

ANA CARLA CEZÁRIO

**Caracterização de compósito formado por EPS reciclado em
solução de acetato de etila e argila branca modificada**

Trabalho de Formatura em Engenharia de Materiais do curso de graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Orientador:
Prof. Dr. Helio Wiebeck
Coorientadora:
Prof. Suellen Signer Bartolomei

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Cezário, Ana Carla

Caracterização de compósito formado por EPS reciclado em solução de acetato de etila e argila branca modificada / A. C. Cezário -- São Paulo, 2019.

56 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Reciclagem 2.Poliestireno Expandido 3.Polímeros I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Rosalva e Cezário, por sempre terem feito o possível e o impossível para proporcionar a melhor educação possível às duas filhas.

À minha irmã, Camila, por todo o suporte e carinho diariamente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, por sempre terem acreditado no meu potencial, mesmo quando eu mesma não acreditava.

À minha irmã, Camila, pela paciência, carinho, amor e apoio diários ao longo dessa jornada. Sei que não foi fácil.

Aos amigos maravilhosos que São Paulo, o pensionato, a Escola Politécnica da USP, Lisboa e AmBev me proporcionaram, em especial a galera do Oi, Toras, Rodeieiras PLs, Poli Lixos, virtuais da AIESEC, Catubonde e CMR. Sem vocês, tenho certeza que não me sentiria tão feliz quando penso em cada lugar que passei. Obrigada por construírem lembranças e um laço tão genuíno comigo!

Aos professores Hélio e Suellen, pela orientação, suporte e auxílio na realização do presente trabalho. Muito obrigada mesmo por todo o conhecimento compartilhado!

Ao IPEN, pela cessão do espaço e dos equipamentos para realização dos experimentos. Agradeço também à Bianca, que me deu um enorme suporte no laboratório.

À Knauff, pela doação de EPS para que a reciclagem fosse possível.

Ao meu gestor no estágio, Edu, por sempre ter sido compreensivo com a importância de eu entregar esse trabalho e por me incentivar todos os dias a ser melhor.

E por fim, agradeço à Escola Politécnica, por ter sido meu terceiro lar nesses últimos sete anos, além de ter me proporcionado tamanho crescimento pessoal e profissional. Tenho muito orgulho de ter feito parte dessa história.

RESUMO

A destinação de resíduos poliméricos é um tema de grande preocupação ambiental atualmente. O EPS é usado principalmente para embalagens e, devido à vida útil curta e grande volume de resíduo que provoca, torna-se importante estudar a viabilidade de reciclagem do material. O objetivo deste trabalho foi realizar a reciclagem do EPS buscando uma alternativa que reduzisse a perda de propriedades do polímero. Para isso, a reciclagem foi feita utilizando o acetato de etila, um solvente biodegradável, e foram adicionados argila branca organofilizada e glicerol na matriz polimérica. A argila tem o intuito de melhorar a dispersão e a interação das partículas com a matriz polimérica. Enquanto isso, o glicerol tem o papel de melhorar a mobilidade das cadeias poliméricas do poliestireno expandido reciclado, aumentando sua ductilidade. A argila branca foi modificada e então caracterizada por Difração de Raio X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG). Os compósitos formados foram caracterizados por DRX, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), ensaios mecânicos de dureza, resistência à tração e propagação de chamas.

ABSTRACT

The destination of polymeric residues is a huge environmental concern. Expanded polystyrene is used mainly on packages and, due to its short life cycle and high residue volume, it is important to study the viability of recycling it. The objective of this work was to recycle EPS in a alternative way, that would reduce the polymer properties' loss. In order to achieve that, the recycling was made using ethyl acetate, a biodegradable solvent, and it was added organophilized white clay and glycerol in the polymer matrix. Adding clay is done to improve the particles' dispersion and interaction with the polymer matrix. Meanwhile, glycerol has the fundamental role of improving the mobility of polymeric chains of the recycled EPS, increasing its ductility. White clay was organophilized and then characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TG). The composites were characterized by XRD, DSC and mechanical tests of hardness, tensile strength and flame spread.

“Tão importante quanto saber para onde você vai, é saber da onde você veio”

Autor Desconhecido

Sumário

Abreviaturas e siglas	10
Índice de Ilustrações	11
Índice de Tabelas	13
Índice de Equações	14
1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Poliestireno.....	17
2.1.1 Polimerização do estireno.....	17
2.1.2 Tipos de poliestireno e suas aplicações	19
2.2 Métodos de reciclagem de polímeros.....	20
2.2.1 Reciclagem primária	21
2.2.2 Reciclagem secundária	21
2.2.3 Reciclagem terciária	23
2.2.4 Reciclagem quaternária.....	26
2.3 Acetato de etila.....	26
2.4 Argila	27
2.5 Glicerol	28
3 OBJETIVOS	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Materiais.....	31
4.2 Modificação da Argila	31
4.3 Reciclagem do EPS	34
4.4 Processamento em extrusora e injetora.....	37
4.5 Caracterização da argila	37
4.5.1 Difração de Raio-X (DRX).....	37

4.5.2	Análise Termogravimétrica (TG)	38
4.6	Caracterização dos compósitos	38
4.6.1	Difração de Raio-X (DRX).....	38
4.6.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38
4.6.3	Propriedades mecânicas	39
4.6.4	Propagação de Chamas	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1	Caracterização da argila	40
5.1.1	Difração de Raio X (DRX).....	40
5.1.2	Análise Termogravimétrica (TG)	42
5.2	Caracterização dos compósitos	44
5.2.1	Difração de Raio-X (DRX).....	44
5.2.2	Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)	45
5.2.3	Ensaios mecânicos.....	47
5.2.4	Ensaio de resistência a chamas	50
6	CONCLUSÃO	52
7	REFERÊNCIAS.....	53

Abreviaturas e siglas

Al_2O_3 : Óxido de Alumínio, Alumina

BaO : Óxido de Bário

CaO : Óxido de Cálcio

CO_2 : Gás Carbônico

EPS: Poliestireno Expandido ou Poliestireno Expansível

FCC: catalisador usado no processo de craqueamento catalítico fluidizado

HMCM-41:

HIPS: Poliestireno de Alto Impacto

K_2O : Óxido de Potássio

MgO : Óxido de Magnésio

N_2 : Nitrogênio

PE: Polietileno

PET: Polietileno Tereftalato

PLGA: Poli(ácido lático-co-ácido glicólico)

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PVA: Poliacetato de Vinila

SiO_2 : Dióxido de Silício, sílica

ZSM-5: Zeolite Socony Mobil-5

Índice de Ilustrações

Figura 1: Volume total coletado pelas cooperativas e associações de catadores em 2017 e 2018, por tipo de material. (toneladas e % do total)	16
Figura 2: Fórmula estrutural do PS	17
Figura 3: Polimerização em suspensão do estireno	18
Figura 4: Estereoisomerismo do poliestireno, sendo (a) configuração isotática, (b) configuração sindiotática e (c) configuração atática.	18
Figura 5: Caixas de CDs e fitas cassetes.....	19
Figura 6:Poliestireno expandido	20
Figura 7: Fórmula estrutural do acetato de etila	26
Figura 8: Reação para obtenção do acetato de etila	26
Figura 9: Estrutura molecular do glicerol.....	28
Figura 10: Argila branca utilizada no estudo.	31
Figura 11: Amostra de argila branca no agitador mecânica durante o processo de modificação.	33
Figura 12: Amostra de argila branca em repouso de 24h durante o processo de modificação.	34
Figura 13: Amostra de argila branca sendo moída durante o processo de modificação.	34
Figura 14: Reciclagem de EPS em solução de acetato de etila.	35
Figura 15: Amostra REPS-G-5A passando pelo agitador mecânico durante o processo de reciclagem.	35
Figura 16: Amostras REPS-G-5A em placa de alumínio (a) após 14 dias na capela e (b) quebradas para passarem no moinho de facas.	36
Figura 17: Amostras durante moagem em moinho de facas.....	36
Figura 18: Difratogramas das amostras de argila branca original e organofilizada ..	41
Figura 19: TG e DTG das amostras de argila branca original e organofilizada.	42
Figura 20:Difratogramas das amostras de PS virgem e dos compósitos formados: REPS, REPS-G, REPS-G-5A.....	44
Figura 21: Difratogramas das amostras de argila branca organofilizada, PS virgem e dos compósitos formados: REPS, REPS-G, REPS-G-5A.	45

Figura 22: Curvas referentes à análise DSC das amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.....	46
Figura 23: Ensaio de tração para as amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A	47
Figura 24: Ensaio de dureza para as amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.	49

Índice de Tabelas

Tabela 1: Perda mássica das amostras de argila branca original e organofilizada em duas faixas de temperatura: até 200°C e até 800°C	43
Tabela 2: Temperaturas de transição vítreia das amostras de PS virgem e de compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.....	46
Tabela 3:Propriedades mecânicas para as amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.....	47
Tabela 4: Valores de dureza para as amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.	49
Tabela 5: Ensaio de resistência a chamas com resultados para todos os corpos de prova das amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G, REPS-G-5A.....	50
Tabela 6: Ensaio de resistência a chamas com média de taxa de queima para as amostras.....	50

Índice de Equações

Equação 1: Lei de Bragg 41

1 INTRODUÇÃO

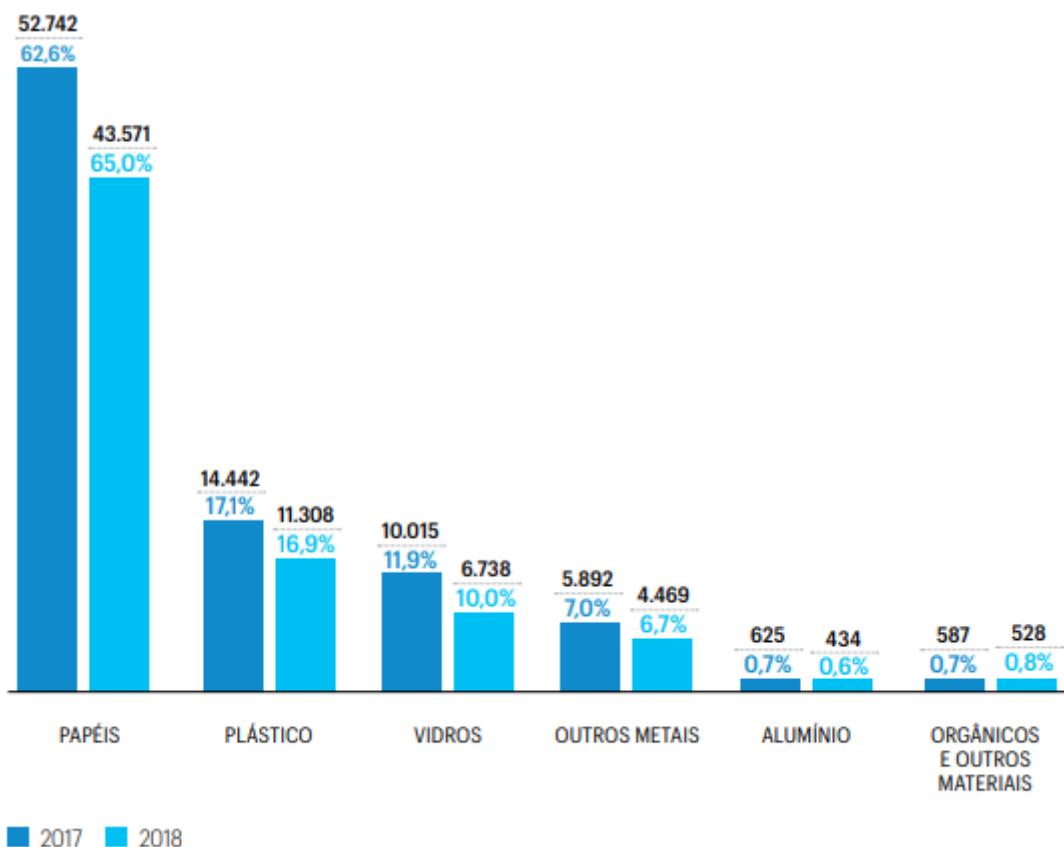
A crescente preocupação com o consumo consciente e economia circular tem atraído uma maior atenção para a destinação de resíduos gerados pela população.

Em 2018 foram gerados 79 milhões de toneladas de resíduos no Brasil, sendo que somente 59,5% (43,3 milhões de toneladas) de resíduos sólidos urbanos tiveram a destinação adequada em aterros sanitários. O restante foi despejado em locais inadequados, como lixões ou aterros controlados, os quais não contam o preparo necessário para proteger a saúde das pessoas e o meio ambiente contra danos. (1)

Além disso, em 2017, o Brasil produziu 7,5 milhões de toneladas de resinas termoplásticas, materiais que geram resíduos de difícil tratamento. O PS representa 5,7% deste valor, enquanto o EPS representa 2,3%. (2)

Dado esse cenário, diversos *stakeholders*, desde o governo até a indústria, estão tomando medidas para implementar a logística reversa de produtos pós-consumo em sua cadeia produtiva. Um exemplo disso é o programa “Sistema Campo Limpo” do Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias (inpEV), que busca realizar a logística reversa de embalagens de defensivos agrícolas no Brasil. Em 2018, o sistema foi capaz de reciclar 94% do total de embalagens de produtos desse tipo comercializados no Brasil. (1)

Segundo o Anuário de Reciclagem criado pela Associação Nacional dos Catadores e Catadoras de Materiais Recicláveis (Ancat), o volume de materiais recicláveis recuperados por meio do programa “Dê a Mão para o futuro” em 2018 foi de 116,61 mil toneladas. Os plásticos representam o segundo maior volume, de acordo com o gráfico apresentado na figura 1. (1)



■ 2017 ■ 2018

Fonte: Anuário da Reciclagem 2017-2018

Figura 1: Volume total coletado pelas cooperativas e associações de catadores em 2017 e 2018, por tipo de material. (toneladas e % do total)

Além disso, os polímeros têm como origem combustíveis fósseis (fontes não-renováveis) e causam problemas no tratamento de resíduos, uma vez que são imunes ao ataque de microorganismos. Com isto, é compreensível porque existem tantos estudos que tentam viabilizar a reutilização de resíduos poliméricos, evitando a perda de propriedades dos materiais. (3)

Dentre as várias classes poliméricas estudadas, os nanocompósitos formados por polímero e argila tem se mostrado os mais promissores com relação a redução de custos de produção e aumento de performance. Além das matérias primas estarem amplamente disponíveis, a melhoria de performance envolve desde propriedades mecânicas, como módulo de Young e dureza, até a possibilidade de contribuir na substituição de aditivos halogenados como retardantes de chama em polímeros. (4)

Com isto, fez sentido realizar um estudo que viabilizasse a reciclagem do EPS de forma não prejudicial ao meio ambiente e que garanta a manutenção ou melhora das propriedades do poliestireno expandido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico, obtido através da polimerização do monômero estireno, um hidrocarboneto aromático não saturado com oito átomos de carbono. O estireno usado deve ter um grau de pureza maior que 99,6%, pois os contaminantes provenientes do seu processo de produção (etilbenzeno e xilenos, por exemplo) afetam o peso molecular do poliestireno (5).

Este homopolímero é amorfó, duro, brilhoso, com elevado índice de refração e é facilmente moldável sob a ação de calor (5).

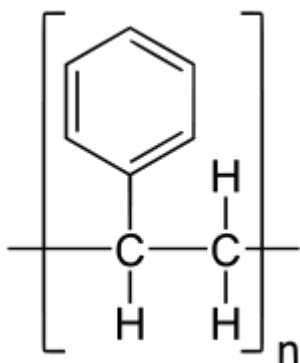


Figura 2: Fórmula estrutural do PS

Fonte: autoria própria

2.1.1 Polimerização do estireno

A polimerização a nível industrial do estireno é feita por meio do mecanismo de reação de radicais livres. Os processos mais usados são os de polimerização em massa e em suspensão (5).

A polimerização em massa é um processo mais moderno, usado pelos líderes do setor. Dá origem a um produto com alto grau de pureza e à altas vazões. Enquanto isso, a polimerização em suspensão é usada em pequena escala e para a produção de poliestireno expandido (EPS) (5).

Na polimerização em suspensão, o processo ocorre sob aquecimento de uma suspensão em água e usando-se peróxidos como iniciadores de reação. A ligação pi entre os carbonos do estireno é rompida e formam-se duas ligações

simples. Com isso, os carbonos de uma molécula de um estireno ligam-se com outra molécula desse mesmo composto, formando o poliestireno (6).

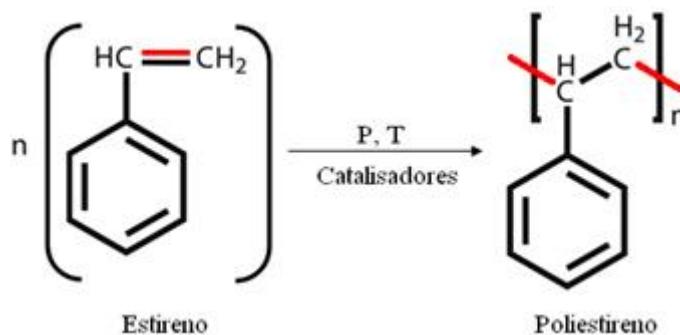


Figura 3: Polimerização em suspensão do estireno

Fonte: Mundo Educação¹

Dependendo do processo de polimerização utilizado, o arranjo espacial da configuração molecular do poliestireno vai variar, podendo ser isotáxico, sindiotáxico ou atáxico. (7)

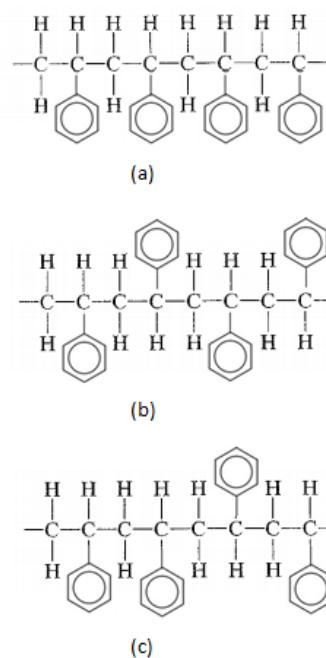


Figura 4: Estereoisomerismo do poliestireno, sendo (a) configuração isotáctica, (b) configuração sindiotáctica e (c) configuração atáctica.

Fonte: Adaptado de CALLISTER.

¹ Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/poliestireno.htm>>. Acesso em: 03 mai. 2019.

2.1.2 Tipos de poliestireno e suas aplicações

Produzido comercialmente desde 1930, o poliestireno possui uma alta aplicabilidade devido à variedade de tipos que são produzidos, ao baixo custo quando comparado ao Polietileno Tereftalato (PET) e ao processamento mais simples do que o Polipropileno (PP). Entre suas aplicações mais usuais estão as indústrias de embalagens, construção civil, automóveis, móveis, brinquedos, utensílios de cozinha e eletrônicos (5) (7).

Pode se apresentar sob várias formas, como:

- Resina cristal ou “standard”: transparente, alto brilho, de fácil coloração e baixa resistência ao impacto, essa forma é usada principalmente em embalagens para a indústria alimentícia, copos descartáveis e caixas de CDs e fitas cassette (5).

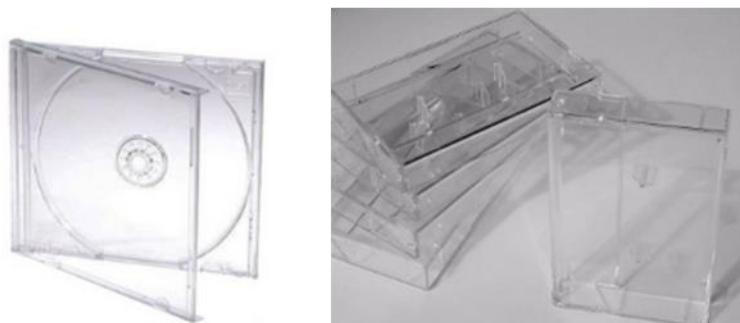


Figura 5: Caixas de CDs e fitas cassetes

Fonte: Única Mídias e Informática²

- Poliestireno expandido (EPS): conhecido como Isopor ®, é uma espuma semirrígida constituída por um aglomerado de grânulos obtida através da injeção de um agente químico na fase de reação da polimerização. Os agentes de expansão mais usados são os hidrocarbonetos criogênicos (CO₂, por exemplo). É bastante usado na proteção de embalagens, principalmente devido a sua leveza e capacidade de isolamento térmico (5).

² Disponível em: <<https://www.unicamidiaseinformatica.com.br/caixa-para-cd-dvd-padrao-transparente-para-1-disco>>. Acesso em: 03 mai. 2019.



Figura 6: Poliestireno expandido

Fonte: InfoEscola³

- Poliestireno de alto impacto (HIPS): PS modificado com elastômero de polibutadieno. É obtido pela polimerização de uma solução estireno-butadieno, formando um sistema de duas fases devido à imiscibilidade do poliestireno (fase contínua) e do polibutadieno (fase dispersa). É usado principalmente em peças de eletrodomésticos (5).



Figura 7: HIPS em eletrodomésticos

Fonte: Innova⁴

2.2 Métodos de reciclagem de polímeros

Os polímeros termoplásticos podem ser reciclados e reutilizados, devido à sua microestrutura que não degrada, diferente dos termorrígidos.

³ Disponível em: < <https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/isopor/>>. Acesso em: 03 mai. 2019.

⁴ Disponível em: < [http://www.innova.com.br/produtos/poliestireno-alto-impacto-hips->](http://www.innova.com.br/produtos/poliestireno-alto-impacto-hips-). Acesso em: 03 mai. 2019.

Existem quatro métodos para reciclagem de polímeros. São eles: reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária (8).

Na reciclagem primária, ocorre a conversão dos resíduos poliméricos de origem industrial pelo reprocessamento destes para dar origem a produtos com características similares a dos polímeros virgens (8).

Na reciclagem secundária, os resíduos poliméricos podem ter origem urbana, tendo sido separado após coleta seletiva. Transformam-se então estes resíduos em item de valor agregado ou parte integrante do processo produtivo de outros materiais. A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica (8).

Na reciclagem terciária, produz-se insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos. Este tipo de reciclagem é denominado reciclagem química (8).

Na reciclagem quaternária, ocorre a incineração controlada dos resíduos poliméricos como forma de recuperar a energia. Denomina-se reciclagem energética (8).

2.2.1 Reciclagem primária

Trata-se da reciclagem física. Consiste na reintrodução ou reprocessamento do resíduo resultante do próprio processo produtivo. Só é viável para resíduos que estejam limpos, sem contaminação e que tenham características semelhantes ao produto original (9) (10).

2.2.2 Reciclagem secundária

A reciclagem mecânica é um dos métodos mais utilizados para tratar os resíduos de polímeros. Neste procedimento, o polímero é reprocessado, sendo possível produzir um novo componente, que pode ser igual ou diferente ao inicial (8) (11).

O procedimento compreende coleta, separação, lavagem, secagem, moagem e reprocessamento (8).

Durante a coleta e separação, os resíduos de polímeros são separados dos seus macrocontaminantes (como vidro, papel, entre outros materiais inorgânicos), uma vez que estes podem interferir nas propriedades mecânicas quando for ocorrer o reprocessamento. A coleta é feita com base no formato, densidade, tamanho, cor e composição química do material (8) (12).

A lavagem ocorre para garantir que os contaminantes orgânicos, como restos de comida, sejam removidos. Ela é feita normalmente em um tanque contendo água e solução de detergente aquecido. Então, o polímero passa pela secagem, que pode ser feita por processo mecânico ou térmico (8) (12).

Após isso, o resíduo é moído em um moinho de facas rotativas e peneirado para garantir que os resíduos tenham dimensões homogêneas para garantir que a fusão ocorra de maneira uniforme durante o reprocessamento (8) (12).

Por fim, o polímero pode ser reprocessado por vários métodos, como por exemplo, extrusão, injeção ou moldagem por compressão (8) (12).

O maior desafio relacionado a esse tipo de reciclagem reside no risco das condições em que ocorre a reciclagem acarretar na degradação do polímero, reduzindo suas propriedades mecânicas (12).

Além disso, quando analisamos o EPS, outro grande desafio reside na sua baixa densidade associada ao alto volume que seu resíduo ocupa, o que inviabiliza o transporte devido ao alto custo logístico atrelado. O EPS pode ter o volume reduzido por métodos como a dissolução usando solventes, aumento da temperatura e pulverização (13).

Segundo K. Suzuki (1993, p. 31, 33) e S. Harade (1992, p. 66, 395), o método tradicional para reduzir o volume do EPS é o tratamento térmico, porém ele não permite a completa separação do poliestireno de outros resíduos presentes no EPS, além de causar uma degradação parcial oxidativa no polímero, consequentemente, reduzindo sua qualidade. (apud. Notari, Marcelo; Rivetti, Franco, 2003) (14).

Um dos estudos realizados mostrou que é possível viabilizar a reciclagem do EPS ao reduzir o volume do resíduo através da moagem mecânica deste. As análises térmicas e infravermelhas trouxeram como resultado que o material não

se degradou durante a reciclagem. Além disso, as propriedades térmicas do EPS reciclado são melhores do que do EPS virgem, enquanto as propriedades mecânicas permanecem similares (13).

Outro estudo foi feito focado na dissolução de EPS em solventes dialquil carbonatos, os quais tem a capacidade de diminuir o volume do EPS. Após a dissolução, os componentes insolúveis que estavam presentes no resíduo são filtrados e removidos. Então, o PS precipita com um não-solvente ou uma blenda de não-solventes, passa pela separação, secagem e, por fim, extrusão. O processo permite a recuperação do PS puro sem alterar suas propriedades, além de diminuir o volume do resíduo de EPS (14).

Uma alternativa mais *eco-friendly* para reciclagem do EPS é usar o D-limonene como solvente. O D-limonene (4-isopropenil-1-metilciclohexeno) é um terpeno natural encontrado em casca de frutas cítricas e é biodegradável. O resíduo de EPS é moído e então dissolvido em D-limonene, o qual vai retirar o ar do resíduo, reduzindo seu volume. Água é usada como não solvente e o PVA, polímero biodegradável solúvel em água, é usado para estabilizar a emulsão e controlar o tamanho das partículas. O processo requer pouca energia, uma vez que ocorre em condições normais e à pressão atmosférica. Além disso, o D-limonene é reutilizado, o que mostra que o processo de reciclagem apresentado é sustentável (15) (16).

Sendo o EPS um material altamente solúvel em solventes orgânicos, tem-se no acetato de etila uma alternativa para reciclagem do resíduo. (17)

2.2.3 Reciclagem terciária

Também conhecida como reciclagem química. Neste processo, ocorre a despolimerização do polímero, dando origem ao seu monômero de partida, a combustíveis ou a outros produtos químicos de alto valor agregado. É comumente usada para resíduos de polímeros contaminados e heterogêneos, em que a separação não é possível ou economicamente viável (8) (16).

A degradação química dos resíduos poliméricos é uma maneira sustentável de recuperação do conteúdo orgânico dos resíduos, além de permitir a

preservação das fontes não-renováveis de matéria-prima para a indústria petroquímica (12).

Contudo, segundo George e Kurian (2014), os polímeros gerados através desse processo costumam ser mais caros do que o material virgem, devido ao custo da matéria prima, investimento de capital e escala de operação. Por exemplo, foi calculado que para uma reciclagem química de PET ser economicamente viável, deve-se ter um mínimo de $1,5 \times 10^4$ ton de PET por ano. (apud Kim Ragaert, Laurens Delva, Kevin Van Geem, 2017) (12).

A reciclagem química pode ocorrer através de processos de despolimerização por solvólise, métodos térmicos ou métodos catalíticos (8).

Visto que o poliestireno é uma poliolefina, ou seja, um polímero sintético hidrofóbico derivado do petróleo, os métodos térmicos e catalíticos são os mais utilizados para a reciclagem química (8).

2.2.3.1 Método térmico

A degradação térmica é um processo usado na decomposição de compostos orgânicos pela ação do calor na ausência de oxigênio. Por serem fortemente endotérmicas, as reações de pirólise provocam a degradação das moléculas mais pesadas em moléculas de menor massa molar (9).

Pode ocorrer de duas maneiras: pirólise à baixa temperatura e a à alta temperatura. No primeiro caso, a despolimerização dá origem à compostos aromáticos, como o tolueno, gases leves, como o metano, e monômeros, como o estireno. Enquanto isso, a pirólise à alta temperatura dá origem à combustíveis (8).

2.2.3.2 Método catalítico

A pirólise catalítica aparece como uma alternativa atraente para a reciclagem de resíduos poliméricos, pois através dela é possível quebrar as moléculas de alto peso molecular em menores fragmentos para a obtenção de óleos com a adição de catalisadores. Além disso, também é possível controlar a seletividade dos produtos desejados de acordo com as características do catalisador utilizado, reduzindo o tempo de reação e a temperatura de processamento (8) (18).

Fazendo uso de um catalisador bimetálico feito de FeCu/alumina sob ambiente inerte, por exemplo, foi possível diminuir a produção de gases e aumentar a conversão de PS em líquidos de alto valor agregado, como estireno, etilbenzeno, cumeno, tolueno e alfa-metilestireno a baixas temperaturas. Atingiu-se a conversão completa do PS a 250°C (19).

O uso de catalisadores com acidez elevada, como zeólitos, tem sido foco de vários estudos encontrados na literatura, visando aumentar o grau de conversão e a seletividade dos produtos obtidos. Miskolczi investigou a degradação catalítica de resíduos poliméricos (PE e PS) para produção de combustível sob efeito de diferentes catalisadores ácidos (FCC, ZSM-5 e clinoptilolite) a uma temperatura média entre 410-450°C em uma atmosfera de N₂. Devido ao uso de catalisadores, a energia de ativação da degradação diminuiu consideravelmente, aproximadamente 40kJ/mol. Além disso, apesar dos produtos líquidos provenientes da reação de despolimerização conterem pouco enxofre em sua composição, eles podem ser favoráveis para a produção de combustível (20).

Serrano estudou a degradação catalítica do PS sob efeito do HMCM-41, SiO₂-Al₂O₃ e HZSM-5 à 375°C. Descobriu-se que usando HZSM-5 produz-se principalmente o monômero estireno. Enquanto isso, usando-se HMCM-41 e SiO₂-Al₂O₃, os principais produtos produzidos são benzeno, etilbenzeno e cumeno, mas em proporções menores do que 20% da massa (18).

Uma comparação entre catalisadores ácidos e básicos (MgO, CaO, BaO, K₂O) com relação à eficiência na degradação do PS em estireno à baixas temperaturas foi estudada por H. Ukei. Com esse estudo, descobriu-se que os catalisadores básicos eram mais eficientes do que os ácidos, devido à diferença de mecanismo de degradação. Enquanto os catalisadores básicos são capazes de eliminar os átomos de hidrogênio provenientes da despolimerização, os catalisadores ácidos não o são, o que possibilita a posterior quebra e hidrogenação do estireno, dando origem ao benzeno e etilbenzeno. Neste estudo, BaO foi apontado como o catalisador mais eficiente para produção do estireno, com 90% do PS convertido em seu monômero à 350°C (21).

2.2.4 Reciclagem quaternária

Os resíduos poliméricos apresentam um alto poder calorífico. O valor calórico de 1 kg de resíduo polimérico é comparável ao de 1 L de óleo combustível e maior que o do carvão (8).

Dado isso, a reciclagem energética através da incineração dos resíduos poliméricos para geração de energia torna-se interessante. Além disso, a incineração promove a redução do volume desses resíduos em 90-99% (8).

2.3 Acetato de etila

O acetato de etila, que, como citado anteriormente, pode ser utilizado para reciclagem do EPS, é um éster etílico do ácido acético, um líquido incolor e inflamável. É usado frequentemente como solvente, por ser biodegradável e solúvel em vários compostos, como água, etanol, éter etílico e cetonas. Além disso, é pouco tóxico com relação a aspiração e contato com a pele (22).

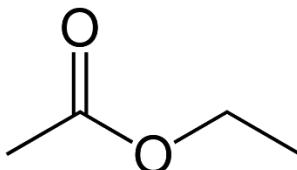


Figura 7: Fórmula estrutural do acetato de etila

Fonte: autoria própria

Sua produção ocorre através da reação do ácido acético (ácido carboxílico) com etanol, na presença de ácido sulfúrico.

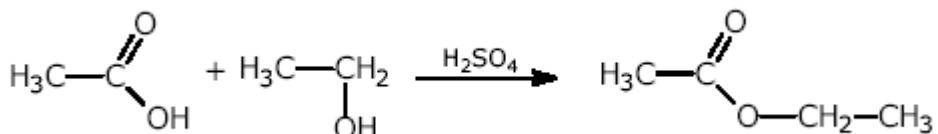


Figura 8: Reação para obtenção do acetato de etila

Fonte: Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Ageitec⁵

Possui ampla aplicação nas indústrias de tintas, vernizes, esmaltes, adesivos, colas, removedores, além de ser um componente de formulações de essências artificiais de maçã, pera, framboesa, pêssego, groselha, etc (22).

O acetato de etila é usado como solvente para:

- Resinas artificiais colofônia (breu), goma éster, abietatos;
- Gorduras animais e vegetais;
- Óleos de linhaça e manona;
- Cânfora, cumarona e hidrocarbonetos (22).

Além disso, foi utilizado por Fang Tao Meng, Guang Hui Mai, Wei Qiu, Zhi Guo Su para a difusão de micropartículas em emulsão, mostrando-se muito eficaz na solubilização, visto que não degradou significativamente o polímero estudado (PLGA) (23).

2.4 Argila

Argilas, comumente utilizadas para melhorar as propriedades de compósitos poliméricos, são compostos naturais formados quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, etc (24).

Propriedades mecânicas dos polímeros como resistência a tração, a compressão e a fratura podem ser melhoradas com a adição de argila. Isso ocorre pois há uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas (25).

As propriedades térmicas dos polímeros também são melhoradas com a incorporação da argila ao polímero, devido à diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito consequente da

⁵ Disponível em: <encurtador.com.br/bFNWY>. Acesso em 03 mar. 2019.

formação de uma barreira pelas partículas de argila. Sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (25).

Para que a adição de argila ao polímero seja mais efetiva, são feitos tratamentos para torná-la organofílica, de forma a melhorar a dispersão e a interação das partículas com a matriz polimérica. Isso se dá através do tratamento no tratamento das superfícies da argila com sais quaternários de amônio. Ocorre então uma reação de troca iônica entre os íons livres dos argilominerais, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, com os cátions surfactantes. Os cátions vão diminuir a energia superficial das partículas da argila, melhorando sua característica de molhabilidade pela matriz polimérica. Com isso, formam-se nanocompósito polímero-argila modificada e não modificada com melhoria significativa das propriedades para polímeros como o poliestireno e o polipropileno (25) (26).

No Brasil, existe a argila bentonítica, formada principalmente pelo argilomineral montomorilonita, com características específicas e favoráveis para a adição em compósitos: o alto poder de inchamento (chegando a até 20 vezes seu volume inicial), a alta área superficial (até 800m²/g) e a capacidade de troca catiônica (60-70 meq.100g⁻¹) (25).

2.5 Glicerol

O glicerol, ou propanotriol, é um álcool incolor, de gosto adocicado, sem cheiro, muito viscoso e que está no estado líquido à temperatura ambiente. Por ter em sua estrutura três hidroxilos, é altamente solúvel em água e tem uma natureza higroscópica. (27)

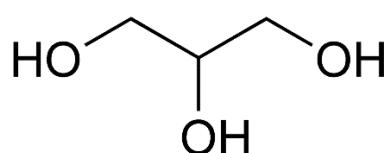


Figura 9: Estrutura molecular do glicerol.

Fonte: Wikipedia⁶

Pode ser produzido a partir de combustíveis fósseis (como petróleo), por via fermentativa (a partir de álcool alílico), por hidrogenação de carboidratos, ou então pode ser encontrado como subproduto da produção de biodiesel. (27)

Uma das aplicações que o glicerol tem é como plastificante para polímeros termoplásticos amorfos, como o poliestireno. (27)

Plastificantes são substâncias com massa molecular menor do que os polímeros e que, ao penetrar nas cadeias, auxilia tornando o material mais homogêneo, mais flexível e mais fácil de processar. A melhoria de processabilidade está diretamente relacionada com o controle de propagação de trincas durante a deformação plástica. O plastificante atua retardando a velocidade de crescimento de trincas através da redução da tensão superficial, tornando as fibrilas mais finas e igualmente divididas. (3) (28)

A alta condutividade térmica do glicerol aliada às forças capilares que atuam na interface da trinca, faz com que o glicerol penetre e se distribua na região, impedindo o crescimento da trinca. Porém, para que a plastificação seja efetiva e que a velocidade de propagação das trincas seja de fato reduzida, o glicerol deverá estar disperso de maneira homogênea na matriz polimérica. (28)

Outro material que pode ser utilizado como plastificante é o óleo de buriti. Este caso foi estudado por Schlemmer e Sales (2010, p. 6-13) em uma blenda formada por poliestireno e amido termoplástico (TPS) e comprovou que o uso do óleo de buriti como plastificante foi mais eficaz do que o glicerol, dado que aquele foi capaz de diminuir a T_g e melhorar a degradabilidade do poliestireno. (3)

⁶ Disponível em: <encurtador.com.br/fmD27>. Acesso em 15 out. 2019.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo explorar a reciclagem mecânica do poliestireno expandido, usando acetato de etila como solvente, e analisar as características mecânicas das amostras obtidas. O processo pode ser descrito nos seguintes passos:

- Reciclagem mecânica do EPS;
- Obtenção do PS reciclado;
- Processamento do PS reciclado em extrusora;
- Processamento em extrusora do compósito com matriz de PS reciclado e fase reforço dispersa;
- Injeção de corpos de provas de PS reciclado, PS reciclado com argila e PS virgem;
- Realização de ensaios de radiação ionizante em parte das amostras obtidas;
- Caracterização mecânica das amostras de PS reciclado, PS reciclado em compósito e PS virgem;
- Comparaçāo entre os resultados das diferentes amostras.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Resíduos de EPS: obtidos na fábrica do Isopor, marca Knauf, em Atibaia;
- Argila bentonítica;
- Acetato de etila: solvente utilizado para a reciclagem do EPS;
- Glicerol: utilizado para auxiliar o processamento e tenacificar o compósito obtido.

De acordo com a Knauf, os resíduos de EPS possuem densidade de 11 a 12 kg/m³, coeficiente de condutibilidade térmica de 0,034 W/(m.K) e classificação de reação ao fogo e emissão de fumaça classe II A, permitindo seu uso em todos os tipos de edificações conforme normas.

O acetato de etila, utilizado como solvente da reciclagem do EPS, foi produzido pela Química Moderna, a qual afirma que o solvente possui densidade de 0,902 g/cm³ a 20°C e pureza de 99,5%.

O glicerol, fabricado pela Synth, possui pH de 5 e densidade de 1,26 g/cm³.

4.2 Modificação da Argila

Inicialmente, adiciona-se água na argila em um bêquer, considerando a concentração de 4% de argila. No caso, utilizamos 40g de argila para 1000mL de água. Porém, antes da inclusão da água, mediu-se a umidade da argila para considerar no cálculo, garantindo que tivesse em média 2,10 g/Kg de umidade.



Figura 10: Argila branca utilizada no estudo.

Fonte: Acervo pessoal.

Então, a solução passou 5min em um agitador mecânico a 1400rpm, para assegurar que ficasse uniforme.

Após isso, adicionou-se carbonato de sódio (Na_2CO_3) na solução para garantir a troca de cátions interlamelares de Ca^{2+} por Na^+ , dado que a bentonita utilizada no presente estudo é cárcea. Este processo foi desenvolvido na Alemanha pela empresa *Erbsloh & Co* e é importante, pois a distância interlamelar na argila é maior quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, permitindo, portanto, uma maior penetração de substâncias no espaço entre as lamelas. (29)

Uma vez que a capacidade de troca catiônica da argila branca é de 100meq/100g e o Na_2CO_3 tem massa molar de 106 g/mol, podemos determinar a quantidade de Na_2CO_3 a ser adicionado na solução.

$$\text{Sendo que: } 106 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{ meq}$$

$$53\text{g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 100 \text{ g de argila}$$

$$x \rightarrow 40 \text{ g de argila}$$

$$x = 2,12 \text{ de } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Uma vez que a solução de Na_2CO_3 em questão tem concentração de 20g/mL, temos que:

$$20\text{g de } \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 100 \text{ mL}$$

$$2,12 \text{ g de } \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow y$$

$$y = 10,6 \text{mL de solução de } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ com concentração de } 20\text{g/100mL}$$

Então, a solução passa novamente pelo agitador mecânico, agora por 20min.



Figura 11: Amostra de argila branca no agitador mecânica durante o processo de modificação.

Fonte: Acervo pessoal.

Depois, adiciona-se o cloreto hexadecil trimetil amônio, com o intuito de melhorar a incorporação da argila no EPS. Foi utilizado o cloreto hexadecil trimetil amônio ($C_{19}H_{22}ClN$), que possui massa molar de 320 g/mol.

Sendo que: 320 g de $C_{19}H_{22}ClN \rightarrow 1000$ meq

32 g de $C_{19}H_{22}ClN \rightarrow 100$ g de argila

z $\rightarrow 40$ g de argila

z = 12,8 g de $C_{19}H_{22}ClN$

Dado que a concentração da solução é de 50%,

50 g de $C_{19}H_{22}ClN \rightarrow 100$ mL

12,8 g de $C_{19}H_{22}ClN \rightarrow w$

w = 25,6 mL de solução de $C_{19}H_{22}ClN$ com concentração de 50g/100mL

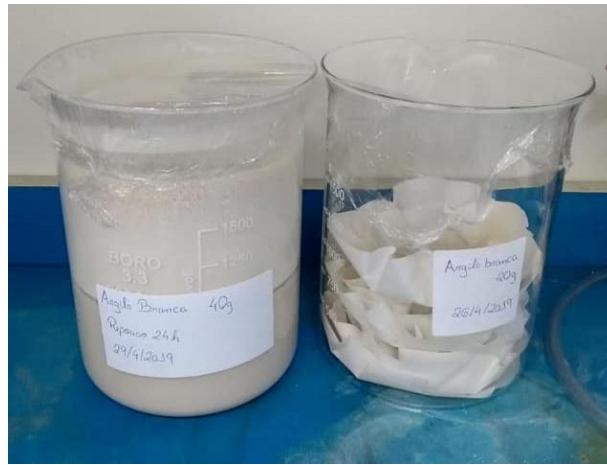


Figura 12: Amostra de argila branca em repouso de 24h durante o processo de modificação.

Fonte: Acervo pessoal.

Após mais uma agitação por 20min, a solução ficou em repouso por 24h assim como na figura 11. Depois disso, o material foi filtrado à vácuo, lavado com 2L de água em um béquer de massa conhecida e colocado para secar à 60°C até poder desagregar. Por fim, foi moído em almofariz até obter-se pó na malha 200.



Figura 13: Amostra de argila branca sendo moída durante o processo de modificação.

Fonte: Acervo pessoal.

4.3 Reciclagem do EPS

O poliestireno expandido foi reciclado por meio da dissolução em acetato de etila, com o auxílio de um misturador mecânico. Inicialmente, colocou-se 1600mL de solvente em um béquer de 5L e, aos poucos, foram incluídos 800g de EPS moído.

Quanto maior a concentração de EPS, mais viscosa ficava a solução e mais tempo levava para o EPS se dissolver.



Figura 14: Reciclagem de EPS em solução de acetato de etila.

Fonte: Acervo pessoal.

Então, foi utilizado um agitador mecânico por 5min a 1500rpm para garantir que todo o EPS se dissolvesse no acetato de etila, mantendo a uniformidade da solução.

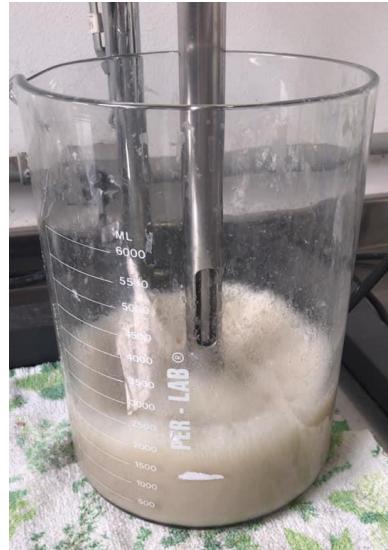


Figura 15: Amostra REPS-G-5A passando pelo agitador mecânico durante o processo de reciclagem.

Fonte: Acervo pessoal.

Depois disto, a solução foi passada para um recipiente de alumínio e permaneceu em repouso na capela por aproximadamente 14 dias. Como resultado, obtivemos placas rígidas de poliestireno expandido reciclado, as quais foram quebradas em pedaços menores e, posteriormente, moídas em moinho de facas modelo MA680, do

LAREX-USP. Por fim, os grãos foram peneirados em uma peneira Granutest com abertura de 6,35mm.



(a)

(b)

Figura 16: Amostras REPS-G-5A em placa de alumínio (a) após 14 dias na capela e (b) quebradas para passarem no moinho de facas.

Fonte: Acervo pessoal.



Figura 17: Amostras durante moagem em moinho de facas.

Fonte: Acervo pessoal.

Neste trabalho foram reciclados três tipos de amostras diferentes:

1. REPS;
2. REPS + 2% GLICEROL (REPS-G);
3. REPS + 5% ARGILA + 2% GLICEROL (REPS-G-5A).

Com a finalidade de compreender o efeito da plastificação do PS nas propriedades mecânicas do polímero, foi realizada a reciclagem adicionando-se 2% de glicerol (12mL de glicerol). Experimentos anteriores constataram que esta era a quantidade limite de dissolução de glicerol no EPS, para não gerar resíduos. (30)

Por fim, considerou-se uma concentração de 5% de argila branca com relação à massa de EPS (40g de argila). Tanto o glicerol quanto a argila foram adicionados antes da solução passar pelo agitador mecânico.

4.4 Processamento em extrusora e injetora

Partículas de poliestireno expandido, glicerol e argila branca organofilizada foram usados para a obtenção de compósitos e processados em extrusora de dupla rosca da marca Maplan. A rotação foi de 30rpm e as temperaturas de processamento foram 100°C, 105°C, 110°C, 115°C e 120°C. Logo após o processamento, o material foi cortado em pequenos pedaços. O EPS reciclado puro e o PS virgem também foram processados na extrusora, com o intuito de comparar os resultados obtidos.

Depois da extrusão, os materiais foram injetados em uma injetora da marca YJ Brasil modelo YJS700, dando origem a corpos de prova seguindo as especificações da norma NBR 5738 da Associação Brasileira de Normas Técnicas. A temperatura de injeção foi de 200°C, a temperatura do molde foi de 40 °C e tempo de resfriamento, de 5 s.

4.5 Caracterização da argila

4.5.1 Difração de Raio-X (DRX)

A análise de DRX é importante para a caracterização da argila, pois vai mostrar o espaçamento basal e suas alterações com relação ao plano de referência. Além disso, ajuda a identificar a presença de outros minerais, como a caulita, mica, quartzos, etc.

As análises foram feitas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, situado no Centro de Tecnologia das Radiações, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da USP. O difratômetro possui radiação $K\alpha$ de Cu, comprimento de onda de 1,54 Å, tensão elétrica de 30KV e intensidade de corrente elétrica de 10mA. O ângulo de varredura (2θ) variou de 2 a 90º, com passo de 0,02º/min.

4.5.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é importante, dado que, através dela, é possível inferir sobre a estabilidade térmica dos materiais. Dessa forma, é possível processar o material de maneira adequada, evitando a degradação.

Foram preparados filmes finos dissolvendo-se 1,3g de cada amostra em 15ml de acetato de etila e deixado em repouso até a formação de filme. Por volta de 15mg destes filmes foram usados para as análises termogravimétricas.

Utilizou-se o equipamento modelo TGA Q500 da marca TA Instruments, no Instituto de Química da USP para realização da análise. Em um cadinho de alumina, a temperatura variou desde a temperatura ambiente até 600ºC, a uma taxa de 10ºC/min em atmosfera de N_2 .

4.6 Caracterização dos compósitos

4.6.1 Difração de Raio-X (DRX)

As análises de DRX para os compósitos foram feitas de maneira similar às realizadas para a caracterização da argila.

4.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) identifica eventos endotérmicos ou exotérmicos que ocorrem devido à transição de fase ou reações que possam provocar variação de calor. Neste estudo, o DSC vai ser útil para determinar as

temperaturas de transição vítreas das amostras, dado que este dado está diretamente ligado com a ductilidade do material.

Para a realização do DSC, foram utilizados os filmes finos da análise termogravimétrica em um equipamento modelo DSC Q20 da marca TA Instruments, no Instituto de Química da USP.

Inicialmente, as amostras foram submetidas ao primeiro ciclo de aquecimento (de 25°C a 250°C), visando a eliminação do histórico térmico. Então, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. Após isso, foi realizado o segundo ciclo de aquecimento (também de 25°C a 250°C). Tanto a taxa de aquecimento quanto a taxa de resfriamento foi de 10°C/min.

4.6.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos compósitos formados foram medidas através de dois ensaios mecânicos: ensaio de dureza e ensaio de resistência à tração.

4.6.3.1 Ensaio de dureza

Os ensaios de dureza foram feitos em um equipamento da marca Zorn Stendal de modelo DDR8033, situado na Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, usando-se a norma DIN53505 e ASTMD2240. (31) (32)

Cada amostra passou por 5 ensaios de dureza, usando-se 4 corpos de prova sobrepostos, cada um com espessura de 3,2mm.

4.6.3.2 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram feitos utilizando o equipamento da marca Chinesa, da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, seguindo a norma ASTM D638. (33)

Para a caracterização, foram usados 5 corpos de prova para cada amostra. Como resultado, foram obtidos a curva de tensão em função da deformação, além dos seguintes dados médios e seus respectivos desvios padrões:

- a. Tensão na ruptura;
- b. Deformação na ruptura;
- c. Módulo de elasticidade.

A velocidade do ensaio foi de 50mm/min, a distância entre as garras foi de 90mm e o comprimento útil foi de 80mm.

4.6.4 Propagação de Chamas

Para este teste, foi usado um equipamento da marca SKZ Industrial, modelo "SKZ180A horizontal textiles burning behavior tester", de acordo com a norma ASTM D635. (34)

Primeiramente, os corpos de prova tiveram contato com uma chama por 30s. A seguir, a chama foi automaticamente apagada para, então, cronometrar-se o tempo de propagação de chama até:

- i. Atingimento de 100mm de comprimento queimado;
- ii. Extinção da chama pelo material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da argila

Para garantir que a modificação da argila surtiu os efeitos esperados, foram realizados os testes de DRX, TG e DTG para analisar a composição.

5.1.1 Difração de Raio X (DRX)

A figura 18 apresenta os resultados de DRX para a argila branca original e para a argila branca organofilizada com sais quaternários de amônio.

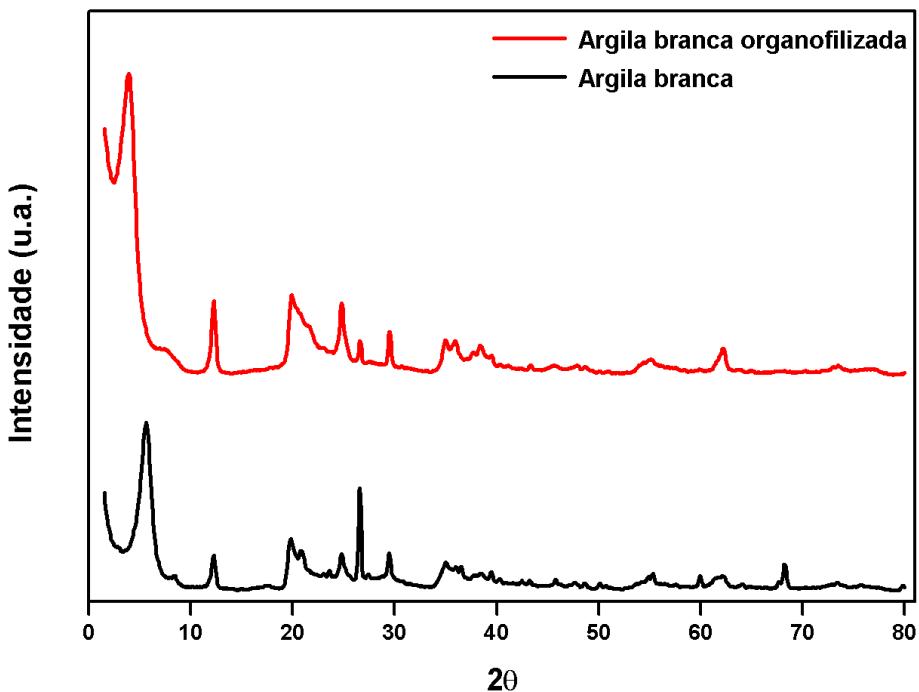


Figura 18: Difratogramas das amostras de argila branca original e organofertilizada

Nota-se que os principais picos da argila original são $2\theta = 5,64^\circ$, $2\theta = 12,3^\circ$ e $2\theta = 26,5^\circ$. O primeiro pico corresponde à presença predominante da montmorilonita no espaço interlamelar basal nas amostras. O segundo pico indica a presença de caulinita, enquanto o terceiro pico confirma a existência de quartzo na estrutura. (35)

Enquanto isso, o principal pico da argila organofertilizada é $2\theta = 3,84^\circ$, o que mostra que houve um deslocamento na estrutura da amostra. (35)

Pela Lei de Bragg, é possível calcular a distância basal das amostras de argila. A equação é dada por: (36)

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

Equação 1: Lei de Bragg

Dessa forma, é possível calcular que o espaço interlamelar da argila branca original é de 7,83 Å, enquanto o da argila organofertilizada é de 11,50 Å. Este resultado mostra a expansão do espaçamento basal após a modificação da argila, confirmando a hipótese de que os íons de amônio provenientes dos sais quaternários penetraram nos espaços lamelares da argila branca sem tratamento, formando assim a argila organofílica. (24)

Experimento similar foi realizado por S.B. Cabral, S. C. G. Rodrigues, K. R. O. Pereira, F. R. Valenzuela-Díaz e M. G. F. Rodrigues fazendo uso da argila verde-lobo. Quando a amostra foi colocada em contato com o sal quaternário de amônio, a distância interlamelar expandiu, assim como no presente estudo. Os íons amônio provenientes dos sais substituem os cátions sódio da argila, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres que se fixam às camadas da argila, dando origem a uma nova estrutura. (24)

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A figura 19 representa a curva de perda mássica das amostras em função da temperatura, além da derivada desta.

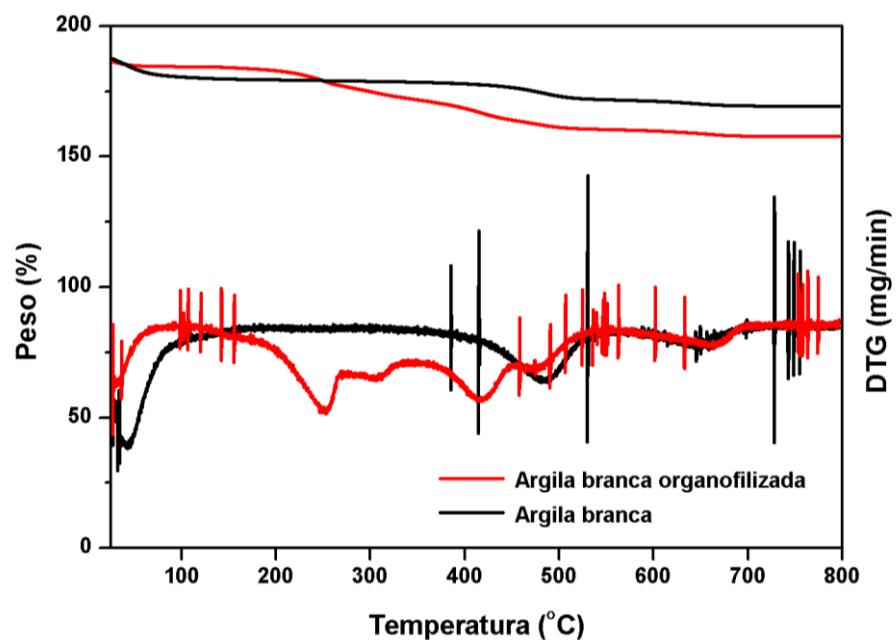


Figura 19: TG e DTG das amostras de argila branca original e organofilizada.

A amostra de argila branca original apresenta uma etapa de decomposição que acontece até 200°C, correspondente à perda de água adsorvida ou ligada quimicamente à argila (8,1% da massa), e outra etapa entre 450-650°C correspondente à deshidroxilização da argila. Além disto, a temperatura de desidratação da amostra foi de 40°C. (37)

Enquanto isso, a amostra de argila organofilizada sofre dois tipos de decomposição: a primeira ocorre antes dos 200°C e indica a decomposição inicial do sal quaternário de amônio; a segunda ocorre entre 530°C e 720°C, apontando para a

decomposição final do sal. Durante a decomposição inicial da argila organofertilizada (até 200°C), notou-se que a temperatura de desidratação foi de 35°C e perda mássica de 3,7%. A combinação de redução na temperatura de desidratação e do teor de água eliminada das amostras de argila organofertilizada leva a concluir que, com a modificação, o caráter hidrofílico da argila foi reduzido, assim como observado na literatura. (38)

A quantidade de cátions orgânicos presentes na amostra de argila modificada pode ser encontrada subtraindo a perda de massa até 800°C das amostras. Com isso, tem-se que a amostra organofertilizada possui 10,5% de cátions orgânicos em sua estrutura. (37)

Tabela 1: Perda mássica das amostras de argila branca original e organofertilizada em duas faixas de temperatura: até 200°C e até 800°C

Amostra	Perda de Massa (%)	
	Até 200°C	Até 800°C
Original	8,1	18,4
Organofertilizada	3,7	28,9

Durante a decomposição térmica final da amostra de argila organofertilizada, observa-se cinco picos endotérmicos na curva da DTG, sinalizados na figura 19. Os picos situados entre 200 e 500°C referem-se à decomposição de substâncias orgânicas; de 500°C a 700°C, tem-se a deshidroxilização de aluminossilicatos; a partir de 700°C, ocorre a decomposição de produtos associados a resíduos carbonáceos. Esse comportamento é típico quando se faz uso do sal quaternário cloreto hexadecil trimetil amônio para modificar a argila, segundo a literatura. (38)

Sabe-se que o tipo de ânion encontrado no sal quaternário de amônio pode vir a influenciar a estabilidade térmica deste. De acordo com o estudo de R. Barbosa, D. D. Souza, E. M. Araújo, T. J. A. Mélo (2010, pp. 376-380), no qual foi realizada a modificação da argila bentonítica com quatro tipos de sais quaternários de amônio, comprovou-se via DSC que o cloreto hexadecil trimetil amônio é um dos sais mais estáveis termicamente. Além disso, os ânions Cl⁻ podem ser removidos por meio de processos de purificação ou lavagem durante a modificação, tornando possível o controle do caminho de degradação via eliminação de Hoffman. O ponto negativo é que o sal a base de Cl⁻ começa a se degradar a uma temperatura inferior ao sal a

base de Br-, uma vez que o íon Cl- é um forte nucleofílico, ou seja, menos estável. (39)

Porém, as temperaturas de processamento utilizadas no presente estudo não alcançam a temperatura de degradação térmica da argila branca organofertilizada, o que torna possível a análise.

5.2 Caracterização dos compósitos

5.2.1 Difração de Raio-X (DRX)

A figura 20 indica as curvas de DRX das quatro amostras de compósitos existentes.

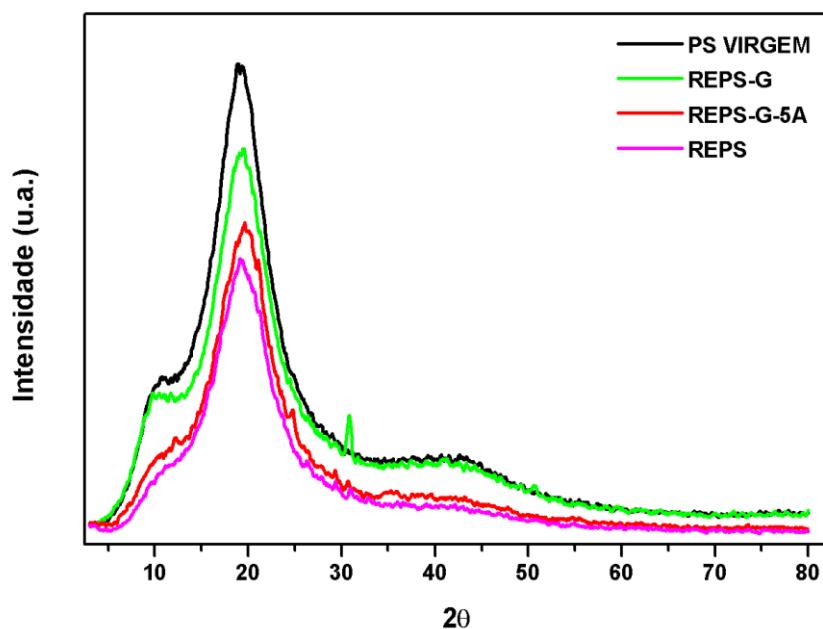


Figura 20:Difratogramas das amostras de PS virgem e dos compósitos formados: REPS, REPS-G, REPS-G-5A.

Uma vez que o poliestireno é um polímero amorfó, não apresenta picos significativos no DRX: apenas pequenos desvios de linearidade que configuram uma parte da orientação do material. (40)

Assim como o PS virgem, os nanocompósitos nas outras três amostras apresentam difratogramas semelhantes, com desvios de linearidade por volta de $2\theta = 20^\circ$. A adição de glicerol na composição não alterou significativamente os difratogramas, como pode ser observado na imagem 20. (40)

Segundo Park e Jana (2003, p. 2758–2768), o uso de sais quaternários na modificação de argila garante que esta esteja esfoliada na matriz polimérica. Os picos presentes no difratograma da argila organofilizada não aparecem na amostra REPS-G-5A, o que confirma que a argila está esfoliada na matriz polimérica da amostra. Isto pode ser observado na figura 21, uma vez que nos compósitos não é possível encontrar os picos da amostra de argila, como o que indica a presença da montmorilonita no espaço interlamelar. (apud Hussain, Farzana; Hojjati, Mehdi; Okamoto, Masami; Gorga, Russel, 2005) (41)

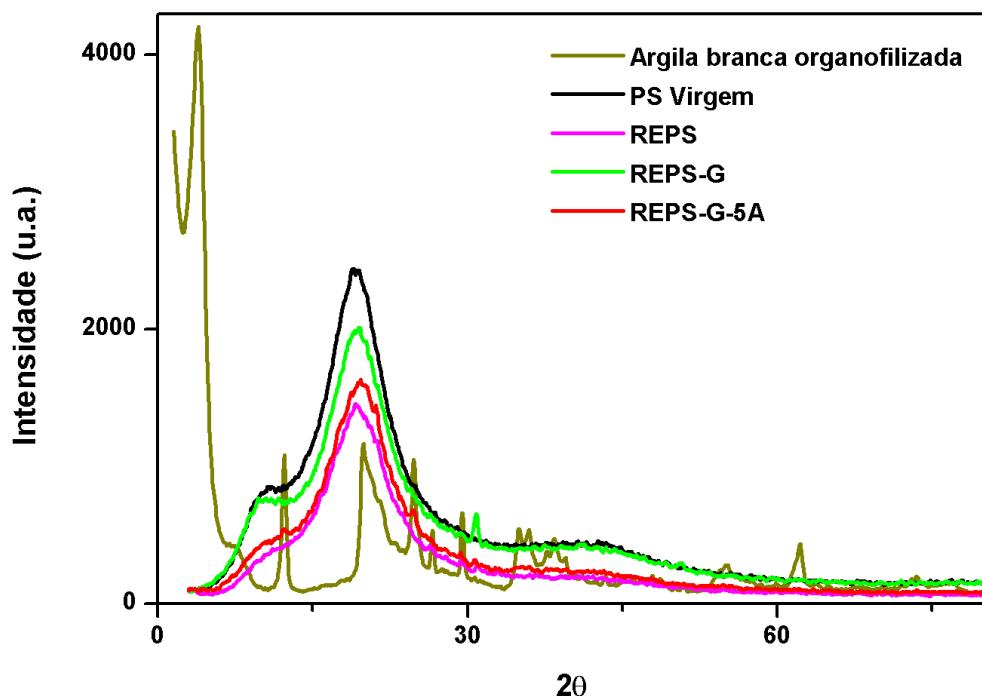


Figura 21: Difratogramas das amostras de argila branca organofilizada, PS virgem e dos compósitos formados: REPS, REPS-G, REPS-G-5A.

5.2.2 Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram feitas principalmente com o intuito de encontrar a temperatura de transição vítreia (T_g) das amostras. Na figura 22, pode-se observar as curvas referentes ao segundo ciclo de aquecimento, enquanto os valores das T_g estão expostos na tabela 2.

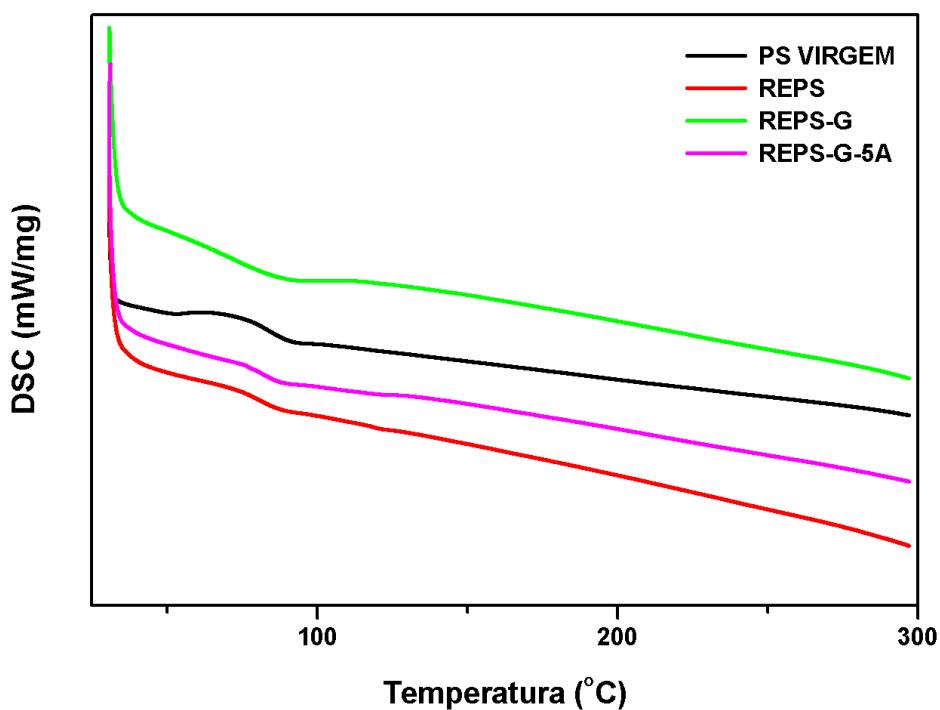


Figura 22: Curvas referentes à análise DSC das amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.

Tabela 2: Temperaturas de transição vítreas das amostras de PS virgem e de compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.

Amostra	T _g (°C)
PS virgem	84,16
REPS	87,90
REPS-G	79,63
REPS-G-5A	82,54

Analizando as curvas de DSC para o REPS-G e REPS, nota-se que a adição de glicerol na amostra de EPS reciclado causa uma redução na T_g de, aproximadamente, 10%. Isso ocorre, pois o plastificante incorpora entre as cadeias do polímero e faz com que haja um aumento no espaço entre elas. Este afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundárias das cadeias poliméricas, permitindo que tenham uma maior mobilidade a temperaturas mais baixas. Com isso, o material se torna mais dúctil. (42)

Um estudo similar foi realizado em filmes de amido de tapioca por M.N. Abdorreza, L.H. Cheng e A.A. Karim e verificou-se que quanto maior a quantidade de glicerol adicionada ao compósito, menor a temperatura de transição vítreia. (43) Pelos

dados apresentados, pode-se concluir que a adição de argila não alterou significativamente a Tg do material reciclado com glicerol.

5.2.3 Ensaios mecânicos

5.2.3.1 Ensaio de tração

As curvas de tensão em função da deformação das amostras estão expressas na imagem 23, enquanto os valores de módulo de elasticidade, tensão na ruptura e alongamento na ruptura estão indicados na tabela 3.

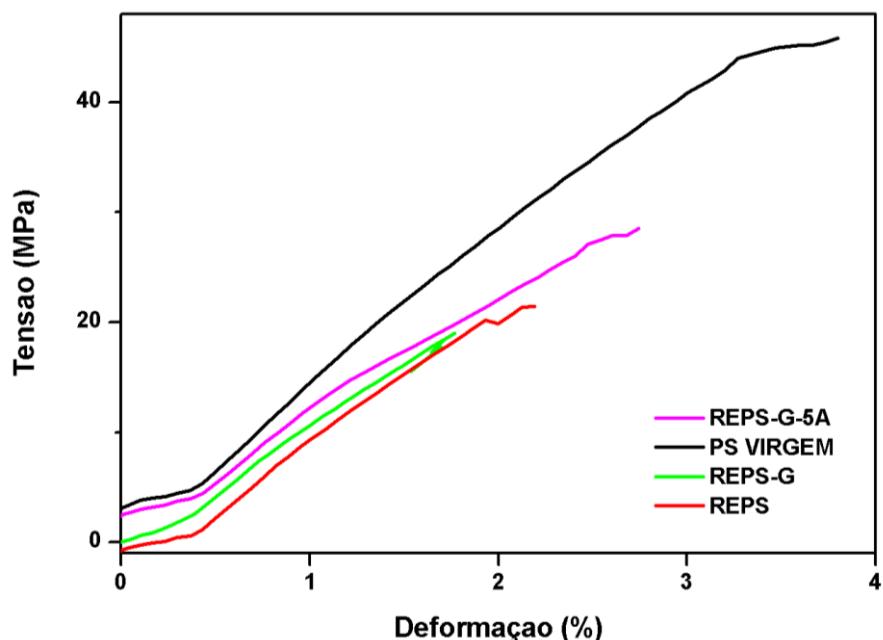


Figura 23: Ensaio de tração para as amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A

Tabela 3: Propriedades mecânicas para as amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.

Material	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PS VIRGEM	41,3 ± 1,52	3,6 ± 0,16	1240,79 ± 36,28
REPS	21,49 ± 0,81	2 ± 0,13	977,72 ± 43,17
REPS-G	22,62 ± 2,1	2,11 ± 0,16	1037,18 ± 67,41
REPS-G-5A	24,48 ± 1,41	2,5 ± 0,11	984,18 ± 31,63

Analizando a amostra REPS-G, nota-se um aumento da tensão e da deformação na ruptura com relação a amostra REPS, de 5% e 5,2%, respectivamente. Além disso, é possível observar um aumento de 5,7% do módulo de elasticidade na amostra REPS-G, sendo este o compósito que obteve melhor resultado entre as

amostras recicladas. Isso comprova a eficiência da adição de 2% de glicerol, como forma de reduzir a fragilidade da amostra.

O resultado descrito acima confirma também os estudos realizados por S.D.Joerdsma, que descrevem o aumento das propriedades mecânicas gerados pela adição do glicerol. De acordo com esses estudos, o glicerol causa essa melhoria, devido à sua capacidade de penetrar na trinca, prejudicando seu crescimento. (28)

A adição de argila ao compósito não teve um impacto negativo nas propriedades mecânicas do material. A amostra REPS-G-5A teve um aumento de 7,6% na tensão de ruptura e de 15,6% de deformação na ruptura, quando comparada a amostra REPS-G-5A. De acordo com Vaia (1996, pp. 2628-2635), a combinação de um alto grau de esfoliação de um nanocompósito composto de argila na matriz polimérica, de um alto grau de dispersão das camadas de silicato na matriz e o processamento deste material em extrusora pode gerar uma melhoria nas propriedades mecânicas do material. O resultado encontrado para a amostra REPS-G-5A comprova isto. O uso de sais quaternários na organofilização da argila e o processamento em extrusora auxiliaram para aumentar o nível de esfoliação do compósito na matriz polimérica. (apud HUSSAIN F.; HOJJATI M.; OKAMOTO M.; GORGA R.E., 2006) (44) (45)

5.2.3.2 Ensaio de dureza

Para o ensaio de dureza, foram realizadas 10 medidas na escala Shore D para cada amostra. Na figura 24 e na tabela 4 estão apresentados os resultados do ensaio.

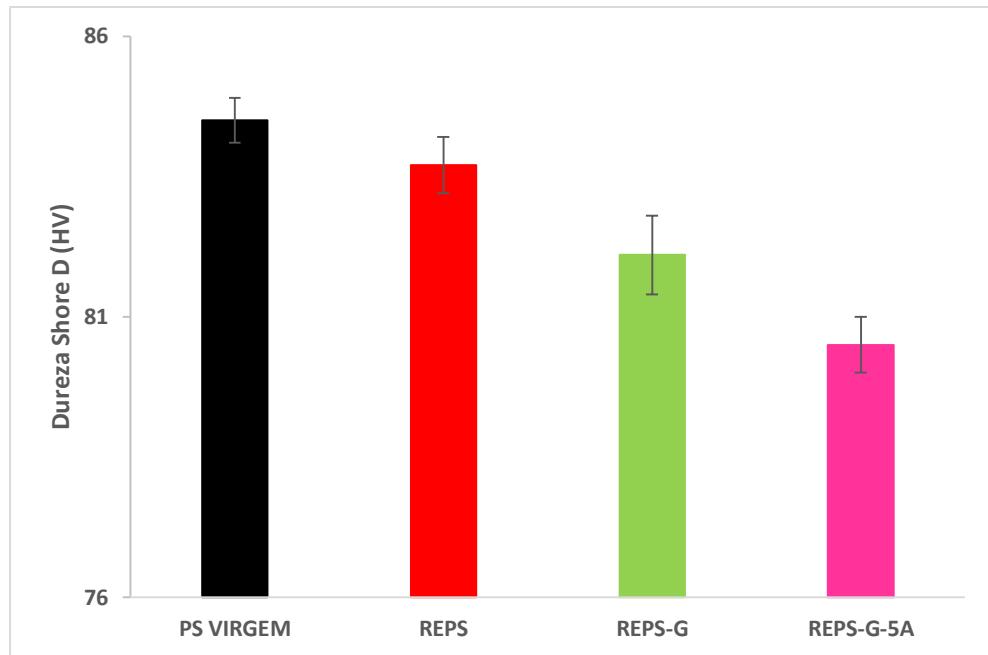


Figura 24: Ensaio de dureza para as amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.

Tabela 4: Valores de dureza para as amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G e REPS-G-5A.

Amostras	Média	Desvio Padrão
PS VIRGEM	84,5	0,4
REPS	83,7	0,5
REPS-G	82,1	0,7
REPS-G-5A	80,5	0,5

Analizando os dados apresentados, observa-se que a adição do glicerol provocou uma redução na dureza de 2% quando comparado com a amostra REPS. Dado que a amostra REPS-G apresentou um aumento no limite de resistência, na deformação na fratura e no módulo de Young quando comparada à amostra REPS, pode-se afirmar que a redução na dureza não implica em piora das propriedades mecânicas, mas sim em um material menos frágil e mais flexível. Além disso, segundo Collins (2002) e Kuswany (2003), a análise da resistência à tração é suficiente para definir o uso do material, uma vez que a teoria de falha no projeto mecânico se baseia nesta propriedade. Com isso, pode-se concluir que a inclusão do glicerol foi eficiente na melhoria de propriedades mecânicas (apud MACHADO, M.S., 2016). (46)

A adição da argila não teve impacto significativo na dureza do compósito.

5.2.4 Ensaio de resistência a chamas

No ensaio de resistência a chamas, coloca-se o corpo de prova em contato com a chama e registra-se o tempo necessário para a combustão atingir:

- i. 25mm;
- ii. Caso a combustão continue, 100mm.

Nas tabelas 5 e 6, foram apresentados os resultados para as amostras.

Tabela 5: Ensaio de resistência a chamas com resultados para todos os corpos de prova das amostras de PS virgem e compósitos: REPS, REPS-G, REPS-G-5A.

Materiais	CP	Comprimento Queimado (mm)	Tempo (s)	Taxa de Queima (mm/min)
PS	1*	90	240	22,5
	2*	85	210	24,3
	1	35	14	
REPS	2	25	14	
	3	27	20	
	1	30	2	
REPS-G	2	20	3	
	3	20	2	
	1	100	210	28,6
REPS-G-5A	2	100	200	30
	3	75	134	33,6

Tabela 6: Ensaio de resistência a chamas com média de taxa de queima para as amostras.

	Taxa de Queima Média (mm/min)	Desvio Padrão
PS VIRGEM	23,4	1,3
REPS	auto extinguiu-se	
REPS-G	auto extinguiu-se	
REPS-G-5A	30,7	2,6

Quando é realizada a queima do poliestireno puro, sabe-se que ele apresenta uma chama com aparência amarela que se propaga pelo material, além de emitir fuligem, resultado da queima de um hidrocarboneto aromático. (46)

Analizando as tabelas, nota-se que as amostras REPS e REPS-G apresentaram auto-extinção da chama. Isso pode ocorrer devido a atuação do HCBD, retardante de chamas presente no resíduo de EPS utilizado. Outro motivo que poderia explicar o ocorrido, foi explicado na patente criada por Inoue e Hosokawa (1998, JPH1081510A): ao caracterizarem o espaçamento entre as camadas de argila, descobriram que se as camadas não estiverem uniformemente dispersas na matriz

polimérica, ocorreria a autoextinção da chama em *horizontal burn* seguindo o padrão UL-94 de controle de qualidade. (apud Gilman J.W., 1999) (47)

Ao adicionar argila, observa-se que o material passa a propagar a chama, até que o comprimento da amostra como um todo entre em combustão.

Para que um material, de espessura entre 3 e 13mm, seja classificado como *horizontal burning*, ele deve atender a pelo menos uma das alternativas abaixo, segundo a norma D635:

- iii. Ter uma velocidade de combustão menor do que 38mm/min;
- iv. A combustão deve se autoextinguir antes do atingimento de 100mm de comprimento.

No presente estudo, todas as amostras apresentaram as características acima. Portanto, as amostras podem ser consideradas *horizontal burning*. Segundo a literatura, a taxa de liberação de calor em nanocompósitos de PS-argila diminui quanto maior a quantidade de argila presente, devido a um mecanismo de formação de carvão que funciona como uma barreira quanto ao transporte de energia. Gilman (1999, pp. 31-49) sugere que para o retardamento de chama, a argila intercalada ao invés de esfoliada na matriz polimérica é mais efetiva. Porém, também se sabe que as propriedades mecânicas ficariam comprometidas, o que não seria interessante para o presente estudo (apud Zhu, Jin; Morgan, Alexander B.; Lamelas, Frank J., Wilkie, Charles A., 2001). (47) (48)

6 CONCLUSÃO

Com a caracterização da argila pelos difratogramas, ficou claro que a organofilização auxiliou expandindo o espaçamento basal da argila graças à ação dos íons de amônio do cloreto hexadecil trimetil amônio. Além disso, as análises termogravimétricas foram úteis para comprovar que o caráter hidrofílico da argila havia sido reduzido após a modificação e também para garantir que a temperatura de processamento a qual o EPS estava sendo submetido não geraria degradação térmica.

A caracterização do compósito foi fundamental para determinar se a adição de argila e glicerol foram efetivas. Através dos difratogramas, foi possível observar que o uso do cloreto hexadecil trimetil amônio garantiu que a argila estivesse esfoliada na matriz polimérica, fator importante para alcançar a melhoria nas propriedades mecânicas. No DSC, notou-se que o glicerol cumpriu seu papel como plastificante, uma vez que foi o responsável pela queda na T_g , permitindo que o material se tornasse mais dúctil. Com isso, ficou claro que houve uma melhoria na estabilidade térmica do poliestireno expandido ao adicionar-se glicerol e argila.

No ensaio de resistência à tração, foi confirmada novamente a eficiência do glicerol na melhoria de propriedades mecânicas, dado que todos os indicadores (módulo de elasticidade, tensão na ruptura e deformação na ruptura) aumentaram com a sua adição. Além disso, foi possível observar que a adição de argila não prejudicou as propriedades mecânicas do material. Este fato foi motivado principalmente por dois fatores: alto grau de esfoliação da argila na matriz polimérica devido ao uso de sais quaternários de amônio e processamento do material em extrusora. No ensaio de dureza, verificou-se uma queda da dureza na amostra que recebeu glicerol, porém ficou claro que isto não implica em perda de propriedades do material. A redução na dureza neste caso está diretamente relacionada a obtenção de um material mais flexível e menos frágil. Desta forma, ficou claro que a adição de glicerol e argila geraram melhorias nas propriedades mecânicas do poliestireno expandido reciclado.

7 REFERÊNCIAS

1. ABRELPE, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. *Panorama de resíduos sólidos no Brasil*. 2018.
2. ABIPLAST, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. *Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2018*. 2018.
3. Schlemmer, D., SALES, M.J.A. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1, 2010, Vol. 20, pp. 6-13.
4. DI PASQUALE, G., POLLICINO, A. Properties of Polystyrene Clay Nanocomposites Prepared Using Two New Imidazolium Surfactants. *Journal of Nanomaterials*. 2017, Vol. 2017.
5. MONTENEGRO, R.S.P. [Online] BNDES , 9 de 2002. [Citado em: 3 de maio de 2019.]
http://www.bnDES.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bnDES_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/poliesti.pdf.
6. Fogaça, Jennifer R.V. Mundo Educação. [Online] Uol. [Citado em: 03 de Maio de 2019.] <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/poliestireno.htm>.
7. MARK, James E. *Polymer Data Handbook*. *Polymer Data Handbook*. 2^a. s.l. : Oxford Unity Press, Inc., 1999.
8. A tecnologia da reciclagem de polímeros. da Silva Spinacé, Márcia Ap. e De Paoli, Marco A. 1, São Paulo : Química Nova, 2005, Vol. 28. ISSN 1678-7064.
9. de Miranda, Débora M. V. *Degradação térmica e catalítica dos polímeros poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) e poliestireno de alto impacto (HIPS) oriundos de resíduos eletroeletrônicos*. Tese de dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Química (UFRJ). Rio de Janeiro : s.n., 2016.
10. PINTO, J., MAGRINI, A., MELO, C., et al. *Impactos ambientais causados pelos plásticos*. Rio de Janeiro : E-papers, 2012. Vol. 2^a ed.

11. **T. Maharana, Y. S. Negi & B. Mohanty.** Review Article: Recycling of Polystirene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2007, Vol. 46, 7, pp. 729-736.
12. **Kim Ragaert, Laurens Delva, Kevin Van Geem.** Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. Novembro de 2017, Vol. 69, pp. 24-58.
13. **Samper, M.D., et al.** Recycling of Expanded Polystyrene from Packaging. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2010, Vol. 26, 2.
14. **Notari, Marcello e Rivetti, Franco.** *Use of dialkyl carbonates as solvents for expanded polystyrene*. WO2005023922 Itália, 04 de Setembro de 2003.
15. **Mangalara, Satish C. H. e Varughese, Susy.** Green Recycling Approach to obtain Nano- and Microparticles from Expanded Polystyrene Waste. *ACS Chemistry & Engineering*. 2016, Vol. 4, 11.
16. **Achilias, Dimitris S.** *Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA)*. Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki. Thessaloniki : Material Recycling – Trends and Perspectives.
17. **PAZZINI, C.E.** Estudo da solubilidade do poliestireno (PS) e da policaprolactona (PCL) em diferentes solventes orgânicos. 2015.
18. **Laura C. Lerici, María S. Renzini, Liliana B. Pierella.** Chemical Catalyzed Recycling of Polymers: Catalytic Conversion of PE, PP and PS into Fuels and Chemicals over H-Y. *Procedia Materials Science*. 2015, 8.
19. **Aljabri, Nouf M., et al.** Renewable aromatics from the degradation of polystyrene under mild conditions. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2017, 21, pp. 983-989.
20. **Miskolczi, N., Bartha, L. e Deák, Gy.** Thermal Degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91, pp. 517-526.
21. **Ukei, H., et al.** Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene with dispersed catalysts. *Catalysis Today*. 2000, 62, pp. 67-75.

22. **S. Portantiolo, Claudia.** Quimidrol. [Online] [Citado em: 03 de Março de 2019.] http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Acetato_de_Etila_2.pdf.
23. **Meng, Fan Tao , et al.** W/O/W double emulsion technique using ethyl acetate as organic solvent: effects of its diffusion rate on the characteristics of microparticles. *Journal of Controlled Release*. 2003, 91.
24. *Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo.* **Cabral, S. B., et al.** 3, 2009, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol. 4. ISSN 1809-8797.
25. *Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade.* **Barbosa, Renata, et al.** 2, São Carlos : s.n., 2007, Polímeros, Vol. 17. ISSN 1678-5169.
26. *Nanocompósitos PP/Bentonita Verde Lodo. I – Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas.* **G. Ramos Filho, Florêncio, et al.** 1, Campina Grande : s.n., 2005, Revista Matéria, Vol. 10. ISSN 1517-7076.
27. *Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas.* **BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y.J.K., PIRES D.L.** 2, São Paulo : Química Nova, 2011, Vol. 34.
28. **Sjoerdsma, S.D.** The effect of glycerol on the crazing behaviour of polystyrene in relation to the craze boundary temperature. *Polymer Research and Patents*. 1985.
29. **TEIXEIRA-NETO, E. e TEIXEIRA-NETO, A.A.** Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*. 3, 2009, Vol. 32.
30. **BARTOLOMEI, S.S. e WIEBECK, H.** Plasticization of Recycled Polystyrene by Addition of Glycerol. *NANOMAT - The Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials.* 7º Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017, 2017.
31. *DIN 53505 - Prüfung von Kautschuk - Shore A und Shore D - Härte-Test. NORMUNG, DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR.* Alemanha : s.n., 1988.

32. *D 2240 - Standard test method for rubber property - durometer hardness* . **MATERIAL, ASTM - AMERICAN STANDARD TEST.** West Conshohocken, PA, USA : s.n., 1997].
33. *D 638 - Standard test method for tensile properties of plastics. MATERIALS, ASTM - AMERICAN STANDARD TEST.* West Conshohocken, PA, USA : s.n., 2014.
34. *D635-03 Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning plastics in a horizontal position. MATERIALS, ASTM - AMERICAN STANDARD TEST.* West Conshohocken, PA, USA : s.n., 2003.
35. **BARTOLOMEI, S.S.** Investigation of the effect of titanium dioxide and clay grafted with glycidyl methacrylate by gamma radiation on the properties of EVA flexible films. *Radiation Physics and Chemistry*. Abril, Agosto 2018.
36. **CALLISTER, W.D.J.** *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro : LTC, 2002. 5 ed.
37. **DELBEM M.F., VALERA, T.S., VALENZUELA-DÍAZ F., DEMARQUETTE, N.R.** Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. *Química Nova*. 2, 2010, Vol. 33.
38. **XIE W., GAO Z., PAN W., HUNTER D., SINGH A., VAIA R.** Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of Materials*. 13, 2001, pp. 2979-2990.
39. **R. Barbosa, D.D. Souza, E.M. Araújo, T.J.A. Mélo.** Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte 1. *Cerâmica*. 56, 2010, pp. 376-380.
40. **BOAVENTURA S.M., BOTAN R., FERRARESO L.M.** Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Química Nova*. 1, 2014, Vol. 37.
41. **Xaoan Fu, Syed Qutubuddin.** Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites. *Materials Letter*. 1, 2000, Vol. 42, pp. 12-15.
42. **Jr, Sebastião V. Canevarolo.** *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. São Paulo : Artliber, 2006.

43. **ABDORREZA M. N., CHENG L.H., KARIM A.A.** Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. *Food Hydrocolloids*. 1, 2011, Vol. 25, pp. 56-60.
44. **HUSSAIN F., HOJJATI M., OKAMOTO M., GORGA R.E.** Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*. 1, 2006, Vol. 25, pp. 20-22.
45. **Hai-jun Lu, Xiao-yan Ma, Guo-Zheng Liang, Bao-yan Zhang.** Epoxy/clay nanocomposites: Further exfoliation of newly modified clay induced by shearing force of ball milling. *Polymer International*. 53, 2004, Vol. 10, pp. 1545-1553.
46. **MACHADO, M.S.** Nanocompósito de poliestireno reciclado, bentonita sódica e hemi-hidrato de sulfato de cálcio: obtenção e caracterização. 2016.
47. **GILMAN, J.W.** Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*. 1, 1999, Vol. 15, pp. 31-49.
48. **ZHU, J., MORGAN, A.B., LAMELAS, F.J., WILKIE, C.A.** Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites. *Chemical Materials*. 13, 2001, pp. 3774-3780.
49. **S.B.Cabral, S.C.G.Rodrigues, K.R.O.Pereira, F.R.Valenzuela-Díaz, M.G.F. Rodrigues.** Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. 2009, pp. 21-28.