A estimativa de custos na análise e síntese de processos é uma atividade imprescindível. Isto porque a decisão final acerca de qual alternativa de projeto escolher, depois de satisfeitas as restrições técnicas, ambientais, logísticas, etc, será sempre tomada através de uma análise econômica (TURTON *et al.*, 1998).

De acordo com CASAROTTO (1998), engenheiros e técnicos da área econômico-financeira freqüentemente deparam com a escolha de alternativas que envolvem estudos econômicos. Não raro, a escolha é feita sem que o custo de capital empregado seja considerado adequadamente. Somente um estudo econômico pode confirmar a viabilidade de projetos tecnicamente corretos.

As atividades econômicas realizadas pelas diferentes organizações populares envolvem um risco: podem dar certo (conduzindo ao objetivo previsto) ou podem dar errado. O estudo de viabilidade é a análise detalhada, que tem dois objetivos básicos (KRAYCHETE, 1997):

- ✓ identificar e fortalecer as condições necessárias para o projeto dar certo, e
- ✓ identificar e tentar neutralizar os fatores que podem dificultar as possibilidades de êxito do projeto.

O estudo de viabilidade indica as condições para que os objetivos que nos propomos alcançar dependam mais das nossas próprias ações do que da sorte. É claro que a sorte sempre ajuda, principalmente diante de situações imprevistas.

Os métodos tradicionais de avaliação econômica da viabilidade de um empreendimento requerem a estimativa dos custos capitais fixos, dos custos operacionais e do preço de venda dos produtos. A partir destas informações, o período de retorno do investimento (*pay-back*), a taxa interna de retorno (TIR) e o valor presente líquido (VPL).

BORDEAUX-RÊGO, *et.al.* (2008), define *Payback* como sendo um método que leva em conta o tempo de retorno de um capital investido. O

investidor estabelece um prazo máximo para a recuperação do investimento, que servirá de padrão para a análise de viabilidade do projeto. O valor do investimento é adicionado, período a período aos fluxos de caixa líquidos, para que se obtenha o tempo de recuperação do investimento inicial. O *pay-back* é o tempo de retorno do investimento realizado, trata-se do mais simples dos três métodos apresentados por considerar nula a taxa de juros do projeto. Contudo, sua virtude está em estimar o tempo de recuperação do capital investido.

Segundo CASAROTTO E KOPITTKKE (1998), os métodos da TIR e VPL são equivalentes, e quando bem aplicados, conduzem ao mesmo resultado, apenas cada um se adapta melhor a determinado tipo de problema.

O VPL permite analisar a viabilidade econômica do projeto ou empreendimento no longo prazo, através do valor atual dos benefícios menos o valor atual dos custos e dos desembolsos, descontados a uma Taxa Mínima Atrativa (TMA) ou taxa Mínima Requerida (TMR), ou analisando de outra forma, esse método reflete o resultado em valores absolutos do investimento medido pela diferença entre o valor presente das entradas de caixa e o valor presente das saídas de caixa. Para o cálculo do Valor Presente Líquido pode ser utilizado a seguinte fórmula:

$$VPL = \sum_{j=0}^n \frac{(RB-COT)}{(1+i)^j} \quad (1-2)$$

Onde:

RB = Retorno ou Benefício esperado pela entrada de caixa, ou seja, fluxos operacionais de caixa gerados pelo investimento ou empreendimento;

COT= Fluxos de saída de caixa ou fluxo de saída do investimento ou empreendimento (não inclusa a depreciação);

i = Taxa mínima de atratividade ou requerida (TMA ou TMR) ou taxa de desconto (juros) considerado para atualizar o fluxo de caixa;

j = Número de períodos ou horizonte do investimento ou empreendimento.

Os fluxos de caixa devem ser considerados descontados, ou seja, os valores devem estar todos para a data presente (valor do dinheiro na linha do tempo) através de uma taxa de desconto (juros) definida para o investimento e denominada Taxa Mínima de Atratividade (TMA).

O valor presente líquido, por sua vez, que deve ser positivo (ou nulo), é obtido do fluxo de caixa do projeto quando se utiliza a taxa de desconto, que representa o custo de médio ponderado de capital da empresa.

A Taxa Interna de Retorno (TIR) representa a taxa de desconto (taxa de juros) que iguala, num único momento, os fluxos de entradas com os de saída de caixa, ou seja, é a taxa de juros que produz um VPL = 0. Este índice está calcado em parâmetros como taxas de juros de captação, risco do negócio e outros parâmetros muitas vezes subjetivos. Representa, em resumo, a menor rentabilidade aceita pelo investidor a partir da qual preferirá aplicar ou manter seu capital em outros negócios ou empreendimentos.

A aceitação ou rejeição do investimento com base neste método é definida pela comparação que se faz entre a TIR encontrada e a TMA exigida pela empresa. Se a TIR exceder a TMA o investimento é atraente, caso contrário deverá ser rejeitado.

Genericamente, a TIR é representada, supondo a atualização de todos os valores de caixa para o momento zero, conforme a fórmula a seguir:

$$TIR = \sum_{j=0}^{n} \frac{(RB - COT)}{(1 + Tir)^j} \geq 0 \quad (1-3)$$

Onde:

RB = Retorno ou Benefício esperado pela entrada de caixa, ou seja, fluxos operacionais de caixa gerados pelo investimento ou empreendimento;

COT = Fluxos de saída de caixa ou fluxo de saída do investimento ou empreendimento (não inclusa a depreciação);

Tir = Taxa interna de retorno;

j = Número de períodos ou horizonte do investimento ou empreendimento.

A taxa interna de retorno é a taxa de desconto do fluxo de caixa que torna o valor presente nulo. Embora a TIR represente a taxa relacionada ao projeto, sua deficiência está em considerar possíveis reaplicações a esta mesma taxa o que nem sempre é verdadeiro.

Uma característica essencial: o estudo de viabilidade deve ser feito antes de se iniciar a atividade. Embora possa parecer uma observação óbvia, convém enfatizá-la, pois, na maior parte das vezes, não é isso o que ocorre na prática cotidiana dos grupos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Argila Bentonítica

Para o desenvolvimento da pesquisa foi utilizado argila bentonítica proveniente da região de Vitória da Conquista, na Bahia, fornecida pela Companhia Brasileira de Bentonita (CBB). A argila fornecida por esta companhia é composta predominantemente de montmorilonita, com teor de 55-70% deste argilomineral do grupo das esmectitas. Possuem como características principais, alto poder de absorção de água, aglomeração, inchamento e formação de gel.

A identificação das argilas foram feitas com base nas características macroscópicas da mesma, adotando a nomenclatura de Argila Vermelha (AVB) e Argila Verde Dura (AVDB). A Figura 3-1 apresenta as amostras das argilas Verde Dura Natural (AVDB) e Vermelha Natural, usadas nesta pesquisa para obtenção de nanocompósitos poliméricos.

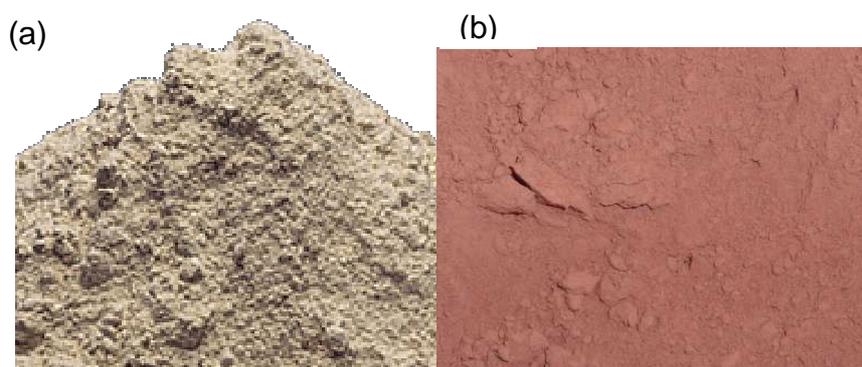


Figura 3-1 - Ilustração dos tipos de argilas usadas (a) argila verde dura natural e (a) argila vermelha natural

3.1.2 Tensoativo

Para tornar esta argila organofílica, foi utilizado um sal quaternário de amônio cujo princípio ativo é o *cloreto de hexadecil trimetilamônia*, numa concentração de 50%, cujo nome comercial é **Genamin CTAC-50 ET[®]**, fornecido na forma de gel fabricado pela Clariant, Recife-PE. A Figura 3-2 apresenta a estrutura molecular do sal quaternário de amônio, e a Tabela 3-1 apresenta as suas principais propriedades químicas.

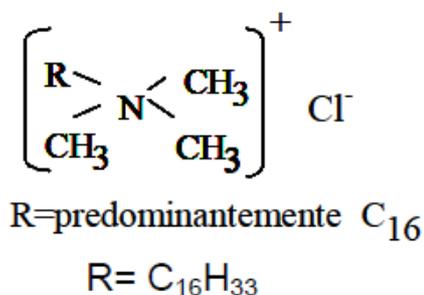


Figura 3-2 - Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Genamin[®]

Tabela 3-1 - Propriedades do Genamin

Propriedades	Unidades	Valores
Ponto de Ebulição	°C	70 - 90
Temperatura de ignição	°C	>200
Densidade à 20°C	g/cm ³	0,895
Solubilidade em água	g/L	20
pH à 20°C	-	6 - 7
Viscosidade Dinâmica	mPa.s	100

Fonte: Clariant

3.1.3 Matriz polimérica

A matriz empregada neste estudo foi o polipropileno de código comercial CP141, utilizada para moldagem por injeção, fornecida pela BRASKEM (Camaçari/BA - Brasil). Esta resina é um copolímero com índice de fluidez indicado para o processo de injeção. Possui excelente balanço de propriedades de rigidez/impacto e estabilidade térmica, apresenta excelente acabamento superficial e boa processabilidade. Algumas propriedades deste polímero estão apresentadas na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 - Propriedades do PP CP 141

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D-792	g/cm ³	0,900
Resistência à tração	D-638	MPa	26
Alongamento no escoamento	D-638	%	6
Dureza Rockwel	D-785	Escala R	83
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256	J/m	90
Temperatura de flexão térmica (HDT) a 1.820 kPa	D-648	°C	110
Índice de Fluidez (230 °C/2,16Kg)	D-1238	g/10min	43

Fonte: www.Braskem.com.br, 2011

3.2 Métodos

A metodologia adotada neste trabalho de pesquisa foi conduzida conforme mostra a Figura 3-3.

As argilas AVB e AVDB no estado natural foram secas em estufa de ventilação tipo Palley, a 80°C, moídas em moinho de bolas e passadas em peneiras ABNT nº 200. Foram separadas 50g deste material para caracterização química, física e mineralógica segundo ensaios de: análise química, distribuição granulométrica, difração de raio-x (DRX), Espectroscopia no infra vermelho (FTIR), análise térmica gravimétrica e diferencial (ATG / ATD) e capacidade de troca de cátions (CTC). Outra fração desta argila natural, após a sodificação foi segregada para o ensaio de inchamento Foster em água. Após o beneficiamento da argila procedeu-se a etapa de ativação das argilas, onde a mesma foi submetida a dois tipos de tratamento para modificação estrutural.

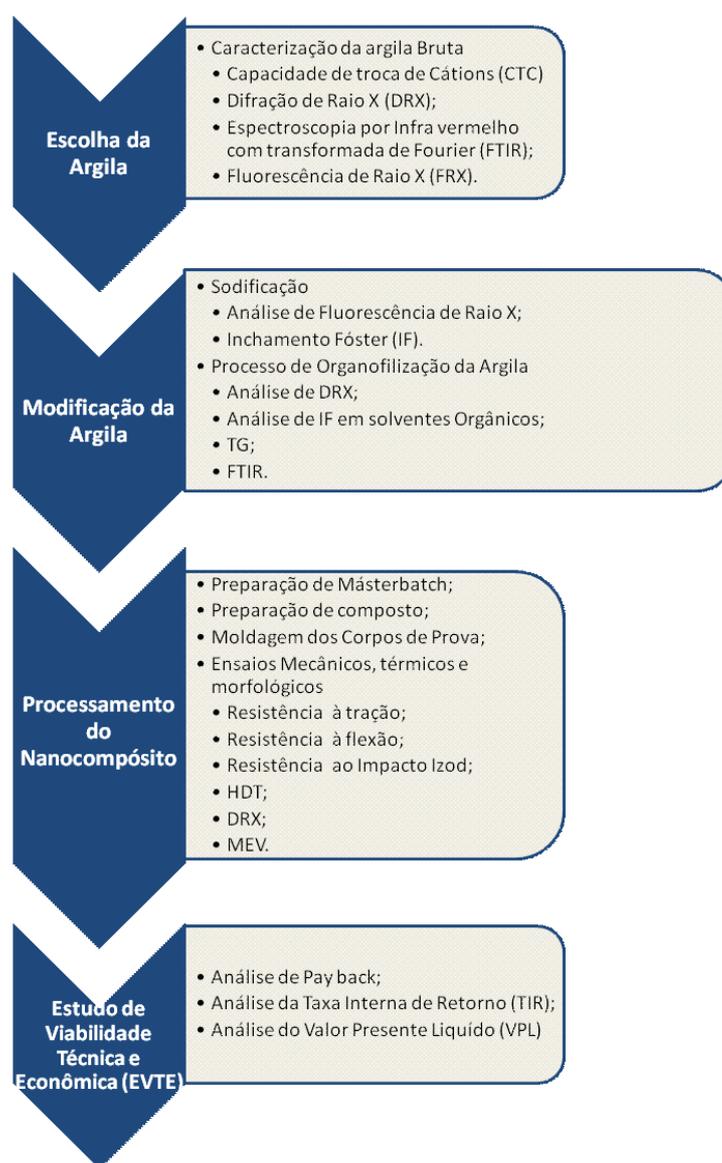


Figura 3-3 - Fluxograma de pesquisa

3.2.1 Capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca de cátions (CTC) das bentonitas foi medida segundo o método de titulação com azul de metileno. O azul de metileno é um corante catiônico de composição química $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ que em solução aquosa promove a troca catiônica onde os cátions inorgânicos trocáveis do argilomineral (usualmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) são substituídos pelo cátion orgânico do azul de metileno.

Foi preparada a solução de azul de metileno na concentração de 0,01N. Uma quantidade de 0,5 g de argila bentonita natural, beneficiada com granulometria inferior a 74 μm , colocada em um becker de 500 ml, contendo 300 ml de água destilada. A suspensão foi misturada com o auxílio de um agitador magnético e foi gotejada uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 1N até obter-se pH 9,0. A agitação foi mantida por 5 min. para homogeneizar a suspensão, e em seguida foi gotejada por uma solução de ácido clorídrico a 1N até pH 3,5.

Após este procedimento, a suspensão foi titulada com a solução de azul de metileno com auxílio de uma bureta. A cada 5 min foi adicionada à suspensão 2 ml de solução de azul de metileno mantendo-se a agitação. Com o auxílio de um bastão de vidro a suspensão foi gotejada em papel de filtro **Whatman** nº 50. Este procedimento foi mantido até o ponto de viragem, ou seja, até que tivesse sido observada a formação de um anel ao redor do círculo formado pela saturação de azul de metileno que é não adsorvida no papel filtro. Foi verificado o volume gasto de azul de metileno que indica a adsorção química e a medida da capacidade de troca de cátions do argilomineral, conforme Equação abaixo (FERREIRA *et.al.* (1973), citado por ANDRADE, 2003).

$$CTC = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m}$$

Onde: V é o volume de azul de metileno gasto na titulação (ml);

C é a sua concentração em normalidade

m é a massa da amostra seca em gramas.

3.2.2 Organofilização da argila

Para obter-se argila organofílica, a argila natural, policatiônica, foi inicialmente transformada em sodificada, pois argila predominantemente sódica apresenta um processo de organofilização mais eficiente. A metodologia adotada para este procedimento seguiu a adotada por VALENZUELA-DÍAZ citada por PEREIRA *et.al.* (2007). Onde 4% em peso de argila foram dispersos em solução de carbonato de sódio, na proporção de 100 meq/ 100g de argila, por 30 min sob agitação. Após esta etapa, foi adicionado sal quaternário de amônia (GENAMIM), ao sistema argila/solução, na proporção de 100 meq/ 100g de argila, sob agitação mecânica. Após 30 min de agitação foi feita a filtragem a vácuo da argila e lavagem para remoção do excesso de sal.

Após a filtragem a torta obtida foi seca em estufa a 60°C por 24h e posteriormente pulverizada e enviada para caracterização por DRX e inchamento Foster para comprovar a eficácia do tratamento.

Para simular um processo de baixo custo, visando uso industrial, a etapa de ativação das argilas foi realizada utilizando água sem tratamento de deionização e/ou desmineralização e sem aquecimento do sistema. As condições adotadas para este estudo serão consideradas na discussão dos resultados finais do nanocompósito obtido.

3.2.3 Inchamento Foster

Para a determinação do inchamento Foster, foi utilizada uma proveta graduada de 100mL de volume, argila sódica e água destilada, conforme mostra Figura 3-4.

Para realização do ensaio, um grama de argila esmectítica sódica seca, com granulometria de 0,074 mm foi adicionada lentamente na quantidade de 0,10 ou 0,15 g em uma proveta graduada contendo os 100mL de água destilada. A cada 5 minutos foi inserido uma nova porção de argila, na

quantidade informada acima, até que toda a argila fosse adicionada. A massa de argila adicionada na proveta foi deixada em repouso por 24 horas e medido seu inchamento em unidade de mL/g, conforme a metodologia adotada por FOSTER (1953).



Figura 3-4 - Teste de inchamento Foster em argila sódica

A avaliação da capacidade da argila em absorver orgânicos foi feita através do método de inchamento Foster, ou seja, avaliar a organofilização da argila. Para tanto foi usado como meio líquido os solventes orgânicos benzenos, tolueno, clorofórmio e água, seguindo o mesmo procedimento adotado para o ensaio com argila sódica.

3.2.4 Preparação dos compósitos

Para preparação dos compósitos PP / bentonita modificada foram preparados concentrados (masterbatches) contendo 20% de argila modificada e 80% de polipropileno, em extrusora dupla rosca, IMACON com L/D de 40 cuja configuração da rosca encontra-se ilustrada na Figura 3-5. A rosca utilizada para o processamento do composto apresenta uma zona de alto cisalhamento visando a dispersão da argila no polímero e uma intercalação

mais eficiente a fim de produzir um nanocompósito mais homogêneo e de melhor qualidade. As condições de processo para realização desta etapa do trabalho encontram-se listadas nas Tabelas 3-3, o perfil de temperatura variou de 160 – 200°C, conforme mostra Tabela 3-4.

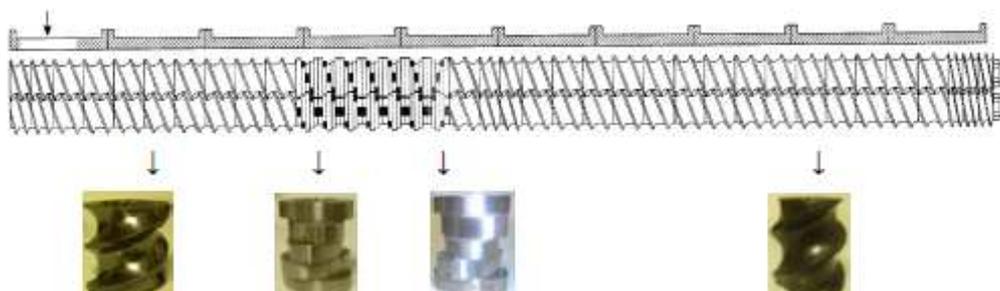


Figura 3-5 - Configuração da rosca e os elementos usados em sua confecção (Fonte: RODRIGUES, 2009).

Tabela 3-3 - Parâmetros do equipamento

	Valores
Pressão da Massa (Bar)	87,33
Corrente do Motor (A)	27,67
Velocidade da rosca (rpm)	283,00
Vel. do alimentador (rpm)	9,27
Vel. do puxador (rpm)	28,00
Temperatura da massa (°C)	198,33

Tabela 3-4 - Perfil de Temperatura de Extrusão

	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10
Setup(°C)	160	165	165	170	175	180	190	195	200	200

O concentrado foi adicionado ao PP-CP 141 em quantidades necessárias para obtenção de nanocompósitos com teores de 2, 4, 6 % em massa de argila. As misturas foram processadas em extrusora de dupla rosca co-rotativa, nas mesmas condições de processamento utilizadas para preparação do masterbatch.

3.2.5 Preparação de Corpos de Prova

As composições extrudadas foram secas e moldadas por injeção, na forma de corpos de prova de tração, segundo a norma ISO 527. A moldagem por injeção foi realizada em máquina injetora ROMI, modelo PRIMA X100R, com capacidade de 392 cm³ e pressão de fechamento de 1821 bar.

As Tabelas 3-5, 3-6 e 3-7 apresentam os parâmetros do processo de moldagem por injeção dos corpos de prova.

Tabela 3-5 - Parâmetros de Processo

Parâmetros	Valores
Velocidade de rotação da rosca (mm/s)	250
Pressão de injeção (bar)	450
Pressão de Recalque (bar)	300
Contra pressão (bar)	5
Tempo de ciclo (s)	35
Câmara quente (°C)	0
Temperatura de resfriamento do molde (°C)	12 ± 3

Tabela 3-6 - Perfil de Temperatura

	Z₁	Z₂	Z₃	Z₄
Temp. set up (°C)	200	190	180	170
Temp. Proc. (°C)	199	190	180	172

Tabela 3-7 - Perfil de abertura do molde

Parâmetro	F1	F2	F3	F4	F5
Vel. Inj. (cm ³ /s)	80	90	110	100	70
Vol. (cm ³)	65	40	30	15	10

3.2.6 Caracterização das argilas e nanocompósitos

As argilas *in natura* e organofílicas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Os nanocompósitos PP/bentonita obtidos foram caracterizados por DRX, MEV e analisado o comportamento térmico e mecânico. Os ensaios de FTIR e TG foram realizados no Centro de Inovação e Tecnologia Ambiental (CITA) na empresa Cetrel, os ensaios de FRX e DRX foram realizados no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMat) da UFCG e os demais testes mecânicos no Laboratório de Polímeros do SENAI Unidade CIMATEC/BA.

3.2.6.1 Fluorescência de Raio-x

As amostras de argila foram passadas em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,074mm) e submetidas à análise por fluorescência de raios X em equipamento EDX 720 da Shimadzu. A geração de raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

Foram determinadas perda ao fogo (por calcinação), teor de SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO, Na₂O foram analisadas para as argilas antes da organofilização.

3.2.6.2 Difração de Raio-x

Para realização das análises de difração de raios-X, as amostras de argila foram secas em estufa à 110°C, desagregadas, moídas e passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074 mm). Em seguida foram prensadas manualmente

em porta amostra de alumínio (Al) para análise de difração de raio-X. Os nanocompósitos foram analisados na forma de corpo de prova, sem necessidade de preparação prévia. O ensaio foi conduzido a temperatura ambiente em equipamento Shimadzu XDR-6000 com radiação $\text{K}\alpha$ do Cu (40 kV/30 mA) operando em comprimento de onda $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram examinadas em diferentes intervalos de 2θ , variando a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICCD, 2003).

Padrões de difração de raios-X foram obtidos para determinar a presença de argilominerais e o espaçamento interplanar basal (d_{001}) das argilas nas formas puras, organofílica e nos nanocompósitos a base de PP.

3.2.6.3 Espectroscopia de Infravermelho

As análises de FTIR das bentonitas naturais e modificadas foram realizadas em um espectrofotômetro VERTEX 70 da Bruker com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr prensadas a 5 toneladas por 30 segundos.

Os nanocompósitos foram analisados através da técnica de Refletância Atenuada Total (ATR).

3.2.6.4 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Netzch STA 449 F3 Júpter, com uma quantidade de aproximadamente 10 mg de material. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de N_2 e fluxo de 15 ml/min, com cadinho de alumina. As curvas de TG foram registradas de 35 a 900°C .

3.2.7 Propriedades mecânicas e termo-mecânicas dos compósitos

3.2.7.1 Ensaio de Tração

Para realização do ensaio de tração, segundo a norma ISO 527, foi utilizando uma Máquina de Ensaio Universal EMIC modelo DL 2000, com capacidade máxima de 20 kN.

Os corpos de prova foram acondicionados a uma temperatura de 23°C durante 48 horas. Em seguida, uma amostra de 5 corpos de prova foram submetidos à tração a uma velocidade 5mm/min e célula de carga de 5kN, onde foram obtidas a tensão na força máxima, tensão na ruptura e a deformação na ruptura.

3.2.7.2 Ensaio de impacto

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado em uma máquina tipo EMIC, utilizando martelo de 2,7 J, seguindo os procedimentos da norma ISO 180. Os corpos de prova foram entalhados antes de serem submetidos ao impacto, com 2,0 mm de profundidade e ângulo de 45°. Foram ensaiados em média 6 corpos de prova para cada composição.

3.2.7.3 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida conforme a norma ISO 75, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000.

Os corpos de prova foram imersos sob o efeito de uma carga (450 KPa) num meio de transferência de calor, há uma taxa de aquecimento de

2°C/min. A temperatura do meio é medida quando a amostra sofre uma deflexão de 0,34 mm, sendo a mesma registrada como a temperatura de deflexão térmica. Uma série de 3 amostras foram ensaiadas e a temperatura de deflexão térmica, com o seu desvio-padrão, reportados.

3.2.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado na Universidade Federal da Bahia (UFBA), utilizando um microscópio eletrônico de varredura SS 550, Shimadzu. As amostras foram previamente secas a vácuo e metalizado com ouro em um Íon Coater, IC 50, Shimadzu. Os resultados foram utilizados na avaliação da morfologia dos nanocompósitos de PP/compatibilizante/argila, com uma magnitude de 200x, 2000x, 3000x e 4500x e intensidade do feixe de 8kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Argilas

5.1.1 Capacidades de troca de cátions

A Tabela 4-1 apresenta os valores de CTC para as argilas vermelha (AVB) e verde dura (AVDB).

Tabela 4-1 - Resultado da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da AVDB

Bentonita	CTC (meq/ 100g de argila)
Vermelha (AVB)	28
Verde dura (AVDB)	72

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4-1, verifica-se que a argila verde dura apresentou uma capacidade de troca de cátions de 72 meq/100g de argila, ou seja, em torno de 128% maior que a argila vermelha. Estes resultados indicam que a AVDB possui uma maior facilidade de organofilização em relação à AVB, estando de acordo com BOTELHO, 2006; COELHO, *et.al.* 2007. Baseado nestes resultados, os estudos realizados neste trabalho foram realizados somente com a AVDB.

5.1.2 Inchamento Foster

Na Tabela 4-2 estão apresentados os valores de inchamento de Foster para referência de desempenho do tratamento da argila.

Tabela 4-2 – Valores adotados para o teste de inchamento de Foster (Fonte: ANDRADE, 2009).

Faixa	Inchamento
Igual ou inferior a 2ml/g	Não-inchamento
3 a 5ml/g	Baixo
6 a 8ml/g	Médio
Acima de 8mL/g	Alto

Na Tabela 4-3 são mostrados o inchamento Foster da argila bentonita verde organofílica (AVDO), empregando os seguintes solventes orgânicos benzeno, tolueno e clorofórmio. Ao se fazer o ensaio de Inchamento Foster com a argila sódica (AVDS), em água, obteve um valor de inchamento igual a 12 ml/g. Este valor é considerado um alto inchamento, conforme apresentado na Tabela 4-2 referenciado por ANDRADE (2009). Este alto inchamento comprova que houve a sodificação da argila. Segundo ANDRADE (2009) a sodificação da argila remete a um conseqüente distanciamento das lamelas de fundamental importância na eficiência da substituição dos íons trocáveis do sal quaternário de amônia. Este distanciamento será medido através do ensaio de difração de raio-x na seção 4.1.5.

Observa-se que a AVDO demonstrou uma menor afinidade com os solventes menos polares, benzeno e tolueno, apresentando um resultado abaixo da média (7 ml/g) de inchamento para o benzeno. Já na presença de um solvente mais polar, como é o caso do clorofórmio, a AVDO teve um alto inchamento, mostrando que a mesma possui mais afinidade com solventes polares.

Tabela 4-3– Inchamento de Foster das bentonitas verde dura tratada com Genamin.

Bentonita Tratada		
Inchamento (ml/g)		
	Tolueno	9
Sem agitação	Benzeno	7
	Clorofórmio	16
	Tolueno	13
Com agitação	Benzeno	12
	Clorofórmio	21

5.1.3 Fluorescência de Raio-x

Na Tabela 4-4 encontra-se descrito os resultados das composições químicas das amostras de AVDB, AVDS e AVDO.

Tabela 4-4 - Composição química das Argilas

Composto	Resultados (%)		
	AVDB	AVDS	AVDO
SiO ₂	60,81	60,012	61,972
Al ₂ O ₃	25,43	25,419	24,525
Fe ₂ O ₃	8,44	8,310	8,898
MgO	3,81	3,600	3,583
Na ₂ O	-	1,062	-
Outros óxidos	1,49	1,595	1,022

AVDB – Argila Verde Dura Bruta; AVDS – Argila Verde Dura Sódica; AVDO – Argila Verde Dura Organofílica.

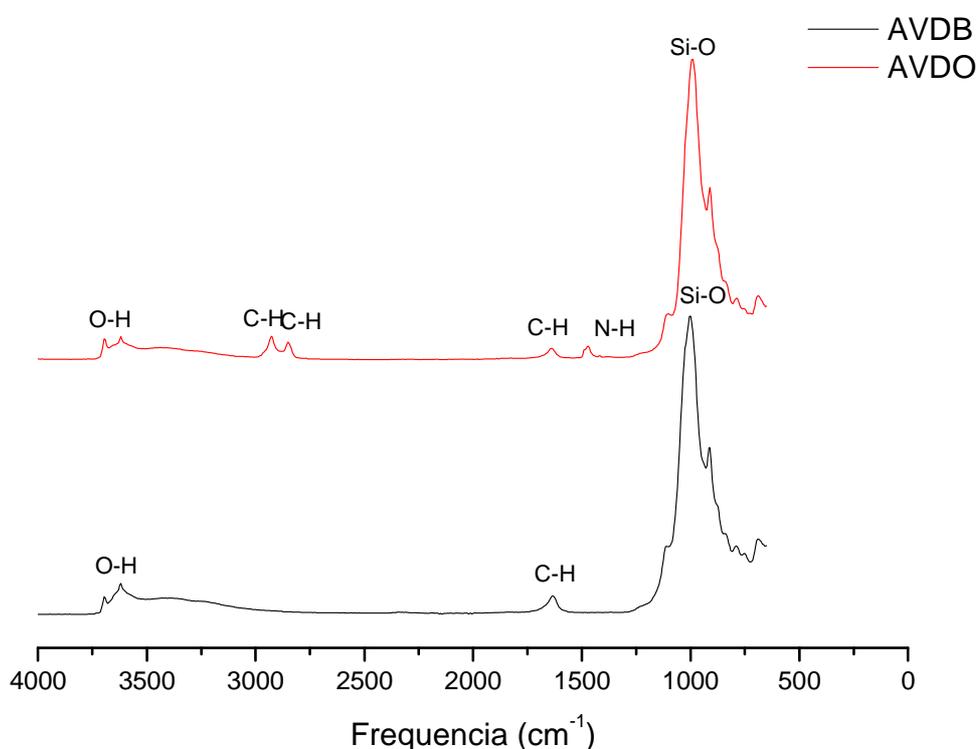
Analisando os resultados da Tabela 4-4 verifica-se que os valores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e MgO foram semelhantes para as argilas natural, sódica

e organofílica. O teor de SiO_2 é proveniente da camada tetraédrica enquanto o teor de Al_2O_3 e Fe_2O_3 são provenientes da camada octaédrica.

A presença do óxido de sódio na AVDS, demonstra a eficiência na sodificação da argila, corroborando com o resultado obtido no teste de Inchamento Foster apresentado no item 4.1.2. Observa-se ainda que, para a AVDS a presença do sódio (Na_2O) e após organofilização a sua inexistência. Este dado evidencia a eficiente troca dos cátions sódio da AVDS pelo sal quaternário de amônio.

5.1.4 Espectroscopia por Infravermelho

A Figura 4-1 apresenta os espectros de infravermelho das argilas bentoníticas no estado bruto e ativado, AVDB e AVDO, respectivamente.



Fi

Figura 4-1 - Espectro de infravermelho da Argila verde dura Bruta (AVDB) e Organofílica (AVDO)

Tabela 4-5 - Frequencia de absorbância e movimentação das argilas em estudo

Movimentação	Frequencia (cm ⁻¹)								
	O-H		C-H		CH ₃ NH ⁺		Si-O		
AVDB	3637	3425	-	-	1633	-	1007	900	441
AVDO	3637	3425	2920	2836	1633	1461	1007	900	441

Observando os espectros de FTIR para as argilas apresentados na Figura 4-1 e seus respectivos picos listados na Tabela 4-5, verifica-se que os resultados obtidos estão de acordo com a literatura apresentada por (MENEZES et al., 2008; FERREIRA, 2009), que observou o espectro de infravermelho para as argilas estudadas, com a presença de um pico em 3632 cm⁻¹ referente à frequência de vibração dos grupos OH da camada octaédrica da bentonita. O pico presente a 3435 cm⁻¹ corresponde as vibrações de H₂O (águas livres, adsorvidas e coordenadas) e o pico a 1048 cm⁻¹ relacionado com as vibrações de grupos Si-O-Si. Nas faixas de 920 cm⁻¹, 800cm⁻¹ e 525cm⁻¹ observou os picos característicos das folhas octaédricas.

SILVA *et.al.* (2006), identificou no espectro de absorção na região do infravermelho das argilas CBO e FGO após o tratamento com o sal quaternário de amônio, revelando a presença de novas bandas entre 2005 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹ às vibrações dos grupos CH₃, que fazem parte da estrutura química do sal que foi incorporado na argila.

5.1.5 Difração de Raio-x

Os resultados de DRX da argila verde dura sem modificação (AVDB) e após a organofilização (AVDO) com o sal quaternário de amônio GENAMIN, estão apresentados na Figura 4-2.

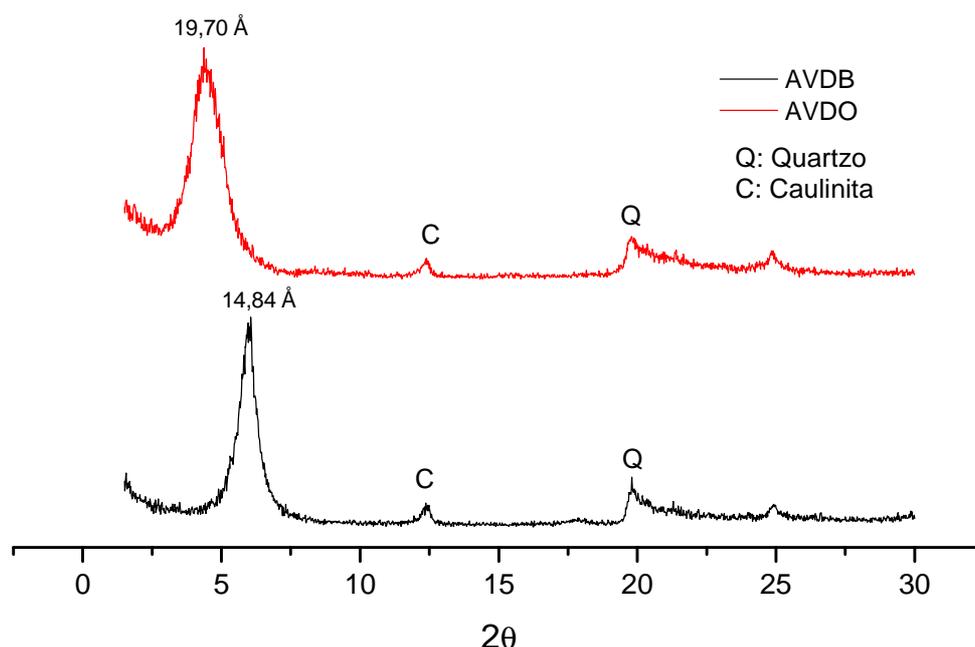


Figura 4-2 - Espectro de difração de raio-x da argila Verde Dura Bruta e Organofílica (AVDB e AVDO)

As análises de DRX apresentadas na Figura 4-2 mostraram que houve um deslocamento do ângulo 2θ de $5,96^\circ$ da argila AVDB para $4,48^\circ$ da argila AVDO, correspondendo em termos de distância basal d_{001} a um deslocamento de $14,84 \text{ \AA}$ para $19,70 \text{ \AA}$, conforme cálculos provenientes da Lei de Bragg. Isto indica um aumento do espaçamento interlamelar, ocasionado pela intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio entre as camadas da argila, evidenciando assim a obtenção de argilas organofílicas.

Os valores encontrados estão de acordo com o resultado apresentado por SOUZA (2005), mostrando que a presença de sais quaternários de amônio intercalados entre as camadas de silicatos do tipo bentonita sódica causa um deslocamento de pico para ângulos menores e um aumento na distância interlamelar basal que pode passar de valores entre 12 a 16 \AA para valores situados entre 19 a 40 \AA .

Os resultados de difração de raio-x obtidos neste trabalho coincidem também com os obtidos por outros autores: BARBOSA *et.al.* (2006) que conseguiu expansão de $12,5 \text{ \AA}$ para $21,4 \text{ \AA}$ para argila esmectita, com CTC 90 meq/100g de argila, tratada com sal quaternário de amônio, Genamin. ARAÚJO *et.al.* (2006) obteve resultados de aumento da camada basal na

ordem de 14,47 Å para 21,82 Å, utilizando uma argila esmectita sódica tratada com sal quaternário de amônia Genamin. Segundo SILVA *et.al.* (2006) as amostras modificadas em laboratório obtiveram distâncias interplanar d_{001} com valores relativamente compatíveis com argila organofílica comercial importada, ou seja, valores na faixa de 18-20Å.

5.1.6 Análise Térmica

A Figura 4-3 apresenta a curva de termogravimetria do sal quaternário de amônia em atmosfera inerte de nitrogênio, a taxa de aquecimento de 10°C/min.

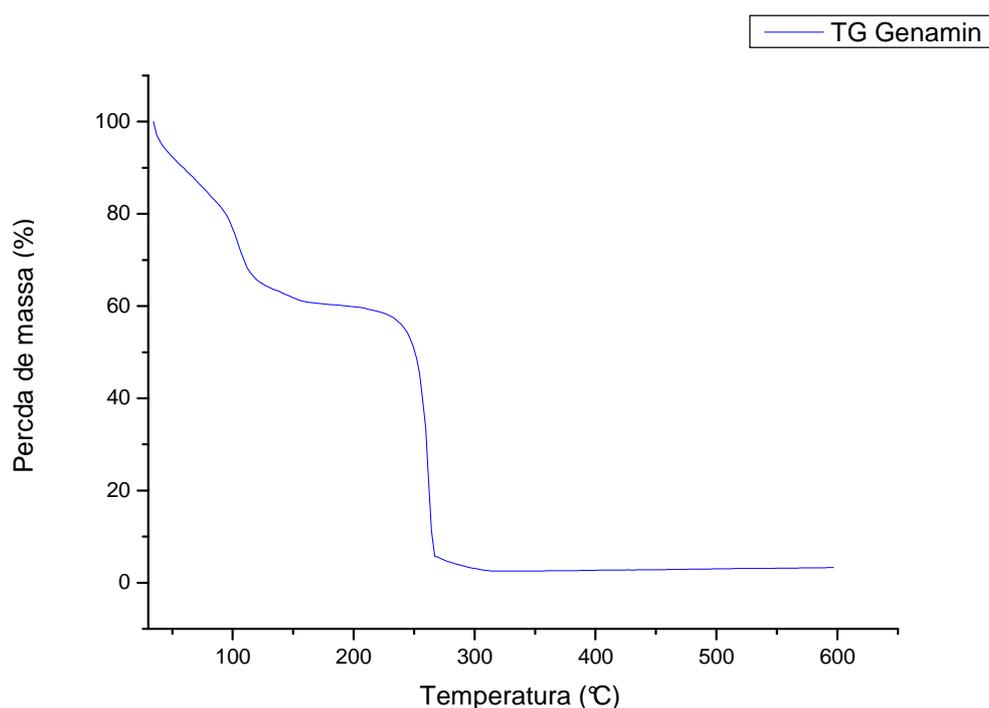


Figura 4-3 - Curva de Termogravimetria do Genamin

Observa-se que entre 25 - 100°C, o material perde em torno de 20% de sua massa total, referente à água livre e absorvida. Essa perda de massa se torna mais expressiva entre 100 – 150°C, ocorrendo uma perda de massa de 39,65%. Existem dois fenômenos que podem explicar esta perda de massa inicial: ponto de ebulição da água e do Genamin. A água apresenta ponto de

ebulição a 100 °C e o Genamin de 70 – 90°C, conform e Tabela 3-1. Como o sistema é fechado, o mesmo atinge o equilíbrio a partir de 150°C não havendo perdas significativas até aproximadamente 229 °C, referente à degradação do sal. Essa degradação acontece até 267°C formando um a massa residual de 3%.

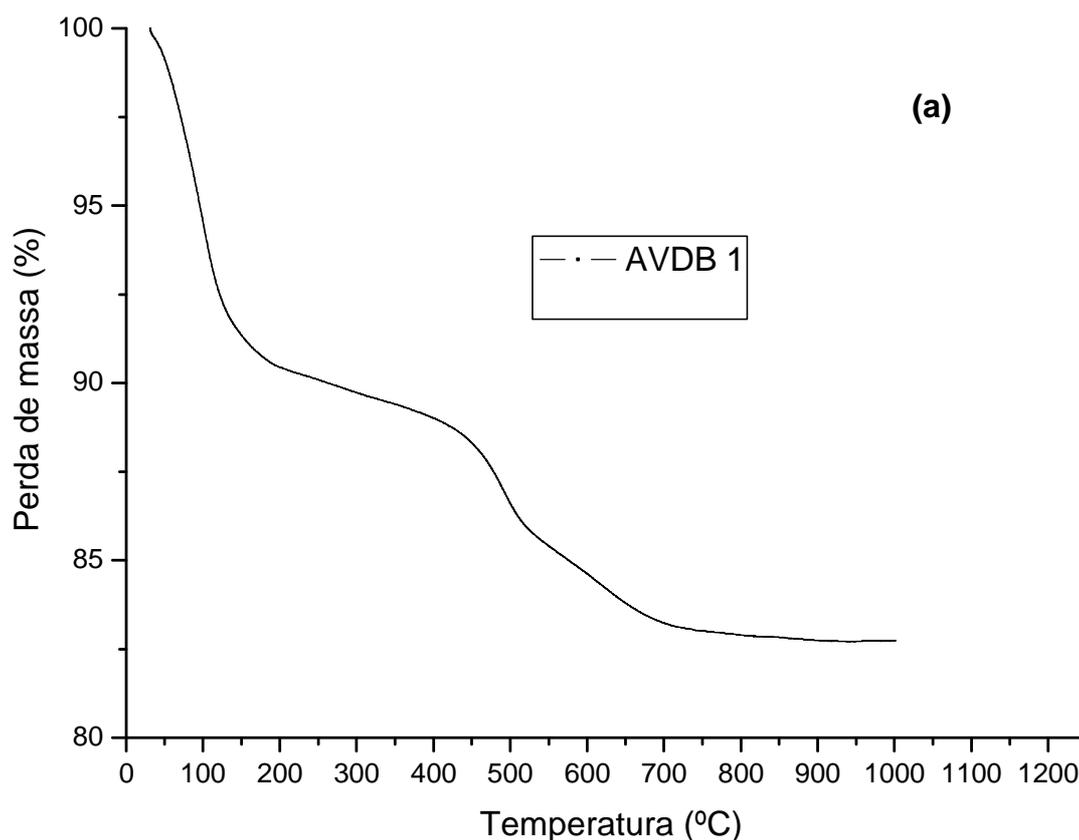
Na Figura 4-4 estão apresentadas as curvas TG para a AVDB e AVDO em atmosfera de nitrogênio. Pode-se identificar na curva referente à AVDB a presença de dois eventos: um referente à perda de água adsorvida entre 35°C a 166°C e o outro entre 439°C a 670°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Já para a argila tratada AVDO observa-se três eventos: um entre 27 e 95°C uma menor perda de água adsorvida, 252°C a 360°C à decomposição do Genamin e um último entre 464°C a 728°C referente a desidroxilação do argilomineral. Os resultados obtidos são similares aos obtidos por RODRIGUES (2009) e ANDRADE (2009).

RODRIGUES (2009) obteve resultados de TG apresentados para as argilas organofílicas Brasgel PA de perda de 10% de massa na faixa de temperatura de 40-120 °C e 6% na faixa de 451-900 °C. A argila Cloisite® Na⁺ Sódica sofreu uma perda de massa de 10% entre 40°C e 105°C e 5% entre 623°C e 900°C. A primeira perda de massa observada foi devido à evaporação de moléculas de água livre e adsorvida nos cátions interlamelares da bentonita, a segunda perda foi relacionada à desidratação de moléculas de água do retículo cristalino. Nas argilas organofílicas intercaladas com os tensoativos Praepagen HY, Praepagen WB ocorreram perda de água de 0,6% até 100°C e uma grande perda de massa na faixa de temperatura de 216-729 °C, proveniente da decomposição dos tensoativos de amônio. A massa perdida acima de 450 °C foi maior do que na argila sódica e isso é devido à perda das moléculas de água por desidratação somada à queima do carbono residual do tensoativo.

ANDRADE (2009) evidenciou através do ensaio de análise térmica que as argilas Verde Lodo e Chocolate naturais apresentaram uma perda de massa de cerca de 12% e 15% respectivamente, até 300°C, correspondendo a perda de água adsorvida e hidrólise da matéria orgânica. Também foi observada uma inflexão entre 400°C e 600°C correspondente a

deshidroxilação, com perdas de massas totais de cerca de 15% e 22% respectivamente. Para ambas as argilas tratadas observa-se uma grande perda de massa de cerca de 25% até 400°C que corresponde à água e a matéria orgânica originais e proveniente do sal. Com isso podemos quantificar a quantidade em porcentagem de Genamin, que foi 12%. O restante da perda de massa corresponde à decomposição do sal de amônio incorporado que totaliza uma perda de massa de 31% e 35%, respectivamente, para as argilas Verde Lodo e Chocolate. A decomposição térmica das substâncias orgânicas entre as camadas de silicato foi principalmente na faixa de 200 a 400°C.

Estes resultados evidenciam que a AVDO apresenta em sua estrutura o sal quaternário de amônia. Sabendo-se que o Genamin degrada acima de 229°C, o nanocompósito foi processado em temperaturas abaixo de 205°C para evitar a degradação do sal quaternário de amônia.



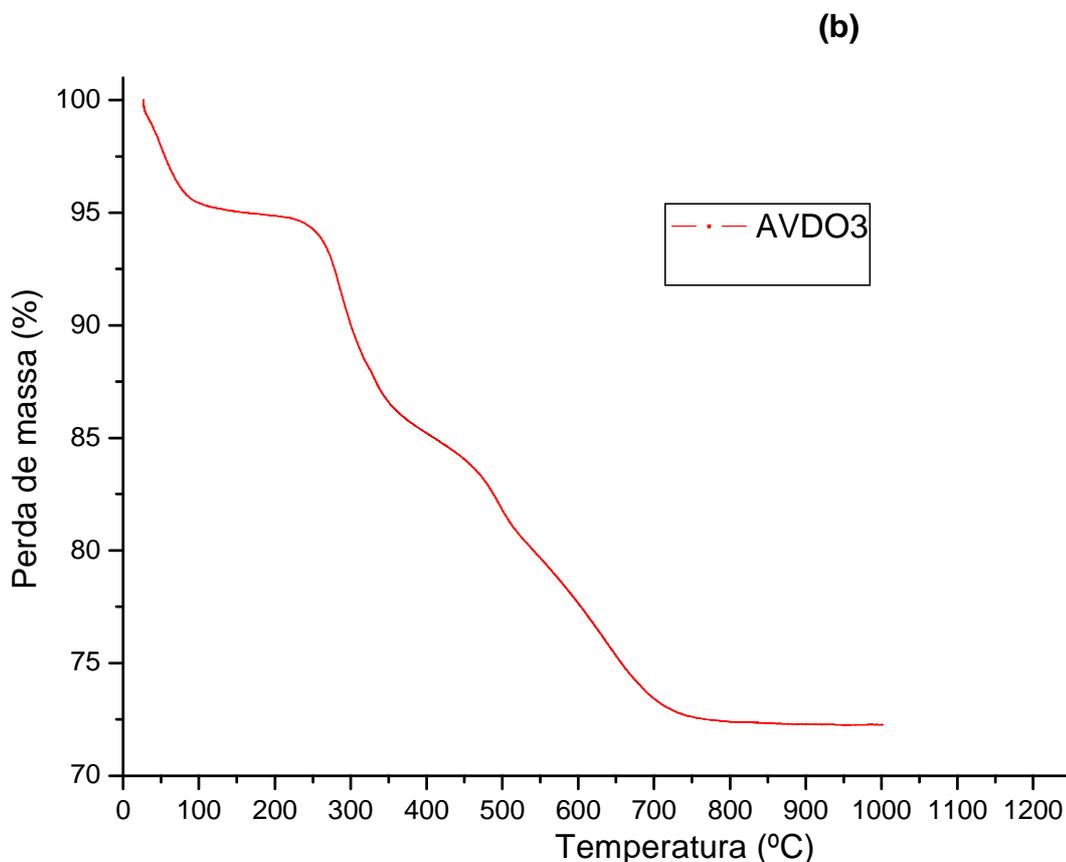


Figura 4-4 – Análise de Termogravimetria da (a) AVDB e (b) AVDO

5.2 Caracterização e Propriedades do sistema PP/Argila Organofílica

5.2.1 Difração de Raio-X

A Figura 4-5 apresenta os espectros de DRX dos sistemas PP/AVDO, com teores de argila organofílica AVDO de 2, 4 e 6% em peso e os espectros da argila organofílica e do polímero puro. Os resultados mostraram que as distâncias interplanares basais (d_{001}) dos sistemas acima, com 2 e 6% em peso, ficaram dentro de uma faixa de 17,77 e 17,43 Å .

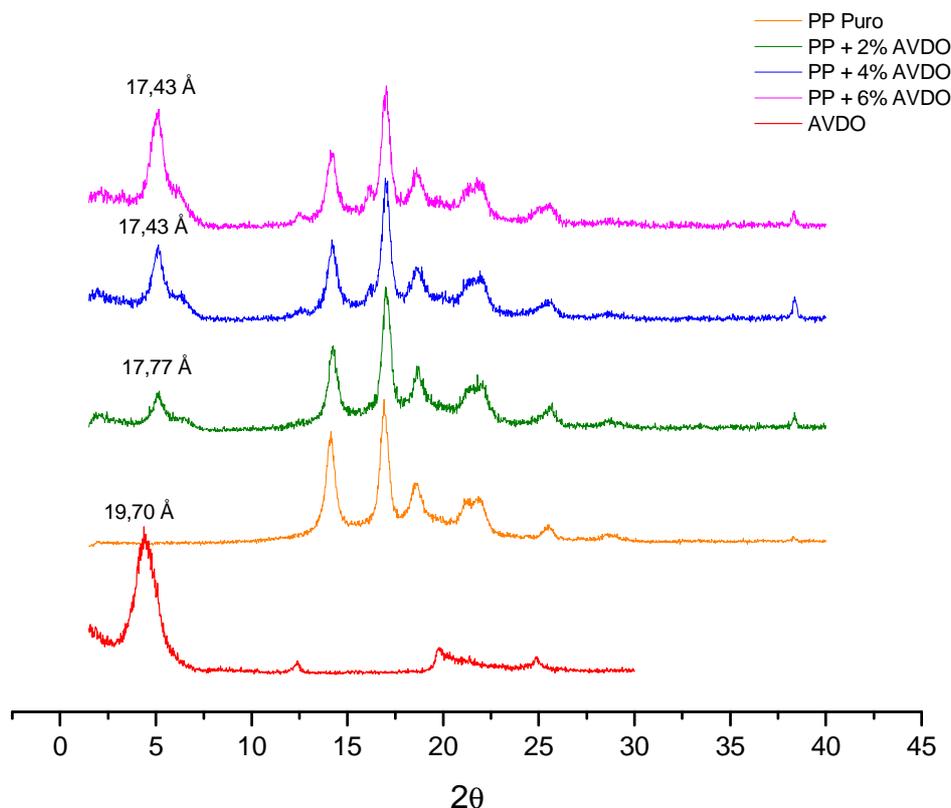


Figura 4-5 - Espectro de difração de raio-X das amostras de PP Puro, Nanocompósitos e da AVDO

Através da análise do difratograma apresentado na Figura 4-5, podemos concluir que não houve a formação de uma estrutura esfoliada. Segundo SILVA *et.al.* (2006), que estudou o uso de argilas organofílicas e borrachas obtendo nanocompósito com propriedades mecânicas superiores a borracha contendo negro de fumo, para ter-se uma estrutura esfoliada a reflexão basal do plano d_{001} deveria ter desaparecido. Isto ocorre possivelmente, devido à extensiva separação interlaminar associada com a delaminação das camadas dos aluminossilicatos na matriz polimérica.

Os resultados de DRX apontam para uma intercalação parcial ou até mesmo a uma não intercalação, pois analisando os resultados apresentados por RODRIGUES (2009), que estudou a obtenção de nanocompósitos de PP e argila Brasgel PA modificada com sal quaternário de amônia Praopagen WB, e obteve para misturas contendo teores de 1 – 3% em peso de argila organofílica, deslocamento do ângulo 2θ relativo a um espaçamento entre as

lamelas de argila Brasgel ORG WB de 34,8 ; 18,3; 12,6 Å, mostrando que ocorreu intercalação do polímero entre as camadas da argila.

PAIVA *et.al.* (2005) estudou obtenção de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica Cloisite 20A em concentrações de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10%, contendo como agente compatibilizante o polipropileno enxertado com anidrido maleico, processados em extrusora de dupla rosca. Os resultados de DRX evidenciaram a formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas onde houve o aumento do espaçamento lamelar da argila ou delaminadas (esfoliada) para a mistura contendo 5% de argila, onde houve o desaparecimento do pico referente a distância interlamelar, dependendo da concentração de argila.

A não intercalação do polímero entre as lamelas da argila pode ter ocorrido devido à ausência de agente de compatibilidade, que confere à interface polímero-carga uma maior afinidade, ou pelo baixo cisalhamento ocasionado pelo processo de mistura, levando a uma dispersão deficiente da carga na matriz polimérica. Segundo LERTWINMOLNUN & VERGENS (2005), que estudaram a influência do agente de acoplamento e das condições de processo na dispersão das argilas em matriz de PP, apresentou resultados de DRX que mostraram que a intercalação e/ou esfoliação é completamente influenciado pela adição de agente de compatibilidade e pela taxa de cisalhamento.

5.2.2 Ensaio de Tração

A Tabela 4-6 e as Figuras 4-6 e 4-7 apresentam os resultados obtidos através do ensaio de resistência à tração para o PP puro e para PP com 2, 4 e 6% de argila organofílica e as curvas de resistência a tração, levando em consideração a tensão na força máxima e a elongação apresentada pelas formulações até a ruptura.

Tabela 4-6 - Propriedades mecânicas das composições com PP puro reforçado com 2, 4 e 6% da AVDO

Amostra	Propriedade	
	Resistência a Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PP Puro	21,67 ± 0,14	42,57 ± 8,31
PP/AVDO 2%	20,95 ± 0,13	31,87 ± 4,93
PP/AVDO 4%	20,53 ± 0,16	26,94 ± 2,16
PP/AVDO 6%	19,89 ± 0,16	24,94 ± 5,65

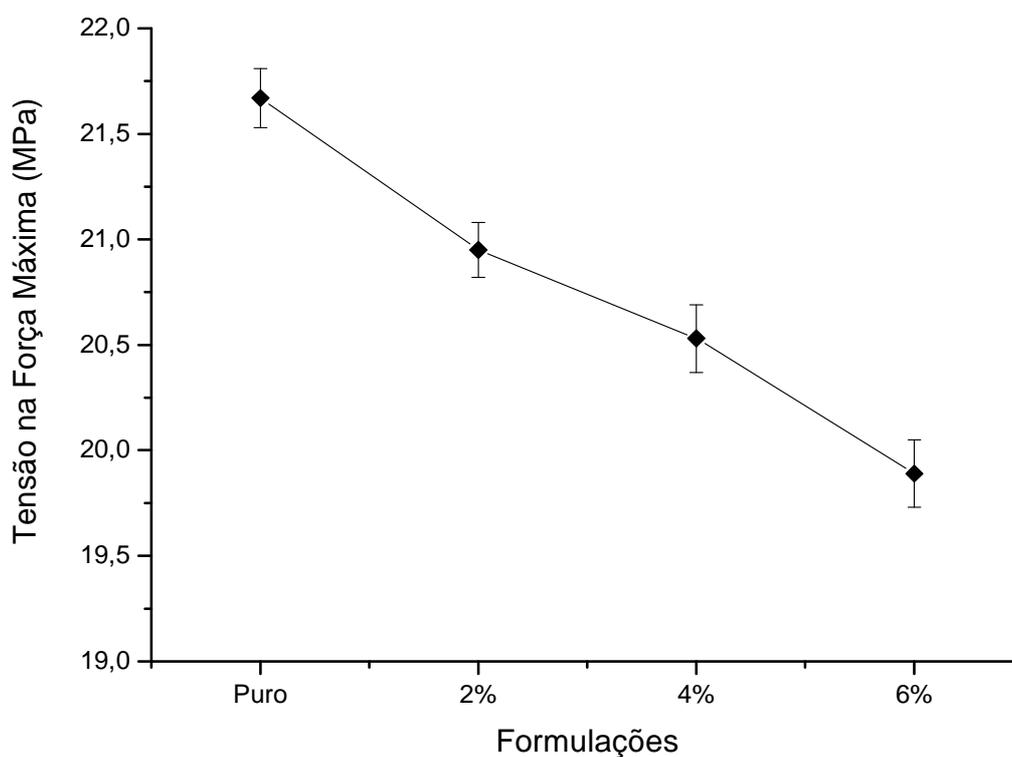


Figura 4-6 - Gráfico de Resistência à tração das composições com PP puro reforçado com 2, 4 e 6% da AVDO

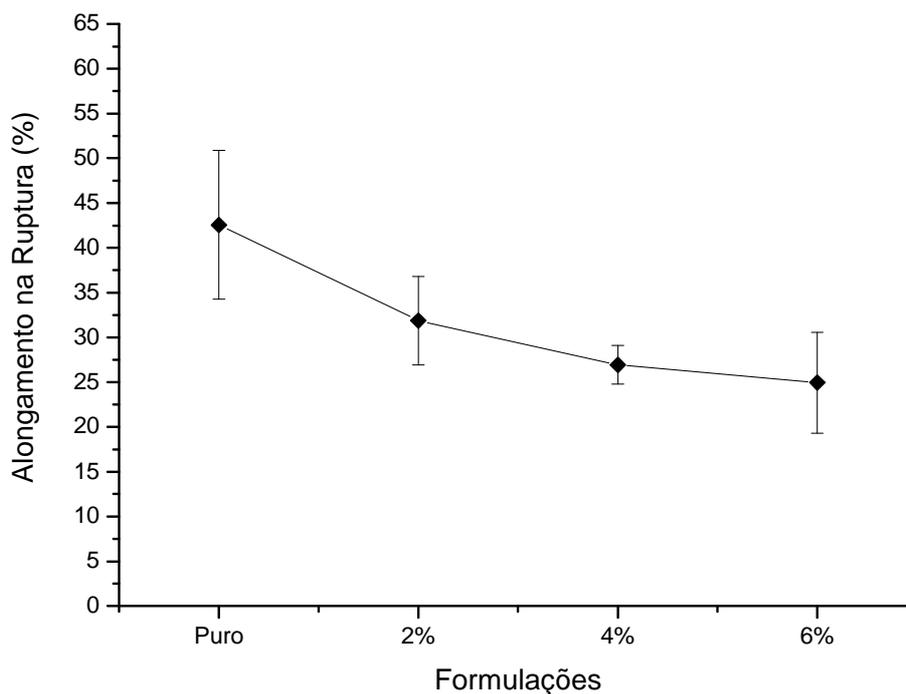


Figura 4-7 - Alongamento na ruptura quando submetidos ao ensaio de tração

Os resultados apresentados na Tabela 4-6 e Figuras 4-6 e 4-7 apontam que estatisticamente não houve uma alteração significativa na resistência à tração e na alongação entre o PP puro e as composições de PP e 2% de argila organofílica. Isso evidencia que a argila não influenciou significativamente nas propriedades mecânicas do PP nesta composição. Resultados similares foram apresentados por RODRIGUES (2009). Os resultados apresentados estão de acordo com os apresentados por FILHO, *et al* (2005), que aponta o teor de 2% de argila organofílica como o ideal para a melhoria de propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos.

Os resultados apresentados na Tabela 4-6 e mostram que estatisticamente não houve uma alteração significativa na resistência à tração entre o PP puro e as composições de PP e 4 e 6% de argila organofílica. Porém, segundo os resultados houve um decréscimo da alongação na ruptura entre o PP e as composições de PP com 4 e 6% de argila organofílica, proporcional a porcentagem de argila na composição.

Estes resultados de propriedades mecânicas evidenciam um aumento na fragilidade para estas composições, proporcional à quantidade de argila adicionada. Esta fragilidade é proveniente, provavelmente, da baixa formação de nanoestruturas (evidenciada da difração de raio-x na seção 4.2.1), uma má dispersão da argila na matriz polimérica e a falta de adesão na interface PP/argila. Os estudos de PAIVA e GUIMARÃES (2006) mostraram que o comportamento mecânico de nanocompósitos de PP, montmorilonita comercial e PP grafitizado com anidrido maléico quando incorporado teores de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% em peso de argila obtidos pela técnica de intercalação do fundido em extrusora dupla rosca. A tensão na força máxima foi praticamente constante em todas as composições, exceto para o nanocompósito com 10,0% em peso, que teve uma queda no valor, devido ao material ter um comportamento mais frágil (menor deformação de ruptura e menor resistência ao impacto).

5.2.3 Ensaio de Flexão

A Tabela 4-7 e a Figura 4-8 apresentam os resultados referentes ao ensaio de flexão em três pontos, onde foi obtido o módulo de elasticidade das composições analisadas.

Os resultados apresentados na Tabela 4-7 apontam que estatisticamente não houve uma alteração significativa na resistência à tração e no módulo de elasticidade do PP puro e da composição de PP e 2% de argila organofílica. Isso evidencia que a argila não influenciou significativamente nas propriedades mecânicas do PP nesta composição, concordando com os resultados obtidos nos ensaios de resistência a tração expostos no item 4.2.2. Assim como nas propriedades medidas nos ensaios de resistência a tração houve uma redução no módulo de elasticidade para as composições com 4 e 6% em peso de argila organofílica proporcionalmente.

Tabela 4-7 - Módulo de Elasticidade sob Flexão das composições com PP puro reforçado com 2, 4 e 6% da AVDO

Amostra	Propriedade
	ME (MPa)
PP Puro	1343,00 ± 31,92
PP/AVDO 2%	1400,00 ± 47,73
PP/AVDO 4%	1235,00 ± 75,43
PP/AVDO 6%	1244,00 ± 45,59

ME = módulo de elasticidade sob flexão

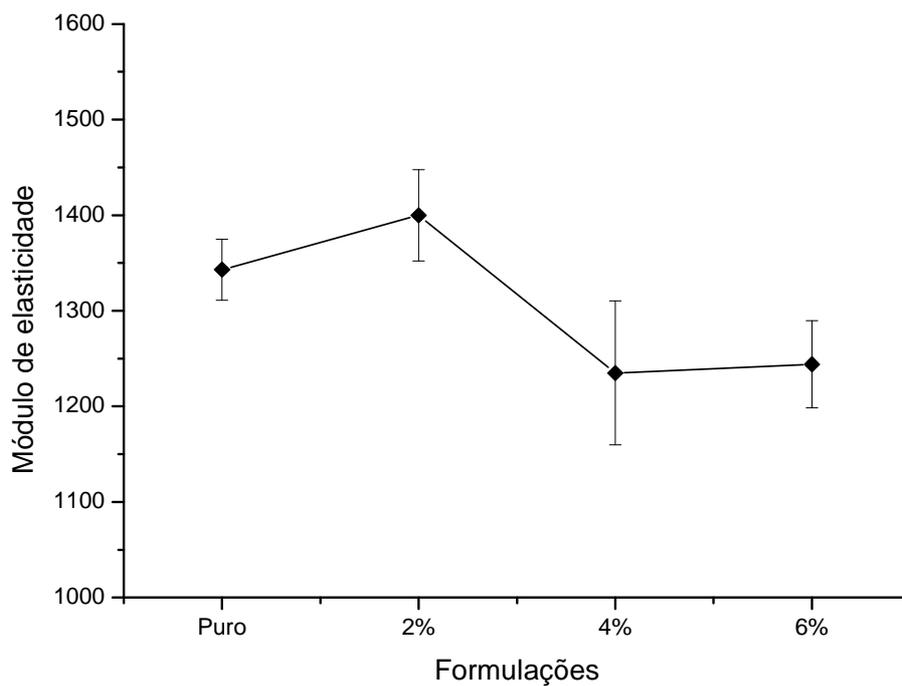


Figura 4-8 - Gráfico do módulo de elasticidade das composições com PP puro reforçado com 2, 4 e 6% da AVDO

Observando a Figura 4-8 podemos observar que a rigidez do material com 2% argila organofílica foi quem apresentou melhor resultado, isso

pode ter ocorrido devido à melhor dispersão da carga, por tratar-se de um baixo teor, conferindo a mesma uma maior rigidez.

Os resultados obtidos discordam dos obtidos por PAIVA & MORALES (2006), onde nanocompósitos de polipropileno grafitizado com anidrido maléico e montmorilonita comercial Cloisite 20A apresentaram aumento no módulo de elasticidade em função do aumento da concentração de argila. Como o polipropileno utilizado por PAIVA foi funcionalizado a fim de melhorar a compatibilidade com a argila, aparentemente esta modificação é decisiva para o bom desempenho do compósito nesta propriedade.

SANTOS (2007) estudou nanocompósitos de PP a partir de cinco diferentes montmorilonitas modificadas e concluiu que argilas com menor quantidade de sal quaternário de amônia apresentaram melhor módulo, pois possuem melhor capacidade de intercalação e esfoliação. Esta afirmação levanta a possibilidade de não ter-se utilizado uma quantidade de sal quaternário de amônia adequada na ativação da argila usada neste trabalho, lembrando que a água utilizada não foi deionizada, podendo ter levado aos resultados obtidos.

5.2.4 Ensaio de impacto

A Tabela 4-8 mostra os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto Izod dos sistemas estudados.

Tabela 4-8 - Resistência ao Impacto Izod das composições com PP puro reforçado com 2, 4 e 6% da AVDO

Amostra	Propriedade
	RI (J/m ²)
PP Puro	98,96 ± 0,06
PP/AVDO 2%	90,63 ± 0,02
PP/AVDO 4%	78,13 ± 0,02
PP/AVDO 6%	69,79 ± 0,02

RI= resistência ao impacto Izod

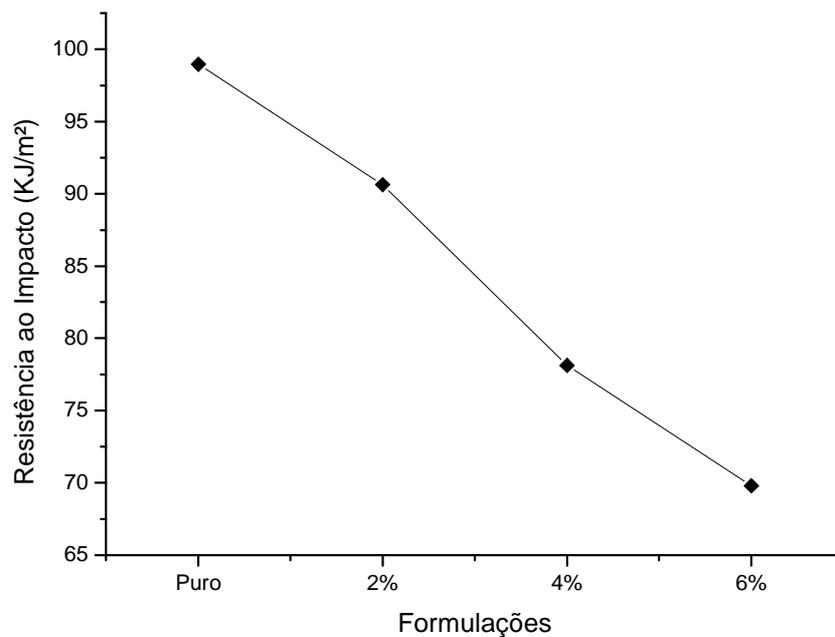


Figura 4-9 - Gráfico da análise de resistência ao impacto das composições com PP puro reforçado com 2, 4 e 6% da AVDO

A adição de reforços convencionais a polímeros frequentemente aumenta a rigidez do material, mas reduz sua resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que o reforço atua como um concentrador de tensões e os defeitos iniciados em torno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material. Em nanocompósitos têm se observado que esta propriedade pode não ser tão acentuada, devido ao caráter

único destas nanoestruturas. YUAN & MISRA (2006) ao pesquisar sobre nanocompósitos afirmou que quanto maior for o grau de esfoliação e orientação ordenada, maior será a sua capacidade de reforço e também sua resistência ao impacto, reduzindo a propagação das microfissuras.

Os resultados apresentados na Tabela 4-8 e Figura 4-9 mostram que houve uma redução na resistência ao impacto entre o PP puro e as composições de PP e argila organofílica, proporcional ao teor de argila. Esta perda de propriedades evidencia a baixa formação de nanoestruturas, já discutidas em outras propriedades mecânicas e nos resultados obtidos de difração de raio-x, discutido nos itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3, respectivamente.

5.2.5 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 4-10 ilustra os dados obtidos para a temperatura de deflexão térmica do polipropileno CP 141 puro e com 2, 4 e 6% de argila AVDO.

Tabela 4-9 - Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) das composições com PP puro reforçado com 2, 4 e 6% da AVDO

Amostra	Propriedade
	HDT (°C)
PP Puro	68,00 ± 2,60
PP/AVDO 2%	66,67 ± 2,25
PP/AVDO 4%	66,27 ± 2,83
PP/AVDO 6%	64,83 ± 1,77

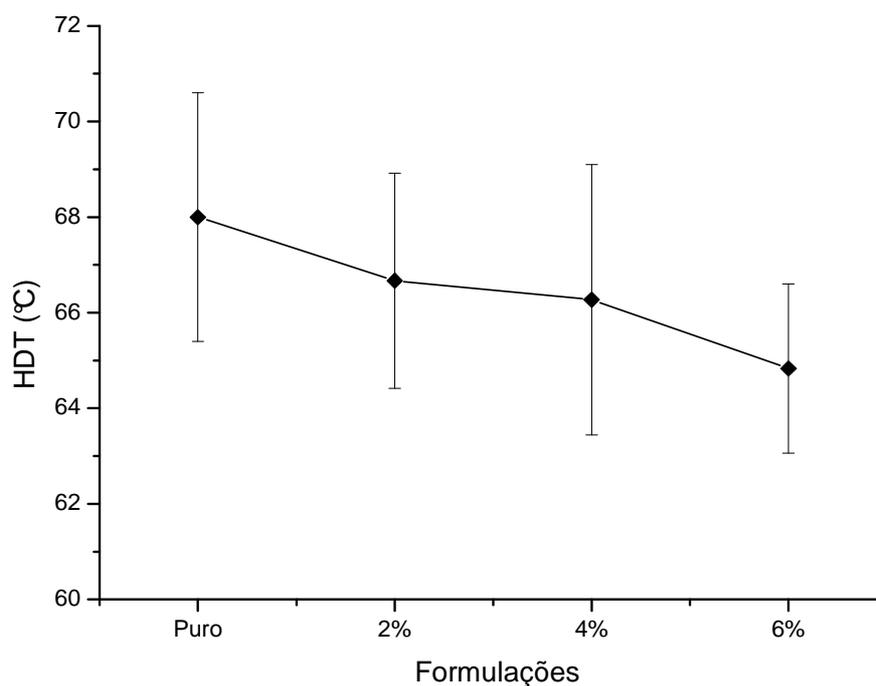


Figura 4-10 - Gráfico da Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) das composições com PP puro reforçado com 2, 4 e 6% da AVDO

Observando a Tabela 4-9 e a Figura 4-10 podemos observar que estatisticamente não houve mudança na média dos valores de HDT das amostras, ou seja, a inserção de nanocargas não ocasionou perdas desta propriedade. As amostras de PP CP 141 apresentaram HDT na faixa de 68 °C e, entre os nanocompósitos o que teve maior valor foi o sistema com de PP CP 141– 2% AVDO, que apresentou uma HDT de 66,67 °C. É interessante enfatizar que o aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT), em geral, só acontece para nanocompósitos poliméricos com formação de estruturas esfoliadas (RAY & OKAMOTO, 2003), o que não ocorreu neste sistema, que obteve um nanocompósito de estrutura parcialmente intercalada.

Outra possibilidade que pode ser considerada foi apresentada por SANTOS (2007), ao analisar nanocompósitos de PP e montmorilonita modificada. Segundo SANTOS a adição de argila tende a aumentar HDT da matriz de PP, principalmente quando se adiciona argilas com menor quantidade de modificador orgânico, pois o mesmo diminui a estabilidade

térmica dos nanocompósitos formados. Baseando-se nestas informações e segundo discussão do item 4.2.3 especula-se a possibilidade da quantidade de sal quaternário de amônia não ter sido adequada para formação de uma nanoestrutura esfoliada.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4-11, 4-12 e 4-13 ilustram as micrografias dos materiais analisados sem estresse e na região de fratura, quando submetidos ao ensaio de tração. Os aglomerados de argila encontram-se destacados em vermelho.

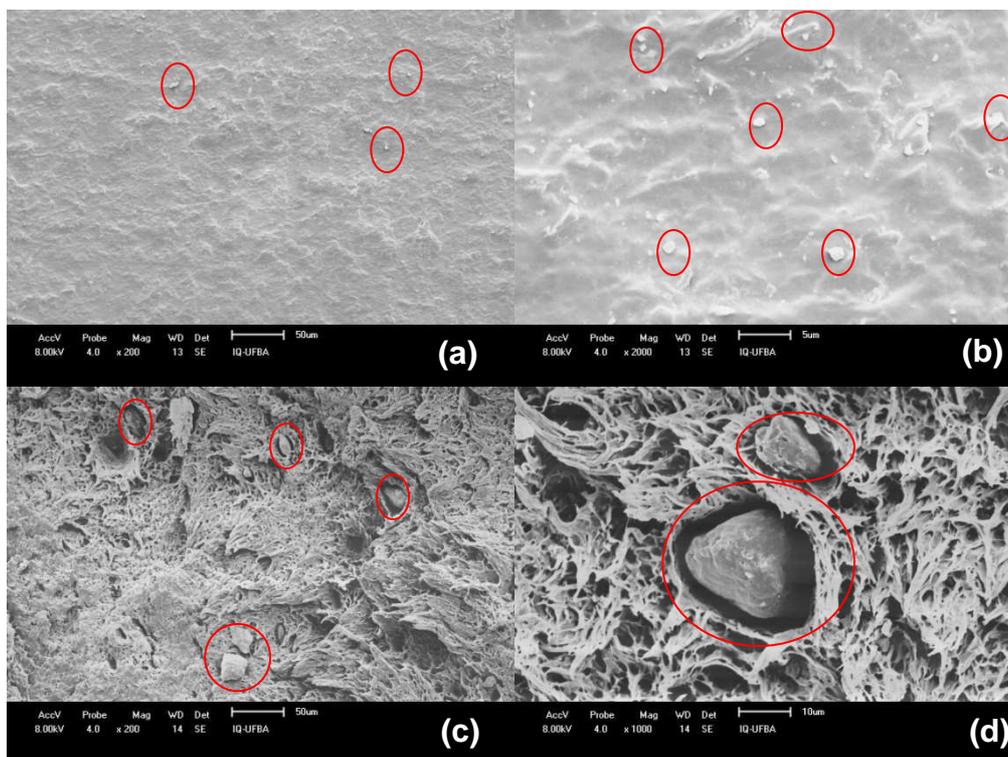


Figura 4-11 - Micrografias de MEV do PP CP141 com 2% de argila organofílica sem estresse com ampliação de 200x (a) e 2000x (b) e na superfície de fratura com ampliação de 200x (c) e 1000x (d)

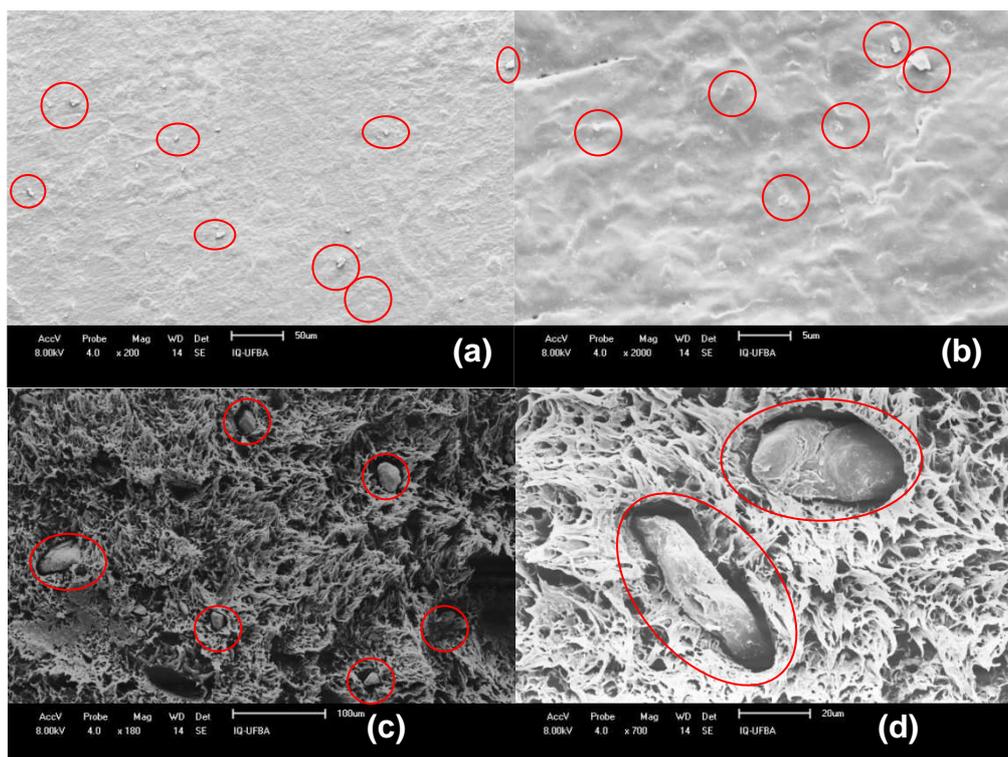


Figura 4-12 Micrografias de MEV do PP CP141 com 4% de argila organofílica sem estresse com ampliação de 200x (a) e 2000x (b) e na superfície de fratura com ampliação de 180x (c) 700x (d)

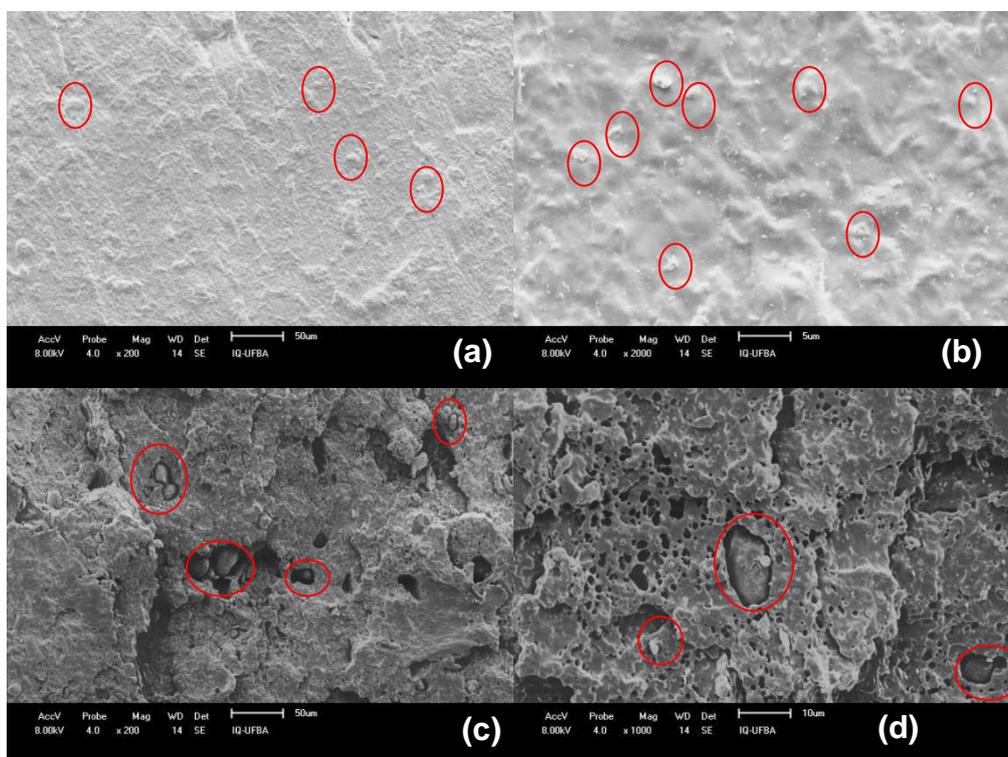


Figura 4-13 Micrografias de MEV do PP CP141 com 6% de argila organofílica sem estresse com ampliação de 200x (a) e 2000x (b) e na superfície de fratura com ampliação de 200x (c) 1000x (d)

Os resultados apresentados nas Figuras 4-11, 4-12 e 4-13, demonstram a existência de aglomerados de argila, acusando uma má dispersão da fase particulada. Uma causa provável para este fenômeno deve-se ao fato de não ter-se conseguido um bom cisalhamento na etapa de processamento, sendo esta etapa de fundamental importância para a esfoliação da argila e a efetiva intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas de argila segundo BARBOSA (2009) e RODRIGUES (2009). Estas características refletem ainda nos resultados obtidos para as propriedades mecânicas e termomecânicas, onde foi observado que a argila organofílica atuou, como possível concentrador de tensão, fragilizando o produto obtido. Aglomerados de argila, além de dificultarem a esfoliação da estrutura e servirem como concentradores de tensão apresentaram baixa compatibilidade com a matriz polimérica, prejudicando ainda mais o desempenho mecânico dos compósitos.

5. ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA (EVTE)

5.1 Metodologia

O modelo de análise de viabilidade econômica proposto neste estudo foi baseado na metodologia de análise por fluxo de caixa descontado, no qual foi estimada a viabilidade econômica para produção de argila organofílica.

Para avaliar a viabilidade econômica do produto obtido a partir da organofilização de argila bentonita nacional, foram listadas as matérias-primas e mão-de-obra, necessárias para uma produção de 1 t/mês de argila organofílica, tendo em vista um mercado de produção de nanocompósitos de 40 t/mês de nanocompósito composto por 2% em peso de argila organofílica, estimando-se um crescimento anual de 2%.

Os dados referentes aos custos de produção foram coletados através de pesquisa direta com os fornecedores de materiais, maquinário e serviços e são referentes ao mês de junho de 2011. E também, por questão de simplificação dos cálculos não foram considerados impostos sobre faturamento.

Os cálculos foram feitos a partir dos dados coletados, divididos em tabelas que facilitam a visualização dos resultados de cada cálculo numa seqüência para chegar ao cálculo do custo de produção. Através de equações pertinentes calculou-se o volume de materiais necessários para a produção de argila organofílica em quilos. Tendo a massa e o valor para aquisição de cada item pôde-se encontrar o custo dos materiais diretos. Através dos dados de consumo de água e energia elétrica e pela tarifação concedida pelas concessionárias dos serviços puderam-se obter valores referentes a esses consumos mensais. Ainda foram calculados os custos com mão de obra, somando-se os valores base aos encargos sociais pertinentes. E também,

dentro dos custos indiretos de fabricação, foi contabilizada a depreciação do maquinário onde se foi utilizada uma fórmula simples de proporção 1/120 mensal do valor de aquisição inicial.

As premissas adotadas para este estudo foram:

- a) Produção de 1 t/mês de argila organofílica;
- b) Produção com regime de trabalho de 8h diárias durante cinco dias na semana;
- c) Considerou atingir 20% do volume de mercado do seguimento de injeção de squeeze que consome 200 t/mês de resina virgem de polipropileno;
- d) Montou-se uma planta de beneficiamento e ativação de argila composta por unidade de secagem (02 estufas com capacidade de 500l), unidade de beneficiamento de argila (01 moinho de bolas industrial), unidade de ativação (01 reator) e 01 unidade de filtragem.
- e) Para efeito de cálculos não foi levado em consideração os custos fixos, com construção civil, pois se levou em consideração o uso do espaço já existente;
- f) Adotou-se um valor de capital de giro de R\$ 11.000,00.

Para composição do fluxo de caixa considerando, foi calculado baseando-se em dados estáticos de cada uma das variáveis que influenciam nesse fluxo: entradas e saídas de caixa, e taxa de desconto. A premissa adotada para esta composição está apresentada abaixo:

- a) A alíquota do imposto de renda da empresa é de 25%;
- b) O horizonte do projeto é de 10 anos;
- c) A receita estimada com a substituição da argila produzida e a importada no primeiro ano são de R\$ 441.299,52;
- d) O investimento necessário em ativos permanentes deverá ser de R\$ 113.000,00. Tais ativos devem ser depreciados em 10 anos, conforme legislação de imposto de renda;
- e) Para o cálculo de TIR, foi usada uma taxa de atratividade de 10%, valor usado normalmente neste tipo de cálculo após uma

pesquisa a cerca das taxas de investimento normalmente praticadas em bancos seguindo um perfil conservador.

5.2 Análise dos resultados

A Tabela 5-1 mostra o investimento inicial necessário para operação de uma planta de organofilização de argila e a Tabela 5-2 apresenta o cálculo da quantidade de matéria-prima necessária para o processo de organofilização de 1 tonelada de argila.

Tabela 5-1– Investimento Inicial

Equipamentos	Investimento (R\$)
Equipamentos	110.000,00
Obras civis e segurança	3.000,00
TOTAL	113.000,00

Tabela 5-2 - Levantamento das quantidades de matérias-primas

MATÉRIAS-PRIMAS

Tipo	Quantidade	(Kg)
Carbonato de Cálcio	53	
Sal Quaternário de Amônia	265	
Argila bruta	1000	

Neste estudo, considera-se uma produção de 12 toneladas anuais de argila organofílica, a qual necessitará de um investimento inicial de R\$ 113.000.000 e terá horizonte de 10 anos de sua vida útil. Isso significa depreciar R\$ 11.300.000 por 10 anos, ou R\$ 942,00 por tonelada ano de argila organofílica. O valor obtido para quantidade de insumos leva em consideração os dados apresentados no Capítulo 3, onde a metodologia de organofilização da argila foi apresentada.

A Tabela 5-3 apresenta o custo para produção de 1 kg de argila organofílica. Os custos foram compostos basicamente por custos variáveis, ou

seja, energia elétrica, água, insumos hora homem (HH) e depreciação de equipamentos.

Tabela 5-3 - Cálculo dos custos variáveis mensais

Item	Custo total mensal (R\$)	Custo por Kg (R\$)
Matérias primas	6.515,50	6,52
Água	1.262,80	1,26
Energia elétrica	1.721,28	1,72
Amortização	8.858,33	8,86
Mão de Obra	4.510,00	4,51
Logística	800	0,80
TOTAL	22.867,91	23,67

Os dados apresentados na Tabela 5-3 demonstram os valores levantados para a formação do custo de produção mensal de 1 tonelada de argila organofílica.

Em pesquisa realizada no mês de julho à empresa Bentonit, obtivemos o preço da argila organofílica importada Cloisite 20A, cotado ao de U\$ 18,00/kg, sem os custos logísticos, que para 1 t de argila, foi cotado em R\$ 800,00. Levando em consideração o preço do câmbio do dólar em 19/07 de R\$ 1,57; calculando o valor, em reais, do quilograma de argila bentonita organofílica, chegou-se a um valor de R\$ 38,27. Logo, para este produto, obtivemos uma margem de ganho de R\$ 14,60.

A Tabela 5-5 mostra o fluxo de caixa referente ao projeto de investimento em uma planta de produção de argila organofílica. Para fins de cálculo foi considerado taxa de crescimento de 2% a.a.

A partir da análise do fluxo de caixa, é possível calcular o tempo necessário para o retorno do investimento, o payback, o VPL e a TIR. Estes dados são necessários para decidir se optam ou não pela implantação de um projeto de investimento. Os valores para os fluxos de caixa anuais do projeto para prever o tempo de retorno do investimento. Considerou-se uma taxa de atratividade de 10%.

Capítulo 5

Tabela 5- 4 - Fluxo de Caixa

PROJEÇÕES ECONÔMICAS E FINANCEIRAS	PERÍODO PRÉ-OPERACIONAL	PERÍODO OPERACIONAL									
	Ano 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(+) Receita Bruta		441.299,52	450.125,51	459.128,02	468.310,58	477.676,79	487.230,33	496.974,94	506.914,43	517.052,72	527.393,78
* Crescimento		2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
(-) Deduções (Pis/Cofins/ICMS/IPI)		110.324,88	112.531,38	114.782,01	117.077,65	119.419,20	121.807,58	124.243,73	126.728,61	129.263,18	131.848,44
(=) Receita Líquida		330.974,64	337.594,13	344.346,02	351.232,94	358.257,59	365.422,75	372.731,20	380.185,83	387.789,54	395.545,33
(-) Custo dos Produtos Vendidos		274.440,00	279.928,80	285.527,38	291.237,92	297.062,68	303.003,94	309.064,01	315.245,29	321.550,20	327.981,20
* Taxa de Aumento de Custo		2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
(=) Lucros Bruto		56.534,64	57.665,33	58.818,64	59.995,01	61.194,91	62.418,81	63.667,19	64.940,53	66.239,34	67.564,13
% Margem		12,81%	12,81%	12,81%	12,81%	12,81%	12,81%	12,81%	12,81%	12,81%	12,81%
(-) Despesas Administrativas		15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00	15.000,00
(=) EBITDA (Lucro Operacional)		41.534,64	42.665,33	43.818,64	44.995,01	46.194,91	47.418,81	48.667,19	49.940,53	51.239,34	52.564,13
% Margem		9,41%	9,48%	9,54%	9,61%	9,67%	9,73%	9,79%	9,85%	9,91%	9,97%
(-) Depreciação e Amortização		-11.300,00	-11.300,00	-11.300,00	-11.300,00	-11.300,00	-11.300,00	-11.300,00	-11.300,00	-11.300,00	-11.300,00
(=) Lucros Antes do Imposto de Renda		30.234,64	31.365,33	32.518,64	33.695,01	34.894,91	36.118,81	37.367,19	38.640,53	39.939,34	41.264,13
(-) Imposto		10.279,78	10.664,21	11.056,34	11.456,30	11.864,27	12.280,40	12.704,84	13.137,78	13.579,38	14.029,80
(=) Lucro Líquido		19.954,86	20.701,12	21.462,30	22.238,71	23.030,64	23.838,42	24.662,34	25.502,75	26.359,97	27.234,32
% Margem		4,52%	4,60%	4,67%	4,75%	4,82%	4,89%	4,96%	5,03%	5,10%	5,16%
(+) Depreciação e Amortização		11.300,00	11.300,00	11.300,00	11.300,00	11.300,00	11.300,00	11.300,00	11.300,00	11.300,00	11.300,00
(-) Capital de Giro											11.000,00
(-) Investimento Total	-113.000,00										
(=) Fluxo de Caixa Livre WACC	-113.000,00	20.254,86	32.001,12	32.762,30	33.538,71	34.330,64	35.138,42	35.962,34	36.802,75	37.659,97	49.534,32
		10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
Valor Presente	-113.000,00	R\$ 18.413,51	R\$ 26.447,21	R\$ 24.614,80	R\$ 22.907,39	R\$ 21.316,63	R\$ 19.834,72	R\$ 18.454,37	R\$ 17.168,75	R\$ 15.971,50	R\$ 19.097,63
Saldo Acumulado Descontado de Caixa PayBack Descontado	5 Anos e 12 Dias	-94.586,49	-68.139,28	-43.524,48	-20.617,09	699,54	20.534,26	38.988,62	56.157,38	72.128,88	91.226,51

Como se pode observar na Tabela 5-4, o Payback que informa o tempo de retorno do investimento foi calculado em 5 anos e 12 dias, que é considerado um número aceitável.

Tomando como base as equações 2-1 e 2-2, assim como os valores demonstrados no fluxo de caixa da Tabela 5-4, utilizando taxa de atratividade de 10% e um horizonte de projeto de 10 anos, chegamos aos valores de 24,7% de TIR e R\$ 91. 226,51 de VPL. Isso significa que o investimento em valor presente vale o valor citado, ou seja, há valorização do dinheiro no tempo. Com base nos dados de TIR, VPL e Payback, há indícios favoráveis para a aceitação do projeto.

6. CONCLUSÕES

- Em relação à caracterização das argilas verificou-se através da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) que a melhor argila para este estudo foi a AVDB.
- Observou-se através dos ensaios de FTIR, DRX, Inchamento Foster e TG a eficiência dos tratamentos de sodificação e organofilização da argila, evidenciando o aumento do espaçamento interplanar basal.
- A partir dos ensaios mecânicos e termo-mecânicos observou-se que não houve melhoria de propriedades com acréscimo de argila organofílica nas composições.
- Comprovou-se através do ensaio de DRX e MEV a não formação de nanoestrutura e a presença de aglomerados de argila organofílica, impactando diretamente nas propriedades do material.
- O Estudo de Viabilidade Econômica (EVTE) indicou que o projeto possui viabilidade, pois se obteve um VPL atrativo e uma taxa interna de retorno de 24,7% com tempo de retorno do investimento de 5 anos e 12 dias.
- Com base nos resultados apresentados podemos concluir que não houve obtenção de nanocompósitos resultantes da mistura de polipropileno copolímero e argila bentonítica.

7 ATIVIDADES FUTURAS DE PESQUISA

- Estudo da menor quantidade necessária para sodificação da argila;
- Estudo da menor quantidade de sal quaternário de amônia para obter-se argila organofílica viável tecnicamente para uso em nanocompósitos;
- Estudo da influência dos parâmetros de processo na obtenção de nanocompósitos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. [Materials Science and Engineering: R: Reports](#). Belgium, [V.28, n. 1-2](#), p. 1-63, 2000.

ANDRADE, D.L.A.C.S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão.** 2003. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2003.

ANDRADE, D.L.A.C.S. **Influência das variáveis de processo na formação e propriedades de nanocompósitos PP/bentonita.** 2009. Tese de doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processo, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

ARAÚJO, E. M., OLIVEIRA, A. D., ARAÚJO, H. L. D., ARAÚJO, K. D. , BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: Comportamento mecânico, **Polímeros**, V. 16, n.1, p 38-45, 2006.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M. A.; OLIVEIRA D.; MELO, T. J. A.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, **Cerâmica**, V.52, n.324, p264-268, 2006.

BARBOSA, R., ARAÚJO, MAIA, L. F., PEREIRA, O. D., MELO, T. J. A., ITO, E. N., Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida 6 contendo argila nacional, **Polímeros**, V. 16, n.3, p 246-251, 2006.

BORDEAUX-RÊGO, R., PAULO, G. P., SPRITZER, I. M. P. A., ZOTES, L. P. **Viabilidade econômico-financeira de projetos.** 2 ed. – Rio de Janeiro: Editora FGV, 2008.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argila organofílica e sua incorporação em polimerização in situ para obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno.** Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de

Santa Caratina, Florianópolis, 2006.

BROZA, G.; PISZCZEK, K.; SCHULTE, K.; STERZYNSKI, T. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). **Composites Science and Technology**. Hamburg, GE, v.67, n.5, p.890-894, 2007.

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering – An Introduction**. USA: John Wiley & Sons, Inc. 2007.

CASAROTTO, Nelson, KOPITKE, Bruno H., **Análise de Investimentos**. 6^a Edição. Editora Atlas, São Paulo, SP, 1998.

CASTEL, C. DAL.; BIANCHI, O.; OVIEDO, M.A.S.; LIBERMAN, S.A.; MAULER, R.S.; OLIVEIRA, R.V.B. The influence of interfacial agents on the morphology and viscoelasticity of PP/MMT nanocomposites, **Materials Science and Engineering**, C. 29, p.602–606, 2009.

CHEN, J. S.; POLIKS, M. D.; OBER, C. K.; ZHANG, Y.; WIESNER, U.; GIANNELIS, E. Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites. **Polymer**, Ithaca, v.43, n.18, p.4895-4904, 2002.

CHO, J. W., PAUL, D. R. “NYLON 6 NANOCOMPOSITES BY MELT COMPOUNDING”, **Polymer**, 42, P.1083-1094, 2001.

COELHO A. C. V., SANTOS P. de S. e SANTOS H. de S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. **Quimica Nova**. São Paulo, V. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

DESHMANEA, C.; YUANA, B. Q.; PERKINS, R.S.; MISRA, R.D.K., On striking variation in impact toughness of polyethylene–clay and polypropylene–clay nanocomposite systems: The effect of clay–polymer interaction **Materials Science and Engineering**, 458, 150–157, 2007.

DÍAZ, V.F.R.; **Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectitas organofílicas**. 1994. Tese de Doutorado apresentada ao

Departamento e Engenharia Química da escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

DING, Z ; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. L.; Structure of organoclay—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 277, p.116–120,2004.

FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; SHRIVASTAVA, S. C.; CAVAILLE, J. Y. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**. Nance Cerdex, v.37, p.1732-1739, 1999.

FERMINO, D. M., PARRA, D. F., LUGÃO, A. B., OLIANI, W. L., VALENZUELA-DIAZ, F. R. Estudo das propriedades mecânicas de um nanocompósitos de HMS-PP com bentonita brasileira. In **19º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais – CBECIMat**, Campos do Jordão, 2010.

FERREIRA, H. C. ; ARAÚJO, Edcleide Maria de ; MÉLO, Tomás J A ; SANTANA, Lisiane Navarro de Lima ; NEVES, Gelmires de Araújo ; LIRA, Hélio de Lucena ; CARVALHO, Laura Hecker ; A VILA JÚNIOR, Mauri M ; PONTES, Mariana K G ; ARAÚJO, I S. The Influence of Organo-bentonite Clay on the Processing and Mechanical Properties of Nylon 6 and Polystyrene Composites, **Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Tech**, Inglaterra, v. 112, p. 175-178, 2004.

FERREIRA, H.S., **Obtenção e argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração**. 2005. Dissertação (Mestrado) dentro do programa de Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEMat – Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2005.

FERREIRA, H.S, **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**. 2009. Tese dentro do programa de pós graduação em Engenharia de processos – Universidade Federal de Campina, 2009.

FISCHER, H. Polymer nanocompósitos: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering**. Netherlands, v. 23, p.763-772, 2003.

FILHO, F. G. R., JÚNIOR, M. A., SANTANA, L. L., MELO, T. J. A., SILVA, S. M. L. Nanocompósitos PP/Bentonita Verde Lodo. I – Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas. **Revista Matéria**, v. 10, n. 1, pp. 24 – 30, 2005.

FOSTER, M. D.; Geochemical studies of clay Minerals II – Relation Between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **Amer. Mineral**, p.38-994, 1953.

ISO 75-3:2004 – “Plastics - Determination of temperature of deflection under load - Part 3: High-strength thermosetting laminates and long-fibre-reinforced plastics”. 2004.

ISO 178 – “Plastics - Determination of flexural properties”. 2001.

ISO 180 – “Plastics -- Determination of Izod impact strength”. 2000.

ISO 527 : 1997 – “Plastics - Determination of tensile properties”. 1997.

JANG, B. N.; WANG, D.; WILKIE, C.A.; Relationship between the solubility parameter of Polymers and the clay dispersion in Polymer/Clay nanocompósitos and the role of the surfactant. **Macromolecules**, Milwaukee, v.38, n.15, p.6533-6543, 2005.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M.; The intercalation of h-carotene into the organophilic interlayer space of alkyldimethylammonium-montmorillonites. **Applied Clay Science**, V.22, p.137-144, 2002.

KAPLAN, S. **Energy Economics Quantitative Methods for Energy and Environmental Decision**. Mac Graw Hill, 1983.

KARIAN, H. G. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene**

Composites, Second Edition, Revised and Expanded. Michigan, Marcel Dekker, Inc. 2003.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization – Trends and Future Perspectives. **Progress in Polymer Science**. Pune, [v.34, n.6](#), p. 479-515, 2009 .

KRAYCHETE, G. Como fazer um estudo de viabilidade econômica. **Economia Popular: Viabilidades e Alternativas**. Promovida pela CESE-CEADe, Salvador, 1997.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, V.15, p. 11-29, 1999.

LERTWINMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, n 46, p. 3462 – 3471, 2005.

LOPEZ, D.G.; PICAZO, O.; MERINO, J.C; PASTOR, J.M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, n. 39, p. 945-950, 2003.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais – Uma introdução**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. **4º PDPETRO**, Campinas, SP. Outubro, 2007.

MENEZES, R. R.; AVILA, M. M.; SANTANA, L. N.; NEVES, A.G.; FERREIRA, H. C.; Comportamento de Expansão de argilas Bentonitas Organofílicas do Estado da Paraíba, **Cerâmica**, V.54,330, p152-159, 2008.

NETO, E. T., NETO, A. A. T. Modificação Química de Argilas: Desafios científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Revista Química Nova**, Santo André, V.32, n. 3, p. 809-817. 2009.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais – Ciências e Tecnologia**. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

NORMA BRASILEIRA REGULAMENTADORA (NBR) 14724 - **Informação e documentação — Trabalhos acadêmicos — Apresentação**. 2011.

OLIVEIRA, F. D. de, **Estudo da Modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2009. Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós Graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

OKADA, A., KAWASUMI, M., USUKI, A., KOJIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., “*Nylon 6-clay hybrid*”, **Mater. Res. Soc. Proc.**, 171, p. 45-50 1990.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Micriestrutura e Propriedades**. Curitiba: Ed. Hemus, 2000.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

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

PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D., WEST, R. E.W. **Plant design and economics for chemical engineers**: 5^a ed., MC Graw-Hill, 2003, 988 p.

PELEGRINI, T.; KOHMANN, M. T.; MAULER, S.R.; BARBOSA, V.R.; LIBERMAN, A.S.; SIMANKE, G.A. Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno. **In 80 Congresso Brasileiro de Polímeros** (CD-Rom), 2005. Águas de Lindóia –SP, p.898-899, 2005.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos.

Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Campina Grande, v. 2.2, p.01-08, 2007.

RAMOS FILHO, F. G. **Preparação de Nanocompósito Polipropileno/Bentonita: Avaliação das Propriedades Mecânicas e Estabilidade Térmica.** 2004. Dissertação submetida à coordenação de Mestrado em Engenharia de Processos - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, 2004.

RAY, S. S. & OKAMOTO, M., **Polymer/Layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.**, Progress in Polymer Science, 28, 539-1641, 2003.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science.** Canadá, V.50, p. 962-1079, 2005.

REINHART, T. J.; CLEMENTS, L. L.; **Engineered Materials Handbook Composites, v. 1.** ASM International, p. 27-34, 1987.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A. MELO, T. J. A. Development of polypropylene/brazilian bentonite clay nanocomposites: I treatment of clay and the influence of the compatibilizers on the mechanical properties. **Polímeros**, V.17 n.3 , 2007.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais.** São Paulo: Person Pratices Hall, 2008.

SILVA, P.L.; BARBOSA, V.R. LIBERMANN,S; MAULER, S. R. Nanocompósitos de copolímero heterofásico de polipropileno - **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros** (CD-Rom) – Águas de Lindóia –SP, p. 615- 616, 2005.

SILVA, A. A., PEREIRA, K. R. de O., SANTANA, L. N. de L., RODRIGUES, M. G. F., WIEBECK, H., VALENZUELA-DIAZ, F. R. Preparação e caracterização

de nanocompósitos argila organofílica/borracha. **In 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECIMat)**. Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

SOUSA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo – SP, 3ª Ed. v. 1, 1992.

SOUSA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo – SP, v. 3, 1992.

SOUZA, M. A. – **Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida6/Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2005).

TANG, Y., HU, Y., SONG, L., ZONG, R., GUI, Z., CHEN, Z., FAN, W., Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**; v.82, p. 127-131, 2003.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**. New York, v.30, p.7990-7999, 1997.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., **A Importância das argilas industriais brasileiras**, Química Industrial, 42, 33-37, 1992.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and Characterization of Maleated polyethylene/clays Nanocomposites, **Polymer**, v. 42, pp. 9819-9826, 2001.

XIUCUO, L.; HAYAN, H.; MINGWANG, P.; XUDONG, S.; LIUCHENG, Z. Preparation and characterization of poly(vinyl chloride) / organoclay nanocompósitos by in situ intercalation. **Polymer International**. v.53, n.2, p.225-231, 2004.

YALCIN, B.; CAKMAK, M. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. **Polymer**, Akron, v.45, p. 623-6638, 2004.

YUAN, Q., MISRA, R. D. K. Nanoscale near-surface deformation in polymer nanocomposites. **Polymer**, v.47, n.13, p.4421-4433, 2006.