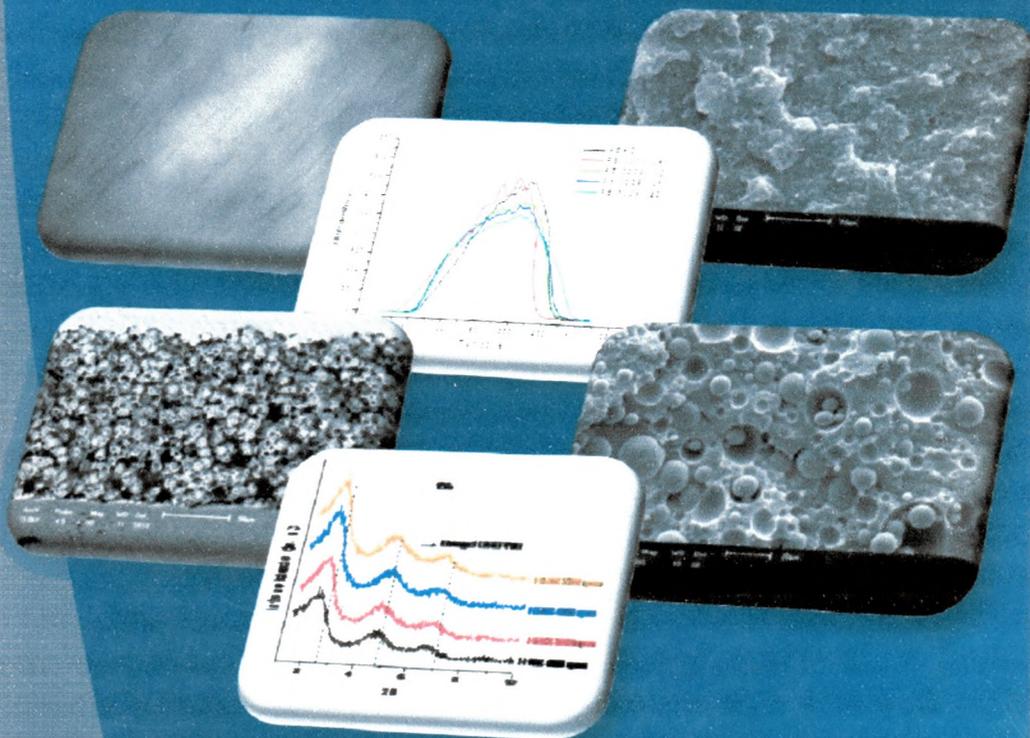


# NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Pesquisas na UFCG com argilas  
bentoníticas



Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson Alves de Mélo

# **NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

**Pesquisas na UFCG com argilas  
bentoníticas**

EDITORA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
CAMPINA GRANDE - EDUEFCG



# **NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Pesquisas na UFCG com argilas  
bentoníticas

ORGANIZADORES

---

Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson Alves de Mélo

1ª EDIÇÃO  
Campina Grande – PB  
2012

**Expediente**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

**Reitor**

Thompson Fernandes Mariz

**Vice-reitor**

José Edilson de Amorim

**Diretor Administrativo**

Antônio Clarindo Barbosa de Souza

**Conselho Editorial**

Benedito Antônio Luciano (CEEI)

Consuelo Padilha Vilar (CCBS)

Edjane E. Dias da Silva (CCJS)

Erivaldo Moreira Barbosa (CCJS)

José Helder Pinheiro (CH)

Onaldo Guedes Rodrigues (CSTR)

Marcelo Bezerra Grilo (CCT)

Carlos Alberto Vieira de Azevedo (CTRN)

**Editoração Eletrônica**

Vanessa da Nóbrega Medeiros e Amanda Melissa Damião Leite

**Capa**

Vanessa da Nóbrega Medeiros

**FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG**

N186 Nanocompósitos poliméricos: pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas /  
Edcleide Maria Araújo, Tomás Jeferson Alve de Mélo (orgs.). -1. ed. -  
Campina Grande: Edufcg, 2012.  
214 p. : il. color.

ISBN: 978-85-8001-070-1

Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), Unidade Acadêmica de Engenharia de  
Materiais (UAEMa).

1. Nanocompósitos. 2. Nanotecnologia. 3. Argilas Bentoníticas.  
4. Polímeros. I. Título.

CDU 66.095.26(043)

**APRESENTAÇÃO**

## APRESENTAÇÃO

A Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, por meio de sua Editora EDUFCG, apresenta de forma bastante lisonjeada a todos os pesquisadores e profissionais da Engenharia de Materiais e áreas afins o livro intitulado “*Nanocompósitos Poliméricos: Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas*”, de autoria dos professores Edcleide Maria Araújo e Tomás Jeferson Alves de Mélo, ambos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEMa, em colaboração com alunos de doutorado e mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEMat da UFCG.

Este livro traz a experiência dos professores e alunos da UFCG em um tema inovador: a nanotecnologia. O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, utilizando polímeros *commodities* e de engenharia, com argilas bentoníticas da região Nordeste e usando métodos de organofilização de argilas, bem como técnicas apropriadas e modernas de caracterização desses materiais, é uma contribuição relevante à pesquisa científica brasileira e ao desenvolvimento da nanotecnologia de compósitos no País.

É importante destacar que este livro é o resultado do esforço, da dedicação e de acurados estudos dos autores. Evidentemente, que o livro traz, de forma didática, uma contribuição importante para o aperfeiçoamento dos estudos sobre nanocompósitos, além de ser fruto dos resultados de muitos projetos de pesquisas, financiados por agências de fomento do governo federal (CNPq, CAPES, FINEP, PRH-25) e estadual (FAPESQ-PB), e que favoreceram a aquisição de diversos e modernos equipamentos de grande porte, assim como a concessão de bolsas para os alunos de pós-graduação.

Ressalte-se, adicionalmente, que o grande número de publicações científicas, todas absolutamente relevantes, fortaleceu o Grupo de Pesquisa do Programa de Pós Graduação (PPG-CEMat) da UFCG,

propiciando aos professores pesquisadores Edcleide Araújo e Tomás Jeferson, além da admiração dos que fazem a nossa Instituição, a credibilidade e o respeito dos seus pares no cenário nacional, como brilhantes pesquisadores da engenharia de materiais.

**Thompson Fernandes Mariz**  
*Reitor da UFCG*

# **PREFÁCIO**

## PREFÁCIO

Este livro foi concebido a partir de diversas pesquisas desenvolvidas em “*Nanocompósitos Poliméricos*” nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (DEMa/UFCG) – Paraíba. Desde a criação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat) na UFCG no ano de 2003, aliada a aprovação por agências de fomento do governo federal (CNPq, CAPES, FINEP, ANP-PRH/25, RENAMI/CNPq) e estadual (FAPESQ-PB) de diversos projetos e bolsas de doutorado, mestrado e iniciação científica relacionados a este tema, houve um aumento significativo no número de pesquisas em nanocompósitos motivadas principalmente pelo interesse na nanotecnologia.

A nanotecnologia vem recebendo atenção especial dos meios acadêmicos, industriais e estratégicos do Brasil e do mundo, sendo apontada como um dos setores mais promissores para novas conquistas e descobertas que certamente provocarão profundas transformações no desenvolvimento e entendimento do conhecimento científico, bem como nos mercados e na indústria em geral. A nanotecnologia pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Nesse contexto, o desenvolvimento de nanomateriais, em especial, os nanocompósitos com matrizes poliméricas, tornou-se relevante, principalmente pela sua principal característica que é a de utilizar cargas com partículas que se encontram dispersas no polímero na escala de nanômetros ( $10^{-9}$  m). As cargas mais utilizadas em nanocompósitos poliméricos são as argilas bentoníticas, pois elas se destacam por terem naturalmente na sua composição a predominância do argilomineral montmorilonita que apresenta uma elevada área superficial e favorece a interação com a matriz polimérica e, por conseguinte, propriedades diferenciadas ao novo material.

Outra grande motivação para o desenvolvimento de pesquisas em

nanocompósitos na UFCG foi devido ao estado da Paraíba possuir uma das maiores fontes de argilas bentoníticas do Brasil, onde as principais jazidas estão localizadas no Município de Boa Vista que representam a maior produção nacional de bentonita bruta e beneficiada. Portanto, por meio destas pesquisas desenvolvidas nos últimos anos na UFCG, estas argilas estão sendo utilizadas como cargas nanométricas em diferentes polímeros e, mais recentemente, em blendas poliméricas e no desenvolvimento de membranas, visando obter materiais com alto desempenho, pois a maioria dos trabalhos encontrados na literatura especializada utiliza argilas bentoníticas importadas e de custo elevado.

Desta forma, o uso destas argilas na mistura com polímeros, é importante para ampliar sua aplicação e agregar valor a uma matéria-prima extraída de minas da região, além das inúmeras vantagens obtidas em comparação com os compósitos tradicionais que utilizam cargas como caulim, talco, carbonato de cálcio e fibra de vidro. Usualmente, os compósitos tradicionais são compostos por um alto teor de carga inorgânica (maior que 10% em peso) para se ter uma melhora nas propriedades. Todavia, o teor elevado de carga pode deteriorar outras propriedades, como o aumento na densidade do produto e perda na tenacidade. Além do mais, a processabilidade e a dispersão da carga são dificultadas pelo aumento na viscosidade que também contribui para elevar o nível de torque durante o processo, aumentando o consumo de energia e o desgaste dos equipamentos. Por outro lado, os nanocompósitos obtidos com partículas nanométricas, em teores menores que 5% em peso não comprometem a densidade e a processabilidade e promovem mudanças nas propriedades da matriz polimérica, tais como: a) temperatura de distorção térmica (HDT) mais alta; b) elevado módulo (rigidez) e resistência tênsil; c) baixa inflamabilidade; d) alta resistência química; e) barreira contra a permeação de líquidos e gases; f) e no controle da porosidade e permeabilidade de membranas poliméricas obtidas com estes materiais. Os nanocompósitos são de grande interesse para a indústria em diferentes segmentos de mercado: automóveis, motocicletas, embalagens flexíveis e rígidas, construção civil, carcaças de eletroeletrônicos, calçados, utilidades domésticas, processos de separação com membranas, etc..

O Leitor encontrará no capítulo 1, conceitos e fundamentos sobre

argilas bentoníticas e nanocompósitos poliméricos. Nos demais capítulos serão vistos alguns resultados das pesquisas desenvolvidas em nanocompósitos poliméricos utilizando polímeros comuns, tais como: commodities do tipo polietileno e polipropileno; polímeros de engenharia: poliamida 6 e poliamida 66; biopolímeros de PLA e de blendas PLA/PBAT e diversos compatibilizantes poliméricos. A argila regional utilizada nas pesquisas foi a bentonita sódica que foi modificada com diferentes sais quaternários de amônio, de modo a torná-la organofílica e compatível com os polímeros orgânicos. Também o leitor terá a oportunidade de conhecer os processos de organofilização de argilas, os processos de obtenção de nanocompósitos e membranas e as técnicas mais utilizadas para caracterização dos mesmos. Portanto, até o presente momento as pesquisas desenvolvidas em nanocompósitos poliméricos, apresentaram resultados promissores e no mesmo nível que os encontrados em outros trabalhos divulgados na literatura. Entretanto, não se pretende dar a este livro uma importância maior que a de milhares de artigos e dezenas de livros já publicados em todo o mundo neste tema, ao contrário, tem o objetivo de divulgar e compartilhar a experiência na pesquisa que os autores tiveram na UFCG, principalmente por utilizar uma matéria-prima regional no desenvolvimento destes nanomateriais.

Nossos agradecimentos à UFCG pela edição deste livro, às agências que fomentam as pesquisas, às empresas fornecedoras dos polímeros e argilas, a todos os alunos de pós-graduação e de iniciação científica envolvidos cuja colaboração ao longo dos anos foi decisiva para a confecção desta obra e, especialmente, a aluna de doutorado Vanessa da N. Medeiros e aos pesquisadores Amanda Melissa D. Leite e Renê A. da Paz, pelo empenho na formatação do livro.

Boa leitura e que o “mundo dos nanocompósitos e da nanotecnologia” fascine você também!

Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson A. Mélo

## SUMÁRIO

	Pág.
<b>CAPÍTULO 1 Argilas Bentoníticas e Nanocompósitos Poliméricos</b>	<b>15</b>
Renata Barbosa, Edcleide M. Araújo , Tomás Jeferson A. Mélo	
<b>CAPÍTULO 2 Avaliação da Inflamabilidade em Nanocompósitos PEAD/Argila organofílica/Agente compatibilizante</b>	<b>31</b>
Renata Barbosa, Edcleide M. Araújo , Tomás Jeferson A. Mélo, Alberto Frache	
<b>CAPÍTULO 3 Nanocompósitos de PP/Argila Bentonítica</b>	<b>49</b>
André Wesley B. Rodrigues, Edcleide Maria Araújo, Tomás Jeferson A. Mélo	
<b>CAPÍTULO 4 Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila: Efeito do Peso Molecular</b>	<b>77</b>
Renê Anisio da Paz, Vanessa da N. Medeiros, Larissa F. Maia, Edcleide M. Araújo, Tomás Jeferson A. Mélo	
<b>CAPÍTULO 5 Desenvolvimento de Nanocompósitos de Blendas Poliméricas com Matriz de PA6 e argila</b>	<b>103</b>
Pankaj Agrawal, Gustavo F. Brito, Edcleide M. Araújo, Tomás Jeferson A. Mélo	
<b>CAPÍTULO 6 Nanocompósitos de PA6 e PA66/Argila: Obtenção e Aplicação em Membranas</b>	<b>133</b>
Amanda Melissa D. Leite, Larissa F. Maia, Vanessa da N. Medeiros, Edcleide Maria Araújo, Hélio de L. Lira, Tomás Jeferson A. Mélo	

- CAPÍTULO 7 Membranas Obtidas de Nanocompósitos Pelos Métodos de Intercalação por Fusão e Solução** 149  
Keila M. de Medeiros, Luana R. Kojuch, Edcleide M. Araújo, Hélio de L. Lira, Tomás Jeferson A. Mélo
- CAPÍTULO 8 Bionanocompósitos de Blendas PLA/PBAT: Efeito da Adição de Argila Organofílica nas Propriedades e no Processo de Biodegradação** 169  
Josiane D. Viana, Edcleide M. Araújo, Tomás Jeferson A. Mélo
- CAPÍTULO 9 Nanocompósitos a Partir de Biopolímeros: Nanobiocompósitos** 195  
Gustavo F. Brito, Pankaj Agrawal, Edcleide M. Araújo, Tomás Jeferson A. Mélo

# Capítulo 1

---

## ARGILAS BENTONÍICAS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

**Renata Barbosa  
Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson A. Mélo**

# ARGILAS BENTONÍICAS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Renata Barbosa  
Edcleide M. Araújo  
Tomás Jeferson A. Mélo

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos focos da nanotecnologia no setor de plásticos é a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Estes materiais representam um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros[1]. Os nanocompósitos poliméricos representam uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz do polímero encontram-se dispersas em dimensões nanométricas. Dependendo da matriz polimérica e do desenvolvimento na obtenção dos nanocompósitos, tem-se observado que, mesmo em pequenas quantidades a presença destas cargas promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas dos polímeros (Figura 1), em comparação aos polímeros puros e aos tradicionais compósitos poliméricos. As cargas mais utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos são as argilas bentoníticas por apresentarem características que fornecem a obtenção de partículas em escala nanométrica [2].

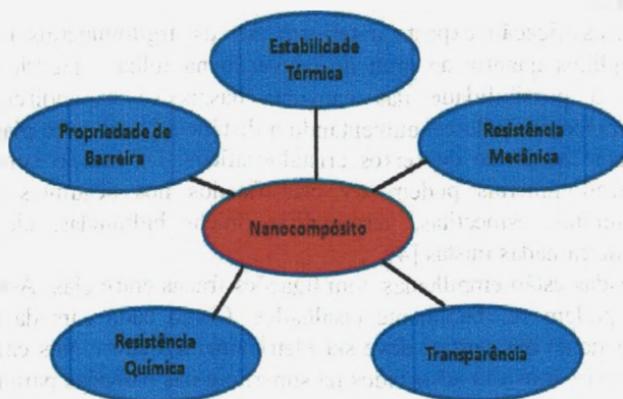


Figura 1: Melhorias de propriedades dos nanocompósitos.

Fonte: Oliveira Jr, A. R.<sup>[3]</sup>.

## 2. ARGILAS

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a  $2\mu\text{m}$ ) e formadas 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. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além deles, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos <sup>[4]</sup>.

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não – argilominerais e a distribuição granulométrica de suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e, por isso é, chamada de filossilicatos (Figura 2). Cada camada é composta por uma ou mais folhas de tetraedros de sílica e octaedros de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedro).

Além da classificação exposta anteriormente, os argilominerais também podem ser divididos quanto: ao grau de ocupação na folha octaédrica (di x trioctaédricos); à possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância basal entre planos; e, ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões, os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinítas, esmectítas, vermiculítas, micas hidratadas, clorítas e argilominerais de camadas mistas [4].

Essas camadas estão empilhadas com ligações fracas entre elas. Assim, os argilominerais podem ser facilmente cisalhados. 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, originando propriedades tecnológicas importantes <sup>[6]</sup>.

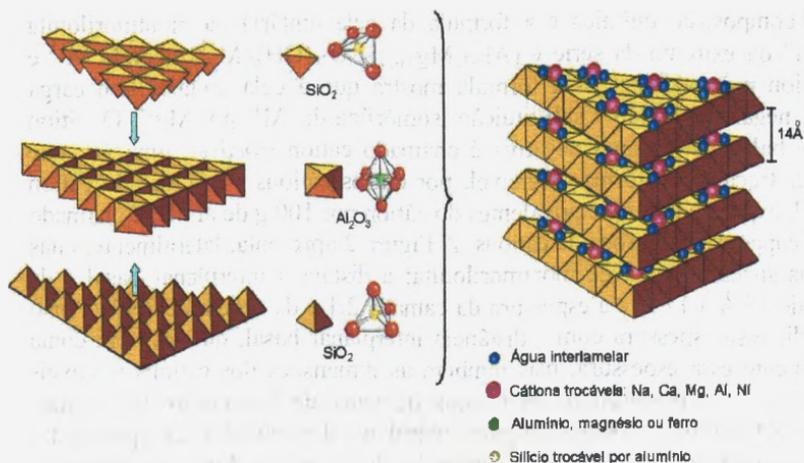


Figura 2: Estrutura 2:1 dos filossilicatos

Fonte: Martins, A.B. [5]

## 2.1 ARGILAS BENTONÍTIICAS

Segundo Ross e Shannon (1926) [7], bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica.

Conforme Darley e Gray (1988) [8], o termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Esta argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888, William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de Taylorite, sugerindo em seguida “bentonita”, uma vez que a primeira denominação já era utilizada. Anos mais tarde, geólogos concluíram que a bentonita era formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas, e a forma pela qual a argila foi originada foi tomada como parte da definição desta rocha. Ao mesmo tempo, esta definição é inadequada, levando-se em consideração que em outros países os depósitos de bentonita não foram originados pela ação vulcânica, por isto, a definição dada por Grim e Nuven (1978) é preferida, ou seja, bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmetita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral.

A composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita “teórica” ou extremo da série é  $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$ , onde  $M^{+1}$  é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa, devido à substituição isomórfica do  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$ . O cátion  $M^{+}$  que balanceia a carga negativa é chamado cátion *trocável*, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions <sup>[4]</sup>. O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions. A Figura 2 apresenta, lateralmente, duas camadas sucessivas 2:1 de montmorilonita; a distância interplanar basal é da ordem de 15 Å a 17 Å e a espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å (não confundir essa espessura com a distância interplanar basal, que leva em conta não somente essa espessura, mas também as dimensões dos cátions trocáveis intercalados e a presença de moléculas de água de hidratação dos cátions trocáveis). O cátion  $M^{+}$  ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (e, portanto, também intercaladas), podem-se ter valores diferentes da distância interplanar basal.

Devido à possibilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água), a montmorilonita e demais argilominerais do grupo da esmectita são comumente chamados de “argilominerais com distância basal expansível reversivelmente”. Dessa propriedade, decorre um grande número de aplicações dos argilominerais do grupo da esmectita, tais como a montmorilonita e a hectorita, em particular para a produção de algumas argilas especiais.

## 2.2. CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍTIAS

De acordo com Díaz et al. (1992) <sup>[9]</sup>, as argilas bentoníticas 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.

Conforme o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar 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. Uma ilustração é apresentada na Figura 3. Assim, conforme Diaz et al. (1992)<sup>[9]</sup>, essas argilas podem ser divididas de acordo com o tipo de cátion trocável em:

- Bentonitas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio, o mesmo se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre planos em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersa 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 em um aumento considerável no volume da bentonita quando imersa em água. Elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.

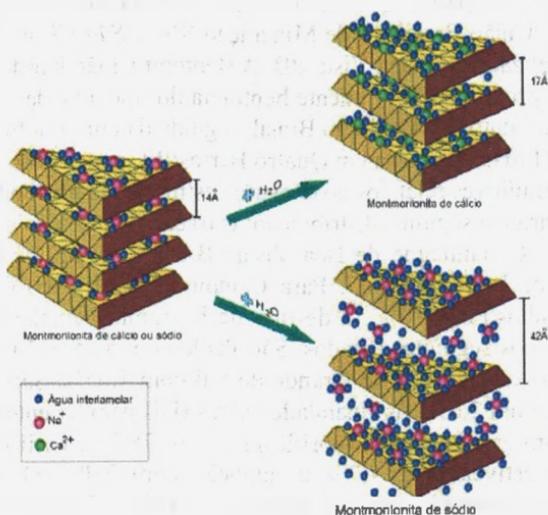


Figura 3: Hidratação da montmorilonita de cálcio e sódio

Fonte: Martins, A.B. [5].

## 2.3 OCORRÊNCIAS E CONSUMO DAS ARGILAS BENTONÍTIAS

No Nordeste brasileiro, na Província Estrutural Borborema, com uma superfície de aproximadamente 380.000Km<sup>2</sup>, que se estende do Estado de Sergipe ao Estado do Ceará, englobando várias ocorrências sedimentares, são registradas importantes ocorrências de argilas esmectíticas da Formação Campos Novos. Os depósitos sedimentares que contêm argilas esmectíticas nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, distrito de Boa Vista, estão localizados a 60Km da cidade de Campina Grande no Estado da Paraíba <sup>[10]</sup>.

O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24% <sup>[11]</sup>.

A produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 329.647 t em 2007. Este montante representa menos 21% em relação a 2006. Em 2007 a Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira e São Paulo vem em seguida, com 7,3%, a Bahia em terceiro lugar com 3,9% e, por último, o Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, quatorze empresas atuam neste segmento no país. A maior delas é a Bentonit União Nordeste. A queda na produção bruta pode estar relacionada à paralisação da lavra, por razões técnicas e econômicas de duas empresas: União Brasileira de Mineração S/A e *Süd Chemie* do Brasil LTDA, ambas localizadas em Boa Vista/PB. A Bentonit União Nordeste situada em Boa Vista/PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 98,7% deste produto produzido no Brasil, seguida da empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda, localizada em Quatro Barras/PR, com 1,3%.

Os dados preliminares relativos ao consumo estimado de bentonita bruta no ano de 2007 indicaram a seguinte distribuição: extração de petróleo/gás (54%) e pelotização (46%). O município de Boa Vista/PB foi o destino de (88%) das vendas de bentonita bruta em 2007. Para Campina Grande/PB foi destinado 8,9% e para Pocinhos/PB 3,10%. O destino de bentonita beneficiada (moída seca) se distribuiu nos seguintes Estados: São Paulo com 53,5%, Minas Gerais com 30,7%, Paraná com 5,2%, Rio Grande do Sul com 4,65%, Santa Catarina com 3,4% e Bahia com 2,6%. As finalidades industriais para a bentonita moída seca se distribuíram entre graxas e lubrificantes com 78,7%, fertilizantes com 11,1%, óleos comestíveis com 7,7% e fundição com 2,4%. O destino da bentonita ativada foi apurado entre os seguintes Estados: Espírito Santo com 44,4%, Minas Gerais com 27,7%, Rio Grande do Sul com 11,6%, Santa Catarina com 9,6%, São Paulo com 5,3%, e Rio de Janeiro com 1,4%. Os usos industriais da bentonita ativada se distribuíram entre: pelotização de minério de ferro com 63%, fundição com 19,7%, ração animal com 11,6%, extração de petróleo e gás com 5,5% e outros produtos químicos com 0,2% <sup>[11]</sup>.

## 2.4 ARGILAS BENTONÍTIAS ORGANOFÍLICAS

Bentoníticas organofílicas são argilas que podem ser preparadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica e pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas <sup>[12-14]</sup>. Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica <sup>[15]</sup>, como ilustra a Figura 4. Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, os cátions alquilamônio e alquilfosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica <sup>[16]</sup>.

Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica, o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar <sup>[13]</sup>.

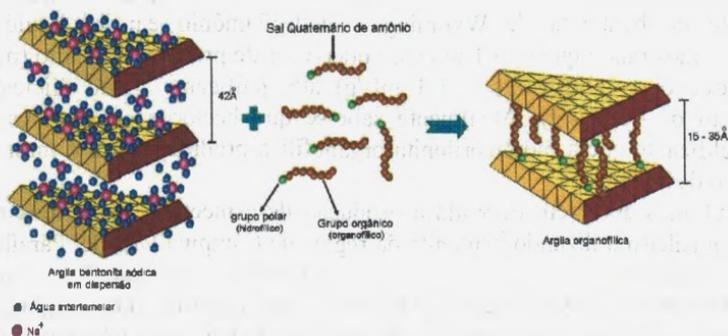


Figura 4: Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila. Fonte: Martins, A.B. <sup>[5]</sup>.

Santos (1992) <sup>[17]</sup> afirma que a preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes. A expansão que ocorre na distância basal entre planos é facilmente verificada por difração de raios - X.

No cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio de esmectitas ou bentonitas sódicas produzindo compostos estáveis. O primeiro caso sintetizado a despertar interesse tecnológico foi o cátion tetrametilamônio  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ , cuja sigla é TMA. A substituição do cátion  $\text{Na}^+$  pelo cátion quaternário de amônio altera o valor da distância interplanar basal de 15,4 Å da montmorilonita <sup>[18]</sup>.

Em 1941, a Baroid Division da National Lead Industries nos Estados Unidos estabeleceu uma bolsa para pesquisa no Mellon Institute of Industrial Research em Pittisburgh, Pa (atualmente Carnegie - Mellon University), intitulada "Novos Usos para Bentonita". O grupo de pesquisadores foi liderado pelo Dr. J. W. Jordan, hoje considerado o pai da tecnologia da bentonitas organofílicas. O foco da pesquisa estava em torno do fato de que a bentonita sódica é hidrofílica, incha em água e é agente gelificante muito eficiente em muitos sistemas aquosos; entretanto, o inchamento e o poder gelificante não ocorrem em líquidos orgânicos. A grande contribuição de Jordan foi mostrar que bentonitas trocadas com cátions quaternários de amônio - "quats" como foram chamadas - eram organofílicas e excelentes gelificantes em muitos líquidos orgânicos. Jordan (1949) <sup>[19]</sup> publicou uma tabela, hoje clássica, do inchamento de bentonita de Wyoming - dodecilamônio em 44 líquidos orgânicos - mostrando que o inchamento poderia ser de praticamente nulo (não gelifica; ex.: óleo lubrificante - 1,3 mL/g) até gelificante muito eficiente (inchamento de 44 mL/g). Atualmente sabe-se que hectorita organofílica é melhor gelificante que a montmorilonita organofílica produzida com o mesmo quaternário de amônio <sup>[20]</sup>.

Nos últimos anos tem ocorrido à produção de esmectita organofílica no Nordeste brasileiro utilizando bentonita da região de Campina Grande, Paraíba. Também há alguns produtores de bentonitas organofílicas em São Paulo, que utilizam bentonitas de São Paulo, da Paraíba e da Argentina. Os compostos quaternários de amônio mais empregados nesses produtos são fabricados no Brasil, especialmente a partir de óleo de coco ( $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{16}$ ) e de sebo ( $\text{C}_{18}$ ), ambos ricos em ácidos graxos para a produção das alquilaminas com cadeias de  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{18}$ . Nas Universidades de São Paulo e Federal de Campina Grande vêm sendo realizadas, regularmente, pesquisas sobre síntese de bentonitas organofílicas e suas aplicações como adsorventes de poluentes em efluentes industriais e para

nanocompósitos utilizando bentonitas de Boa Vista - Paraíba, Franca - São Paulo, Argentina e dos Estados Unidos <sup>[12, 21-25]</sup>.

O primeiro uso industrial de bentonitas organofílicas foi desenvolvido por Jordan na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70 °C, substituindo os sabões de cálcio ou alumínio pelas bentonitas; esses produtos receberam os nomes comerciais de "Bentonas" e "Astrotone". Posteriormente as bentonitas organofílicas foram usadas em lugar de bentonita sódica em fluidos tixotrópicos contendo líquidos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, especialmente no oceano e em camadas salinas. Atualmente, além destas aplicações, são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas e, mais recentemente, na preparação de "nanocompósitos polímero-bentonita organofílica". Não existem bons dados estatísticos sobre a produção mundial de bentonitas e hectoritas organofílicas. Contudo, as estimativas estão entre 30 e 40 mil toneladas por ano. O maior produtor continua sendo a National Lead Industries (Bentonas), seguido pela Süd-Chemie (Tixogel), Southern Clay Products (Cloisite e Claytone): A Industrial Mineral Ventures produz hectorita organofílica <sup>[26]</sup>.

### 3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos são materiais nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Nos nanocompósitos de polímero/argila, a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo fator de forma elevadíssimo. Além disso, a concentração de argila nos nanocompósitos é inferior a 5% em peso <sup>[27]</sup>.

O Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Toyota (em Nagakute, Aichi/Japão) demonstrou pela primeira vez em 1970 que as camadas 2:1 de uma esmectita organofílica podem ser dispersas (esfoliadas, buscando individualizar as camadas 2:1, com cerca de 1 nm de espessura) em um polímero de engenharia, gerando materiais do tipo "nanocompósitos polímero-argila" <sup>[28]</sup>. Esses materiais apresentam valores de propriedades mecânicas que são muito bons, tais como rigidez, resistência ao impacto e à flexão mais elevados que os dos compósitos com as cargas tradicionais micrométricas. Os efeitos da adição de 5% de montmorilonita organofílica são equivalentes a 40% em massa de talco como carga em poliamida 6 e polipropileno. A Toyota patenteou o processo de fabricação do nanocompósito, o qual passou a ser utilizado para partes internas de veículos automotivos em todo o mundo. Segundo Eusebi, chefe do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da General Motors, "os nanocompósitos terão um impacto positivo na indústria

automobilística nas próximas duas décadas, especialmente devido ao aumento da estabilidade térmica". Esse campo de nanocompósitos polímeros-montmorilonitas organofílicas ou híbridos argilas-polímeros tem, portanto, um futuro extremamente promissor<sup>[28]</sup>.

A preparação de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada de diferentes formas, entre elas: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação a partir do estado fundido. Sendo esta última a alternativa tecnológica mais viável uma vez que não é requerido o uso de solvente e os equipamentos utilizados para tal (extrusoras, etc) são aqueles que já se encontram disponíveis em linhas de produção industrial<sup>[29]</sup>.

Na intercalação a partir do estado fundido o polímero é misturado com a argila organofílica e processado no estado fundido possibilitando a intercalação de suas cadeias entre as camadas da argila.

O processo de preparação de nanocompósitos via intercalação no estado fundido foi primeiramente reportado por Vaia e colaboradores em 1993. Nesta oportunidade os autores prepararam nanocompósitos através da intercalação direta de poliestireno (PS) em uma montmorilonita modificada com alquilamônio. A estratégia consistiu na mistura do termoplástico no estado fundido com a argila organofílica seguida por tratamento térmico acima da T<sub>g</sub> do polímero por várias horas. A intercalação foi monitorada por difração de raios-X e mostrou que o pico referente ao plano basal da argila (001) foi sendo deslocado para valores de 2 $\theta$  menores com o aumento do tempo de tratamento térmico. Fato este que demonstra o aumento da distância interplanar da argila indicando a ocorrência de intercalação.

Algumas estruturas podem ser formadas, após a síntese do compósito polímero-argila, de acordo com a natureza dos componentes utilizados (argila, agente de acoplagem e matriz polimérica) e o método de preparação (Figura 5):

**a) Microcompósito:** quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila forma-se uma estrutura semelhante à de um compósito convencional (Figura 5a) e a argila terá o comportamento de uma carga, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria nas propriedades. Neste caso, não há formação de um nanocompósito verdadeiro.

**b) Nanocompósito intercalado:** a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral ocorre de forma que há um aumento da distância basal das camadas, mas sem destruir o empilhamento natural da argila que é mantido por forças de Van der Waals. (Figura 5b).

nanocompósitos utilizando bentonitas de Boa Vista - Paraíba, Franca - São Paulo, Argentina e dos Estados Unidos [12, 21-25].

O primeiro uso industrial de bentonitas organofílicas foi desenvolvido por Jordan na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70 °C, substituindo os sabões de cálcio ou alumínio pelas bentonitas; esses produtos receberam os nomes comerciais de "Bentonas" e "Astrotone". Posteriormente as bentonitas organofílicas foram usadas em lugar de bentonita sódica em fluidos tixotrópicos contendo líquidos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, especialmente no oceano e em camadas salinas. Atualmente, além destas aplicações, são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas e, mais recentemente, na preparação de "nanocompósitos polímero-bentonita organofílica". Não existem bons dados estatísticos sobre a produção mundial de bentonitas e hectoritas organofílicas. Contudo, as estimativas estão entre 30 e 40 mil toneladas por ano. O maior produtor continua sendo a National Lead Industries (Bentonas), seguido pela Süd-Chemie (Tixogel), Southern Clay Products (Cloisite e Claytone): A Industrial Mineral Ventures produz hectorita organofílica [26].

### 3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos são materiais nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Nos nanocompósitos de polímero/argila, a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo fator de forma elevadíssimo. Além disso, a concentração de argila nos nanocompósitos é inferior a 5% em peso [27].

O Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Toyota (em Nagakute, Aichi/Japão) demonstrou pela primeira vez em 1970 que as camadas 2:1 de uma esmectita organofílica podem ser dispersas (esfoliadas, buscando individualizar as camadas 2:1, com cerca de 1 nm de espessura) em um polímero de engenharia, gerando materiais do tipo "nanocompósitos polímero-argila" [28]. Esses materiais apresentam valores de propriedades mecânicas que são muito bons, tais como rigidez, resistência ao impacto e à flexão mais elevados que os dos compósitos com as cargas tradicionais micrométricas. Os efeitos da adição de 5% de montmorilonita organofílica são equivalentes a 40% em massa de talco como carga em poliamida 6 e polipropileno. A Toyota patenteou o processo de fabricação do nanocompósito, o qual passou a ser utilizado para partes internas de veículos automotivos em todo o mundo. Segundo Eusebi, chefe do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da General Motors, "os nanocompósitos terão um impacto positivo na indústria

automobilística nas próximas duas décadas, especialmente devido ao aumento da estabilidade térmica”. Esse campo de nanocompósitos polímeros-montmorilonitas organofílicas ou híbridos argilas-polímeros tem, portanto, um futuro extremamente promissor <sup>[28]</sup>.

A preparação de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada de diferentes formas, entre elas: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação a partir do estado fundido. Sendo esta última a alternativa tecnológica mais viável uma vez que não é requerido o uso de solvente e os equipamentos utilizados para tal (extrusoras, etc) são aqueles que já se encontram disponíveis em linhas de produção industrial <sup>[29]</sup>.

Na intercalação a partir do estado fundido o polímero é misturado com a argila organofílica e processado no estado fundido possibilitando a intercalação de suas cadeias entre as camadas da argila.

O processo de preparação de nanocompósitos via intercalação no estado fundido foi primeiramente reportado por Vaia e colaboradores em 1993. Nesta oportunidade os autores prepararam nanocompósitos através da intercalação direta de poliestireno (PS) em uma montmorilonita modificada com alquilamônio. A estratégia consistiu na mistura do termoplástico no estado fundido com a argila organofílica seguida por tratamento térmico acima da T<sub>g</sub> do polímero por várias horas. A intercalação foi monitorada por difração de raios-X e mostrou que o pico referente ao plano basal da argila (001) foi sendo deslocado para valores de 2θ menores com o aumento do tempo de tratamento térmico. Fato este que demonstra o aumento da distância interplanar da argila indicando a ocorrência de intercalação.

Algumas estruturas podem ser formadas, após a síntese do compósito polímero-argila, de acordo com a natureza dos componentes utilizados (argila, agente de acoplagem e matriz polimérica) e o método de preparação (Figura 5):

**a) Microcompósito:** quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila forma-se uma estrutura semelhante à de um compósito convencional (Figura 5a) e a argila terá o comportamento de uma carga, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria nas propriedades. Neste caso, não há formação de um nanocompósito verdadeiro.

**b) Nanocompósito intercalado:** a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral ocorre de forma que há um aumento da distância basal das camadas, mas sem destruir o empilhamento natural da argila que é mantido por forças de Van der Waals. (Figura 5b).

**c) Nanocompósito esfoliado ou delaminado:** a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância basal entre planos 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 homogêneas dispersas na matriz polimérica orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por inúmeros nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento. (Figura 5c).

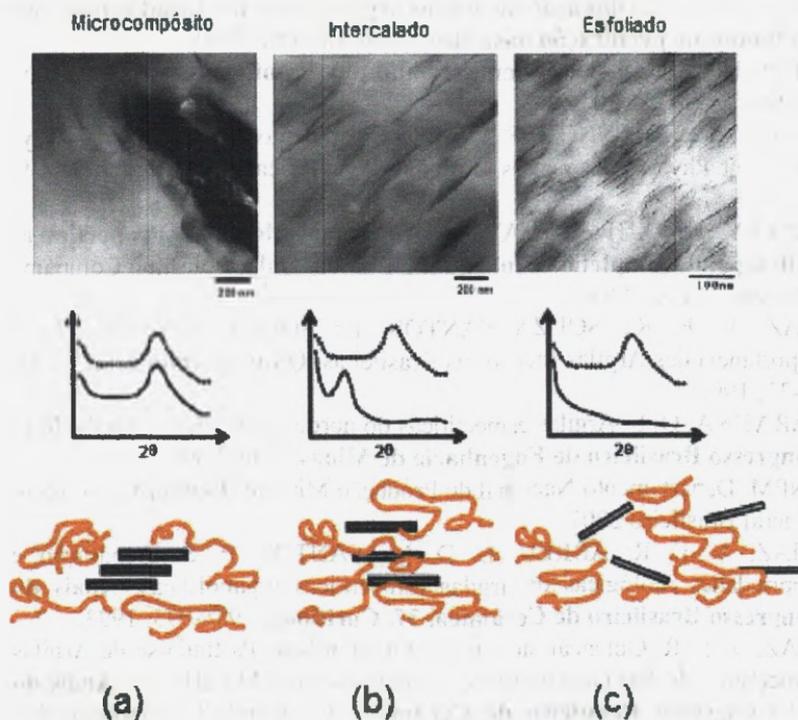


Figura 5: Representação dos tipos de estruturas dos sistemas polímero/argila  
 Fonte: Paul & Robeson<sup>[30]</sup>

#### 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NAM, P. H. et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/ clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9633-9640, 2001.
- [2] WANG, K. H et al. Synthesis and charcterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
- [3] OLIVEIRA Jr, A. R. Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos Polipropileno-Argila. In: NANOTEC EXPO, ITM Expo, São Paulo, 2005.
- [4] SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 1989.
- [5] MARTINS, A. B. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**. Relatório ANP/PRH-25, 2007.
- [6] GRIMSHAW, R. W. **The chemistry and physics of clays**. 4<sup>th</sup>. Ed Fairfax: Techbooks, 1971.
- [7] ROSS, C. S & SHANNON, E. V. Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties, **Journal of American Ceramic Society** 9, 77, 1926.
- [8] DARLEY, H. C. H & GRAY, G. R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.
- [9] DÍAZ, V. F. R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. A Importância das Argilas Industriais Brasileiras, **Química Industrial**, v. 42, 33-37, 1992.
- [10] BARAÚNA, O. S. Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro, **Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas**, 2, 667-698, 1993.
- [11] DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral, **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro 2007.
- [12] DÍAZ, V. F. R; ABREU, L. D. V.; SANTOS, P. S. Preparação e propriedades reológicas de argilas esmectíticas organofílicas. **Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 37, Curitiba, p. 988-995, 1993.
- [13] DÍAZ, V. F. R. Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argilas Esmectita e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75, **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)**, Florianópolis-SC, 43201-43213, 1999.
- [14] DÍAZ, V. F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Key Engineering Materials**, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
- [15] JOSÉ, C. L. V., C.A., DÍAZ., BUCHLER, P.M. Sinterização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol, **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, maio, 2002.

- [16] QUTUBUDDIN, X. F. Polymer-clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene, **Polymer**, v. 42, 807-813, 2001.
- [17] SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 1992.
- [18] LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉRKÁNY, I. Em Handbook of Clay Science; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., eds.; Elsevier: Amsterdam, p. 309-378, 2006.
- [19] JORDAN, J. W. Organophilic bentonites I: swelling in organic liquids. **Journal of Physical Chemistry**, v.53, p.294-306, 1949.
- [20] LABA, D. **Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries**, Marcel Dekker: New York, 1993.
- [21] PEREIRA, K. R. O. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2003.
- [22] ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2003.
- [23] RODRIGUES, A. W. B. **Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizante no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2006.
- [24] BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.
- [25] PAZ, R. A.. **Efeito do peso molecular da poliamida 6 no Desenvolvimento de nanocompósitos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2008.
- [26] QUARMLEY, J. Em **Industrial Clays**; Keegan, N., ed.; 3rd ed., Industrial Minerals Information: Surrey, 2000, p. 4-12.
- [27] BOESEL, L. F. Nanocompósitos de Poli (tereftalato de etileno) e argila. 89 páginas. Dissertação (Mestrado Em Ciência e Engenharia de Materiais)-UFSCar, São Carlos, 2001.
- [28] PINNAVAIA, T. J., BEALL, G. W. **Polymer-Clay Nanocomposites**, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, N.Y., Weinheim, Brisbane Singapore, Toronto, 3-98, 2000.
- [29] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials**

**Science and Engineering**, v. 28, p. 1-36, 2000.

- [30] PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**. Article in press, 2008.

# AVALIAÇÃO DA INFLAMABILIDADE EM NANOCOMPÓSITOS PEAD/ARGILA ORGANOFÍLICA/AGENTE COMPATIBILIZANTE

Renata Barbosa

Edcleide M. Araújo

Tomás Jeferson A. Mélo

Alberto Frache

## I. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem um significado especial para a inovação industrial. Presente em vários produtos do nosso cotidiano, como nos protetores solares, em calçados esportivos, telefones celulares, tecidos, cosméticos, automóveis, medicamentos, entre outros. Uma das características marcantes da nanotecnologia é sua multidisciplinaridade. Trata-se do encontro de ciências, onde as diferentes interfaces são ricas de relevantes problemas científicos e oportunidades de geração de novas tecnologias. As previsões para o mercado global da nanotecnologia, envolvendo a produção e a comercialização de produtos e equipamentos, estimam um valor de mais de um trilhão de dólares, em 2015 <sup>[1]</sup>.

Nanocompósitos são definidos como uma classe de materiais híbridos, onde a fase reforçante encontra-se em dimensão nanométrica e que apresentam, em baixos teores de carga (1-5%), propriedades equivalentes ou superiores às exibidas por compósitos convencionais preparados com teores de carga bem mais elevados (20-50%) <sup>[2]</sup>. Dentre as propriedades de maior interesse apresentadas por nanocompósitos, destacam-se as propriedades de barreira, mecânica, estabilidade térmica e resistência à chama. O aumento nessas propriedades é atribuído à maior área de contato polímero/carga nanométrica. Este conjunto de características torna possível a aplicação destes materiais em diferentes setores industriais como, por exemplo, o de embalagens alimentícias, filmes poliméricos e indústria automobilística, entre outros.

Bentoníticas organofílicas são argilas que são usadas em nanocompósitos poliméricos e podem ser preparadas a partir de bentonítica sódica, que é altamente hidrofílica e pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas <sup>[3-5]</sup>. Nestas dispersões

aquosas de bentoníticas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonítica, passando-a de hidrofílica para organofílica<sup>[6]</sup>. Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentoníticas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, os cátions alquilamônio e alquilfosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica<sup>[7]</sup>.

A resistência ao fogo tem sido melhorada pela utilização de argilas organofílicas em matrizes poliméricas. Os nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter auto extingüível. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa<sup>[8]</sup>. Observou-se que o comportamento da estrutura de um nanocompósito esfoliado no início da chama é diferente na extinção da chama, onde as lamelas têm a função de fazer um bloqueio da combustão e favorecer a formação de camadas termicamente isolantes.

Os diversos estudos de inflamabilidade em nanocompósitos têm necessitado o entendimento de um mecanismo na redução do pico de HRR, que significa a taxa de liberação de calor e conseqüentemente a resistência à chama. Este comportamento se deve à formação de uma camada protetora na superfície da argila criada durante a queima do polímero. Gilman et al.<sup>[9]</sup> primeiro propôs a formação da camada durante a combustão e o aparecimento de uma estrutura multicamada de silicato-carbonáceo devido à recessão da resina polimérica na superfície através da pirólise. A ocorrência da estrutura multicamada de silicato-carbonáceo melhora o desempenho e a ação da estrutura de reforço como um bom isolante, conseqüentemente, diminuindo o escape dos produtos voláteis gerados durante a decomposição.

Benson e Nangia propuseram um mecanismo para explicar a oxidação das cadeias poliméricas e consideraram a existência de dois mecanismos. O primeiro, a baixas temperaturas, envolve a oxidação nas cadeias através da geração dos radicais livres e dos produtos principais (os hidroperóxidos e as espécies oxigenadas). O segundo, a altas temperaturas, a perda de hidrogênio (hidrogenação oxidativa). Em condições normais de combustão, o primeiro processo prevalece e subseqüentemente ocorre à volatilização do polímero. Por outro lado, o segundo mecanismo prevalece para nanocompósitos, quando ocorre a aromatização e a redução da taxa de oxidação, indicado pela formação da camada carbonácea. Nos microcompósitos, a volatilização ocorre por conta

do fraco contato entre a argila e o polímero, ocorrendo com isso um colapso na estrutura.

Recentemente outros autores avaliaram o comportamento de inflamabilidade de nanocompósitos polímero/argila organofílica, na forma de masterbatch comercial e agente compatibilizante e comparou o desempenho com os nanocompósitos preparados com aditivo antichama comercial a base de polifosfato. Os nanocompósitos foram avaliados através dos testes do calorímetro do cone e índice de limite de oxigênio. Os testes mostraram que os sistemas a base de argila organofílica e compatibilizante tiveram reduzido o tempo necessário para ignição do nanocompósito quando comparado a matriz, enquanto os índices de limite de oxigênio foram maiores para os nanocompósitos quando comparados a matriz pura e menores taxas de perda de massa para o sistema contendo aditivo antichama comercial<sup>[10]</sup>.

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) /argila bentonítica foram desenvolvidos através da modificação da argila usando quatro diferentes tipos de sais quaternários de amônio. A estabilidade térmica e a inflamabilidade dos sistemas foram determinadas por termogravimetria e segundo a norma UL-94 HB, respectivamente. Observou-se que a presença da argila organofílica na matriz polimérica aumentou levemente a temperatura de degradação dos sistemas em relação ao polímero puro. Em geral, as propriedades mecânicas dos sistemas apresentaram valores superiores em relação à matriz e o tipo de argila modificada com os diferentes sais afetou as propriedades. Os sistemas apresentaram atraso da velocidade de queima em aproximadamente 17% em relação ao PE puro, indicando uma melhoria no comportamento de inflamabilidade dos nanocompósitos. Para fins de comparação, dois tipos de retardantes de chama comerciais foram utilizados para a avaliação da inflamabilidade e, mostraram que o sistema PEAD/argila organofílica foi mais eficiente do que PEAD/retardantes de chama comerciais<sup>[11]</sup>.

O calorímetro de cone tem sido o instrumento mais importante nas pesquisas e no desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades retardantes de chama<sup>[12]</sup>. Propriedades relevantes ao fogo como a taxa de perda ao calor (HRR), pico da taxa de perda ao calor (pHRR), produção de fumaça, CO<sub>2</sub> e CO são vitais para a avaliação da retardância ao fogo. A taxa de perda ao calor e em particular o pico da taxa de perda ao calor são os parâmetros mais importantes de medição. A redução dos dados de HRR em nanocompósitos esfoliados e intercalados/esfoliados com baixo teor em massa de argila modificada indica a melhoria da inflamabilidade em resinas termoplásticas e termorrígidas<sup>[13]</sup>.

Devido à ausência de estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de polietileno com argilas esmectíticas provenientes de jazidas brasileiras, e a

avaliação do comportamento de inflamabilidade através do método do Calorímetro de Cone desses sistemas, surge à ideia dessa pesquisa<sup>[14]</sup>.

Neste trabalho, nanocompósitos foram obtidos através da técnica de intercalação por fusão. O PEAD foi selecionado baseado na sua importância em termos de volume de material produzido, diversidade de aplicações, disponibilidade e preço competitivo no mercado, além da fácil processabilidade. O sal de amônio utilizado já vem sendo aplicado em argilas organofílicas por meio de estudos realizados pelo grupo de nanocompósitos poliméricos da UAEMA - UFCG. Três teores de sais (100%, 125% e 150% baseados na CTC da argila) foram variados para as preparações da argila organofílica. Para a obtenção de nanocompósitos é necessária a formação de interações entre a argila e o polímero, o que é bastante difícil para as moléculas apolares de polietileno. A solução encontrada para aumentar esta interação e assim aperfeiçoar as propriedades dos nanocompósitos preparados foi a utilização de polietilenos funcionalizados com grupos polares. Com este objetivo, dois tipos de polietilenos funcionalizados foram utilizados como agentes compatibilizantes dos sistemas, sendo uma alternativa para a produção de nanocompósitos polietileno argila organofílica.

Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional e após a extrusão os corpos de prova dos nanocompósitos extrudados foram moldados por injeção. Para a avaliação da inflamabilidade dos sistemas foi utilizado o método do Calorímetro de Cone. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para caracterizar a morfologia dos sistemas desenvolvidos.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Materiais**

A argila ativada sodicamente utilizada foi a 1346, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. O sal quaternário de amônio utilizado foi o Praepagen WB® (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido pela Clariant, Recife-PE na forma de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%. A matriz empregada neste estudo foi o polietileno de alta densidade de código comercial (JV-060U), utilizada em moldagem por injeção e fornecida pela BRASKEM (Camaçari/ BA-Brasil). Este apresenta boa processabilidade, alta rigidez, estabilidade dimensional e resistência mecânica e boa resistência ao impacto a baixas temperaturas. Os compatibilizantes polares usados foram o Polybond 1009 (PE-g-AA) apresentando MFI = 5 g/10min, com percentual de

funcionalidade de 6% e o Polybond 3009 (PE-g-MA), MFI= 5 g/10min, com percentual de funcionalidade de 1%, ambos fornecidos pela Crompton – Aditivos para Olefinicos e Estirênicos – São Paulo/SP.

## 2.2. Métodos

A argila foi organofilizada com os teores de 100%, 125% e 150% do sal quaternário de amônio. Esses cálculos são funções da capacidade de troca de cátions da argila e do peso molecular do sal<sup>[14]</sup>.

Para favorecer uma melhor dispersão na extrusora, um concentrado foi produzido (Compatibilizante polar/argila) em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque da Haake Blüchler. O concentrado após ser triturado foi incorporado ao polietileno de alta densidade em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional, acoplada a um Reômetro de Torque da Haake Blüchler. As condições de processamento na extrusora foram de: 170 °C na 1ª zona e 200 °C nas demais zonas e na velocidade de 60 rpm. O material extrudado foi granulado e corpos de provas foram moldados por injeção a 200 °C em uma Injetora, modelo Fluidmec. A concentração utilizada foi na proporção de 91: 6: 3 (PE: PEG: MMT), definida e baseada no trabalho de mestrado desenvolvido[11].

O Calorímetro de Cone foi realizado segundo os critérios da norma ISO 5660/ ASTM 1354[15-17]. Foi medida a taxa de liberação de calor (HRR), o tempo para ignição (TTI), a relação entre ambos (TTI/HRR) e o valor médio para a taxa de liberação de calor. As dimensões das amostras foram de 100 mm x 100 mm e espessura máxima de 50 mm. O fluxo de calor empregado foi de 50 Kw/m<sup>2</sup> e as amostras ensaiadas na posição horizontal. Em média 3 corpos de prova foram testados. Os ensaios foram realizados na Politécnica de Torino no Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia Química, em Alessandria-Itália.

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca PHILIPS CM 120, operando-se a uma voltagem de aceleração de 120kV. As amostras foram retiradas do centro dos corpos de prova de impacto e preparadas através da redução de área pelo procedimento do “trimming”, em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5mm. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC, modelo MT-7000, usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, com uma temperatura de corte de -80°C, na amostra e na faca de diamante, sob condições criogênicas, com velocidade de corte de 0,1mm/s e espessura entre 25 a 50nm.

### 3. RESULTADOS

A Figura 1 apresenta as curvas da taxa de perda ao calor em função do tempo obtido pelo teste do calorímetro de cone para o polietileno de alta densidade (PEAD), o sistema polietileno/argila sem modificação/PE-g-MA (PE 3009 NA), o sistema polietileno/ argila com variação no teor de sal de amônio/PE-g-MA (PE 3009 100, PE 3009 125 e PE 3009 150). A Figura 2 corresponde ao comportamento de queima obtido pelo teste do cone com a mesma analogia anterior, porém quando da utilização do compatibilizante polar PE-g-AA (1009). A Tabela 1 apresenta os valores do pico da taxa de perda ao calor (pkHRR), tempo para ignição (TTI) e redução do valor de pkHRR (%) em relação a matriz de PEAD dos sistemas estudados.

Verifica-se que os sistemas PE 3009 e PE 1009 apresentaram redução significativa da taxa de perda ao calor em relação à matriz polimérica com exceção dos sistemas contendo argila sem modificação (PE 3009 NA e PE 1009 NA). Os sistemas com argila sem modificação apresentam tempo para ignição de 28 e 29 segundos, respectivamente; logo, entrando em ignição bem antes dos demais sistemas. Este fato está relacionado com estudos realizados por Song et al.[18], onde eles estudaram propriedades de inflamabilidade em nanocompósitos de polipropileno/ argilas sem modificação e organofílicas e chegaram a conclusão que apenas a incorporação de argilas organofílicas cria uma camada protetora carbonácea. Esta diferença é atribuída ao fato que os sítios ácidos apenas se formam na superfície da organofílica. Depois da decomposição da argila organofílica, a criação de sítios ácidos tem a função de catalisar a degradação térmica do PP via mecanismo catiônico, que leva a formação da camada carbonácea via transferência de hidrogênio ocorrido durante a combustão.

Observa-se também que com o aumento no percentual de sal de amônio para a organofilização, os valores do pico da taxa de queima ao calor (pkHRR) foram diminuídos gradualmente. A camada protetora e o comportamento das curvas obtidas pelo calorímetro de cone dependem do conteúdo dos sais de amônio: aumentando a quantidade do modificador orgânico, tem-se observado o maior efeito catalítico e, conseqüentemente, a formação intensiva da camada protetora [18].

No geral, os sistemas com a presença do compatibilizante orgânico PE-g-MA (PE 3009) apresentaram valores de pkHRR inferiores aos sistemas com PE-g-AA (PE 1009), sendo portanto mais retardantes à chama. O agente polar a base do anidrido maléico contribuiu para a redução na taxa de queima dos sistemas. Fortalece ainda mais que a característica polar do anidrido tem uma afinidade superior com a argila, ou seja, agindo como compatibilizante entre a matriz e a carga [19-21].

Por DRX verificou-se que esses sistemas apresentaram morfologias intercaladas a parcialmente esfoliadas [22]. Geralmente, é visto na literatura que a formação de nanocompósitos intercalados ou esfoliados fornece boas propriedades de retardância à chama. Todavia, alguns outros estudos investigaram a importância da estrutura esfoliada como indicativo de melhorias na inflamabilidade. Também verificaram que simples estruturas intercaladas podem apresentar resultados similares ou até mesmo superiores do que nanocompósitos esfoliados [23]

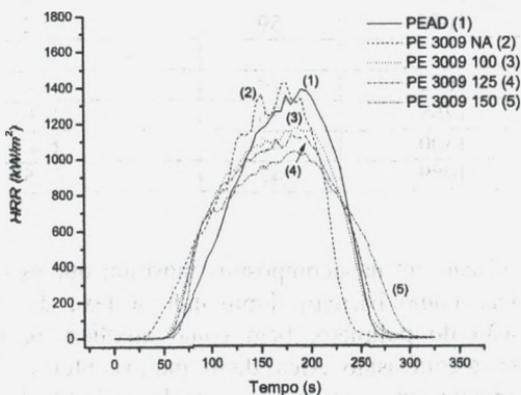


Figura 1: Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009

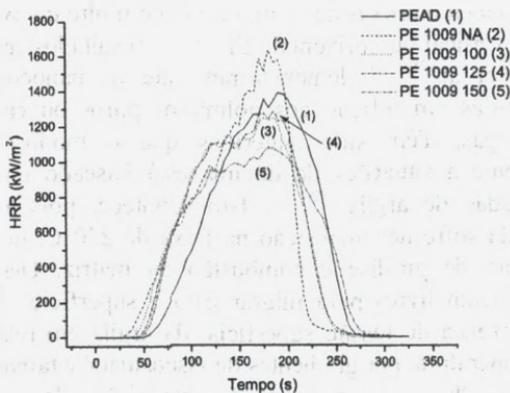


Figura 2: Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009

Tabela 1: Valores do pico de liberação de calor (pkHRR) e o tempo para ignição (TTI) para os sistemas obtidos por meio do calorímetro de cone

Sistema	PkHRR (kW/m <sup>2</sup> )	TTI (s)	Redução PkHRR em relação a matriz de PEAD (%)
PEAD	1389	51	---
PE 3009 NA	1420	28	---
PE 3009 100	1188	47	14,5
PE 3009 125	1155	50	16,9
PE 3009 150	1039	59	25,2
PE 1009 NA	1632	29	---
PE 1009 100	1268	36	8,7
PE 1009 125	1300	45	6,4
PE 1009 150	1089	47	21,5

Estudos de degradação em nanocompósitos mostram que as camadas de argila podem funcionar como barreira diminuindo a taxa de difusão dos produtos de degradação do polímero, bem como auxiliam na difusão do oxigênio para alimentar a combustão. Além disso, muitos autores mostram que em geral, os nanocompósitos apresentam uma considerável redução no pico da taxa de perda ao calor (pkHRR), mudanças na estrutura final de materiais carbonizados com aumento da formação de cinzas e diminuição na taxa de perda de massa durante a combustão em ensaios do calorímetro de cone<sup>[24-27]</sup>. Porém, quando avaliados outros testes como o índice limite de oxigênio (LOI), e o teste de queima vertical ou horizontal (UL94) os resultados apresentados na literatura por Zhu et al.<sup>[28, 29]</sup> demonstraram que os nanocompósitos não apresentaram melhorias em relação aos polímeros puros ou em relação aos polímeros com cargas. Têm sido sugeridos que o modo de ação dos nanocompósitos frente a situações de queima está baseado no princípio de migração das camadas de argila<sup>[30, 31]</sup>. Isto acontece, pois a modificação organofílica da argila sofre decomposição na faixa de 250°C, ou seja, mesmo antes da temperatura de pirólise e combustão da matriz. Desta forma, as camadas de argila ficam livres para migrar para a superfície. A migração é estimulada pela diferença de tensão superficial da argila em relação à matriz polimérica, pela temperatura, por gradientes de viscosidade e também por serem “empurradas” por bolhas, geradas na decomposição dos modificadores orgânicos da argila e também na decomposição da matriz polimérica, que se formam e estouram promovendo o deslocamento das camadas de argila.

Quando na superfície, estas camadas de argila atuam como uma barreira contra a combustão, aumentando a proteção da matriz polimérica, o que é visto através da redução no pico de perda de calor (pkHRR).

As micrografias eletrônicas de transmissão apresentadas são representativas dos sistemas de nanocompósitos observados neste trabalho. As fotomicrografias foram selecionadas através do aspecto geral encontrado para cada uma das amostras em algumas regiões. As imagens de MET têm o objetivo de mostrar as diferentes morfologias existentes nos nanocompósitos. Esta técnica permite correlacionar a morfologia dos nanocompósitos com as propriedades dos mesmos.

A Figura 3 apresenta fotomicrografias de MET dos sistemas polietileno/PE-g-MA/argila sem modificação (PE 3009 NA). Observam-se grandes aglomerados de argila e praticamente ausência de estruturas intercaladas e esfoliadas. Este comportamento está relacionado à fraca afinidade da argila sem modificação com a matriz polimérica e/ou compatibilizante.

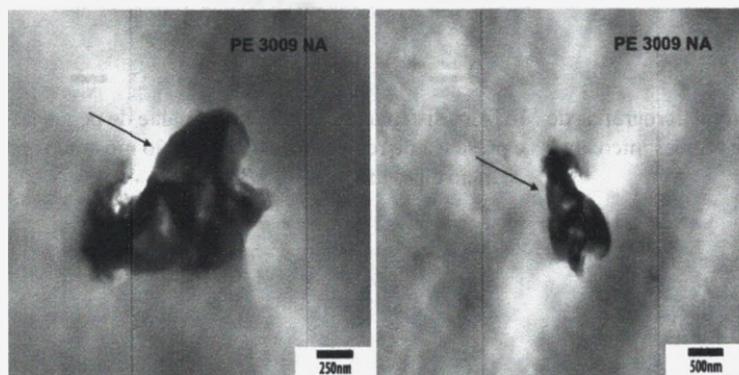


Figura 3: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 NA: Regiões de agregados

As Figuras 4, 5 e 6 representam as fotomicrografias dos sistemas de polietileno de alta densidade/PE-g-MA/argilas modificadas com os diferentes percentuais de soluções de sal de amônio (100%, 125% e 150%). Observa-se que o aumento do teor de sal e a presença do compatibilizante polar têm favorecido à dispersão da argila na matriz polimérica, com a presença de regiões intercaladas e parcialmente esfoliadas, conforme também observado por DRX<sup>(22)</sup>. Este comportamento tem corroborado com Wang et al<sup>[32]</sup> e Zhai et al<sup>[33]</sup>, uma vez que a presença do PE-g-MA e da argila organofílica promoveu a esfoliação quando comparado ao sistema sem agente compatibilizante. A forte interação entre o PE-g-MA e as camadas de silicato pode ter causado uma

melhor dispersão da argila na matriz de polietileno. Estes resultados corroboram com Minkova et al [34] e revelaram a importância do estudo das morfologias através de DRX e MET.

Os resultados observados por MET demonstram que a argila ficou bem dispersa na matriz e a presença de uma estrutura híbrida intercalada e parcialmente esfoliada pode contribuir para as propriedades gerais dos nanocompósitos obtidos.

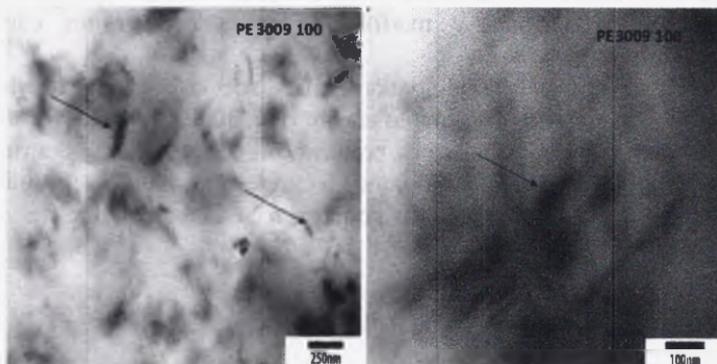


Figura 4: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 100: Detalhe de pequenas partículas de regiões intercaladas e presença de regiões de esfoliação são mostrados por meio das setas

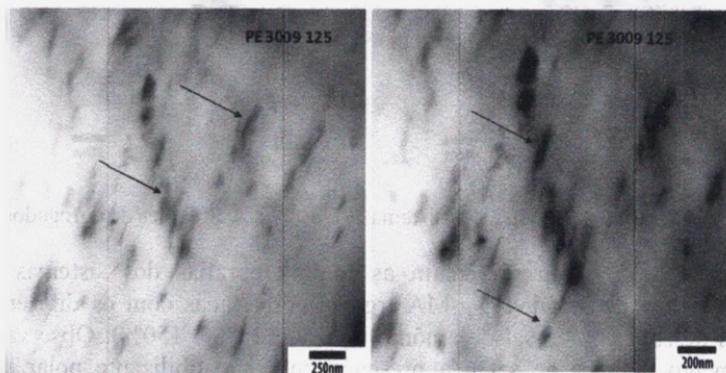


Figura 5: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 125: Detalhe de pequenas partículas de regiões intercaladas e regiões de esfoliação são mostrados por meio das setas

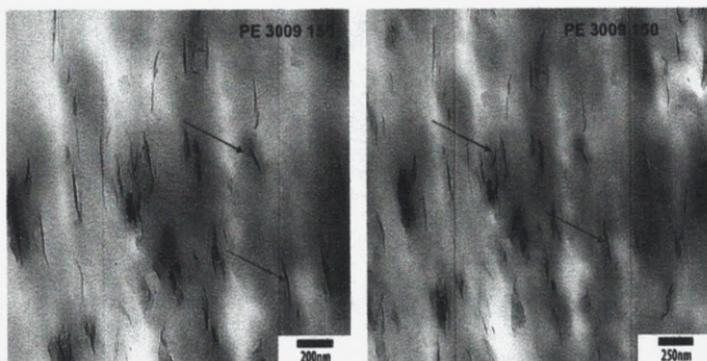


Figura 6: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 150: As setas mostram regiões intercaladas e um maior número de partículas esfoliadas

A Figura 7 apresenta a fotomicrografia do sistema polietileno de alta densidade/PE-g-AA/argila sem modificação (PE 1009 NA). Verifica-se a presença de agregados de argila com comprimento de aproximadamente  $4 \times 1 \mu\text{m}$  (Lxd), mostrando também nenhuma afinidade entre a matriz polimérica e a argila sem modificação, conforme visto para o sistema PE 3009 NA.

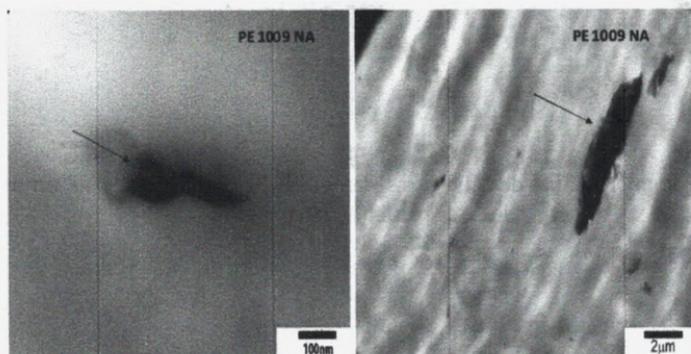


Figura 7: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 NA: Regiões de agregados

As Figuras 8, 9 e 10 ilustram as fotomicrografias dos sistemas de polietileno de alta densidade/PE-g-AA/argilas modificadas com os diferentes percentuais de sal de amônio (100%, 125% e 150%). De acordo com as fotomicrografias apresentadas pode-se notar a presença de tactóides quando se aumentou o percentual de sal de amônio. Verifica-se também, em algumas regiões a presença de poucas e pequenas partículas esfoliadas, quando comparada aos sistemas com a presença do PE-g-MA. Provavelmente, o tipo de agente compatibilizante polimérico influenciou a morfologia dos nanocompósitos.

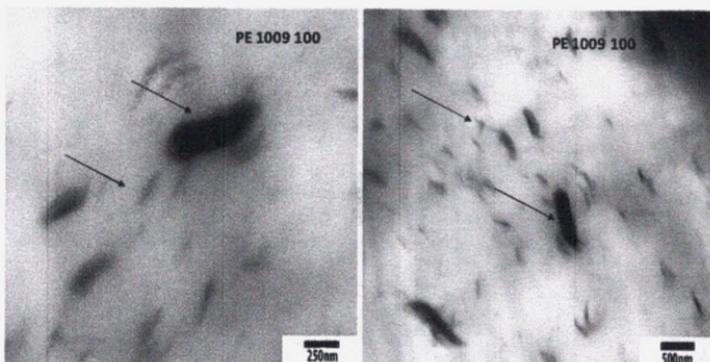


Figura 8: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 100: As setas ilustram os agregados e as partículas intercaladas

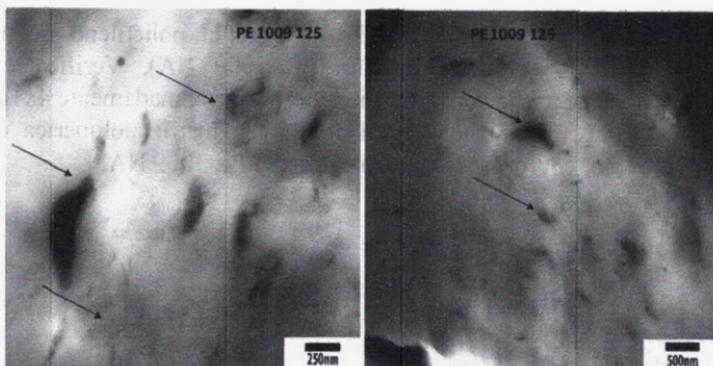


Figura 9: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 125: As setas ilustram agregados e as partículas intercaladas

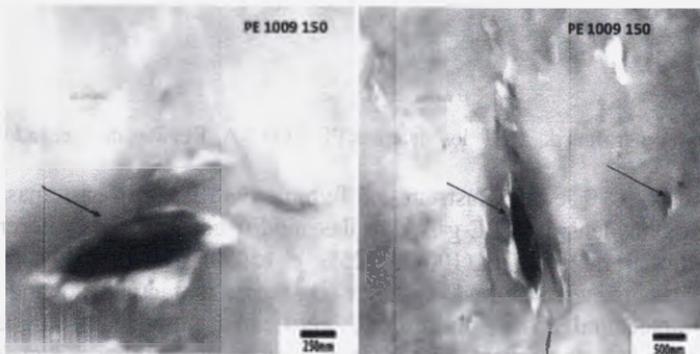


Figura 10: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 150: A presença de agregados é vista por meio das setas

#### 4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foram obtidos nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argilas bentoníticas por meio da técnica de intercalação por fusão. Foi observado que o percentual de sal para a organofilização e o compatibilizante polar influenciou na inflamabilidade dos sistemas, ou seja, com o aumento no percentual de sal de amônio para a organofilização, os valores do pico da taxa de queima ao calor (pkHRR) foram diminuídos gradualmente. No geral, os sistemas com a presença do compatibilizante orgânico PE-g-MA (PE 3009) apresentaram valores de pkHRR inferiores aos sistemas com PE-g-AA (PE 1009), sendo portanto mais retardantes à chama. Observou-se por MET que o aumento do teor de sal e a presença do compatibilizante polar favoreceram a dispersão da argila na matriz polimérica, com a presença de regiões intercaladas e parcialmente esfoliadas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Braskem pela doação do PEAD, à Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento da argila, à Clariant/PE pela doação do sal, ao Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFMG (LabMat), à Rede de Nanotecnologia Molecular e Interfaces (RENAMI), ao DEMa/UFSCar, ao MCT/CNPq, à CAPES/PROCAD-NF, pelo apoio financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Panorama%20de%20Nanotecnologia.pdf>>. Acessado em janeiro 2012.
- [2] ACEVEDO, E. M. **Nanotecnologia y nanocompositos**. Disponível em [HTTP://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion\\_3.pdf](http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_3.pdf). Acessado em janeiro, 2012.
- [3] DÍAZ, V. F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofilicas**. 1994. 256p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo- SP.
- [4] DÍAZ, V. F. R. Obtenção de Argilas Organofilicas Partindo-se de Argilas Esmectita e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75, **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica** (CD-Rom), Florianópolis-SC, 43201-43213, 1999.

- [5] DÍAZ, V. F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Key Engineering Materials**, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
- [6] JOSÉ, C. L. V., C.A., DÍAZ., BUCHLER, P.M. Sinterização de Argilas Organoafílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol, **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, maio, 2002.
- [7] QUTUBUDDIN, X. F. Polymer-clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene, **Polymer**, 42, 807-813, 2001.
- [8] RAY, S. S. & OKAMOTO, M. Polymer/ Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing., **Progress in Polymer Science**, 28, 1539-1641, 2003.
- [9] GILMAN, J.W.; KASHIWAGI, T.; LICHTENHAN, J.D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach. In: 42nd International SAMPE Symposium, 1997.
- [10] SZUSTAKIEWICZ, K.; KIERSNOWSKI, A.; GAZINSKA, M.; BUJNOWICZ, K.; PIGLOWSKI, J., Flammability, structure and mechanical properties of PP/OMMT nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 291- 294, 2011.
- [11] BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.
- [12] BABRAUSKAS, V. Specimen heat fluxes for bench-scale heat release rate testing. **Fire Materials**, 19, 243 - 252, 1995.
- [13] ZANETTI, M.; CAMINO, G.; REICHERT, P.; MULHAUPT, R., Thermal behaviour of Polymer nanocomposites poly (propylene) layered silicate nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, 22, 176 - 180, 2001.
- [14] BARBOSA R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. 2009. 157p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.
- [15] ASTM - E1354-04a: Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials - ASTM; 2004.
- [16] ISO 5660-1:2002 - Reaction -to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method), 2002.

- [17] ISO 5660-2:2002 – Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 2: Smoke production rate (dynamic measurement), 2002.
- [18] SONG, R.; WANG, Z.; MENG, B.; ZHANG, T. Influences of catalysis and dispersion of organically modified montmorillonite on flame retardancy of polypropylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, 3488, 2007.
- [19] HOTTA, S and PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. **Polymer**, v. 45, 7639, 2004.
- [20] LU, H.; HU, Y.; XIAO J.; KONG Q.; CHEN, Z.; FAN, W. The influence of irradiation on morphology evolution and flammability properties of maleated polyethylene/clay nanocomposite. **Materials Letters**, v. 59(6):648–651, 2005.
- [21] MORAWIEC, J.; PAWLAK, A.; SLOUF, M.; GALESKI, A.; PIORKOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/ organomodified montmorillonite nanocomposites, **European Polymer Journal**, 41, 1115- 1122, 2005.
- [22] BARBOSA, R.; SOUZA, D.D.; NÓBREGA, K.C.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Influência da quantidade de sal quaternário de amônio e do tipo de compatibilizante em nanocompósitos PEAD/argila organofílica. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009**.
- [23] BOURBIGOT, S.; DUQUESNE, S.; JAMA, C. Polymer Nanocomposites: How to Reach Low Flammability. **Macromolecular Symposia**, v. 233, 180, 2006.
- [24] ZHU, J and WILKIE, C. A. Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites. **Polymer International**, v.49, p. 1158-1163, 2000.
- [25] GILMAN, J.W et al.Flammability properties of polymer-layered- silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 1866-1873, 2000.
- [26] WANG, S.F. et al. Flammability and phase-transition studies of nylon 6/montmorillonite nanocomposites. **Colloids Polymer Science.**, v. 281, p. 951-956, 2003.
- [27] ZANETTI, M.; KASHIWAGI, T.; FALQUI, L.; CAMINO, G., Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 14, 881-887, 2002.
- [28] ZHU, J.; UHL, F. M.; WILKIE, C. A. In **Fire & Polymers: Materials and solution for hazard evaluation**. Oxford: Oxford University, 2005.
- [29] TROMBINI, R. C., **Desenvolvimento e Caracterização de Composições Polipropileno/ cargas Retardantes de Chama**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais - CCET/PPCEMA/UFSCar, 2004.

- [30] KASHIWAGI, T et al. Flame retardant mechanism of polyamide 6- clay nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 881, 2004.
- [31] LEWIN, M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 13-19, 2005.
- [32] WANG, K. H et al. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
- [33] ZHAI, H.; XU, W.; GUO, H.; ZHOU, Z.; SHEN, S.; SONG, Q. Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2539-2545, 2004.
- [34] MINKOVA, L.; PENEVA, Y.; TASHEV, E.; FILIPPI, S.; PRACELLA, M.; MAGAGNINI, P. Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes. **Polymer Testing**, v. 28, p.528-533, 2009.
- [35] BENSON, S.W.; NANGIA, P.S. Some unresolved problems in oxidation and combustion. **Act Chemistry Research**, v. 12, p. 223 - 228, 1979.

# Capítulo 3

---

## NANOCOMPÓSITOS DE PP/ARGILA BENTONÍTICA

André Wesley B. Rodrigues  
Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson A Mélo

# NANOCOMPÓSITOS DE PP/ARGILA BENTONÍTICA

André Wesley B. Rodrigues

Edcleide Maria Araújo

Tomás Jeferson A. Mélo

## 1. INTRODUÇÃO

Conceitualmente os nanocompósitos são materiais híbridos em que um dos componentes tem dimensões nanométricas. Da mesma forma que os compósitos tradicionais, os nanocompósitos têm um dos componentes que atua como matriz e o outro como fase dispersa [1-4]. Dos materiais usados como fase dispersa na preparação de nanocompósitos, as argilas bentoníticas têm sido bastante utilizadas por conterem partículas nanométricas e elevada área superficial, em comparação com os compósitos tradicionais que têm partículas com dimensões micrométricas e/ou milimétricas. Além do mais, os nanocompósitos utilizam baixas concentrações da fase dispersa, enquanto que os compósitos teores maiores que 10% em peso o que compromete a densidade [5-8].

Desde o trabalho pioneiro em nanocompósitos utilizando a poliamida 6 desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da Toyota no Japão, diversos polímeros vêm sendo empregados como matrizes na preparação de nanocompósitos. Dentre eles, o polipropileno (PP) tem sido um dos mais utilizados. O PP exibe uma combinação atrativa de baixo custo e grande versatilidade em termos de processabilidade, propriedades, aplicações e reciclagem. Contudo, este polímero por ser apolar, não possui grupos em sua cadeia que possam interagir com grupos polares existentes na superfície das partículas das argilas organofílicas usadas. Por conseguinte, isto dificulta a interação e a dispersão dessas partículas no PP. Outro aspecto importante e que deve ser considerado como desafio tecnológico para a sintetização de nanocompósitos de PP/argila, é a não afinidade química entre as cargas inorgânicas de natureza hidrofílica e o polímero predominantemente hidrofóbico. Portanto, a compatibilidade das cargas com a matriz polimérica de PP pode ser melhorada por meio da modificação química superficial das partículas de argila com tensoativos e, ainda, pela adição de um terceiro componente, os agentes compatibilizantes, para aumentar a afinidade entre a argila e o polímero base[9-12].

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. Particularmente no Estado da Paraíba, pesquisadores do

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) 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[13-17]. Os pesquisadores do DEMa até o presente já desenvolveram vários trabalhos, desde a modificação da argila bentonítica com diferentes tipos de tensoativos, obtendo-se as argilas organofílicas, até a incorporação destas em diferentes matrizes poliméricas por meio da técnica de intercalação por fusão, ou seja, misturando-as com polímeros no estado fundido em equipamentos convencionais de transformação de polímeros, tais como: misturadores fechados e contínuos, como mixers e extrusoras, respectivamente[18-24].

Portanto, as pesquisas até então desenvolvidas no DEMa já apresentaram avanços significativos no desenvolvimento de nanocompósitos, principalmente no tratamento da superfície da argila (inorgânica) com diferentes tensoativos de modo a favorecer a compatibilidade com polímeros orgânicos. Portanto, os resultados destas pesquisas sugerem avançar nas seguintes direções: melhorar a “qualidade” da argila bentonítica, ou seja, o grau de purificação, antes do processo de organofilização; aumentar a afinidade do polímero com a argila durante o processo de mistura, utilizando compatibilizantes polares, no caso de usar matrizes apolares; e utilizar processos de mistura mais eficientes, como as extrusoras dupla-rosca modulares, de maneira a dispersar bem a argila na matriz polimérica em escala nanométrica. Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram: organofilizar uma argila bentonítica com dois tipos de tensoativos e avaliar o efeito da concentração de argila, a influência da viscosidade da matriz polimérica e das condições de processamento (mistura) na formação morfológica e inflamabilidade de nanocompósitos com matriz de polipropileno. Outras propriedades destes sistemas também foram estudadas e o leitor poderá averiguar em outros trabalhos publicados pelos autores deste capítulo [44-49].

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Materiais**

#### Polímeros

A Polipropileno (PP), código H503 com IF=10g/10min e Polipropileno(PP), código H103 com IF=40g/10min, fornecidos pela Braskem S.A.

### Argila

Foi utilizada a argila comercial Brasgel PA (sódica ativada), fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A capacidade de troca de cátions (CTC) desta argila é de 90 meq/100g de argila, determinada pelo método de adsorção de azul de metileno (ASTM C 837-84).

### Tensoativos

Sal quaternário de amônio Praepagen WB® (Cloreto de diestearil dimetil amônio) com 75 % de matéria ativa, fabricado pela Clariant. A estrutura molecular do sal está apresentada na Figura 1.

R = principalmente C<sub>18</sub>

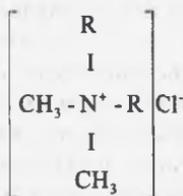


Figura 1: Estrutura molecular do tensoativo Praepagen WB®.

Praepagen HY® (cloreto de alquil dimetil hidroxiethyl amônio) com 40% de matéria ativa, fabricado pela Clariant. Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 2.

R = principalmente C<sub>12/14</sub>

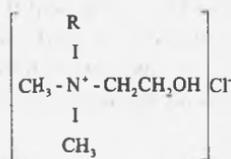


Figura 2: Estrutura molecular do tensoativo Praepagen HY®.

### Compatibilizante Polar

Polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) polybond 3200, [F = 110g/10min, concentração de anidrido: 2,7% em peso, fabricado pela Uniroyal estrutura molecular está apresentada na Figura 3.

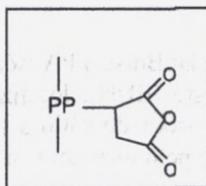


Figura 3: Estrutura molecular do compatibilizante PP-g-MA.

## 2.2. Métodos

### Modificação da argila com os tensoativos

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as argilas devem ser transformadas em organofílicas. Geralmente, pode-se obter a organofiliação através de diversas rotas de organofiliação da argila.

Na modificação das argilas com o tensoativo iônico Praepagen WB e Praepagen HY, foi utilizado a metodologia de Rodrigues<sup>[21]</sup> e de Ferreira et al.<sup>[25]</sup>. Foram preparadas dispersões contendo 500 mL de água destilada e 20,08g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 min. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo água destilada (12,04 mL) e tensoativo (12,04g). A agitação foi mantida por mais 20 min. Terminada essa etapa, a solução foi mantida à temperatura ambiente em repouso por 24 h. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com 2600 mL de água destilada e filtrado para ser retirado o excesso de tensoativo, empregando-se funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , por um período de 48 h e por fim, foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos (na forma de pó), os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (abertura de 75  $\mu\text{m}$ ) para posteriormente serem caracterizados. As argilas organofilizadas com os tensoativos Praepagen WB e Praepagen HY foram denominadas de Brasgel ORG WB e Brasgel ORG HY, respectivamente.

### Preparação de concentrado em misturador fechado

Comumente na adição de cargas pulverulentas aos polímeros, tem-se uma perda significativa da carga durante a incorporação na extrusora. Em consequência a preparação de um concentrado melhora a inclusão da carga ao polímero.

Na preparação do concentrado, a argila modificada foi secada em estufa na temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Em seguida, misturada em concentração de 1:1 com o compatibilizante PP-g-MA em um misturador acoplado a um

reômetro de torque Haake na temperatura de 200°C, velocidade dos rotores de 60 rpm, durante 10 minutos. O concentrado (*masterbatch*) resultante foi posteriormente, triturado e misturado em forma de grânulos com as matrizes de polipropileno (PP H103 e H503) em diferentes condições de processo.

#### Preparação das misturas e moldagem dos sistemas PP/argila organofílica

O concentrado resultante da mistura realizada no item anterior foi posteriormente, triturado e misturado na forma de grânulos com o PP. As misturas dos polímeros PP H103 e PP H503 com as argilas organofílicas modificadas com os tensoativos Praepagen WB e Praepagen HY, em concentrações de 1 e 3% em massa, foram realizadas em uma extrusora rosca dupla co-rotacional modular Imacon DR 30-40, com diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D = 40, com máximo de velocidade de 600 rpm e distância entre os eixos de 26 mm. As condições de processo utilizadas foram as seguintes:

- taxa de alimentação dos materiais na extrusora = 6 e 12 Kg/h (alimentação gravimétrica);
- velocidade de roscas = 100 e 300 rpm; para gerar cisalhamentos e tempos de residência distintos.
- perfil de temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz = 180, 200, 200, 200, 200°C;

Para avaliar a influência da mistura no desenvolvimento dos nanocompósitos, duas configurações de roscas foram utilizadas e denominadas de rosca 1 (R1) e rosca 2 (R2). Estas geometrias de mistura foram utilizadas sob todas as condições de processo descritas anteriormente.

A configuração da rosca 1 (R1) foi montada com uma zona de mistura constituída por seis elementos de mistura com ângulos de 45° entre os discos, seguido por um elemento de mistura com passo esquerdo. Os demais elementos utilizados foram de transporte, conforme a Figura 4.

A configuração da rosca 2 (R2) foi montada com duas zonas de mistura, sendo a primeira zona idêntica a da rosca 1 e a segunda constituída com três elementos de mistura com ângulos de 45° entre os discos. As duas zonas de mistura foram seguidas por elementos de mistura com passo esquerdo. Os demais elementos utilizados foram de transporte, conforme a Figura 5.

A moldagem dos corpos de prova foi realizada por injeção, em injetora Fluidmec 30/40 nas seguintes condições: perfil de temperatura do canhão: 200°C (zonas 1 e 2 e bico da injetora); temperatura do molde: 20°C; tempo de molde fechado: 20 s. Uma média de 10 corpos de prova foi ensaiada e, calculados os valores das propriedades com os respectivos desvios-padrão.

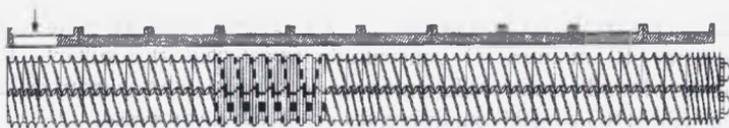


Figura 4: Configuração da rosca 1 (R1).

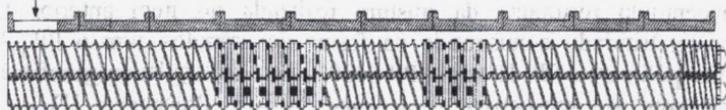


Figura 5: Configuração da rosca 2 (R2).

### Caracterizações

*Difração de raios X (DRX)* - As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de 2 a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

*Termogravimetria (TG)* - As análises foram conduzidas em aparelho TGA 50 da Shimadzu, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e razão de aquecimento  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , de 25 a  $800^\circ\text{C}$ , utilizando atmosfera de nitrogênio e um porta amostra de platina.

*Microscopia óptica (MO)* - Foi utilizado um estereomicroscópio binocular com iluminação dupla, modelo Q734ZT.

*Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*- Utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura fabricado pela FEL, quanta 200 FEG. As superfícies de fratura das amostras entalhadas foram recobertas com ouro usando um Sputter Coater SCDO 50 da BAL-TEC. A voltagem utilizada no filamento foi de 10kV, alto vácuo e aumento de até 20.000X.

*Microscopia eletrônica de transmissão (MET)* - Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM120 operando a uma voltagem de aceleração de 120KV. As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de impacto. As amostras foram preparadas por meio da redução de área pelo procedimento do "trimming", em forma trapezoidal com área de aproximadamente  $0,5\text{mm}^2$ . Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC modelo MT-7000 usando uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto  $45^\circ$ . As condições de corte foram: temperatura de  $-80^\circ\text{C}$ , na amostra e na faca de diamante, resfriamento com nitrogênio líquido, e velocidade de corte de  $0,1\text{mm}/\text{s}$ . A espessura das amostras foi de aproximadamente 25 nm.

*Teste de inflamabilidade horizontal, UL 94 HB* – O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagar a chama, após a retirada da chama inicial. A execução é dada por corpos de prova injetados, de modo a apresentarem a normalização da Underwrites Laboratories, (Norma UL 94). Os corpos de prova possuem as dimensões de:  $125 \pm 5$  mm de comprimento,  $13 \pm 0,5$  mm de largura e espessura de  $3,0 \pm 0,2$  mm.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Caracterizações das argilas bentoníticas

##### Difração de raios X (DRX)

A Figura 6 ilustra os difratogramas das argilas bentoníticas não modificadas e modificadas com os tensoativos Praepagen WB e Praepagen HY. Os resultados mostram que populações com diferentes espaçamentos basais são observadas para diferentes tensoativos e que o espaçamento basal aumenta de acordo com o tipo de tensoativo utilizado. Na argila bentonítica modificada com o Praepagen WB foram observadas três populações de espaçamentos basais. O tipo de tensoativo utilizado na organofilização das bentonitas influencia diretamente no valor do espaçamento basal e está relacionada ao comprimento da cadeia alquílica do tensoativo. O tensoativo Praepagen WB utilizado na organofilização da argila tem em sua estrutura química: 2 caudas com predominância de 18 átomos de Carbono; 2 grupos  $\text{CH}_3$  (Figura 1), e o tensoativo Praepagen HY tem o grupo OH; uma cauda com 12 e 14 átomos de carbono e 2 grupos  $\text{CH}_3$  (Figura 2).

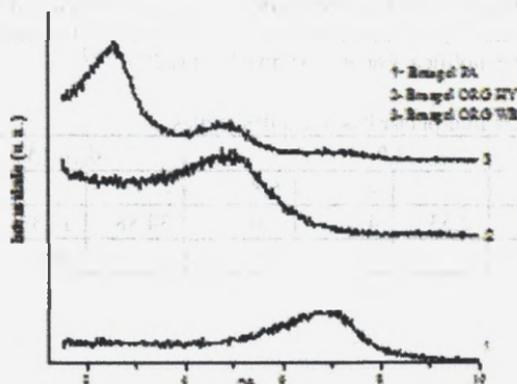


Figura 6. Difratograma de raios X das argilas, Brasgel WB, Brasgel ORG WB e Brasgel ORG HY.

A ocorrência de duas ou três populações de espaçamento basal após a organofilização ainda é complexo. Uma das hipóteses proposta por, Jordan(1949)<sup>[43]</sup>, decorre do estudo de cátions quaternários de amônio de cadeia alquímica, com 1 a 18 átomos de carbono por radical alquídico (Figura 7). O estudo sobre o efeito do número crescente de átomos de carbono no valor da reflexão basal da esmectita foi realizado e através deste chegou-se as seguintes conclusões: com até 10 átomos de carbono há contração da reflexão basal para valor constante de 13,6 Å e, a partir de 12 átomos, a reflexão basal aumenta para o valor constante de 17,6 Å.

A Tabela 1 apresenta o espaçamento basal de 12,98 Å para a argila Brasgel PA. Esse espaçamento aumentou em função do tipo de tensoativo utilizado. Para a Brasgel ORG HY, o espaçamento basal foi 41% maior que a Brasgel PA, enquanto que para a Brasgel ORG WB passou para 34,88 Å, ou seja, aumentou em mais de 160%.

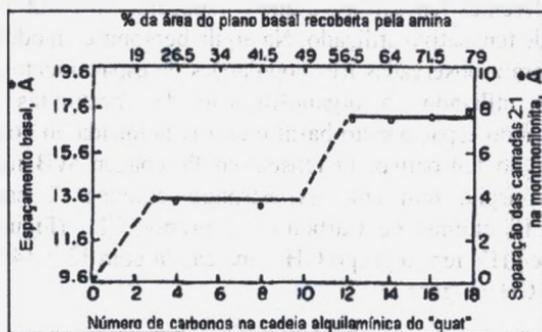


Figura 7: Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquilamínica do quaternário de amônio ("quat") sobre o valor da reflexão basal da montmorilonita organofílica. Fonte: Coelho e Santos 2007<sup>[43]</sup>.

Tabela 1: Distância Interplanar basal  $d_{001}$  das argilas.

Amostra (argila)	$2\theta$			$d_{(001)}$ (Å)		
Brasgel PA	-	-	6,8	-	-	12,98
Brasgel ORG WB	2,53	4,8	7,0	34,88	18,39	12,61
Brasgel ORG HY	-	4,8	-	-	18,39	-

### Análise termogravimétrica dos tensoativos (TG)

Os resultados de TG para os tensoativos Praepagen WB e Praepagen HY estão apresentados na Figura 8. Observa-se que os tensoativos iônicos apresentam uma perda de massa de 5 e 15 %, respectivamente, até a temperatura de 100 °C. Essa primeira perda de massa observada para os dois tensoativos é devida à evaporação de água livre e outras substâncias presentes na composição dos tensoativos. A perda de massa para os tensoativos no intervalo de temperatura entre 100 e 210 °C é referente a outras substâncias que fazem parte da composição. A massa perdida acima de 210 °C refere-se à perda de elementos presente na estrutura química ativa dos tensoativos [24,26]. Os tensoativos iônicos apresentaram perda de massa de 75% para o WB e de 40% para o HY do componente ativo só após 200°C, o que é positivo já que a temperatura de processamento do polímero com a argila é de 200°C. Observa-se também que o Praepagen HY perdeu quase toda a massa (96,4%) no intervalo de 0 - 300 °C, enquanto que o Praepagen WB perdeu apenas 50%. A perda de massa do Praepagen HY difere do Praepagen WB pela diferença de composição química. O Praepagen HY tem 40% de matéria ativa e predominantemente 12 e 14 átomos de carbonos e 2 grupos CH<sub>3</sub> na sua estrutura e o Praepagen WB possui 75% de matéria ativa, 2 caudas predominantemente com 18 átomos de carbonos e 2 grupos CH<sub>3</sub>.

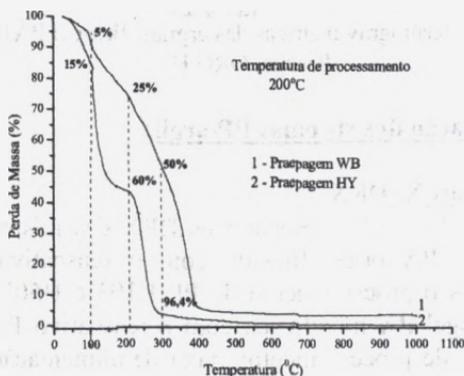


Figura 8: Curvas termogravimétricas dos tensoativos Praepagen WB e Praepagen HY.

### Análise termogravimétrica (TG) das argilas organofilizadas com os tensoativos

Os resultados de TG apresentados na Figura 9 para as argilas organofilizadas indicam que a Brasgel PA perdeu 10% de massa na faixa de temperatura de 40-120 °C e 6% na faixa de 451-900 °C. A primeira perda de massa observada é devido à evaporação de moléculas de água livre e adsorvida

nos cátions interlamelares da bentonita e, a segunda perda está relacionada à desidratação de moléculas de água do retículo cristalino. Nas argilas organofílicas intercaladas com os tensoativos Praepagen HY e Praepagen WB, ocorreram perdas 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 [27].

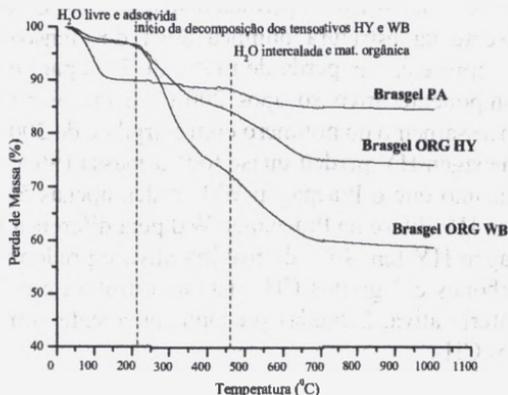


Figura 9: Curvas termogravimétricas das argilas: Brasgel PA, Brasgel ORG WB e Brasgel ORG HY.

### 3.2 Caracterização dos sistemas PP/argila

#### Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 10, 11 e 12 apresentam os DRX das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílicizada com o tensoativo Praepagen WB. Observa-se que após o processamento do PP H103 e H503, com 1 e 3% em peso de argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagen WB, nas seguintes condições de processamento: taxa de alimentação de 6 e 12 kg/h, roscas 1 e 2 com velocidades de 100 e 300 rpm, os sistemas sofreram deslocamentos dos picos da argila para ângulos  $2\theta$  menores conforme apresentado nas Figuras (10, 11 e 12), com espaçamento  $d_{(001)}$  maior entre a lamelas da Brasgel ORG WB, mostrando que ocorreu a intercalação do polímero entre as camadas da argila. As linhas pontilhadas nas figuras abaixo representam a posição do picos da argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagen WB.

Em geral, os resultados de DRX dos sistemas com argila Brasgel ORG WB, mostraram-se independentes do teor de argila organofílica, da

configuração e velocidade da rosca, da taxa de alimentação e do índice de fluidez da matriz. Lertwimolnun & Vergnes<sup>[28]</sup> também estudaram a influência do compatibilizante e das condições de processamento na dispersão das argilas organofílicas em matriz de polipropileno, preparado por extrusão. Os resultados de DRX mostraram que o espaçamento basal  $d_{(001)}$ , ou seja, o processo de intercalação e/ou esfoliação é completamente independente do tempo de mistura, da velocidade da rosca e da taxa de alimentação. Outros autores<sup>[29-33]</sup> verificaram a influência das condições de processamento na formação de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica, pela técnica de intercalação por fusão e concluíram que as condições de processamento não influenciavam na formação de nanocompósitos. Dong & Bhattacharyya<sup>[34]</sup>; Sharma & Nayak<sup>[35]</sup> et al. em seus estudos verificaram que a concentração de argila organofílica em até 7% não influencia na formação de nanocompósitos.

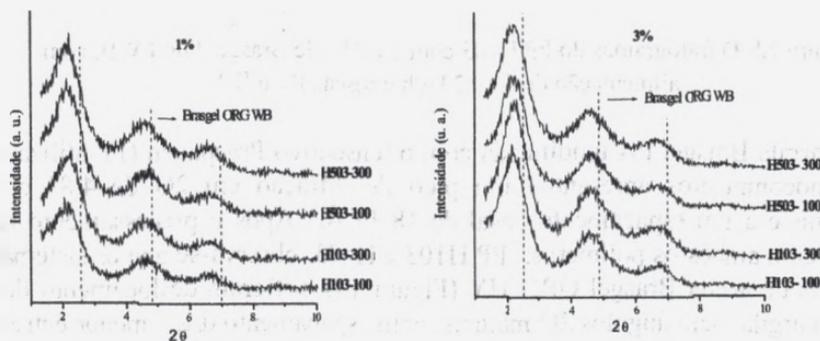


Figura 10: Difratomogramas do PP H103 e H503 com 1% e 3% de argila Braskel ORG WB, a 100 e 300 rpm.

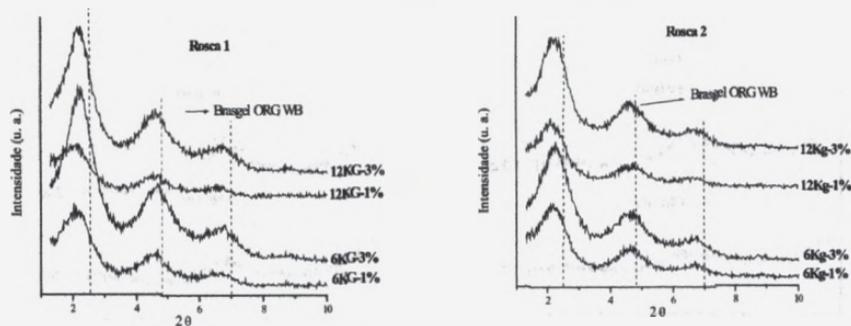


Figura 11: Difratomogramas do PP H503 com 1 e 3% de argila Braskel ORG WB, com alimentação de 6 e 12 kg/h e roscas R1 e R2.

Com base nos resultados obtidos anteriormente com os sistemas PP/Brasgel ORG WB, foi escolhida a rosca 2, duas velocidades de mistura 100 e 300 rpm e uma taxa de alimentação de 12 kg/h. A concentração de argila utilizada foi de 1% em massa. As linhas pontilhadas na Figura 13 representam a posição do pico da argila Brasgel ORG HY.

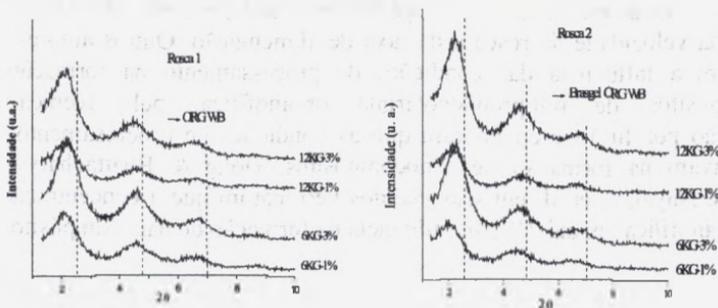


Figura 12: Difratomogramas do PP H103 com 1 e 3% de Brasgel ORG WB, com alimentação de 6 e 12 kg/h e roscas R1 e R2

A argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagen HY utilizada nos nanocompósitos apresentou um pico de difração em  $2\theta$  de  $4,8^\circ$  que corresponde a um espaçamento basal de  $18,39 \text{ \AA}$ . Após o processamento na rosca 2 com ambos os polímeros, PP H103 e H503, observa-se que os sistemas com 1 % de argila Brasgel ORG HY (Figura 13), sofreram deslocamento dos picos da argila para ângulos  $2\theta$  maiores, com espaçamento  $d_{(001)}$  menor entre a lamelas da argila Brasgel ORG HY, mostrando que não ocorreu a intercalação do polímero entre as camadas da argila. Verifica-se também que não houve influência da velocidade de rosca 100 e 300 rpm e do índice de fluidez (viscosidade) da matriz na formação de nanocompósitos.

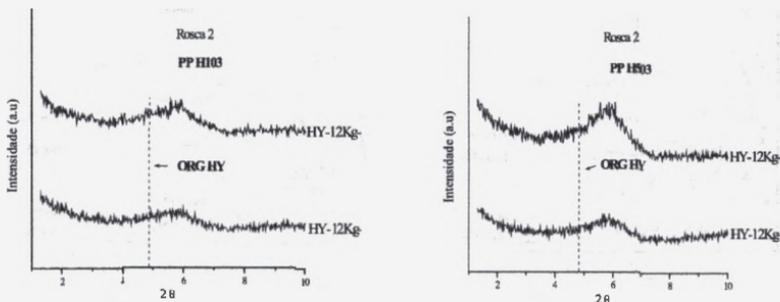


Figura 13: Difratomogramas do PP H103 e PP H503 com 1% de argila organofílica HY, alimentação de 12 Kg/h, rosca R2 a 100 e 300 rpm.

A diminuição do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) para os sistemas com a argila organofílica HY, evidenciada pelo deslocamento de  $2\theta$  para ângulos maiores, deve-se provavelmente a instabilidade térmica inferior do tensoativo Praepagen HY. Este comportamento pode estar relacionado a um número inferior de carbono presente na estrutura química do tensoativo Praepagen HY, bem como da quantidade de matéria ativa que é de 40%. Os resultados de TG evidenciaram que o Praepagen HY apresentou na temperatura de processamento (200°C) uma perda de massa de 57%. A grande perda de massa do Praepagen HY nas etapas de processamento: preparação do concentrado (misturador fechado), na incorporação do concentrado (argila/polímero) à matriz polimérica (extrusora) e na preparação dos corpos de prova (injeção), pode ter provocado um colapso das lamelas da argila. Nesse caso, não há a indicação de uma estrutura de nanocompósitos e sim uma estrutura de um microcompósito devido ao colapso das lamelas de argila. Sharma & Nayak<sup>[35]</sup> e Anadão<sup>[7]</sup> et. al. estudando os efeitos físico-mecânico, térmicos e morfológicos de polipropileno/argila organofílica, chegaram à conclusão que a formação dos nanocompósitos depende do tipo de tensoativo utilizado.

#### Microscopia óptica

As Figuras 14, 15 e 16 apresentam as fotomicrografias ópticas observadas em corpos de prova de tração dos sistemas PP H103 e H503 com teores de 1% e 3% em massa de argila Brasgel PA WB, processadas com as roscas 1 e 2 a 100 e 300 rpm e 6 e 12 kg/h. Visualmente a “olho nu” não é perceptível a presença de aglomerados de partículas nos corpos de prova após moldagem por injeção. Portanto, por meio da microscopia ótica, em todas as fotos observa-se a presença de partículas e/ou aglomerados de partículas com tamanhos variados e bem distribuídos na matriz de polipropileno. Percebem-se pouca quantidade com tamanhos em torno de 50µm, ou seja, abaixo da abertura da malha 200 (74µm) e muitas com tamanhos inferiores a 50µm. Embora não esteja mostrado nas fotos, o padrão morfológico observado no estereomicroscópio é igual ao longo da espessura do corpo de prova. Quanto às variáveis estudadas, em geral não se observa grandes diferenças nesta escala em relação ao tipo de rosca utilizada, viscosidade da matriz polimérica, condições de processo e concentração de argila.

As Figuras 17 e 18 apresentam as fotomicrografias ópticas observadas em corpos de prova de tração dos sistemas PP H103 e H503 com teor de 1% em massa de argila Brasgel PA HY, processadas com a rosca 2 com 100 e 300 rpm e 12 kg/h. Observa-se a presença de aglomerados de partículas com tamanhos variados e bem distribuídos na matriz de polipropileno. Porém, observa-se uma quantidade maior com tamanhos em torno de 50µm e com apenas 1% de argila, o que significa que a argila Brasgel ORG HY não dispersou bem na matriz de

PP, conforme corroborado também pelas análises de DRX discutidas anteriormente.



Figura 14: Fotomicrografias ópticas do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG WB, 12 kg/h, R1 a 100 rpm.

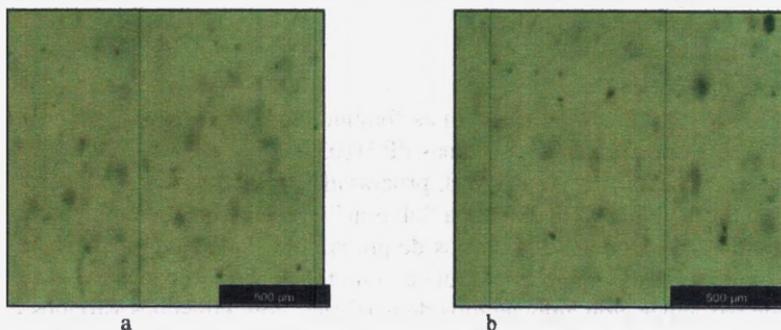


Figura 15: Fotomicrografias ópticas do PP H103 (a) e H503 (b) com 3% de Brasgel ORG WB, 6 kg/h, R2 a 100 rpm.

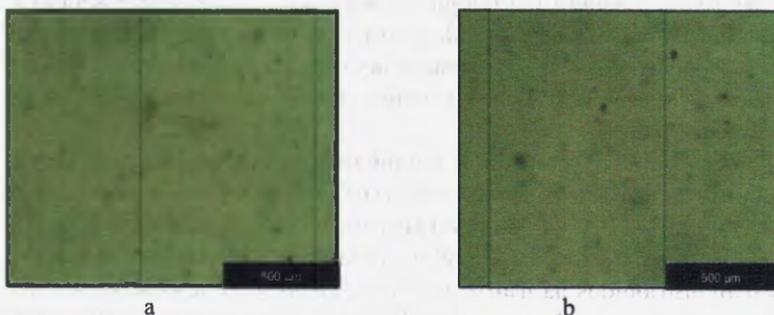


Figura 16: Fotomicrografias ópticas do PP H103 (a) e H503 (b) com 3% de Brasgel ORG WB, 12 kg/h, R2 a 300 rpm.



Figura 17: Fotomicrografias ópticas do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG HY, 12 kg/h, R2 a 100 rpm.

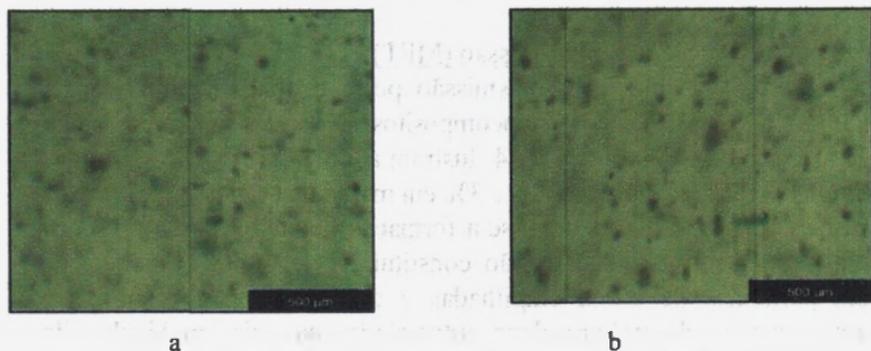


Figura 18: Fotomicrografias ópticas do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG HY, 12 kg/h, R2 a 300 rpm.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 19 ilustra as fotomicrografias observadas na superfície de fratura de corpos de prova de impacto do sistema PP H503 com teor de 3% de Brasgel ORG WB, processados a 12 kg/h, com R2 a 300 rpm. Observa-se a presença partículas com tamanhos entre 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$  (100 – 500 nm) bem distribuídas na matriz de polipropileno. Nesta escala não se percebe aglomerados, como visto na Figura 16b para esta amostra, ou seja, isto sugere que se deve analisar o material com várias técnicas microscópicas para não se ter equívoco na interpretação morfológica real do nanocompósito formado, caso a morfologia seja observada por apenas uma técnica. Na literatura outros autores<sup>[36,37]</sup> observaram que as partículas dispersas em matrizes de PP apresentam esta mesma ordem de grandeza.

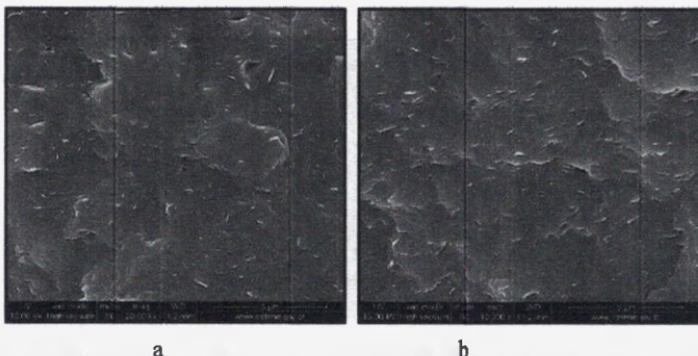


Figura 19: Fotomicrografias de MEV do PP H503 (a) e (b) com 3% de Brasgel ORG WB, 12 kg/h, R2 a 300 rpm.

### Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite analisar numa escala menor detalhes da morfologia dos nanocompósitos não vistas por microscopia ótica e de varredura. As Figuras 20 a 24 ilustram as micrografias dos sistemas PP/Brasgel ORG WB com teores de 1% e 3% em massa de argila.

A partir das micrografias observa-se a formação de tactóides e a presença de partículas dispersas. Os tactóides são constituídos de regiões escuras que representam partículas de argila empilhadas e de regiões mais claras que representam a matriz de polipropileno intercalada, ou seja, moléculas de polipropileno foram difundidas (intercaladas) entre as lamelas de argila durante o processamento. As micrografias ilustradas na Figura 20 do sistema PPH103/R1/3%/100rpm, cuja nomenclatura é: (polímero/tipo de rosca/concentração de argila/velocidade de rosca), apresentam uma morfologia composta de lamelas de argila intercalada na matriz polimérica. O sistema PPH503/R1/3%/100rpm (Figura 21) apresenta uma morfologia composta de aglomerados de partículas de argila (tactóides). Já os sistemas PPH503/R2/3%/100rpm, PPH503/R2/1%/100rpm e PPH103/R2/1%/100rpm (Figuras 22, 23 e 24, respectivamente) exibiram uma morfologia composta de lamelas intercaladas e algumas partículas isoladas, caracterizando esfoliação. Nestas micrografias de MET observa-se que a rosca 2 (mais elementos de mistura) promoveu uma maior intercalação e esfoliação das partículas de argila pela matriz polimérica. Outras investigações na literatura de Ratiñac et al.<sup>[39]</sup> et al., Furlan et al.<sup>[40]</sup>, Shirazi & Janghorban<sup>[41]</sup>, estudaram o efeito das condições de processamento na formação de nanocompósitos e obtiveram estrutura morfológica predominantemente intercalada.

Portanto, para os sistemas utilizados neste trabalho, o processamento por extrusão na rosca 2 promoveu o cisalhamento onde foi possível obter esfoliação parcial das lamelas de argila.

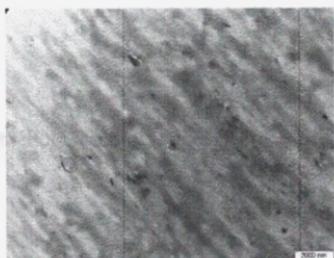


Figura 20: Fotomicrografias de MET do PP H103 com 3% de Brasgel ORG WB, 12 kg/h, R1 a 100 rpm.



Figura 21: Fotomicrografias de MET do PP H503 com 3% de Brasgel ORG WB, 12Kg/h, R1 a 100 rpm.

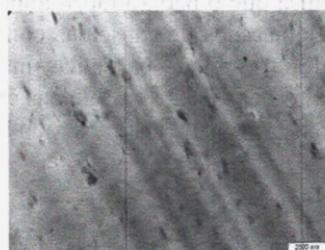


Figura 22: Fotomicrografias de MET do PP H503 com 3% de Brasgel ORG WB, 12Kg/h, R2 a 100 rpm

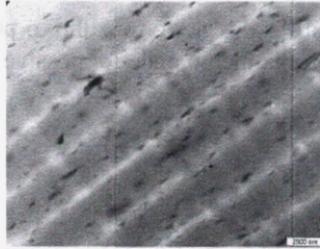


Figura 23: Fotomicrografias de MET do PP H503 com 1% de Brasgel ORG WB, 12K/h, R2 a 100 rpm

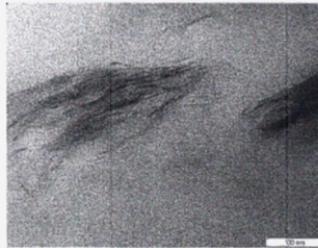


Figura 24: Fotomicrografias de MET do PP H103 com 1% de Brasgel ORG WB, 12 kg/h, R2 a 100 rpm.

#### Esquema proposto da formação morfológica mista dos nanocompósitos obtidos

Com base nas observações das micrografias obtidas por meio da microscopia ótica e eletrônica de varredura e transmissão, é possível inferir para os sistemas estudados nesta pesquisa que o padrão morfológico desenvolvido é composto por uma mistura de aglomerados de partículas com tamanhos de até 50mm (macroestruturas); tactóides (grupo de partículas intercaladas) de até 500nm (microestruturas) e partículas dispersas ou esfoliadas com comprimentos de até 200nm (nanoestruturas), conforme esquema mostrado a seguir na Figura 25.

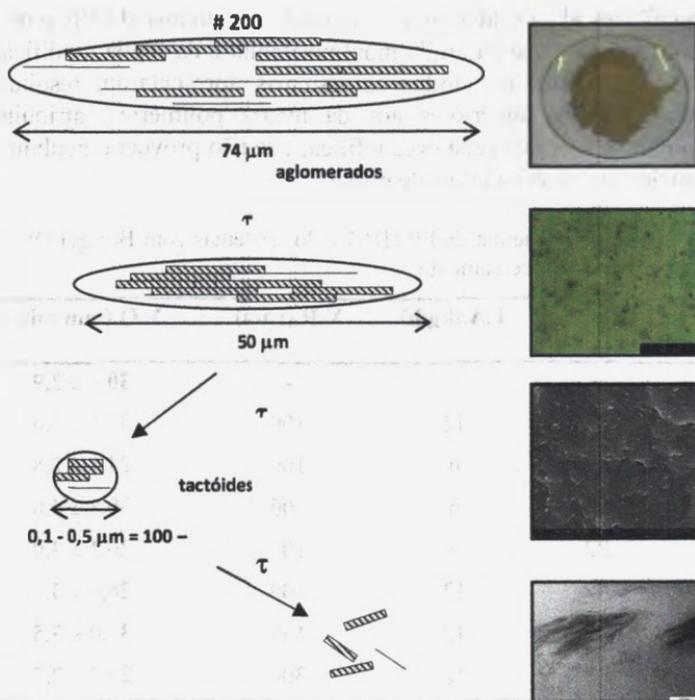


Figura 25: Representação esquemática da morfologia mista dos nanocompósitos obtidos

### Teste de inflamabilidade horizontal, UL 94 HB

As Tabelas 2 e 3 apresentam a velocidade de queima das matrizes do PP H103 e PP H503 puras e quando adicionadas 1 e 3% de Brasgel ORG WB, em diferentes condições de processamento. A simbologia apresentada nestas tabelas significa: T.A.- taxa de alimentação; V.R. Velocidade da rosca; V.Q. velocidade de queima

Observa-se que a adição de argila organofílica nos sistemas preparados com o PP H103 promoveu, na sua maioria, uma diminuição na velocidade de queima dos corpos de prova (Tabela 2), não sendo influenciados pelas condições de processamento e concentração de argila. Os sistemas obtidos com o PP H503 apresentaram um comportamento da velocidade de queima ligeiramente próximo ao do PP H503 puro (Tabela 3).

Em geral, as condições de processamento não influenciaram na velocidade de queima dos sistemas preparados com a argila Brasgel ORG WB, havendo uma influência significativa do índice de fluidez nessa propriedade, ou seja, os sistemas preparados com a matriz de maior índice de fluidez (PP H103) apresentaram melhores resultados para essa propriedade.

Barbosa<sup>[42]</sup> et al., estudaram a velocidade de queima do PE puro e dos sistemas com 1% em peso da argila montmorilonita e da argila modificada. Os resultados evidenciaram que todos os sistemas apresentaram resultados de velocidade de queima superiores aos da matriz polimérica, atribuindo tal resultado ao baixo teor de argila organofílica, que não provocou nenhum atraso no processo de queima dos corpos de prova.

Tabela 2: Velocidade de queima do PP H103 e dos sistemas com Brasgel ORG B em diferentes condições de processamento

Argila (%)	Rosca	T.A.(kg/h)	V.R.(rpm)	V.Q.(mm/min.)
-	-	-	-	<b>30,0 ± 2,9</b>
-	R1	12	100	33,6 ± 2,6
1	R1	6	100	24,1 ± 2,8
3	R1	6	100	30,8 ± 4,0
3	R2	6	100	26,3 ± 3,0
1	R2	12	100	26,0 ± 3,5
3	R2	12	100	31,0 ± 3,5
3	R2	12	300	26,3 ± 2,7

Tabela 3: Velocidade de queima do PP H503 e dos sistemas com Brasgel ORG WB em diferentes condições de processamento

Argila (%)	Rosca	T.A.(kg/h)	V.R.(rpm)	V.Q.(mm/min.)
-	-	-	-	<b>25,5 ± 2,5</b>
-	R2	6	100	24,1 ± 2,8
1	R1	6	100	24,2 ± 3,2
1	R1	12	100	23,9 ± 4,2
3	R1	6	100	25,7 ± 2,9
3	R1	12	100	25,3 ± 4,0
1	R2	6	100	25,1 ± 3,5
1	R2	12	100	23,7 ± 2,8
1	R2	6	300	24,1 ± 2,9
3	R2	6	300	28,1 ± 3,2
3	R2	12	300	25,7 ± 5,0

As Tabelas 4 e 5 apresentam a velocidade de queima dos sistemas PP H103 e PP H503 preparados com a argila Brasgel ORG HY e velocidades de rosca de 100 e 300 rpm. Os resultados evidenciaram que os sistemas preparados com o PP H103 apresentaram velocidade de queima ligeiramente inferior ao do PP puro (Tabela 4). Não foram observadas mudanças significativas nos sistemas quanto à velocidade da rosca. Os sistemas obtidos com o PP H503 (Tabela 5) apresentaram valores de velocidade de queima próximos ao PP puro.

Tabela 4: Velocidade de queima do PP H103 e dos sistemas com Brasgel ORG HY

Argila (%)	Rosca	T.A.(kg/h)	V.R.(rpm)	V.Q.(mm/min.)
-	-	-	-	33,6 ± 2,6
1	R2	12	100	23,8 ± 2,2
1	R2	12	300	23,1 ± 2,5

Tabela 5: Velocidade de queima do PP H503 e dos sistemas com Brasgel ORG HY

Argila (%)	Rosca	T.A.(kg/h)	V.R.(rpm)	V.Q.(mm/min.)
-	-	-	-	25,5 ± 2,5
1	R2	12	100	22,4 ± 2,3
1	R2	12	300	23,7 ± 3,0

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados em relação à organofilização e estabilidade térmica das argilas organofílicas neste trabalho, pode-se concluir que: a análise de difração de DRX das argilas organofílicas mostrou que a distância interplanar basal  $d_{(001)}$  e o surgimento novos picos foram afetados pelo tipo de argila e tensoativo utilizado; verificou-se também que a argila com o tensoativo com maior número de carbono na cadeia alquídica apresentou os maiores valores de distância interplanar basal  $d_{(001)}$ ; à formação e propriedades dos nanocompósitos pode-se verificar que: o deslocamento dos picos de DRX dos sistemas polipropileno com argila Brasgel ORG WB para valores de  $2q$  menores, indicou a formação de nanocompósitos com estrutura predominante intercalada; verificou-se ainda que o deslocamento dos picos de DRX dos sistemas com argila Brasgel ORG HY para valores de  $2q$  maiores, indicou a não formação de nanocompósitos e sim de um microcompósito; pode-se observar

também que as condições de processamento (tipo de rosca, taxa de alimentação e velocidade) e a viscosidade da matriz, tiveram pouca influência na obtenção de nanocompósitos e na inflamabilidade dos sistemas em geral. Com essas afirmações conclui-se que a partir do método de organofilização das argilas bentoníticas com dois tipos de tensoativos e das condições de processamento utilizadas na mistura do polipropileno com as argilas organofílicas, foi possível desenvolver nanocompósitos com uma estrutura mista (aglomerados, tactóides, e partículas esfoliada) com predominância de estrutura intercalada.

## 5. AGRADECIMENTOS

A RENAMI/CNPq, FAPESQ-PB, PPG-CEMat/UFCG, Braskem, Clariant, Uniroyal, Bentonit União Nordeste, CNPq e CAPES.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PELEGRINI, T.; KOHMANN, M. T.; MAULER, S.R.; BARBOSA, V.R.; LIBERMAN, A.S.; SIMANKE, G.A. Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno” **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros** (CD-Rom) – Águas de Lindóia –SP, p.898-899, 2005.
- [2] Silva, A. R. V.; Ferreira, H. C.; Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2 p.26-35, 2008.
- [3] 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
- [4] FERMINO, Danilo Marin. **Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita Brasileira**. 2011. 134f. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo.
- [5] Morelli, F. C ; Ruvolo Filho, A.; Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D’água. **Polímeros**. v.20, nº 2, p.121-125, 2010.
- [6] FERREIRA, K. R. M.; LEITE, I. F., SIQUEIRA, A. S.,RAPOSO, C. M. O., CARVALHO, L. H., SILVA, S. M. L, Uso de Argila Organofílica na Compatibilização de Misturas PP/EPDM. **Polímeros**, v. 21, nº 5, p. 421-428, 2011.

- [7] ANADÃO, P., WIEBECK, H. VALENZUELA-DÍAZ, F. R., Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro, **Polímeros**, v. 21, nº 5, p. 443-452, 2011.
- [8] PADUA, G. W., NONTHANUM, P., ARORA, A. Nanotechnology Research Methods for Foods and Bioproducts, online library wiley, Fevereiro de 2012.
- [9] XU, W.; LIANG, G.; ZHAI, H.; TANG, S.; HANG, G.; PAN, E. Preparation and Crystallization Behavior of PP/pp-g-MAH/Org-MMT Nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.39, 1467-1474, 2003.
- [10] Tidjani, A.; Wald, O.; POHL, M. Hentschel, M. P.; Scharrel, B. Polymer – graft-maleic anhydride nanocomposite: I- characterization and thermal stability of nanocomposite produced under nitrogen and air. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82. p. 133-140 (2003).
- [11] AGRAWAL, P.; EDCLEIDE M. ARAÚJO, M. E.; MÉLO, T. J. A.; Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de Blendas com Matriz de PA6, **Polímeros**, v. 21, nº 5, p. 383-389, 2011.
- [12] RASYID, M. F. A., AKIL, H. M., SHARIF, J. M., Influence of Organo-Clay on Mechanical and Thermal Properties of O-Muscovite/PP Layered Silicate Nanocomposite, **Advanced Materials Research**, v. 364, p. 174-180, 2012.
- [13] FERREIRA, H. C. ; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A; SANTANA, L. N. L.; NEVES, NEVES, A.; LIRA, H. L. ; CARVALHO, L. H.; A VILA JÚNIOR, M. M.; PONTES, M. 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.
- [14] FERREIRA, H.S. **Obtenção e argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração**. 2005. 100f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [15] 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.52,324, p264-268, 2006.
- [16] 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.
- [17] FERREIRA, H.S. **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**. 2009.111f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina, Paraíba.

- [18] ANDRADE, D.L.A.C.S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão.**2003.96f. Dissertação de Mestrado ,Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [19] RAMOS FILHO, F. G. **Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica.** 2004. 101f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [20] BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD.**2005. 101f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [21] RODRIGUES, A. W. B. **Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizantes no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno.**2006. 75f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande.
- [22] FARIAS, I. L. **Desenvolvimento de nanocompósitos Polietileno Tereftalato/bentonita.**2006. 100f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [23] Paz, R. A.; Leite, A. M. D.; barbosa, r.; ito, n.e.; Araújo, E. M., Melo, T. J. A.: Polyamide 6/organoclay nanocomposites: effect of matrix molecular weight on structure and mechanical and thermal-mechanical properties - **Polímeros**. V.18, p.341-347, 2008.
- [24] LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M.; Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**. v.54, p.303-308, 2008.
- [25] FERREIRA, H. S. ; MARTINS, A. B. ; COSSIELLO, R. F. ; MELO, T. J. A.; NEVES, G. A. ; FERREIRA, H. C. Estudo da incorporação de tensoativos não-iônicos em argilas bentoníticas para obtenção de argilas organofilicas. **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis**, 2008.
- [26] SINGLA, P., MEHTA, R., UPADHYAY, S. N.; Clay Modification by the Use of Organic Cations, **Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, 21-25, 2012.
- [27] Lee J.Y.; Lee, H.K.; Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p.410-415, 2004.
- [28] LERTWINMOLNUN, W.; VERGNES, B.;Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v. 46, p. 3462 – 3471, 2005.

- [29] WANG, Y.; CHEN, F.B.; LI, C.Y.; WU, K.C. Melt processing of polypropylene/clay modified with maleated polypropylene compatibilizers - **Composites: Part B**, v.35, p.111-124, 2004.
- [30] Vermogen, A.; Masenelli-Varlot, K.; Seguela, R.; Evaluation of the Structure and Dispersion in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v.38, p.9661-9669, 2005.
- [31] Modesti, M.; Lorenzetti A.; Bon, D.; Besco S.; Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p.672-680, 2006.
- [32] Rohlmann, C. O.; Horst, M. F.; Quinzani, L. M.; Failla, M. D.; Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. **European Polymer Journal**, v.44 p.2749-2760, 2008.
- [33] Hedayati, A.; Arefazar, A. Multi-scale analysis of polypropylene based Organoclay containing composites, Part I: Morphology, **Polymer Testing**, v.28, p.128-138, 2009.
- [34] DOG, Y.; Bhattacharyya, D.; Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Composites**, v. 39, p. 1177 - 1191, 2008.
- [35] Sharma, S.K.; Nayak, S.K. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties, **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p.132-138, 2009.
- [36] Kim, D. H.; Fasulo, P. D.; Rodgers, W. R.; Paul, D.R. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part II: Thermal expansion behavior, **Polymer**, v.49, p.2492-2506, 2008.
- [37] Hwang, S.; Hsu, P. P.; Yeh, J.; Yang, J.; Chang, K.; Lai, Y.; Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites, **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 36, p.471-479, 2009.
- [38] Brito, G. F.; Oliveira, A.; Araújo, E. M.; Melo T. J. A.; Barbosa, R.; Ito, E. N. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MANAs Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade - **Polímeros**, v.18, n.2, p.170-177, 2008.
- [39] RATINAC; R. K.; GILBERT, R. G.; YE, L.; JONES, A. S.; RINGER, S.; The effects of processing and organoclay properties on the structure of poly(methyl methacrylate)clay nanocomposites, **Polymer**, v. 47, p.6337-6331, 2006.
- [40] FURLAN, G.G.L.; MAULER, R. S.; SANTOS, K. S.; CASTEL, C. D.; FERREIRA, C. I.; LIBERMAN, S.A.; OVIEDO, M. A. S.; Effect of

- Processing Conditions on the PP Nanocomposites, **The polymer Processing Society 23<sup>o</sup> anual Meeting** – Salvador –BA, 2007;
- [41] Shirazi, M. S., Janghorban, K., Investigation of physical and chemical properties of polypropylene hybrid nanocomposites, **Materials & Design**, v. 34, P. 474-478, 2012.
- [42] Barbosa, R; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Ito, E. N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade, **Polímeros**, v. 17, n<sup>o</sup> 2, p. 104-112, 2007.
- [43] Coelho, A. C. V.; Santos, P. S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão, **Química Nova**, v. 30, N. 5, p.1282-1294, 2007.
- [44] RODRIGUES, A. W. B.; AGRAWAL, P.; GURJÃO, K.O ; ARAUJO, E.M ; MELO, T. J. A. Effect of the Matrix Viscosity on the Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Brazilian Organoclay Nanocomposites. In: **TMS 2009 - The Minerals, Metals & Materials Society**, 2009, San Francisco. 2009. v. 1. p. 535-538.
- [45] RODRIGUES, A. W. B.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M. ; MELO, T. J. A. . Effect of the Processing Conditions an the Clay Type on the Morphology and Mechanical Properties Polypropylene / Brazilian Organoclay Nanocomposites. In: **PPS - American Regional Meeting**, Charleston. PPS, 2008. v. 1. p. 1-2.
- [46] RODRIGUES, A. W. B.; GURJÃO, K.O; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Estudo de Diferentes Tensoativos na Organofilização de uma Bentonita Nacional e Aplicação como Carga Nanométrica em Polipropileno. In: **18 Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, , Porto de Galinhas., 2008. v. 1. p.1.
- [47] RODRIGUES, A. W. B.; ARAUJO, E. M.; MELO, T.J.A. Development of PP/Brazil Clay Nanocomposite. In: **Ismanam 2008** Buenos Aires. **Ismanam 2008**, v. 1. p. 1-1.
- [48] RODRIGUES, A. W. B.; GURJÃO, K.O ; ARAUJO, E. M. ; MELO, T.J.A. . Efeito do Peso Molecular e Condições de Processamento na Obtenção de Nanocompósitos PP/Bentonita Nacional.. In: **18 Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Porto de Galinhas., 2008, v. 1. p. 1-1.
- [49] RODRIGUES, A. W. B. **organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno** 2009. 143f. Tese de doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

# Capítulo 4

---

## **NANOCOMPÓSITOS DE PA 6/ARGILA: EFEITO DO PESO MOLECULAR**

Renê Anísio da Paz  
Vanessa da N. Medeiros  
Larissa F. Maia  
Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson A. Melo

# NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/ARGILA: EFEITO DO PESO MOLECULAR

Renê Anísio da Paz  
Vanessa da N. Medeiros  
Larissa F. Maia  
Edcleide M. Araújo  
Tomás Jeferson A. Mélo

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente vem-se dando muita atenção aos nanocompósitos poliméricos, especialmente aos desenvolvidos com silicatos em camadas, devido à grande necessidade de materiais avançados de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas aplicações[1-5]. De acordo com Sinha Ray e Okamoto[6], dois trabalhos estimularam o interesse de pesquisadores acadêmicos e da indústria nesses materiais: no primeiro, o grupo Toyota reportou o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita com pequenas quantidades de silicato e melhoramento significativo das propriedades mecânicas e térmicas; e no segundo, realizado por Vaia et al.[7], que relata a possibilidade de utilizar diversos polímeros no estado fundido com silicatos em camadas sem o uso de solventes orgânicos.

Na literatura encontram-se vários estudos realizados a fim de se obter nanocompósitos cujas propriedades advêm da sinergia entre os componentes, polímero e partículas nanométricas[8-10]. Diversos fatores têm sido estudados visando contribuir para o melhoramento das propriedades dos nanocompósitos. Dentre eles podem-se destacar: o peso molecular da matriz polimérica, o tipo de sal orgânico, o modificador da argila, o teor de argila, as condições operacionais dos equipamentos de processamento, etc.

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais, são finamente dispersos dentro de uma matriz polimérica [11]. Os híbridos orgânico/inorgânico exibem melhores propriedades quando comparados com os polímeros puros ou aos compósitos convencionais, tais como maior módulo e resistência à tração, maior resistência a solventes e ao fogo e boas propriedades óticas, magnéticas e elétricas[12]. A melhora nas propriedades dos nanocompósitos é alcançada com uma fração volumétrica de

carga pequena (1-10%), e devido à elevadíssima razão de aspecto da carga. Além do mais, os nanocompósitos poliméricos possuem a vantagem adicional de poderem ser processados com as técnicas e equipamentos convencionais (extrusoras, injetoras, etc.) utilizados para polímeros [13].

Para que a argila esteja uniformemente dispersa no polímero e para que haja interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato, tratamentos superficiais das argilas com sais orgânicos são indispensáveis para que esta se torne organofílica, isto é, compatível com polímeros orgânicos e, dessa forma, o híbrido obtido apresente maior desempenho [14].

Os nanocompósitos podem ser produzidos por polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. Esta última técnica tem sido bastante utilizada devido ao material ser processado sem a necessidade do uso de solventes, o que é interessante do ponto de vista ambiental e econômico. As estruturas (morfologia) que podem ser obtidas do híbrido polímero/argila são: microcompósitos (compósito convencional), nanocompósitos intercalado, intercalado/floculado e esfoliado ou delaminado[15].

Para a preparação de nanocompósitos polímero/argila, vários tipos de matrizes poliméricas têm sido empregadas, dentre elas destacam-se: poliamida 6 (PA6), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), poliuretano (PU), polímeros vinílicos como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), policarbonato (PC), etc. [16-17].

## 2. METODOLOGIA

### Materiais

Argila Bentonítica Brasgel PA (sódica), CTC (capacidade de troca catiônica) = 90meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), passada em peneira ABNT n°. 200 ( $D = 75\mu\text{m}$ ), de cor creme, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A argila sem tratamento foi denominada de MMT, devido ao argilomineral predominante ser a montmorilonita.

O sal quaternário de amônio utilizado para organofilizar a argila foi o Genamin (Cloreto de hexadeciltrimetil amônio), fornecido no estado de gel pela Clariant, localizada em Recife/PE.

A matriz polimérica empregada foi a poliamida 6 (Technyl C216) fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca.

### Métodos

Para tornar a argila compatível com a matriz polimérica, os íons de sódio presentes entre as lamelas dela foram trocados por íons de amônio para produzir a argila organofílica, que foi denominada de OMMT. Essa troca foi realizada na

presença do sal. Para a obtenção da argila organofílica (OMMT) foi realizado tratamento apropriado para o sal, baseando-se na CTC da argila, conforme procedimento reportado em trabalhos anteriores [18-20].

Para a obtenção dos nanocompósitos de poliamida 6 com três pesos moleculares e argila, inicialmente, foram preparados concentrados (1:1) em um misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, operando a 240 °C, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados foram triturados em moinho de facas e, posteriormente, adicionados à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3% em massa de argila. As misturas foram processadas em extrusora de rosca dupla contra-rotativa acoplada a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, utilizando temperatura de 230 °C na 1ª zona e 240 °C nas demais zonas de aquecimento e velocidade de rotação das roscas de 60 rpm. Para efeito de comparação, as poliamidas puras com os três pesos molares foram extrusadas sob as mesmas condições das misturas.

As misturas obtidas foram injetadas em injetora Fluidmec a 240°C, na forma de corpos de prova de tração (ASTM D638), impacto (ASTM D256) e HDT (ASTM D648). As temperaturas do molde foram diferenciadas de acordo com o peso molecular da matriz para facilitar o preenchimento do mesmo. A temperatura do molde foi aproximadamente 80 °C para a poliamida de alto peso molecular e de 40 °C para a poliamida de baixo e médio pesos moleculares. O tempo de molde fechado foi de 20 segundos. Antes de qualquer etapa de processamento, todos os materiais contendo poliamida foram secos em estufa a vácuo a 80± 5°C por 24 horas, para a retirada de umidade.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Caracterização da Argila

##### Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 1 ilustra a composição química da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) obtida por Fluorescência de Raios X. Observa-se uma composição elementar característica das argilas. Para a argila sem tratamento (MMT), pode-se destacar a presença de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O). Observa-se que o sódio presente na argila sem tratamento não aparece na argila tratada, evidenciando-se assim a troca catiônica dos íons sódio pelos cátions orgânicos do sal. Para a argila organofílica verifica-se também a presença de um maior teor de cloro que pode ser atribuída a um processo de lavagem não eficiente.

Tabela 1: Composição química da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) obtida por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X

Oxidos	MMT (%)	OMMT (%)
SiO <sub>2</sub>	62,85	63,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,02	18,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,25	11,91
MgO	2,06	1,60
CaO	1,78	0,96
TiO <sub>2</sub>	1,22	1,28
Na <sub>2</sub> O	1,12	-
K <sub>2</sub> O	0,85	0,84
Cl	0,41	0,76
SO <sub>3</sub>	0,09	0,10
MnO	0,08	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,07
CuO	0,05	0,05
ZnO	0,03	0,04
SrO	0,03	0,03
ZrO <sub>2</sub>	0,02	0,02
NiO	0,02	0,03

#### Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 1 apresenta os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT). Na argila organofílica (OMMT), observam-se novas bandas características do sal utilizado, na faixa de 2.920 cm<sup>-1</sup> que correspondem às vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH<sub>2</sub> e em aproximadamente 1.480 cm<sup>-1</sup>, às vibrações de flexão dos grupos CH<sub>3</sub>. Isto evidencia a presença das moléculas do sal na argila, como também verificado por Barbosa[21]. Observa-se a presença de hidroxilas da argila em 3.600 a 3.400 cm<sup>-1</sup>. Em 1.630 cm<sup>-1</sup>, uma banda característica de água adsorvida; entre 1.050 e 800 cm<sup>-1</sup>, banda característica de ligações Si-O-Si e na faixa de 530 a 470 cm<sup>-1</sup>, banda característica da camada octaédrica para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT).

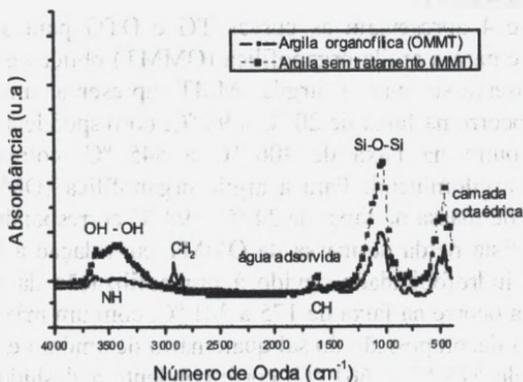


Figura 1: Espectros de FTIR da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT).

### Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 2 ilustra o resultado da análise de DRX da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT). Comparando-se os difratogramas, pode-se visualizar que houve um deslocamento do ângulo  $2\theta$  de  $7,3^\circ$  (MMT) para  $4,06^\circ$  (OMMT), ou seja, a distância basal,  $d_{001}$ , passou de  $12,1 \text{ \AA}$  para  $21,7 \text{ \AA}$ , respectivamente. Isto indica que houve a intercalação das moléculas do sal entre as camadas da argila, conforme visualizado em outros trabalhos [22, 23] que também utilizaram este sal quaternário de amônio na organofiliação de argilas bentoníticas de mesma procedência.

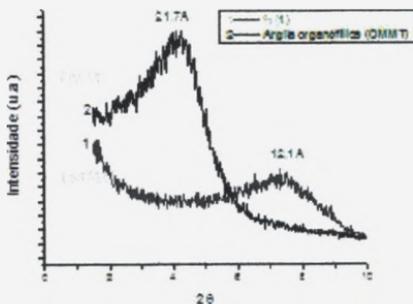


Figura 2: Difratogramas de DRX da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT).

### Termogravimetria (TG)

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas TG e DTG para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT) obtidas em atmosfera oxidativa (ar). Observa-se que a argila MMT apresenta uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 20 °C a 98 °C, correspondente à perda de água adsorvida e outra na faixa de 400 °C a 545 °C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para a argila organofílica (OMMT) ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 24 °C a 98 °C correspondente à perda de água adsorvida. Esta perda de massa da OMMT em relação à MMT, pode estar relacionada à hidrofobicidade devido à organofilização da argila. Uma nova perda de massa ocorre na faixa de 175 a 381 °C, com um máximo em 299 °C, correspondente à decomposição do sal quaternário de amônio e, outra perda de massa na faixa de 515 °C a 661 °C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado por Xie et al.[24], onde a análise termogravimétrica da argila mostrou duas transições térmicas: uma correspondente à perda de água adsorvida, que volatiliza em baixas temperaturas, na faixa de 20 °C a 100 °C; e, a outra correspondente a desidroxilação do argilomineral, que ocorre em temperaturas mais altas, entre 400 °C a 550 °C. Segundo os autores, a decomposição térmica da argila organofílica é considerada em quatro regiões: a) abaixo de 180 °C ocorre a perda de água adsorvida e espécies gasosas; b) entre 200 °C e 500 °C onde envolve a perda de substâncias orgânicas; c) entre 500 °C e 700 °C relacionada à perda de massa referente a desidroxilação do aluminossilicato; e, d) entre 700 °C e 1000 °C, resultante da perda residual (resíduo orgânico carbonáceo).

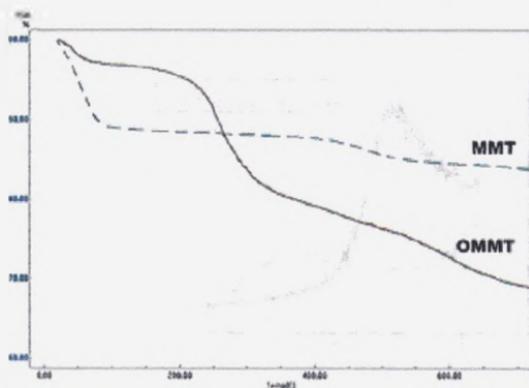


Figura 3: Curvas TG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.

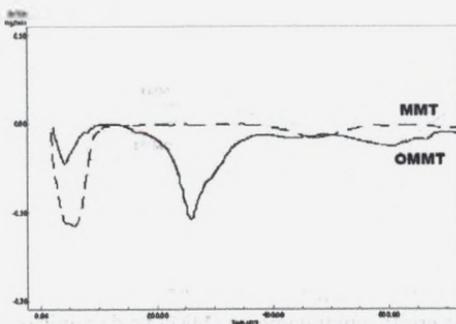


Figura 4: Curvas DTG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.

As Figuras 5 e 6 ilustram as curvas TG e DTG para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT) obtidas em atmosfera inerte (nitrogênio). Observa-se que a argila MMT apresenta uma etapa de decomposição na faixa de 20 °C a 125 °C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra na faixa de 378 °C a 558 °C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para a argila organofílica (OMMT), ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 23 °C a 116 °C que pode estar relacionada à perda de água adsorvida. Uma nova perda de massa ocorre na faixa de 150 °C a 494 °C, com um máximo em 291 °C, correspondente à decomposição do sal quaternário de amônio e, outra perda de massa na faixa de 523 °C a 700 °C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Verifica-se que praticamente não há diferença entre as perdas de massa em atmosfera oxidativa (ar) e inerte (nitrogênio), o que é interessante do ponto de vista tecnológico.

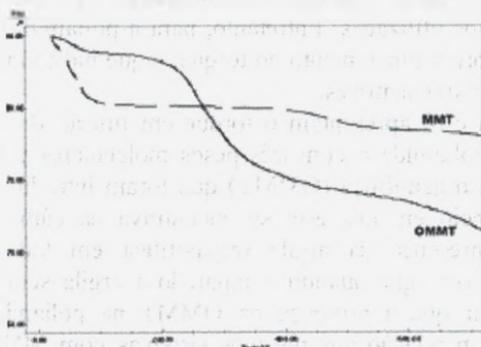


Figura 5: Curvas TG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de nitrogênio.

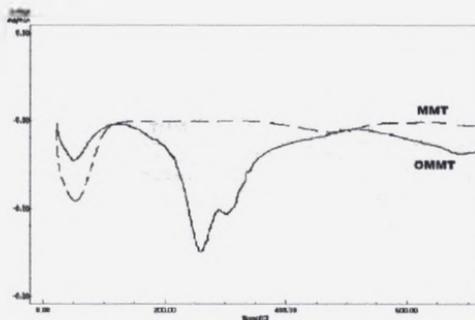


Figura 6: Curvas DTG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de nitrogênio.

### 3.2 Caracterização dos Nanocompósitos Poliamida 6/Argila

Fixou-se o percentual em 3% em peso de argila e foram analisados os resultados de Reometria de Torque, Índice de Fluidez, Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Caracterização Mecânica sob Tração e sob Impacto Izod e Caracterização Termomecânica por HDT.

#### Reometria de Torque

A Figura 7 apresenta os dados obtidos de torque em função do tempo para a matriz de poliamida 6 com três pesos moleculares na temperatura de 240 °C e velocidade dos rotores de 60 rpm. Pode-se observar que as matrizes de poliamida de baixo (BPM) e médio (MPM) pesos moleculares apresentam valores de torque semelhantes, indicando semelhança na viscosidade para as condições de processos utilizadas. Entretanto, para a poliamida com alto peso molecular (APM) ocorreu um aumento no torque, o que indica uma viscosidade maior em relação às outras matrizes.

As Figuras 8 (a e b) apresentam o torque em função do tempo para os nanocompósitos de poliamida 6 com três pesos moleculares e as argilas sem tratamento (MMT) e organofílica (OMMT) que foram introduzidas na matriz após 2 minutos e meio em que esta se encontrava na câmara de mistura. Observa-se que a presença da argila organofílica em todas as matrizes poliméricas aumenta o torque quando comparado à argila sem tratamento. É interessante visualizar que a presença da OMMT na poliamida aumenta e estabiliza o torque em relação aos mesmos sistemas com MMT, sendo este efeito mais evidente para a poliamida de médio e alto pesos moleculares. Provavelmente, a argila organofílica tem mais interação com o polímero em

relação à não tratada, devido à expansão das camadas provocada pela presença das cadeias orgânicas do sal, que favorece à difusão do polímero para dentro das galerias da argila, aumentando assim a viscosidade do sistema. Este efeito pode ser um indicativo da ocorrência de intercalação do polímero entre as lamelas da argila e consequentemente melhor dispersão

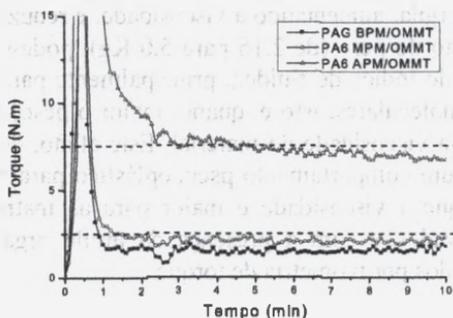


Figura 7: Curvas de torque para as matrizes de poliamida 6 com diferentes pesos moleculares.

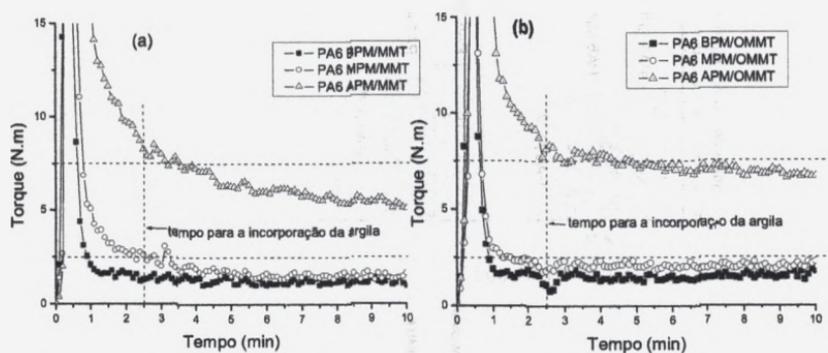


Figura 8: Curvas de torque para os nanocompósitos de poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e as argilas (a) sem tratamento (MMT) e (b) organofílica (OMMT).

### Índice de Fluidéz

As Figuras 9 (a e b) ilustram os resultados das medidas de índice de fluidéz para a poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica, respectivamente. Comparando-se os dados de índice de fluidéz das poliamidas apresentados na Figura 9 (a), verifica-se que estão coerentes com os valores de torque apresentados na Figura 7, ou seja, quanto maior o peso molecular maior o torque, maior a viscosidade e menor o índice de fluidéz. Na Figura 9 (b), observa-se uma diminuição do índice de

fluidez para o peso de 2,16 Kg, em relação à Figura 9 (a), isto é, aumento da viscosidade, com a presença da argila organofílica nas matrizes poliméricas, sendo esse aumento de viscosidade mais pronunciado para as matrizes de baixo e médio pesos moleculares. Esses resultados também estão de acordo com os dados de reometria de torque, ou seja, provavelmente ocorre interação entre a matriz polimérica e a argila, aumentando a viscosidade, e reduzindo o índice de fluidez. Com o aumento do peso (de 2,16 para 5,0 Kg), pode-se visualizar um aumento significativo do índice de fluidez, principalmente para as matrizes de baixo e médio pesos moleculares, isto é, quanto maior o peso, maior a taxa de cisalhamento e menor a viscosidade do material. Este efeito, do ponto de vista reológico, caracteriza um comportamento pseudoplástico para estas condições. É interessante notar que a viscosidade é maior para as matrizes com pesos moleculares mais elevados e com a presença da argila organofílica, o que confirma os dados obtidos por reometria de torque.

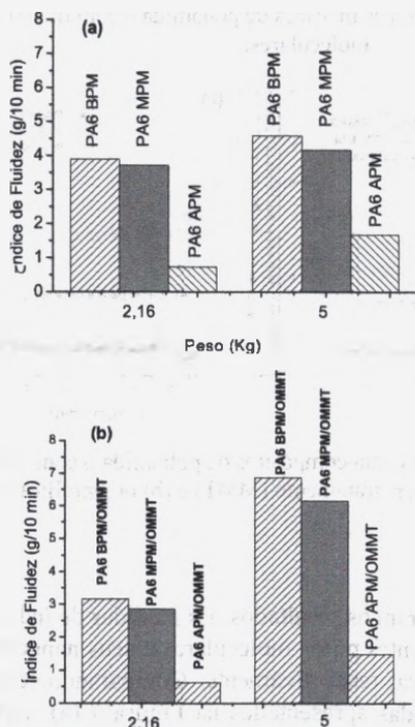


Figura 9: Índices de fluidez (a) da poliamida 6 e (b) da poliamida 6/argila organofílica (OMMT) com diferentes pesos moleculares.

### Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As Figuras 10 (a, b e c) apresentam os espectros na região do infravermelho da poliamida 6, com diferentes pesos moleculares (baixo, médio e alto). Observam-se as seguintes bandas características e reportadas para poliamidas: cerca de 3.300  $\text{cm}^{-1}$  estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1.640  $\text{cm}^{-1}$  estiramento da ligação C=O e por volta de 1.545  $\text{cm}^{-1}$  estiramento do grupo C-N+ inclinação de CONH que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em 2.940 e 2.860  $\text{cm}^{-1}$  e uma mais fraca em 1.460  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com Kohan<sup>[25]</sup>, estas são as bandas típicas características da poliamida 6 observadas por infravermelho. Embora haja poucas diferenças entre as curvas da poliamida 6 e da poliamida 6/OMMT, parece que a banda referente ao estiramento da ligação da carbonila (C=O) do nanocompósito apresenta um pequeno deslocamento quando comparada à banda do polímero puro. Isto pode ser um indicício de que algum tipo de interação pode estar ocorrendo entre o polímero, a argila e o sal.

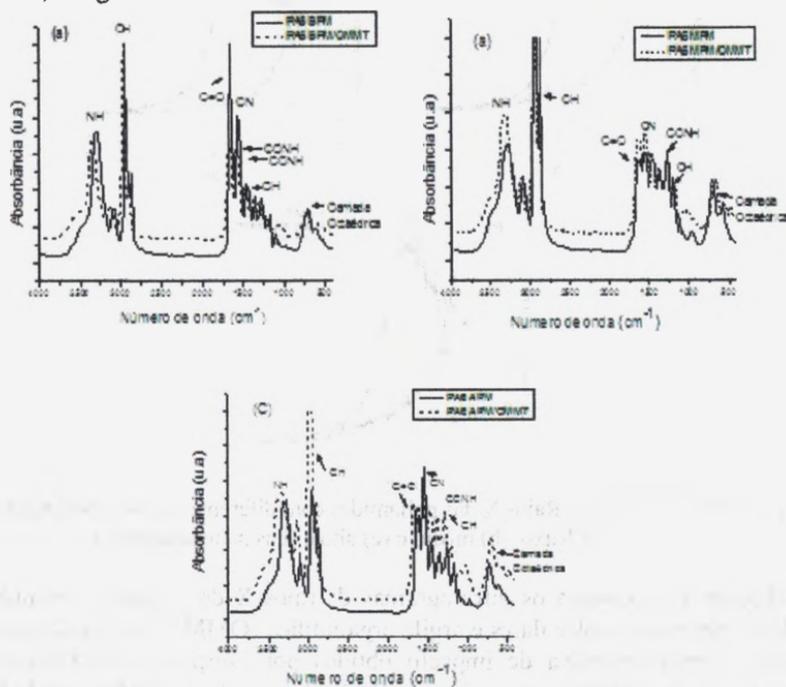


Figura 10: Espectros de FTIR da poliamida 6 e poliamida 6/argila organofílica (OMMT) com diferentes pesos moleculares (a) BPM, (b) MPM e (c) APM.

### Difração de Raios-X (DRX)

Para a avaliação da formação dos nanocompósitos, os sistemas foram caracterizados por DRX, pois esta técnica possibilita determinar o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) entre as camadas da argila.

As Figuras 11 (a, b e c) apresentam os difratogramas de raios-X dos sistemas poliamida 6/OMMT, empregando-se o teor de 3% em massa de argila, analisados através de filmes feitos com os grânulos dos nanocompósitos obtidos na extrusora de rosca dupla. Pode-se perceber o pico da argila organofílica com  $d_{001} = 21,7 \text{ \AA}$  e que quando esta é incorporada às matrizes de poliamida 6 com pesos moleculares diferentes, o pico desaparece. Esses resultados mostram que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada, de acordo com a literatura<sup>[3, 6]</sup>.

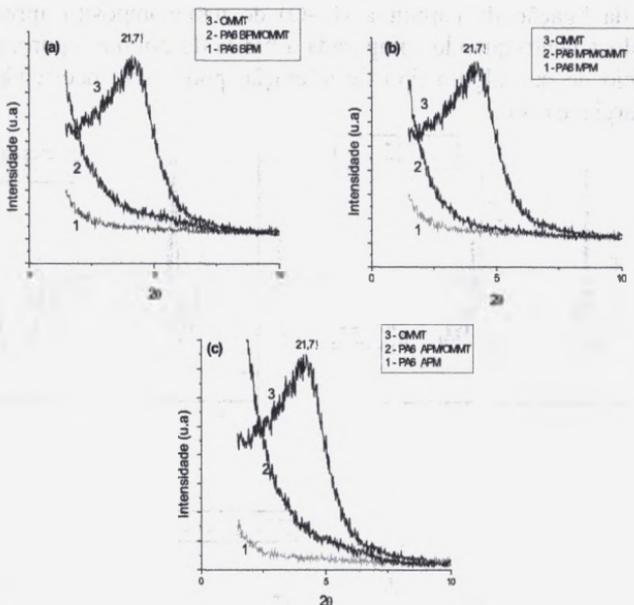


Figura 11: Difratogramas de Raios X das poliamidas com diferentes pesos moleculares (a) baixo, (b) médio e (c) alto e seus nanocompósitos.

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios-X do sistema poliamida com diferentes pesos moleculares e argila organofílica (OMMT), analisados por meio dos corpos de prova de impacto obtidos por injeção. Para efeito de comparação, são também mostrados os DRX das argilas OMMT e MMT. Diferentemente dos difratogramas obtidos por meio dos filmes, observa-se o aparecimento de um ombro em todos os sistemas de PA6/OMMT, entre o espaçamento basal da MMT ( $d_{001} = 12.1 \text{ \AA}$ ) e da OMMT ( $d_{001} = 21.7 \text{ \AA}$ ). Esses

resultados podem evidenciar que aparentemente todos os nanocompósitos apresentaram morfologias com partículas parcialmente esfoliadas e intercaladas pelo polímero, o que foi confirmado por meio da microscopia eletrônica de transmissão. Uma sugestão para tal observação é que pode ter ocorrido degradação parcial do sal e, por esta razão, a distância  $d_{001}$  ter sido reduzida em comparação com a argila organofílica (OMMT).

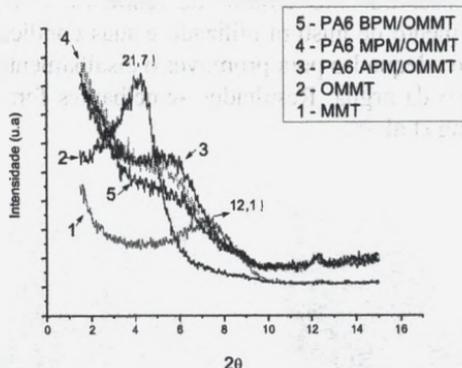


Figura 12: Difratogramas de Raios X da argila sem tratamento (MMT), da argila organofílica (OMMT) e dos nanocompósitos PA6/OMMT obtidos por injeção com diferentes pesos moleculares.

### Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite analisar localmente a morfologia formada nos nanocompósitos e, portanto fornece uma melhor representação de sua estrutura. As Figuras 13 (PA6 BPM), 14 (PA6 BPM), 15 (PA6 MPM) e 16 (PA6 APM) apresentam as fotomicrografias dos sistemas de poliamida 6 com 3% em peso de argila organofílica.

As fotomicrografias do sistema PA6 BPM/OMMT (Figuras 13 a e b e 14 a e b) mostram uma morfologia parcialmente esfoliada composta de lamelas de argila bem distribuídas na matriz polimérica, com áreas contendo lamelas esfoliadas e pequenas áreas com estruturas intercaladas. O sistema PA6 MPM/OMMT (Figura 15 a e b) apresenta também morfologia parcialmente composta de lamelas e alguns aglomerados de argilas dispersos na matriz. Já o sistema PA6 APM/OMMT (Figura 16 a e b) exibe uma morfologia composta predominantemente de aglomerados de lamelas de argila na matriz polimérica. De acordo com Fornes et al.<sup>[30]</sup>, o alto peso molecular do polímero e, portanto, sua viscosidade mais alta contribui para uma maior tensão ou energia para separar as lamelas da argila. Já a matriz de menor peso molecular e, portanto, menor viscosidade favorece à formação de aglomerados. Nesse trabalho, foi observado que as matrizes com baixo e médio pesos moleculares exibiram uma

estrutura com predominância de esfoliação, enquanto que a matriz com maior peso molecular exibiu mais aglomerados. Uma possibilidade para tal observação, é que quanto menor o peso molecular do polímero mais favorável será o processo de difusão das moléculas para dentro das galerias da argila, o que pode ter ocorrido com os polímeros de BPM e MPM. Já com a matriz de APM, a presença de aglomerados pode ser atribuída à maior viscosidade do polímero conforme observado nos ensaios de reometria e índice de fluidez. Além disso, o equipamento de mistura utilizado e suas condições operacionais podem não terem sido adequadas para promover o cisalhamento adequado para delaminação/esfoliação da argila. Resultados semelhantes foram observados e mencionados por Meng et al. [10].

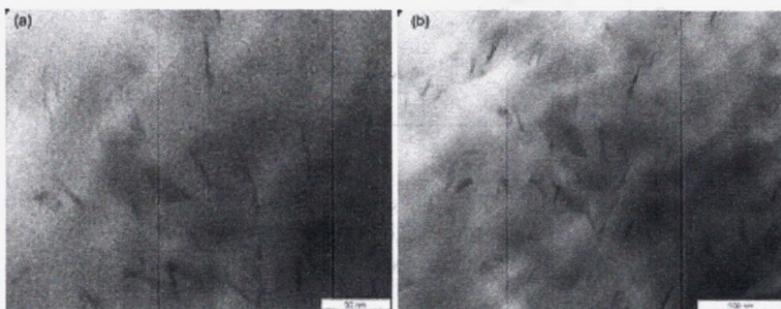


Figura 13: Fotomicrografias de MET para os filmes dos nanocompósitos de PA 6 BPM/argila organofílica.

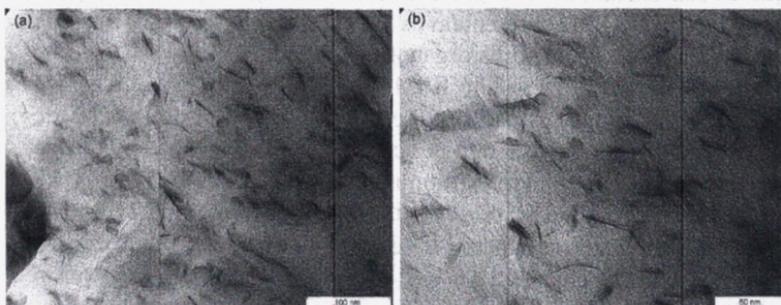


Figura 14: Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA 6 BPM/argila organofílica obtidas por injeção.

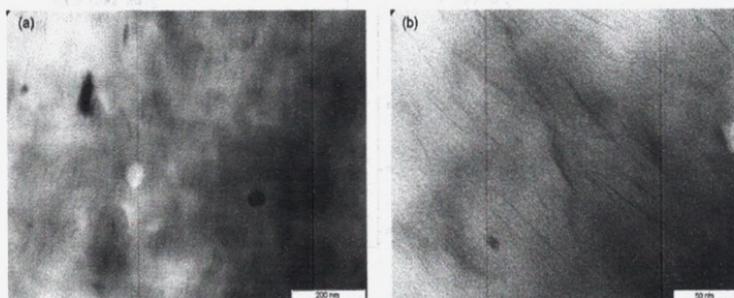


Figura 15: Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA 6 MPM/argila organofílica obtidas por injeção.

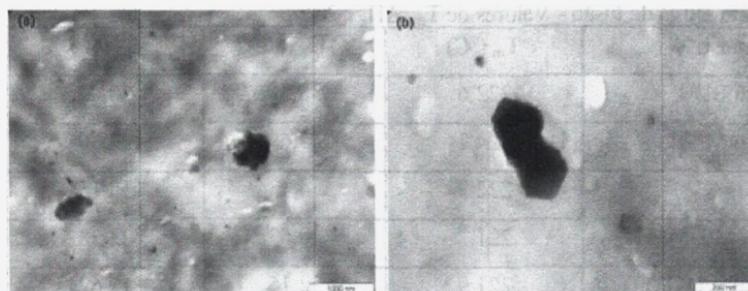


Figura 16: Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA 6 APM/argila organofílica obtidas por injeção.

Embora a microscopia eletrônica de transmissão tenha revelado que os polímeros com BPM e MPM tenham morfologias com partículas mais esfoliadas, a difração de raios-X não mostrou diferenças entre os polímeros de baixo, médio e alto pesos moleculares. Isto confirma que o uso das duas técnicas é importante na interpretação do tipo de nanocompósito formado.

#### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 17 (a e b) apresentam as curvas DSC da poliamida 6 com pesos moleculares diferentes e seus nanocompósitos, respectivamente. A Tabela 3.2 ilustra os valores para a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), calor de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ).

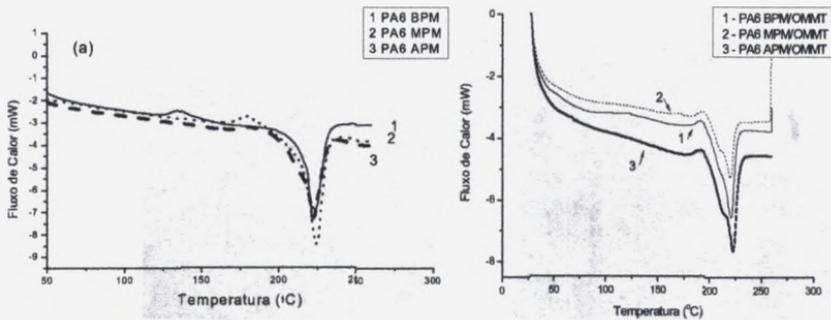


Figura 17: Curvas DSC (a) da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e (b) seus nanocompósitos.

Tabela 2: Parâmetros de fusão - Valores de  $T_m$ ,  $\Delta H_f$  e  $X_c$ .

Amostras	$T_m$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
PA6 BPM	222,6	38,39	20,42
PA6 MPM	224,2	45,69	24,30
PA6 APM	222,3	34,13	18,15
PA6 BPM/OMMT	221,2	40,63	22,28
PA6 MPM/OMMT	221,9	32,15	17,62
PA6 APM/OMMT	222,2	40,85	22,40

$T_m$  = Temperatura do pico de fusão;  $\Delta H_f$  = Entalpia de fusão;  $X_c$  = Grau de cristalinidade,  $\Delta H_f/\Delta H_{f100\%}$ ;  $\Delta H_{f100\%}$  = Entalpia de fusão da PA6, 100% cristalina, 188 J/g [23].

De acordo com as Figuras 17 (a e b) e a Tabela 2, alguns sistemas apresentaram variações de temperatura e entalpia de fusão, ou seja, mostraram mudanças no formato do pico de fusão em comparação com a poliamida 6. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da matriz de poliamida, aumentando o seu grau de cristalinidade. Em geral, o grau de cristalinidade,  $X_c$ , do nanocompósito aumentou quando comparado à poliamida, conforme também reportado por Souza [23]. Isto pode ser atribuído ao efeito nucleante da argila e à formação da fase- $\gamma$  como reportado por Chiu et al., Ozdilek et al., Yuan et al. [27-29].

### Caracterização Mecânica sob Tração

A Tabela 3 e as Figuras 18 e 19 apresentam as propriedades mecânicas sob tração obtidas com velocidade de 5 mm/min, para a poliamida 6 e seus nanocompósitos.

Observa-se que os sistemas poliamida 6/OMMT exibiram melhores propriedades mecânicas sob tração quando comparadas às propriedades da poliamida 6, ou seja, a argila atuou como uma carga reforçante aumentando a rigidez do sistema, como pode ser verificado por meio do módulo de elasticidade e tensão no escoamento. Souza<sup>[23]</sup> e Chiu et al.<sup>[24]</sup> também obtiveram resultados semelhantes.

Tabela 3: Propriedades mecânicas da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos

<i>Material</i>	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	<b>Tensão no Escoamento (MPa)</b>	<b>Alongamento no Escoamento (%)</b>
PA6 BPM	1,67±0,1	60,10±1,6	4,85±0,7
PA6 MPM	1,78±0,1	54,55±2,0	4,69±0,4
PA6 APM	1,73±0,1	64,44±4,0	4,62±0,4
PA6 BPM/OMMT	1,83±0,0	63,19±1,1	6,91±2,0
PA6 MPM/OMMT	2,27±0,2	64,26±2,6	4,35±0,2
PA6 APM/OMMT	2,33±0,1	69,32±0,3	4,12±0,1

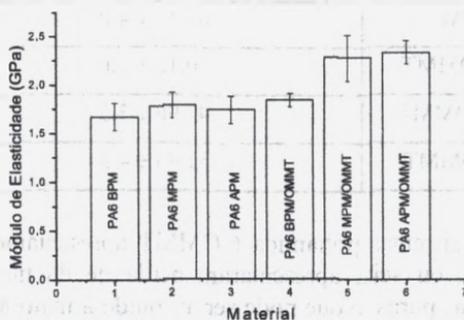


Figura 18: Módulo de elasticidade da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos.

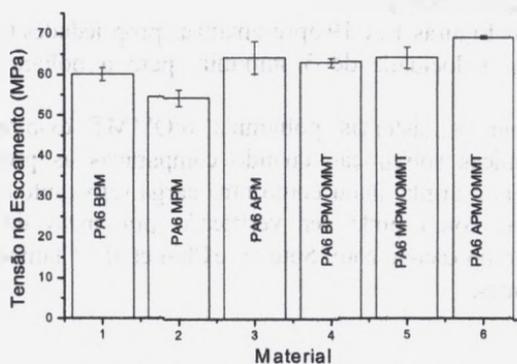


Figura 19: Tensão no escoamento da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos.

### Caracterização Mecânica sob Impacto Izod

Na Tabela 4 e na Figura 20 são apresentados os resultados obtidos para a resistência ao impacto com seus desvios-padrão para as amostras entalhadas.

Tabela 4: Resistência ao impacto Izod para as poliamidas com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos

Material	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PA6 BPM	68,68 ± 1,8
PA6 MPM	71,26 ± 4,3
PA6 APM	68,17 ± 4,0
PA6 BPM/OMMT	50,12 ± 2,6
PA6 MPM/OMMT	46,96 ± 3,3
PA6APM/OMMT	51,43 ± 4,3

Observa-se que os sistemas poliamida 6/OMMT apresentaram redução na resistência ao impacto, ou seja, apresentaram perda de ductilidade, quando comparada às poliamidas puras, o que pode ser atribuído à maior rigidez desses sistemas de acordo com Souza<sup>[23]</sup>, conforme verificado anteriormente pelo aumento do módulo e tensão no escoamento.

Segundo Ray & Okamoto<sup>[6]</sup> e Alexandre & Dubois<sup>[22]</sup>, os sistemas polímero/argila, contendo baixo teor de argila (<10%) exibem melhores

propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades da poliamida pura. A razão para tal aumento é a interação interfacial mais forte entre a matriz e as camadas do silicato.

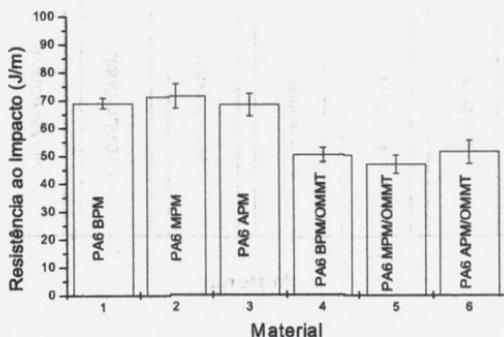


Figura 20: Resistência ao impacto da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos.

#### Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 21 e a Tabela 5 ilustram os dados obtidos para a temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos. Em geral, a HDT da poliamida 6 ficou na faixa de 49 °C em média e à dos nanocompósitos acima de 55 °C. Apesar de ser um aumento modesto, implica numa melhoria dessa propriedade, o que é importante do ponto de vista de aplicação.

Este aumento pode ser atribuído à ocorrência da dispersão das camadas do silicato na matriz polimérica, conforme reportado na literatura<sup>[23, 26-30]</sup>, o que eleva as propriedades mecânicas e termomecânicas.

Tabela 5: Temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos

Material	HDT (°C)
PA6 BPM	48,70 ± 0,6
PA6 MPM	50,80 ± 1,7
PA6 APM	48,67 ± 0,5
PA6 BPM/OMMT	56,97 ± 1,8
PA6 MPM/OMMT	54,87 ± 5,1
PA6 APM/OMMT	54,00 ± 0,3

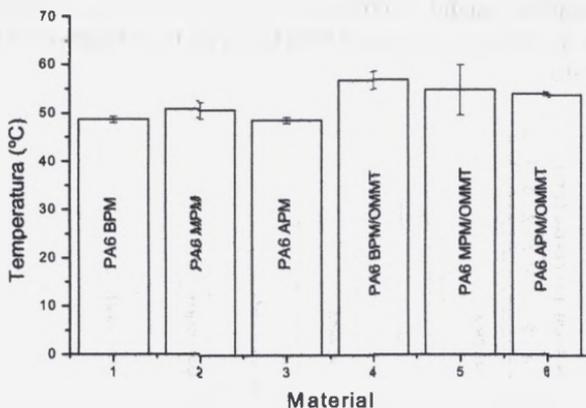


Figura 21: Temperatura de deflexão térmica (HDT) da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos..

#### 4. CONCLUSÕES

O efeito do peso molecular foi avaliado em nanocompósitos de poliamida 6/argila. A evidência da presença das moléculas do sal na argila foi confirmada por DRX, fluorescência de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. A análise termogravimétrica da argila organofílica mostrou perdas de massa correspondentes à decomposição do sal quaternário de amônio. A influência do peso molecular da poliamida 6 foi observada através dos ensaios de torque e índice de fluidez: a poliamida de alto peso molecular apresentou um aumento significativo no torque em relação às poliamidas de baixo e médio pesos moleculares; a argila organofílica aumentou e estabilizou o torque das matrizes poliméricas quando comparado à argila sem tratamento e, quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade do material, caracterizando seu comportamento pseudoplástico. Bandas características da poliamida foram observadas por meio dos espectros na região do infravermelho. O pequeno deslocamento observado para a carbonila pode indicar que ocorreu algum tipo de interação entre os materiais. Os difratogramas de raios-X e a morfologia obtida por MET revelaram que os nanocompósitos de poliamida 6 de baixo e médio pesos moleculares exibiram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Já os nanocompósitos com matriz de alto peso molecular apresentaram também presença de aglomerados. Em geral, o grau de cristalinidade do nanocompósito aumentou quando comparado à poliamida 6 e,

o efeito reforçante da argila no polímero foi confirmado por meio do aumento da rigidez do sistema, principalmente para o nanocompósito com poliamida 6 de alto peso molecular.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Rhodia/SP pela doação da poliamida, Bentonit União Nordeste (BUN) pela doação da argila, ao DEMA/UFCG pelo uso de seus laboratórios, à CAPES/PROCAD/NF, ao MCT/CNPq e à RENAMI, pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NAVEAU, E.; DOMINKOVICS, Z.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, C.; HÁRI, J.; RENNER, K.; ALEXANDRE, M.; PUKÁNSZKY, B. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 5–15, 2011.
- [2] CHIU, F. C.; DENG, T. L. Polyamide 4,6 nanocomposites with and without the use of a maleated polyolefin elastomer as a toughener. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 769–776, 2011.
- [3] ZHOU, Q.; PRAMODA, K.P.; LEE, J. M.; WANG, K.; LOO, L. S. Role of interface in dispersion and surface energetics of polymer nanocomposites containing hydrophilic POSS and layered silicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 355, p. 222–230, 2011.
- [4] ANOUKOU, K.; ZAÏRI, F.; NAÏT-ABDELAZIZ, M.; ZAOUÏ, A.; MESSEGER, T.; GLOAGUEN, J. M. On the overall elastic moduli of polymer–clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. Part I: Theory. **Composites Science and Technology**. v.71, p. 197–205, 2011
- [5] YOO, Y.; SPENCER, M.W.; PAUL, D. R. Morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced Nylon 6 nanocomposites. **Polymer**. v.52, p. 180- 190, 2011.
- [6] SINHA RAY, S.; OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Toyota Technological Institute, 2-12-1 Hisakata, Tempaku, Nagoya 468 8511, Japan, 2003.
- [7] VAIA, R. A.; ISHII, H. & GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1694-1696, 1993.

- [8] HERRERA-ALONSO, J. M.; SEDLAKOVA, Z.; MARAND, E. Gas barrier properties of nanocomposites based on in situ polymerized poly(n-butyl methacrylate) in the presence of surface modified montmorillonite. **Journal of Membrane Science**, v. 349, p. 251-257, 2010.
- [9] HU, X.; JOHNSON, R. B.; SCHLEA, M. R.; KAUR, J.; SHOFNER, M. L. The effect of matrix morphology on nanocomposite properties. **Polymer**, v. 51, 748-754, 2010.
- [10] MENG, X.; WANG, Z.; ZHAO, Z.; DU, X.; BI, W.; TANG, T. Morphology evolutions of organically modified montmorillonite/polyamide 12 nanocomposites. **Polymer**, v.48, p. 2508-2519, 2007.
- [11] SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. **Polymer**, vol. 42, p. 6723-6731, 2001.
- [12] ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, ANA BARROS; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27: 5, p. 798-806, 2004.
- [13] PAVLIDOU, S.; PAPANPYRIDES. C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008.
- [14] DÍAZ, V. F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [15] KORNMAN, X. Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites. **Division of Polymer Engineering**, Lulea Tekniska Universite, 1999.
- [16] CHO, J. W. & PAUL, D. R. Poliamida6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, p. 1083-1094, 2001.
- [17] ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; 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: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.1, p. 38-45, 2006.
- [18] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n.3, p. 246-251, 2006.
- [19] ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A. W. B.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Processing and Characterization of polyethylene/brazilian clay nanocomposites. **Materials Science & Engineering, A**, v. 445, p.

141-147, 2007.

- [20] PAZ, R. A. **Desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica**. 2011. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [21] BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. 2009. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [22] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites; preparation, properties and uses of a new class of montmorillonite, materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1–63, 2000.
- [23] SOUZA, M. A. **Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes**. 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- [24] XIE, E.; GAO, Z.; PAN, W. P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.
- [25] KOHAN I. M. **Nylon Plastics Handbook**. New York: Hanser Publishers, 1995, 631p.
- [26] KOZAK, M & DOMKA, L. Adsorption of quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of physical and chemistry of solids**, v. 65, p. 441-445, 2004.
- [27] CHIU, F. C.; LAI, S. M.; CHEN, Y. L.; LEE T. H. Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. **Polymer**, v. 46, p. 11600–11609, 2005.
- [28] OZDILEK, C. O.; KAZIMIERCZAK, K.; PICKEN, S. J. Preparation and characterization of titanate-modified boehmite–polyamide-6 nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 6025–6034, 2005.
- [29] YUAN, M. & TURNG, L. S. Microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide-6 nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 7273–7292, 2005.
- [30] FORNES, T. D.; YOON, P.J.; KESKKULA H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.

# Capítulo 5

---

## DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA POLIMÉRICAS COM MATRIZ DE PA6 E ARGILA

Pankaj Agrawal  
Gustavo F. Brito  
Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson A Mélo

# DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDAS POLIMÉRICAS COM MATRIZ DE PA6 E ARGILA

Pankaj Agrawal  
Gustavo F. Brito  
Edcleide M. Araújo  
Tomás Jeferson A. Mélo

## 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por novos materiais, as blendas poliméricas, misturas de dois ou mais polímeros ou copolímeros, surgiram como alternativa a síntese de novos polímeros. Entretanto, como a maioria das blendas é imiscível, devido à falta de afinidade química entre os seus componentes, é necessária a compatibilização, que pode ser realizada pela adição de um terceiro componente, chamado compatibilizante. Dependendo da sua estrutura, este poderá interagir fisicamente ou quimicamente com os componentes da blenda. Caso ocorra a interação química, haverá a formação de um copolímero *in situ*, preferencialmente na interface<sup>[1-4]</sup>.

Desde o início da década de 90, os nanocompósitos poliméricos, compósitos onde o reforço exibe uma dimensão em escala nanométrica ( $10^{-9}$  m), têm despertado também grande interesse tanto da indústria quanto do meio acadêmico. Na indústria, os pesquisadores da Toyota foram os pioneiros na produção e aplicação de nanocompósitos de polímero/argila. Eles sintetizaram nanocompósitos com matriz de poliamida 6 (PA6) via polimerização *in-situ* e os resultados apresentaram excelentes propriedades térmicas e mecânicas<sup>[5]</sup>. Em geral, os nanocompósitos apresentam propriedades superiores às dos polímeros puros e compatíveis com as dos compósitos convencionais, porém, utilizando baixos teores de cargas. Algumas destas propriedades incluem elevados módulos de flexão e elástico, maiores resistência à tração, estabilidade térmica e dimensional, aumento nas propriedades de barreira, e retardância à chama<sup>[6-8]</sup>. Os nanocompósitos podem ser preparados por quatro métodos: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução polimérica, tecnologia sol-gel e intercalação por fusão. Este último é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e elevada produtividade e, além disso, é compatível com as técnicas de

processamento convencionais, tais como extrusão e injeção<sup>[9, 10]</sup>.

A argila é um material abundante na natureza e de baixo custo, proporcionando uma melhora significativa nas propriedades dos polímeros, mesmo em concentrações pequenas. Dentre as argilas existentes, a mais utilizada é a bentonita, cujo argilomineral predominante é a montmorilonita. A bentonita pertence à classe dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas<sup>[11, 12]</sup>. Duas características em particular, da argila desempenham um papel importante no desenvolvimento de nanocompósitos: a primeira é a habilidade das camadas de argila de se dispersarem em camadas individuais; a segunda é a possibilidade de modificar quimicamente a sua superfície através da reação de troca de íons por cátions inorgânicos e orgânicos<sup>[12]</sup>. Geralmente o material inorgânico, como é o caso da argila, exibe pouca afinidade com os polímeros orgânicos, principalmente apolares, conduzindo à sua má dispersão na matriz polimérica. Para melhorar a afinidade da argila inorgânica com polímeros orgânicos, é necessária a sua modificação através da reação de troca de cátions, com surfactantes catiônicos como os cátions de alquil-amônio primários, secundários, terciários e quaternários, tornando-a organofílica<sup>[11]</sup>. Já os polímeros polares, como a PA6, possuem certa afinidade com a argila, o que favorece a sua dispersão.

As propriedades dos nanocompósitos de polímero/argila dependem do grau de dispersão da argila na matriz polimérica.

Diversos trabalhos têm sido publicados na literatura, sobre nanocompósitos obtidos com diferentes matrizes poliméricas, e poucos com blendas poliméricas. O desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas poliméricas é interessante por ser possível a obtenção de diferentes propriedades em função da composição e morfologia com a adição de argila. Chow et al.<sup>[13]</sup> investigaram o efeito do compatibilizante de polipropileno enxertado com anidrido maléico (PPgMA) e do teor de argila organofílica no sistema poliamida 6 (PA6)/polipropileno (PP). Os autores observaram que há o aumento do módulo e da resistência à tração e conseqüentemente da rigidez do sistema com o aumento do teor de argila e com a adição do PPgMA. Para o sistema sem PPgMA foi observado que a argila ficou localizada na fase de PA6 enquanto que no sistema contendo o PPgMA, a argila ficou localizada no copolímero *in situ* PA6gPP formado na interface, o que também foi observado por Tang et al.<sup>[14]</sup> quando estudaram o sistema PP/PA6/PPgMA/argila. Dharaiya & Jana<sup>[15]</sup>, avaliaram a influência da argila organofílica na morfologia do sistema PA6/PP. Os autores observaram que as partículas de argila reduziram a tensão interfacial entre as fases de PA6 e PP e, como conseqüência, houve a redução no tamanho médio das partículas da fase dispersa de PP. Já Yoo et al.<sup>[16]</sup>, investigaram a

influência da argila organofílica na morfologia do sistema PA6/polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e verificaram que houve uma redução nos domínios da fase de PELBD com a adição da argila, e que esta ficou localizada na fase de PA6. Gahleitner et al.<sup>[17]</sup>, observaram que a adição da argila aumentou o módulo e reduziu a resistência ao impacto da blenda PA6/PP e dos polímeros puros, e que a argila ficou localizada na fase de PA6. Filippone et al.<sup>[18]</sup>, verificaram que com a adição da argila à blenda polietileno de alta densidade (PEAD)/PA6, não há melhora na adesão entre as fases de PEAD e PA6 e que a argila ficou localizada na fase de PA6. Filippi et al.<sup>[19]</sup> estudando o sistema PA6/polietileno de baixa densidade (PEBD)/ argila contendo o compatibilizante estireno-etileno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maléico (SEBSgMA), observaram que com a adição da argila e do SEBSgMA à blenda PA6/PEBD ao mesmo tempo, e em proporções apropriadas, é possível a obtenção de um nanocompósito com balanço satisfatório entre a rigidez e a tenacidade. Dintcheva et al.<sup>[20]</sup> avaliaram o efeito da adição de pequenas concentrações de argila organofílica no comportamento termo-oxidativo das blendas de PEAD/PA6 (75/25) e PEBD/PA6 (75/25). Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, FTIR, DSC, MEV e propriedades mecânicas. Segundo os autores, a presença de argila organofílica promoveu uma inesperada formação de morfologia co-contínua para a blenda de PEAD/PA6 sem uma melhora significativa da adesão interfacial, diferentemente do que aconteceu com a blenda PEBD/PA6, que exibiu uma morfologia finamente distribuída e uma aparente melhora na adesão interfacial. Os resultados dos ensaios mecânicos e de FTIR indicaram que a presença de argila organofílica resultou em uma acelerada degradação foto-oxidativa dos sistemas contendo PEBD. Já para os sistemas contendo PEAD, a presença da argila organofílica aumentou a resistência à foto-oxidação. Mallick & Khatua<sup>[21]</sup> investigaram o efeito da argila organofílica na morfologia e propriedades das blendas de PA6/PEAD. As blendas 70/30, 30/70 e 99/1 (% em peso) contendo 0-5 pcr do compatibilizante PEGMA ou de argila organofílica, foram preparadas em um misturador interno a 250°C e com velocidade dos rotores de 60 rpm durante 20 minutos. As amostras para os ensaios foram moldadas por compressão a 250°C sob pressão constante de 200 MPa. A morfologia foi analisada por MEV e MET e as propriedades por DMTA e ensaios mecânicos sob tração. Os resultados de MEV e MET mostraram que a adição de pequenas concentrações de argila organofílica reduziu o tamanho médio da fase dispersa de PEAD. As camadas de argila ficaram localizadas principalmente na fase de PA6. Os resultados de DMTA mostraram que o módulo de armazenamento da blenda PA6/HDPE 70/30 (% em peso) diminuiu com a adição de 1 pcr de argila organofílica. Já com a adição de apenas 0,1 pcr de argila, houve o aumento do módulo, o que foi atribuído à boa dispersão da argila. Isto não foi observado para a blenda PA6/PEAD

(30/70). Os resultados de ensaios mecânicos mostraram que adição de até 1 pcr de argila organofílica aumentou a resistência à tração das blendas PA6/PEAD 70/30 e 30/70 (% em peso). Já o alongamento até a ruptura caiu consideravelmente.

Geralmente os nanocompósitos obtidos de blendas poliméricas apresentam elevado módulo e boa resistência à tração. Entretanto propriedades como a resistência ao impacto são deterioradas. O objetivo deste trabalho é obtenção de nanocompósitos de polímero/argila a partir de blendas com matriz de PA6 com propriedades balanceadas, ou seja, elevada resistência ao impacto sem a redução significativa do módulo. Para tanto, será utilizado o método de intercalação por fusão.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais

A Poliamida 6 Technyl C 216 natural,  $M=10.500\text{g/mol}$  e  $IV = 34\text{g/ml}$  foi fornecida pela Rhodia. Os polímeros funcionalizados Polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico (PEgAA) Polybond 1009,  $IF= 5\text{g}/10\text{min}$  e o polietileno enxertado com 1% de anidrido maléico (PPgMA) Polybond 3009,  $IF=5\text{g}/10\text{min}$ , foram fornecidos pela Crompton. O terpolímero Etileno – Acrilato de Metila – Metacrilato de Glicidila (EG),  $IF = 6\text{g}/10\text{min}$ , Lotader AX 8900 foi fornecido pela Arkema. O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) JV060U,  $IF=7\text{g}/10\text{min}$ , foi fornecido pela Braskem.

### 2.2. Métodos

#### Reometria de Torque

Os ensaios de reometria de torque foram realizados em um misturador interno Rheomix 600 da Haake Büchler acoplado a um reômetro de torque equipado com rotores do tipo roller, velocidade de 50 rpm e temperatura de  $240^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos. Os ensaios de reometria de torque foram realizados em três etapas:

- Na primeira etapa, o objetivo foi investigar a reatividade de dois diferentes polímeros funcionalizados e um terpolímero reativos com a PA6. A composição das amostras de PA6/polímero funcionalizado ou PA6/terpolímero foi de 80/20 (% em peso) com base em outro trabalho desenvolvido pelo autor<sup>[22]</sup>. Os polímeros funcionalizados e o terpolímero foram adicionados à

câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque da PA6 já havia estabilizado.

- Na segunda etapa, o efeito dos polímeros funcionalizados e do terpolímero na mistura de poliamida 6 com argila (PA6/CL20A) foi investigado. Os polímeros funcionalizados e o terpolímero foram adicionados à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque da mistura PA6/CL20A já havia estabilizado. As concentrações de PA6 e polímeros funcionalizados ou terpolímero foram de 80 e 20% respectivamente, enquanto que a concentração de argila organofílica CL20A foi de 10 partes por cem de resina (pcr). Neste caso, o cálculo em pcr foi em relação à blenda PA6/polímero funcionalizado (80/20) ou PA6/terpolímero (80/20).

- Na terceira etapa foi avaliado o efeito da concentração de argila organofílica (CL20A) e da argila sódica (CLNa<sup>+</sup>) no terpolímero EG. A argila foi adicionada à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque do EG já havia estabilizado.

#### Preparação dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados em duas etapas:

- Na primeira etapa, a argila CL20A foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6) ou com o terpolímero EG (PM EG) (curvas de torque em função do tempo no Apêndice A) em um misturador interno Rheomix 600 da Haake Büchler acoplado a um reômetro de torque.

- Na segunda etapa, o concentrado (PA6/CL20A ou EG/CL20A) foi diluído na PA6 pura ou nas blendas (ver Tabelas 1, 2 e 3), em extrusora dupla rosca contrarrotacional, acoplada a um reômetro de torque da Haake Büchler, com filetes totalmente interpenetrantes. A velocidade das roscas foi de 50 rpm. O perfil de temperatura da zona de alimentação até a matriz foi: 160°-240°-240°-240°-240° C. O material obtido foi granulado e secado sob vácuo a 80°C por 24h. A PA6 pura e as blendas sem argila foram processadas nas mesmas condições. As composições das amostras foram divididas em sistemas binários, ternários e quaternários, e encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Composição dos sistemas

Sistemas	Amostras	PA6 (%)	PEAD (%)	EG (%)	CL20A (pcr)	PM*
	PA6	100	----	----	----	----
Binários	PA6+CL20A	100	----	----	03	PA6*
	PA6+EG	80	----	20	----	----
	PA6+PEAD	80	20	----	----	----
Ternários	PA6+EG+CL20A	80	----	20	03	EG*
	PA6+PEAD+CL20A	80	20	----	03	PA6*
	PA6+EG+PEAD	80	10	10	----	----
	PA6+EG+CL20A	80	----	20	03	PA6*
Quaternários	PA6+EG+PEAD+CL20A	80	10	10	03	EG*
	PA6+EG+PEAD+CL20A	80	10	10	03	PA6*

\* Polímero com a qual a argila foi pré-misturada

### Moldagem das amostras

As amostras para as análises de DRX, ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto foram moldadas por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H 30/40. A temperatura de moldagem foi de 240°C e a do molde de 20°C.

### **Caracterização das amostras**

#### Difração de Raios X

Para avaliar o grau de dispersão (intercalação e/ou esfoliação) da argila nos polímeros (PA6 ou na blenda PA6/PEAD), foi utilizado o difratômetro de raios-X XRD 6000 da Shimadzu (radiação Cu K $\alpha$ ) operando na faixa de 2 $\theta$  de 1,5 a 30° a uma taxa de 2°/min.

### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento DSC-60 da Shimadzu, com varreduras partindo-se da temperatura de 20°C até 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de Nitrogênio a uma taxa de 50 mL/min.

### Propriedades Mecânicas

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS 100 KN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, na temperatura ambiente. Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de impacto foram cobertas com ouro e a morfologia foi analisada em um equipamento SuperScan SS X550 da Shimadzu

## **3. RESULTADOS**

### **3.1 Reometria de Torque**

#### Avaliação da reatividade dos polímeros funcionalizados e do terpolímero com a PA6.

A Figura 1 ilustra as curvas de torque em função do tempo da PA6 e das blendas binárias de PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero. Os polímeros funcionalizados PEGAA e PEGMA e o terpolímero EG reativos contendo diferentes grupos funcionais foram adicionados à PA6 após 5 minutos, quando a mesma já havia fundido.

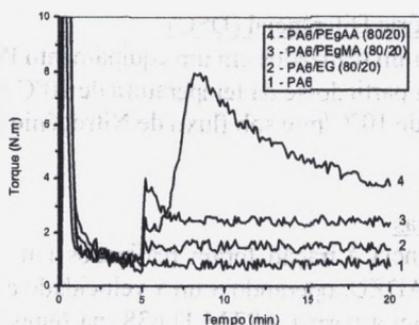


Figura 1: Curvas de torque em função do tempo das blendas binárias de PA6/

A blenda PA6/PEgAA foi a que apresentou o maior torque logo após a adição do PEgAA quando comparada com as outras blendas e a PA6 pura. Entretanto, após algum tempo (cerca de 5 minutos após a adição do PEgAA) houve um decréscimo progressivo no torque, indicando redução na viscosidade. Sabe-se da literatura que os grupos terminais amina da PA6 reagem com os grupos carboxila do PEgAA formando um grupo amida e um copolímero *in-situ*<sup>[1, 23, 24]</sup>, o que leva ao aumento da viscosidade do sistema, e consequentemente, do torque.

Já a redução do torque, após a formação do copolímero, pode ser resultante da degradação da PA6, já que a reação entre os grupos carboxila do PEgAA com os grupos finais amina da PA6 envolve a formação de água como subproduto. Esta água leva a degradação das cadeias de PA6 por hidrólise, reduzindo seu peso molecular<sup>[23, 24]</sup>.

As blendas binárias contendo o copolímero PEgMA e o terpolímero EG apresentaram também um aumento no torque quando os compatibilizantes foram adicionados, porém com valores menores quando comparados com o da blenda contendo o PEgAA. Sabe-se que os grupos finais amina da PA6 reagem com os grupos anidrido do PEgMA formando o grupo imida e um copolímero *in-situ*. Já os grupos epóxi do EG podem reagir tanto com os grupos carboxila quanto com os grupos finais amina da PA6, o que também leva a formação de um copolímero *in-situ*<sup>[25-27]</sup>.

Para as blendas PA6/PEgMA e PA6/EG, após a reação dos grupos funcionais presentes no polímero funcionalizado PEgMA e no terpolímero EG com os grupos terminais amina da PA6, o torque permaneceu praticamente constante indicando maior estabilidade durante o tempo de processamento após a reação.

### Influência da adição dos polímeros funcionalizados PEGAA, PEGMA e do terpolímero EG no sistema PA6/CL20A.

A Figura 2 ilustra as curvas de torque em função do tempo para as blendas de PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero (80/20 % em peso) contendo 10 pcr de argila organofílica CL20A. Os polímeros funcionalizados PEGAA e PEGMA e o terpolímero EG foram adicionados à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque da mistura PA6/CL20A já havia estabilizado. Observa-se que a adição dos polímeros funcionalizados ou do terpolímero leva a um aumento do torque. Isto acontece porque os grupos funcionais presentes nos polímeros funcionalizados e no terpolímero reagem com os grupos finais amina e/ou carboxílicos da PA6 levando a um aumento da viscosidade, conforme estudo realizado no item 3.1.1. Entretanto, comparando-se a Figura 2 com a Figura 1, onde o torque das blendas PA6/PEGMA e PA6/EG estabiliza após um determinado tempo, o torque destas mesmas blendas contendo argila organofílica aumenta com o tempo. Este aumento é mais pronunciado para a mistura PA6/EG/CL20A. Isto indica que há uma maior interação do sistema PA6/argila organofílica com o terpolímero EG do que com os dois polímeros funcionalizados utilizados neste trabalho. Na Figura 2 pode-se observar também, que a presença da argila elevou ainda mais o torque dos sistemas PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero quando comparado com a Figura 1. Isto é um indicativo de que a argila promoveu mudanças no comportamento reológico destes sistemas.

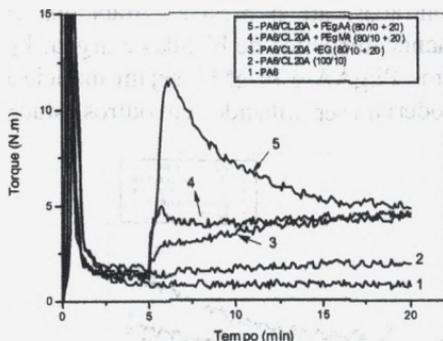


Figura 2: Curvas de torque em função do tempo da PA6 e dos sistemas PA6/CL20A/PEGAA, PA6/CL20A/PEGMA e PA6/CL20A/EG.

### Efeito da concentração de argila na reologia do terpolímero EG

Com base no estudo reológico realizado anteriormente (Figura 2), neste item foi investigado o efeito da concentração das argilas organofílica CL 20A e sódica CLNa<sup>+</sup> no terpolímero EG, a fim de confirmar as interações das argilas

com esse terpolímero. Primeiro a concentração do EG foi mantida constante em 100% e a da argila CL20A variou entre 1 e 10 pcr. Os resultados estão apresentados na Figura 3, que ilustra as curvas de torque em função do tempo da mistura EG/CL20A contendo 1-10 pcr de argila. Observa-se que há um aumento progressivo do torque com o aumento da concentração de argila de 1 até 10 pcr. Estes resultados corroboram com os dados obtidos anteriormente (Figura 2), ou seja, há uma maior interação da argila organofílica CL20A com o terpolímero EG, potencializada pela concentração da argila.

Para melhor compreender este comportamento, o mesmo estudo foi realizado com a argila sódica  $CLNa^+$ . Os dados estão apresentados na Figura 4 que ilustra as curvas de torque em função do tempo para a mistura EG/argila sódica contendo 1-10 pcr de argila. Da mesma forma que no procedimento anterior, a argila foi adicionada à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque do EG já havia estabilizado. Observa-se que independentemente da concentração de argila sódica  $CLNa^+$ , não há aumento do torque com o tempo, após a adição da argila. Estes resultados indicam que a presença do sal na argila organofílica favoreceu a interação do terpolímero EG com a argila CL20A, conforme resultados apresentados na Figura 3.

Portanto, a partir desta investigação prévia por reometria de torque, foi escolhido o terpolímero EG para ser utilizado nos sistemas, devido ao mesmo apresentar aumento do torque com o tempo na presença da argila organofílica e, além disso, o EG apresenta característica mais elastomérica que os copolímeros, o que é requisito importante para ser um bom modificador de impacto. Na literatura não foram encontrados, até o presente, trabalhos onde o EG foi utilizado na obtenção de nanocompósitos de blendas e argila. Esta escolha não significa que os copolímeros PEGAA e PEGMA sejam ineficientes, apenas foi decidido que os mesmos poderiam ser utilizados em outros estudos.

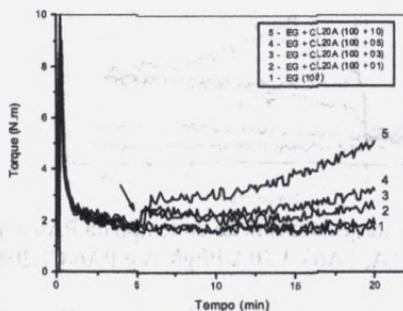


Figura 3: Curvas de torque em função do tempo da mistura EG/CL20A contendo 1-10 pcr de argila organofílica CL20A

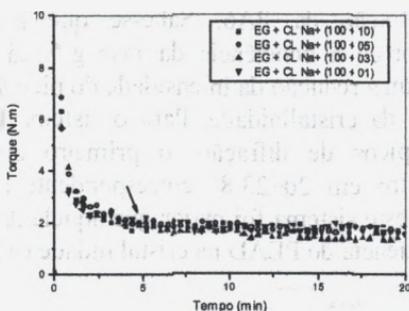


Figura 4: Curvas de torque em função do tempo da mistura EG/CLNa<sup>+</sup> contendo 1-10 pcr de argila sódica CL Na<sup>+</sup>.

### 3.2 Caracterização dos Sistemas

Os sistemas binários, ternários e quaternários foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Temperatura de Distorção Térmica (HDT), Propriedades Mecânicas e Morfologia.

#### Sistemas Binários

##### Difração de Raios X

A DRX foi utilizada para investigar o grau de dispersão da argila organofílica CL20A nos polímeros. A Figura 5 ilustra o difratograma de raios x da argila organofílica CL20A utilizada neste trabalho. Esta argila apresenta dois picos, sendo o primeiro um pico característico em  $2\theta \sim 7^\circ$  correspondente à distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) de 12,4 Å, que pode ser atribuído ao plano de reflexão (002), e um segundo pico em  $2\theta \sim 3,6^\circ$ , e distância interplanar ( $d_{001}$ ) de 24,5 Å, referente à parte das lamelas da argila que foram intercaladas pelo sal.

A Figura 6 ilustra os difratogramas de raios X da PA6 e dos sistemas binários. Observa-se que a PA6 apresenta um pico de difração em  $2\theta \sim 21,1^\circ$ . Segundo Yebra-Rodríguez et al.<sup>[28]</sup>, amostras injetadas, onde o resfriamento é rápido, com espessuras acima de 2 mm, como é o caso das amostras utilizadas neste trabalho, favorecem a ocorrência da fase g que se sobrepõe à fase  $\alpha$ , mais estável e predominante na PA6. Comparando-se com a Figura 5, observa-se que quando a argila organofílica CL20A é misturada à PA6, há o deslocamento dos picos característicos da mesma para ângulos menores, sendo o segundo deslocado do ângulo  $2\theta$  de  $\sim 3,6^\circ$  para  $\sim 2,5^\circ$  o que corresponde a um aumento da distância interplanar basal  $d_{001}$  de 24,5 para 35,3 Å, o que indica que houve a intercalação das cadeias da PA6 na argila. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Filippi et al.<sup>[19]</sup>. Observa-se também um aumento significativo na

intensidade do pico de difração da PA6. Sabe-se que a presença da montmorilonita na PA6 favorece a ocorrência da fase  $g^{[28]}$ . Já a adição do terpolímero EG à PA6 leva a uma redução da intensidade do pico da PA6, o que pode implicar numa redução da cristalinidade. Para o sistema PA6/PEAD é possível se observar dois picos de difração: o primeiro em  $2\theta \sim 21,4^\circ$  correspondente à PA6 e outro em  $2\theta \sim 23,8^\circ$  correspondente ao PEAD. A intensidade do pico da PA6 neste sistema foi maior que aquela da PA6 pura, o que pode indicar que há a influência do PEAD na cristalinidade da PA6.

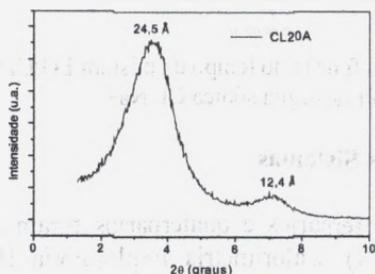


Figura 5: Difratograma de Raios X da argila CL20A

De acordo com Utracki<sup>[29]</sup>, em blendas imiscíveis, onde ambos os componentes da blenda são cristalizáveis, embora ambas as fases estejam separadas fisicamente, elas podem influenciar profundamente na cristalização uma da outra, o que pode estar acontecendo neste caso.

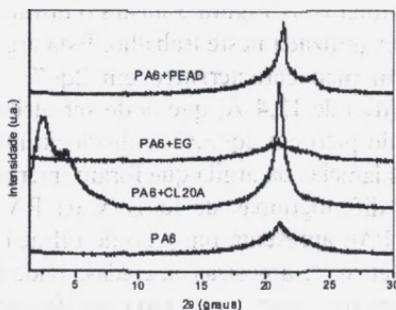


Figura 6: Curvas de DRX da PA6 e dos siste

### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 7 ilustra as curvas DSC da PA6 e dos sistemas binários. Observa-se para a PA6, um pico endotérmico a  $224,1^\circ\text{C}$  referente à temperatura de fusão da mesma. Quando a argila CL20A é adicionada à PA6, observa-se que há o aparecimento de um segundo pico de fusão com formato bimodal a  $\sim 212^\circ\text{C}$ , além do pico de fusão da PA6 a  $\sim 224,5^\circ\text{C}$ . Segundo Hedicke et al.<sup>[30]</sup>, este pico

bimodal pode ser atribuído à fase  $\gamma$ , a qual é menos estável termicamente e que possui um pico de fusão a aproximadamente 212°C. Quando o EG é adicionado à PA6, não há uma mudança significativa na temperatura de fusão da PA6. Para o sistema PA6/PEAD observa-se a presença de dois picos endotérmicos: um a ~ 131,6°C referente à temperatura de fusão do PEAD e outro a ~ 224,4°C referente à temperatura de fusão da PA6. A presença dos dois picos indica que a blenda PA6/PEAD é imiscível.

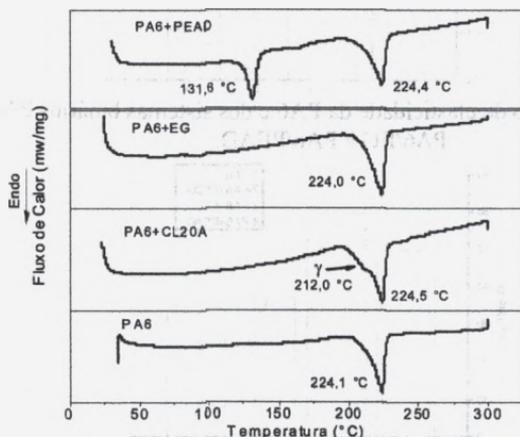


Figura 7: Curvas DSC da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

### Propriedades Mecânicas

As Figuras 8, 9 e 10 mostram os resultados de módulo, resistência à tração e ao impacto respectivamente, da PA6 e dos sistemas binários. Observa-se que a adição da argila à PA6 aumentou o módulo e a resistência à tração. Sabe-se que a argila, por possuir elevada razão de aspecto, favorece ao aumento da rigidez do material [21] e, como consequência, há uma redução na resistência ao impacto, o que também foi observado para o sistema PA6/CL20A. A adição do terpolímero EG à PA6 aumentou significativamente (em ~775%) a resistência ao impacto da PA6, embora tenha reduzido o módulo e a resistência à tração. Isto pode ser atribuído às características elastoméricas do terpolímero EG e à formação do copolímero *in-situ*. A adição do PEAD à PA6 levou à uma redução das propriedades mecânicas. Como observado por DSC (Figura 15), a blenda PA6/PEAD é imiscível, sendo caracterizada por elevada tensão interfacial, não havendo uma boa adesão entre as fases [22], o que leva a uma redução nas propriedades mecânicas.

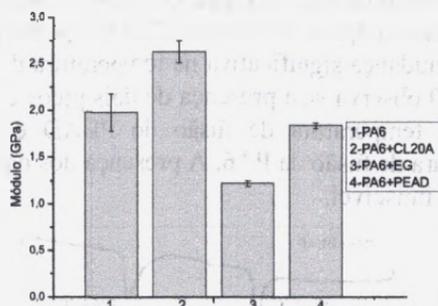


Figura 8: Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

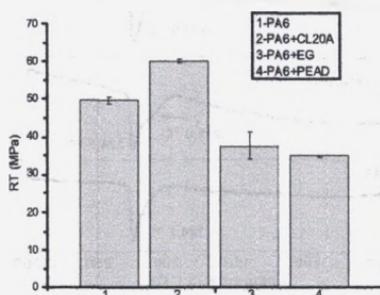


Figura 9: Resistência à tração da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

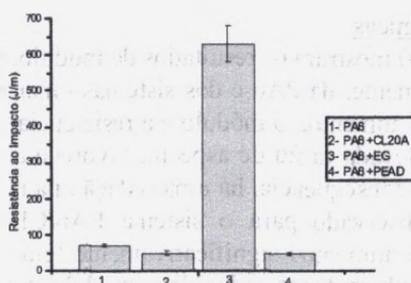


Figura 10: Resistência ao Impacto da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 11 ilustra as micrografias dos sistemas binários. Observa-se que para o sistema PA6/EG (Figura 11a) há uma boa adesão entre as fases de PA6 e EG, evidenciando a formação do copolímero *in-situ* na interface entre a PA6 e o EG. Isto contribuiu significativamente para o aumento da resistência ao

impacto, conforme observado na Figura 10. A Figura 11b ilustra a micrografia do sistema PA6/PEAD. Observa-se que esta blenda não apresenta uma boa adesão entre as fases de PA6 e PEAD, além de um elevado tamanho médio das partículas da fase de PEAD, o que contribuiu significativamente para a baixa resistência ao impacto deste sistema, conforme observado anteriormente (Figura 10). Já o sistema PA6/CL20A (Figura 20c) apresenta uma morfologia aparentemente homogênea, onde não é possível (para este aumento) observar aglomerados de argila, o que pode indicar que a mesma encontra-se bem dispersa na matriz de PA6.

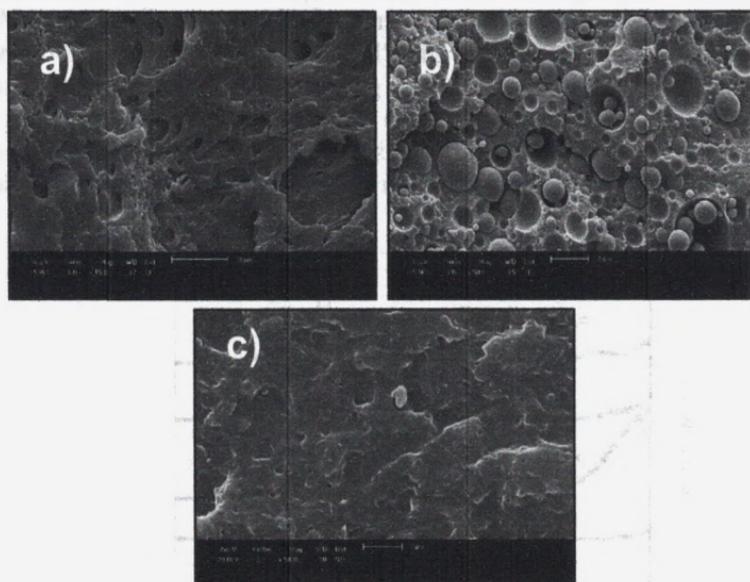


Figura 11: Micrografias dos sistemas binários: a) PA6/EG; b) PA6/PEAD; c) PA6/CL20A.

## Sistemas Ternários

### Difração de Raios X (DRX)

A Figura 12 ilustra os difratogramas de raios X da PA6 e dos sistemas ternários. Os resultados de DRX mostram que quando a argila CL20A é adicionada ao sistema PA6/PEAD, há o deslocamento do pico da argila para ângulos  $2q$  menores (de  $2q \sim 3,6^\circ$  para  $2q \sim 2,4^\circ$ ), e, conseqüentemente, o aumento da distância interplanar basal (de 24,5 para  $\sim 36,8 \text{ \AA}$ ) o que indica que houve a intercalação dos polímeros na argila. Assim como no sistema binário PA6/CL20A o aumento no pico de difração da PA6, indica que a argila estaria localizada na fase da PA6. Observa-se também que a presença da argila levou a

um aumento da intensidade do pico de difração da PA6. Como observado anteriormente, a adição da argila à PA6 favorece a fase g, o que levou ao aumento da intensidade do pico da PA6<sup>(28)</sup>. Quando o terpolímero EG é adicionado, ao sistema PA6/CL20A, há praticamente o desaparecimento dos picos referentes à argila CL20A, o que indica que houve esfoliação parcial da argila no polímero. Portanto, por meio DRX, pode-se dizer que os sistemas com argila CL20A na presença do terpolímero EG, apresentaram estrutura parcialmente esfoliada. Entretanto, quando a argila pré-misturada com a PA6 foi adicionada ao sistema PA6/EG, houve um aumento da intensidade do pico da PA6. Já quando a argila pré-misturada com o terpolímero EG foi adicionada à PA6, não houve mudança aparente na intensidade do pico de difração da PA6. Isto indica que a forte interação da argila CL20A com o terpolímero EG durante a pré-mistura, impediu o aumento do grau cristalinidade da PA6. Estes resultados são indícios de que no sistema PA6/EG/CL20A (PM EG) a argila estaria localizada preferencialmente na fase de EG, enquanto que no sistema PA6/EG/CL20A (PM PA6), a argila estaria localizada preferencialmente na fase de PA6.

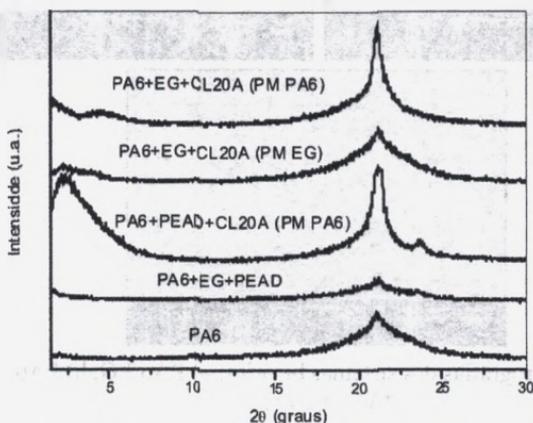


Figura 12: PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 13 ilustra as curvas DSC da PA6 e dos sistemas ternários. Observa-se que nesses sistemas, com ou sem PEAD, não há uma diferença significativa na temperatura de fusão da PA6. Entretanto, para os sistemas onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), há o aparecimento do pico endotérmico a ~212°C. Este pico não aparece no sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG, indicando que neste caso a argila estaria localizada na fase de EG. Como descrito anteriormente, este pico é referente à

fase  $\gamma$  que é menos estável termicamente e apresenta pico de fusão a  $\sim 212^\circ\text{C}$ , o que indica que a argila estaria localizada na fase de PA6. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por Difração de Raios X, onde as amostras em que a argila foi pré-misturada com a PA6 apresentaram um aumento na intensidade do pico de difração quando comparadas com a PA6.

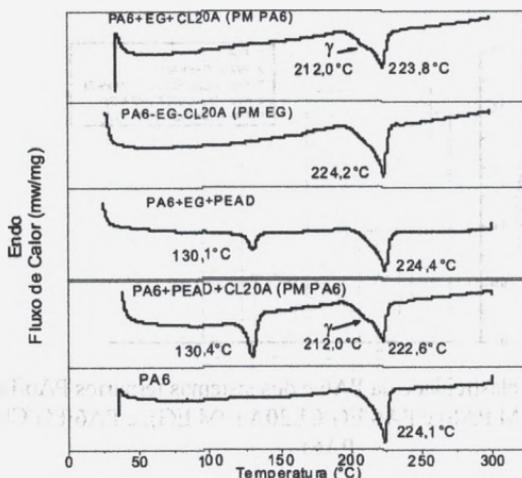


Figura 13: Curvas de DSC da PA6 e dos sistemas ternários

### Propriedades Mecânicas

As Figuras 14, 15 e 16 mostram os resultados de propriedades mecânicas obtidos para os sistemas ternários. Observa-se que a adição do terpolímero EG ao sistema PA6/PEAD aumentou significativamente a resistência ao impacto. Além de possuir características elastoméricas o terpolímero EG também atua na compatibilização das fases de PA6 e PEAD, já que o grupo epóxi pode reagir tanto com os grupos terminais amina quanto com os grupos carboxila da PA6 formando um copolímero *in-situ* na interface. Além disso, o EG contém blocos de polietileno que possuem afinidade com o PEAD. A incorporação da argila CL20A aos sistemas PA6/PEAD e PA6/EG reduziu a resistência ao impacto, sendo que esta redução foi mais pronunciada para o sistema PA6/EG. Já o módulo do sistema PA6/PEAD aumentou, enquanto que o módulo dos sistemas PA6/EG foi reduzido com a incorporação da argila. Dentre os sistemas ternários, os sistemas PA6/EG/PEAD e PA6/EG/CL20A (PM EG) foram os que apresentaram maior resistência ao impacto, o que mostra que o terpolímero EG é um compatibilizante eficaz. Dentre os sistemas PA6/EG/CL20A, aquele onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), foi o que apresentou

maior resistência ao impacto e menor módulo. Já o sistema onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresentou propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas quando comparadas com as da PA6. Os sistemas ternários apresentaram resistência à tração inferior à da PA6, porém, entre os sistemas ternários, não houve diferença significativa nesta propriedade.

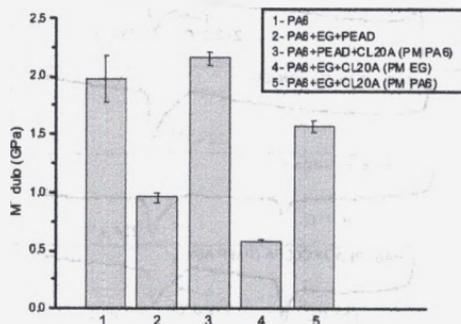


Figura 14: Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6) e PA6/EG/CL20A (PM EG), e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

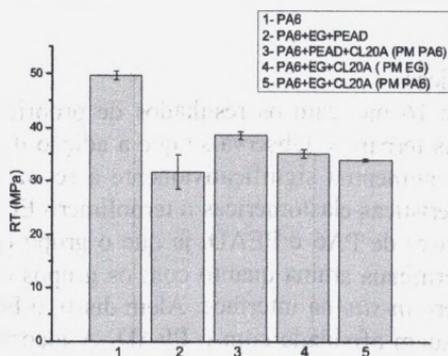


Figura 15: Resistência à tração da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6) e PA6/EG/CL20A (PM EG), e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

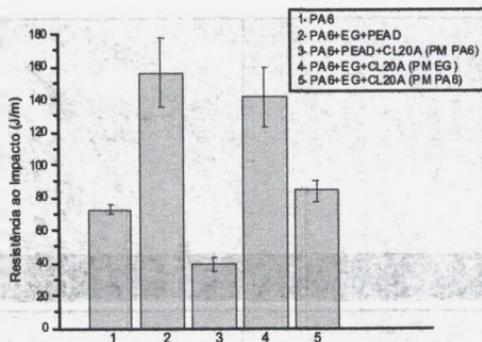


Figura 16: Resistência ao impacto da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6) e PA6/EG/CL20A (PM EG), e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 17 ilustra as micrografias dos sistemas ternários. A Figura 28a ilustra a micrografia da blenda ternária PA6/EG/PEAD, observa-se que há uma boa adesão entre as fases de PA6 e PEAD, e boa dispersão das partículas de PEAD na matriz de PA6. Comparando-se com a Figura 11b, observa-se que o terpolímero EG atuou como um compatibilizante para a blenda PA6/PEAD o que melhorou significativamente a resistência ao impacto, como observado na Figura 16. A Figura 17b ilustra a micrografia do sistema PA6/PEAD/CL20A. Comparando-se com a Figura 11b, observa-se também que a adição da argila CL20A à blenda PA6/PEAD reduziu o tamanho médio das partículas da fase dispersa de PEAD. Entretanto, aparentemente não houve uma melhora na adesão entre as fases de PA6 e PEAD. Segundo Dharaiya & Jana<sup>[13]</sup> e Hong et al. (2007), as partículas de argila, localizadas na interface, reduzem a tensão interfacial entre as fases da blenda, o que leva a uma redução do tamanho médio das partículas da fase dispersa, impedindo a coalescência entre estas partículas. Já os sistemas PA6/EG/CL20A (Figuras 17c e 17d) apresentam uma estrutura aparentemente homogênea, indicando que as partículas estão bem dispersas na matriz polimérica, corroborando os resultados obtidos por meio da DRX (Figura 21).

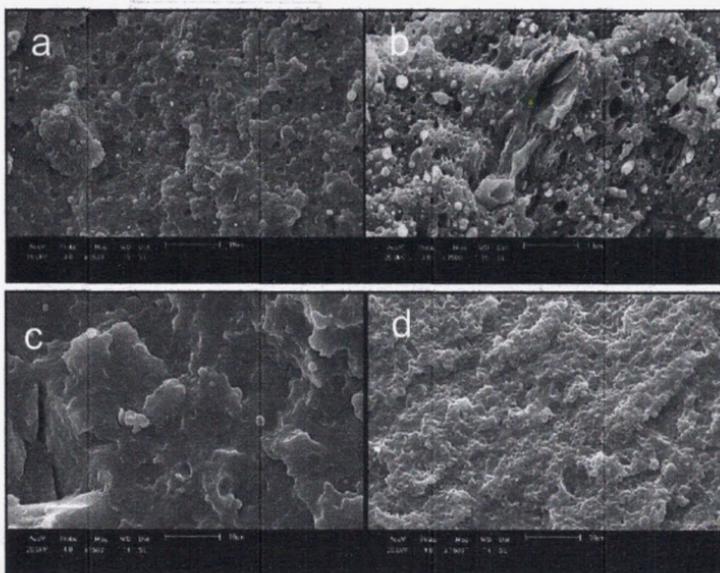


Figura 17: Micrografias dos sistemas ternários: a) PA6/EG/PEAD); b) PA6/PEAD/CL20A (PM PA6); c) PA6/EG/CL20A (PM EG); d) PA6/EG/CL20A (PM PA6).

### Sistemas Quaternários

#### Difração de Raios X (DRX)

A Figura 18 ilustra os difratogramas de raios X da PA6 e dos sistemas quaternários. Os resultados mostram que a presença do terpolímero EG nos sistemas, levou à esfoliação parcial da argila em uma das fases da blenda. Portanto, o DRX indica que para os sistemas com argila CL20A, PEAD e na presença do terpolímero EG, os nanocompósitos formados apresentam estrutura parcialmente esfoliada. Assim como nos sistemas ternários, observa-se que quando a argila CL20A foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), houve um aumento na intensidade do pico de difração da PA6. O mesmo não aconteceu com o sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), o que é mais um indício de que no sistema PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG), a argila estaria localizada preferencialmente na fase de EG, enquanto que no sistema PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6), a argila estaria localizada preferencialmente na fase de PA6.

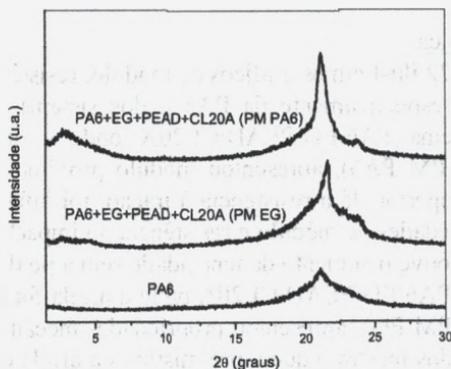


Figura 18: Difratomogramas de raios X da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 19 ilustra as curvas DSC da PA6 e dos sistemas quaternários. Como ocorreu com os sistemas ternários, o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com a PA6 também apresentou um pico a  $\sim 212^\circ\text{C}$ , que corresponde ao pico de fusão da fase g. Este pico não foi observado para o sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por difração de raios X.

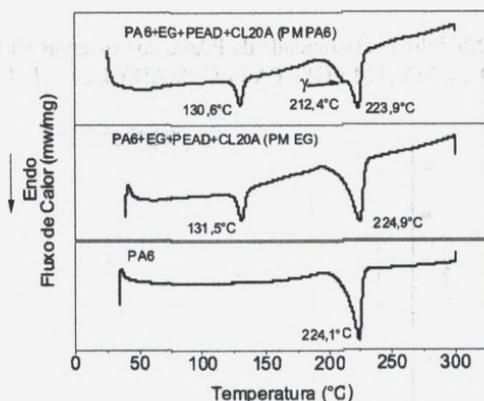


Figura 19: Curvas de DSC da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

### Propriedades Mecânicas

As Figuras 20, 21 e 22 ilustram os gráficos de módulo, resistência à tração e resistência ao impacto respectivamente da PA6 e dos sistemas quaternários. Observa-se que o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresentou módulo próximo ao da PA6 e resistência ao impacto superior. Já a resistência à tração, foi inferior à da PA6. Para este sistema, propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas foram obtidas, ou seja, houve o aumento da tenacidade sem a perda significativa da rigidez. Já o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), apresentou propriedades mecânicas inferiores às da PA6. Estes resultados mostram que a pré-mistura da argila com a PA6 ou com o terpolímero EG pode influenciar nas propriedades mecânicas.

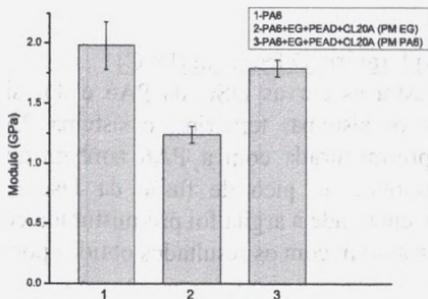


Figura 20: Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

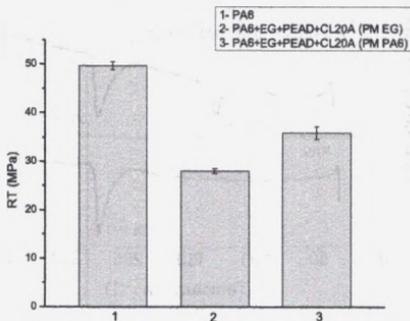


Figura 21: Resistência à tração da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

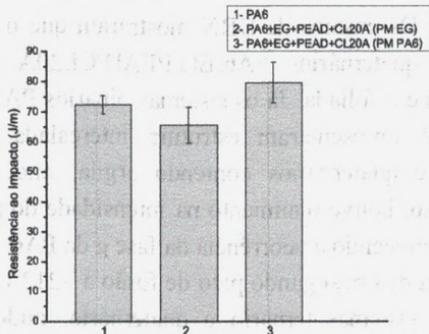


Figura 22: Resistência ao impacto da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 23 ilustra as micrografias dos sistemas quaternários. Observa-se que estes sistemas apresentam uma morfologia aparentemente homogênea, o que indica, para este aumento, que a argila está bem dispersa no sistema. Comparando-se com a morfologia do sistema binário PA6/PEAD (Figura 20b), é visível que a presença da argila e do copolímero EG altera significativamente a morfologia final dos sistemas quaternários.

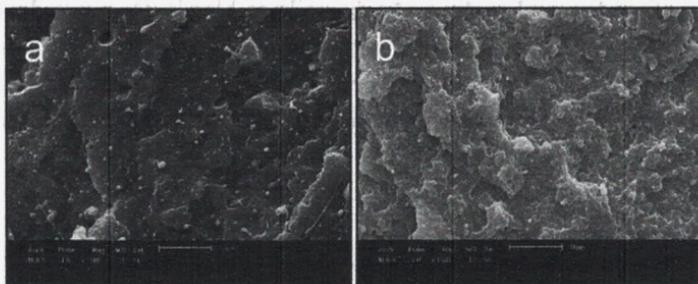


Figura 23: Micrografias dos sistemas quaternários: a) PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG); b) PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

Os ensaios de reometria de torque mostraram que a adição da argila organofílica CL20A ao terpolímero EG conduziu a um aumento da viscosidade do sistema, e conseqüentemente, do torque. Quanto maior a concentração de

argila maior foi o aumento do torque, indicando maior interação entre o EG e a superfície da argila. Os ensaios de DRX mostraram que os sistemas ternários PA6/EG/CL20A e quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A apresentaram uma estrutura parcialmente esfoliada. Já os sistemas binários PA6/CL20A e ternário PA6/PEAD/CL20A apresentaram estrutura intercalada. Para os sistemas binários, ternários e quaternários contendo argila, onde a argila foi pré-misturada com a PA6, houve o aumento na intensidade do pico da PA6 com a adição da argila, favorecendo a ocorrência da fase g da PA6. Os ensaios de DSC revelaram a presença de um segundo pico de fusão a  $\sim 212^{\circ}\text{C}$  no sistema binário PA6/CL20A e nos sistemas ternário e quaternário, onde a argila foi pré-misturada com a PA6. Este pico foi atribuído à fase g da PA6, a qual é menos estável. Os resultados dos ensaios de tração e impacto mostraram que apenas os sistemas ternário PA6/EG/CL20A e quaternário PA6/EG/PEAD/CL20A, onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresentaram propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas quando comparadas às da PA6. Os resultados de MEV mostraram que a adição da argila à blenda binária PA6/PEAD reduziu consideravelmente o tamanho das partículas da fase dispersa. Já quando o terpolímero EG foi adicionado à blenda binária PA6/PEAD, além da redução do tamanho médio da fase dispersa de PEAD houve uma melhora significativa na adesão entre as fases de PA6 e PEAD. Os sistemas contendo argila CL20A apresentaram uma morfologia aparentemente homogênea, indicando uma boa dispersão da argila na blenda. Os resultados de DRX, DSC indicaram que nos sistemas onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), a argila ficou localizada preferencialmente na fase de PA6. Já nos sistemas onde argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), a argila se localizou preferencialmente na fase de EG.

#### 4. CONCLUSÕES

Os ensaios de reometria de torque mostraram que a adição da argila organofílica CL20A ao terpolímero EG conduziu a um aumento da viscosidade do sistema, e conseqüentemente, do torque. Quanto maior a concentração de argila maior foi o aumento do torque, indicando maior interação entre o EG e a superfície da argila. Os ensaios de DRX mostraram que os sistemas ternários PA6/EG/CL20A e quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A apresentaram uma estrutura parcialmente esfoliada. Já os sistemas binários PA6/CL20A e ternário

PA6/PEAD/CL20A apresentaram estrutura intercalada. Para os sistemas binários, ternários e quaternários contendo argila, onde a argila foi pré-misturada com a PA6, houve o aumento na intensidade do pico da PA6 com a adição da argila, favorecendo a ocorrência da fase g da PA6. Os ensaios de DSC revelaram a presença de um segundo pico de fusão a  $\sim 212^{\circ}\text{C}$  no sistema binário PA6/CL20A e nos sistemas ternário e quaternário, onde a argila foi pré-misturada com a PA6. Este pico foi atribuído à fase g da PA6, a qual é menos estável. Os resultados dos ensaios de tração e impacto mostraram que apenas os sistemas ternário PA6/EG/CL20A e quaternário PA6/EG/PEAD/CL20A, onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresentaram propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas quando comparadas às da PA6. Os resultados de MEV mostraram que a adição da argila à blenda binária PA6/PEAD reduziu consideravelmente o tamanho das partículas da fase dispersa. Já quando o terpolímero EG foi adicionado à blenda binária PA6/PEAD, além da redução do tamanho médio da fase dispersa de PEAD houve uma melhora significativa na adesão entre as fases de PA6 e PEAD. Os sistemas contendo argila CL20A apresentaram uma morfologia aparentemente homogênea, indicando uma boa dispersão da argila na blenda. Os resultados de DRX, DSC indicaram que nos sistemas onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), a argila ficou localizada preferencialmente na fase de PA6. Já nos sistemas onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), a argila se localizou preferencialmente na fase de EG.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Rhodia pela PA6, à Crompton pelo PEgAA e PEgMA, à Arkema pelo terpolímero EG, à Braskem pelo PEAD e à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DAGLI, S. S., XANTHOS, M., BIESENBERGER, J. A., Kinetic studies and process analysis of reactive compatibilization of nylon 6/polypropylene blends. **Polymer Engineering and Science**, 34, 1720-1730, 1994.
- [2] FELLAHI, S., FAVIS, B. D., FISA, B., Morphological stability in injection molded high density polyethylene / polyamide 6 blends. **Polymer**, 37, 2615-2626, 1996.
- [3] HALLDÉM, A., DERISS, M.J. & WESSLÉN, B. Morphology of LDPE/PA6 blends compatibilized with poly (ethylene-graft-ethylene

- oxide)s. **Polymer**, 42, 8743-8751, 2001.
- [4] FILIPPONE, G., NETTI, P. A., ACIERNO, D. Microstructural evolutions of LDPE/PA6 blends by rheological and rheo-optical analyses: Influence of flow and compatibilizer on break-up and coalescence processes. **Polymer**, 48, 564-573, 2007.
- [5] KILIARIS, P. & PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, 35, 902-958, 2010.
- [6] FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science & Engineering C**, 23, 763-772, 2003.
- [7] KASHIWAGI, T., HARRIS JR, R. H., ZHANG, X., BRIBER, R. M., CIPRIANO, B. H., RAGHAVAN, S. R., AWAD, W. H., SHIELDS, J. R. Flame retardant mechanism of Polyamide 6 – Clay nanocomposites. **Polymer**, 45, 881-891, 2004.
- [8] GARCIA-LOPÉZ, D., GOBERNADO-MITRE, I., FERNÁNDEZ, J. F., MERINO, J. C., PASTOR, J. M. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposites. **Polymer**, 46, 2758-2765, 2005.
- [9] PAVLIDOU, S. & PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, 33, 1119-1198, 2008.
- [10] RAY, S. S. & OKAMOTO, M. Polymer/clay nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, 28, 1539-1641, 2003.
- [11] PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, 54, 213-226, 2008.
- [12] CHOUDALAKIS, G. & GOTSIS, A. D. Permeability of polymer clay nanocomposites: a review. **European Polymer Journal**, 45, 967-984, 2009.
- [13]. CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A; KARGER-KOCSIS, J.; APOSTOLOV, A. A.; ISHIAKU, U. S. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/ polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer**, 44, 7427-7440, 2003.
- [14] TANG, Y.; HU, Y.; ZHANG, R.; GUI, Z.; WANG, Z.; CHEN, Z.; FAN, W. Investigation on polypropylene and polyamide 6 alloys/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v.45, n.15, p.5317-5326, 2004.
- [15] DHARAIYA, D.P. & JANA, S. C. Nanoclay induced morphology development in chaotic mixing of immiscible polymers, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 43, 3638-3651, 2005.
- [16] YOO, Y., PARK, C., LEE, S., CHOI, K., KIM, D. S., LEE, J. H. Influence

- of addition of organoclays on morphologies in Nylon 6/LLDPE blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.206, n.8, p.878-884, 2005.
- [17] GAHLEITNER, M.; KRETZSCHMAR, B.; POSPIECH, D.; INGOLIC, E.; REICHEL, N.; BERNREITNER, K. Morphology and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6 nanocomposites prepared by a two-step-melt-compounding process. **Journal of Applied Polymer Science**, 100, 283-291, 2006.
- [18] FILIPPONE, G.; DINTCHEVA, N. Tz.; ACIERNO, D. ; LA MANTIA, F. P. The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high density poly (ethylene)/poly(amide) 6 blends. **Polymer**, 49, 1312-1322, 2008.
- [19] FILIPPI, S., DINTCHEVA, N. T., SCAFFARO, R., LA MANTIA, F. P. Effects of organoclay on morphology and properties of nanocomposites based on LDPE/PA6 blends without and with SEBSgMA compatibilizer. **Polymer Engineering and Science**, 49, 1187-1197, 2009.
- [20] DINTCHEVA, N. TZ.; FILIPPONE, G.; LA MANTIA, F. P.; ACIERNO, D. Photo-oxidation behavior of polyethylene/polyamide 6 blends filled with organomodified clay: Improvement of the photo-resistance through morphology modification. **Polymer Degradation and Stability**, 95, 527-535, 2010.
- [21] MALLICK, S. & KHATUA, B. B. Morphology and properties of nylon 6 and high density polyethylene blends in absence and presence of nanoclay. **Journal of Applied Polymer Science**, 121, 359-368, 2011.
- [22]. AGRAWAL, P. Influência do tipo de Polietileno e de compatibilizantes no desempenho de blendas de Poliamida 6 / Polietileno. 2007. 86f. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- [23]. FILLIPI, S., CHIONO, V., POLACCO, G., PACI, M., MINKOVA, L. I., MAGAGNINI, P., Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends: I - Ethylene acrylic acid copolymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 203, 1512-1525, 2002.
- [24] MEIER-HAACK, J., VALKO, M., LUNKWITZ, K., BLEHA, M., Microporous Membranes from Polyolefin-Polyamide blends materials. **Desalination**, 163, 215-221, 2004.
- [25] ROEDER, J.; OLIVEIRA, R. V. B.; GONÇALVES, M. C.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Polypropylene/polyamide 6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains, **Polymer Testing**, 21, 815-821, 2002.
- [26] BASSANI, A., HAGE Jr., E., PERSAN, L. A., MACHADO, A. V., COVAS, J.A., Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora de dupla rosca e moldagem por injeção, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, 176-185, 2005.

- [27] CHIONO, V., FILIPPI, S., YORDANOV, H., MINKOVA, L., MAGAGNINI, P., Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: ethylene – glycidyl methacrylate copolymer. **Polymer**, 44, 2423-2432, 2003.
- [28] YEBRA-RODRÍGUEZ, A., ALVAREZ-LLORET, P., CARDELL, C., RODRÍGUEZ-NAVARRO, A. B. Crystalline properties of injection molded polyamide 6 and polyamide 6/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, 43, 91-97, 2009.
- [29]. UTRACKI, L.A. *Polymer Blends Handbook Vol. 1*, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, p. 123; 249; 339, 2002.
- [30] HEDICKE, K., WITTICH, H., MEHLER, C., GRUBER, F., ALTSTADT, V. Crystallization behavior of Polyamide 6 and Polyamide 66 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, 66, 571-575, 2006.
- [31] FORNES, T. D. & PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, 44, 3945-3961, 2003.
- [32]. AGRAWAL, P., RODRIGUES, A. W. B., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Influence of reactive compatibilizers on the rheometrical and mechanical properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE blends. **Journal of Materials Science**, 45, 496-502, 2010.

# Capítulo 6

---

## **NANOCOMPÓSITOS DE PA6 e PA66/ARGILA: OBTENÇÃO E APLICAÇÃO EM MEMBRANAS**

**Amanda Melissa D. Leite  
Larissa F. Maia  
Vanessa da N. Medeiros  
Edcleide Maria Araújo  
Hélio de L. Lira**

# NANOCOMPÓSITOS DE PA6 e PA66/ARGILA: OBTENÇÃO E APLICAÇÃO EM MEMBRANAS

Amanda Melissa D. Leite  
Larissa F. Maia  
Vanessa da N. Medeiros  
Edcleide Maria Araújo  
Hélio de L. Lira

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais conhecidos como compósitos poliméricos utilizam cargas sintéticas ou naturais na forma de partículas ou fibras para melhoria de propriedades ou simplesmente para reduzir custos. Entretanto, embora a carga convencional ou reforço elevados pode trazer desvantagens, tais como: aumento na densidade, fragilidade e opacidade<sup>[1,2]</sup>. Por outro lado, os nanocompósitos que utilizam baixos teores de carga e com partículas em dimensões nanométricas, apresentam melhoria de propriedades sem aumento significativo da densidade<sup>[3]</sup>

A obtenção de nanocompósitos baseado em silicatos em camadas é bastante desafiadora. Inicialmente é necessária uma modificação orgânica nos silicatos em camadas para permitir a intercalação/esfoliação e, além disso, o uso de compatibilizantes pode ser aplicado para melhorar mais essa interação.<sup>[1,3,4,5]</sup>

Os híbridos de silicatos em camadas com polímeros possuem propriedades únicas que podem ser atribuídas ao tamanho nanométrico e alta área superficial da carga utilizada. Na realidade, são estabelecidas melhorias nas propriedades físicas, como resistência a tração e módulo, HDT e permeabilidade a gás, isso, com a adição de uma pequena fração de argila a um polímero. A fração de peso do elemento aditivo inorgânico é tipicamente abaixo de 10%<sup>[2]</sup>.

Até a década de 1970 os processos de separação, destilação, filtração, absorção, centrifugação, extração por solvente, cristalização, entre outros, eram tidos como clássicos, desde então surgiu uma nova classe de processos no qual utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva<sup>[6]</sup>.

De modo geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que seletivamente transfere massa entre elas, onde essa separação pode ocorrer total ou parcial<sup>[7]</sup>. Os processos de separação com membranas, embora recentes, têm

sido utilizados de maneira crescente como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias <sup>[8]</sup>. Estes processos apresentam como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final <sup>[9]</sup>.

No mundo moderno, as membranas poliméricas são amplamente usadas na indústria. Alguns exemplos de aplicações industriais são separação de gases, filtração, ultrafiltração e osmose inversa. O controle da morfologia da membrana é muito importante na configuração e desempenho apropriado para uma aplicação específica. Existe uma série de técnicas de preparação de filmes poliméricos porosos, como a sinterização, estiramento, gravação ("track-etching"), inversão de fases <sup>[10]</sup>, além de outros.

A adição de nanopartículas inorgânicas em materiais poliméricos melhora as propriedades de filtração das membranas atraindo grande atenção para o desenvolvimento da ciência e tecnologia de membranas. Alguns autores <sup>[11-13]</sup> indicaram que adições apropriadas de nanopartículas inorgânicas em uma solução de polímero fundido, elimina a formação e o crescimento de macroporos, aumentando o número de pequenos poros, melhorando assim a porosidade, hidrofobicidade e permeabilidade com retenção quase inalterada, e melhoramento das propriedades mecânicas e estabilidade térmica e performance anti incrustações <sup>[14]</sup>.

Membranas de nanocompósitos formados por partículas inorgânicas uniformemente dispersas numa matriz polimérica têm recebido uma atenção no campo da separação de gases, pervaporação e ultrafiltração. A presença das partículas melhora as propriedades de separação dos polímeros e também a seletividade, resistência mecânica e estabilidade térmica e química. A estrutura e o desempenho das membranas de nanocompósitos estão ligados com as propriedades químicas da matriz e da nanopartícula bem como do método de incorporação da nanopartícula. Dependendo da quantidade e das dimensões em escala nanométrica das nanopartículas, alterações serão observadas nas propriedades e características (espessura, porosidade total e superficial, a presença de macrovoids na camada suporte) da membrana <sup>[15]</sup>.

A maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente é fabricada pela técnica da inversão de fases, que consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema <sup>[16,17]</sup>.

O processo de inversão de fase caracteriza-se pela desestabilização de uma solução polimérica, que foi obtida através de um estado de supersaturação, promovida por alterações de natureza química, composição, temperatura ou pressão. A solução torna-se instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições diferentes. Durante o preparo da solução para obtenção das membranas, a fase rica formará a estrutura da matriz polimérica e a outra fase, que é pobre de polímero, dá origem aos poros <sup>[18-20]</sup>.

A formação de membranas por imersão-precipitação tem sido bastante estudada. Porém, essa técnica torna-se mais complicada pelo fato de haver pelo menos três componentes (polímero, solvente e não solvente). O filme polimérico é imerso em um banho composto de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Esse banho também é conhecido como banho de coagulação. Ocorre a difusão do solvente (S) do filme polimérico (P) para o banho de coagulação, e do não solvente (NS) do banho para o filme polimérico até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana <sup>[17]</sup>.

A técnica de precipitação em banho de não-solvente é muito utilizada no preparo de membranas poliméricas assimétricas com bom desempenho e nela existem vários parâmetros de avaliação<sup>[16]</sup>. Esse processo permite a obtenção de membranas com uma grande diversidade de morfologia e uma gama de aplicação diversificada <sup>[19]</sup>.

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada <sup>[6]</sup>. As membranas preparadas por este método, de modo geral, apresentam uma distribuição de poros esféricos e poros maiores em determinadas partes da membrana <sup>[21]</sup>.

As membranas de poliamida oferecem a vantagem de ser um material hidrofílico, e, portanto, não necessitam de agentes de molhamento. Uma desvantagem das membranas de poliamida, é que esse polímero não pode ser esterilizado a vapor. As membranas de poliamida são usadas em aplicações de microfiltrações e em osmose inversa <sup>[22-24]</sup>.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais

Foi usada argila bentonítica Bragel PA (sódica), com CTC (capacidade de troca catiônica) = 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), passada em peneira ABNT n°. 200 (D = 74µm), de cor creme, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB.

As matrizes poliméricas empregadas foram as poliamidas 6 e 66 (Technyl C216 e A216, respectivamente) fornecidas pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca.

O sal quaternário de amônio utilizado foi o Cetremide (brometo de hexadeciltrimetil amônio), produzido pela Vetec/SP. Para a preparação das membranas foi utilizado o solvente ácido fórmico a 99% da Vetec.

## 2.2. Métodos

Para tornar a argila compatível com a matriz polimérica, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila são trocados por íons do sal quaternário de amônio (Cetremide) para produzir a argila organofílica, denominada de OMMT. Para a obtenção da argila organofílica (OMMT) foi realizado tratamento apropriado para o sal, baseando-se na CTC da argila, conforme procedimento reportado em trabalho anterior <sup>[25]</sup>.

Para a obtenção dos nanocompósitos de poliamida/argila, foram preparados concentrados (1:1) em misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchner, operando a 240 °C para a poliamida 6 e 260 °C para a poliamida 66, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram granulados e adicionados à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3% em massa de argila. As misturas foram processadas em extrusora de rosca dupla contra-rotativa acoplada ao Reômetro de Torque System 90, utilizando uma temperatura de 240 °C para a poliamida 6 e 260 °C para a poliamida 66 em todas as zonas de aquecimento e velocidade das roscas de 60 rpm. Antes de qualquer etapa de processamento, os materiais contendo poliamida foram secados a  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 horas em estufa a vácuo, para a retirada de umidade, de acordo com o procedimento feito em trabalho anterior <sup>[26]</sup>.

Na preparação das membranas foi utilizado o método de inversão de fases através da técnica de imersão-precipitação. As poliamidas e os nanocompósitos (secados a 80 °C sob vácuo, por um período de 24 horas) foram dissolvidos numa quantidade em peso de 20% de polímero e 80% de ácido fórmico, a uma temperatura de 40 °C, até a total dissolução do polímero. As poliamidas dissolvidas em ácido fórmico formam uma solução clara e homogênea, enquanto que, os nanocompósitos formam uma solução turva, conforme observado também na literatura <sup>[27]</sup>.

Após o preparo da solução, esta foi espalhada em uma placa de vidro e depois imersa rapidamente em um banho de um não-solvente, no caso, água destilada. Depois de concluída a precipitação, a membrana foi removida e lavada com água destilada e secada em estufa a 50 °C por um período de 2 horas <sup>[27-31]</sup>.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterização dos Nanocompósitos

##### Difração de Raios-X (DRX)

A Fig.1 (a e b) ilustra os difratogramas de raios-X das argilas sem tratamento (MMT), tratada (OMMT) e dos nanocompósitos de poliamida 6 e 66, respectivamente.

Observa-se que a argila sem tratamento apresenta uma distância interplanar basal de aproximadamente 12,74Å, característico dos argilominerais do grupo das esmectitas. Para a argila tratada houve um deslocamento do pico para ângulos mais baixos, na ordem de 21,41Å, apresentando assim uma expansão da distancia interplanar basal, indicando que ocorreu intercalação do sal na argila por meio da troca iônica.

Já para os nanocompósitos de poliamida/argila que foram analisados através de filmes, pode-se observar que o pico característico da argila tratada e sem tratamento não mais aparece. Esse resultado mostra que aparentemente os nanocompósitos obtidos apresentam uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Isto será em seguida confirmado por meio da microscopia eletrônica de transmissão.

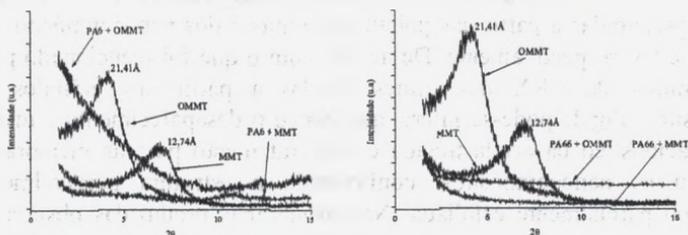


Figura 1: Difratogramas das argilas MMT e OMMT e dos nanocompósitos de (a) PA6 e (b) PA66.

##### Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na Fig. 2a e b estão as fotomicrografias dos nanocompósitos de poliamida 6 e poliamida 66 com argila tratada respectivamente. Pela Fig. 2a é possível observar uma morfologia parcialmente esfoliada, composta de lamelas de argila e alguns aglomerados dispersos na matriz polimérica. Já na Fig. 2b observa-se uma morfologia semelhante, porém com ausência de aglomerados. Aparentemente apresenta uma morfologia mais esfoliada em relação ao nanocompósito de poliamida 6/argila.

De maneira geral, o sal quaternário de amônio estudado favoreceu a obtenção de nanocompósitos com estrutura predominantemente esfoliada, podendo assim confirmar os resultados obtidos pela difração de raios-X.

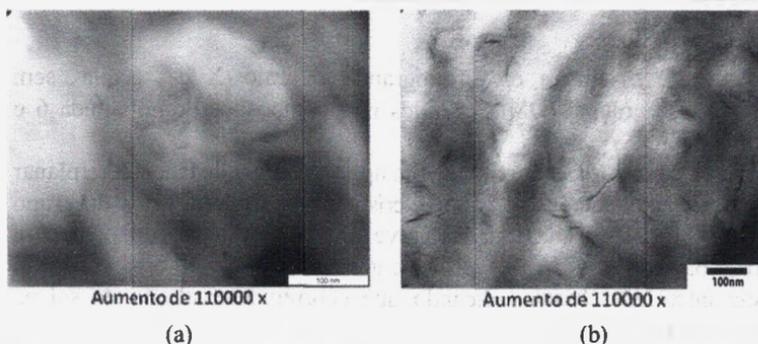


Figura 2: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de (a) PA 6/argila e (b) poliamida 66/argila.

### 3.2. Caracterização das Membranas

#### Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 3 (a e b) apresentam os difratogramas obtidos por DRX das membranas preparadas a partir das poliamidas puras e dos nanocompósitos de poliamida 6 e 66, respectivamente. De acordo com o que foi mencionado para os difratogramas de DRX dos filmes obtidos a partir dos grânulos de nanocompósitos, Fig 1, pode-se inferir que houve o desaparecimento também do pico característico da argila tratada e sem tratamento para as membranas obtidas com os nanocompósitos, confirmando a estrutura possivelmente esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Nas membranas produzidas observa-se então o comportamento semelhante ao já estudado para os nanocompósitos.

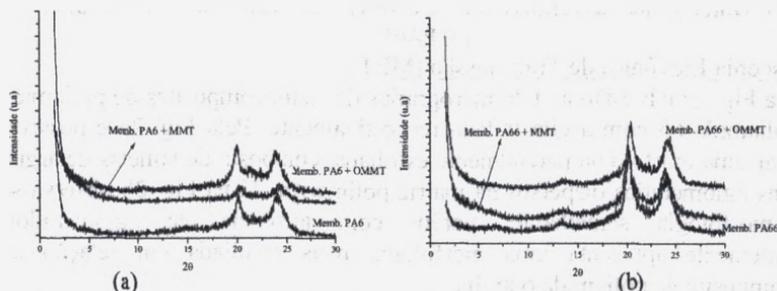


Figura 3: Difratogramas das membranas de poliamida pura e das membranas obtidas a partir de seus nanocompósitos, (a) PA6 e (b) PA66

Por meio desses difratogramas, Fig 3, pode-se perceber ainda a presença de dois picos em  $2\theta$  de aproximadamente  $20^\circ$  e  $24^\circ$ , para todas as composições das membranas. O aparecimento de ambos os picos relaciona-se à formação de duas diferentes formas cristalográficas da poliamida, as fases g e a, respectivamente, conforme verificado anteriormente em outros trabalhos <sup>[27,32,33]</sup>.

## Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

### **Superfície de Topo**

A Figura 4 (a e b) é possível observar a superfície de topo das membranas de PA 6 e PA66, respectivamente. Para a membrana de PA6 visualiza-se a presença de pequenos poros por toda sua superfície, e esses por sua vez não estão distribuídos de maneira uniforme, como também não apresentam uma forma definida, ou seja, apresentam-se irregulares. De acordo com Cheng et al. <sup>[35]</sup>, esse aspecto em geral pode ser devido a uma camada em consistência de gel que apresenta alta concentração de polímero durante a fase inicial do processo de imersão-precipitação. É possível ver a presença de partículas “esbranquiçadas” na superfície das membranas, podendo essas serem atribuídas a uma incompleta dissolução do polímero durante a preparação da solução polimérica.

Já para a membrana de PA66 observa-se a presença de uma estrutura densa, com poucos ou até mesmo ausência de poros. A superfície de topo desta membrana apresenta uma pele continua composta de poliedros e que se interceptam entre as faces.

Na Figura 5 (a e b) observam-se as membranas de PA6 e PA66 com argila sem tratamento (MMT), respectivamente. Analisando as imagens, pode-se verificar que a membrana obtida a partir de PA6/MMT apresenta poros maiores e em maior quantidade e melhor distribuição quando comparada à membrana de PA6 pura. Já a membrana de PA66/MMT apresenta comportamento semelhante à membrana de PA66 pura, ou seja, não se visualiza a presença de poros, e sim uma camada densa continua.

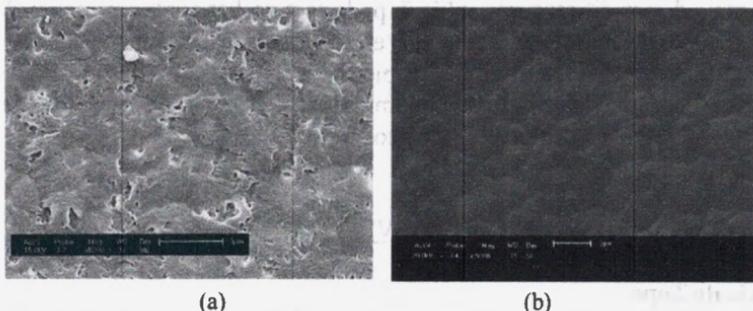


Figura 4: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de (a) PA 6 e (b) PA66.

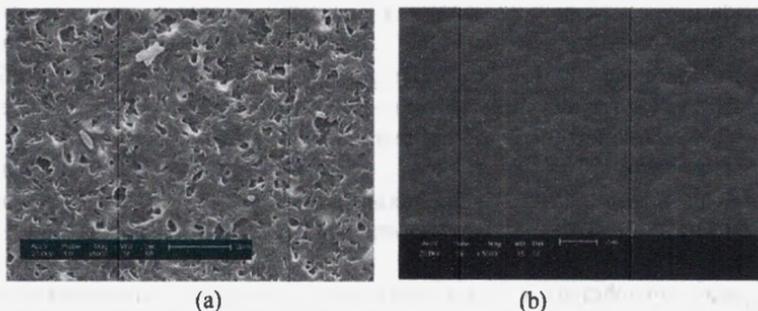


Figura 5: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de (a) PA6/MMT e (b) PA66/MMT.

Já na Figura 6 é visualizado o mesmo comportamento para a membrana de PA66/OMMT, sugerindo assim que a presença da argila mesmo com tratamento não alterou a morfologia da superfície da membrana. Porém, para a membrana de PA66/OMMT, observa-se que a presença da argila tratada diminui o tamanho dos poros e melhora a distribuição dos mesmos ao longo da superfície.

Para as membranas obtidas a partir de PA6/MMT ou PA6/OMMT visualiza-se a presença de algumas partículas de polímeros e/ou de argila, podendo o aparecimento destas ser atribuído a uma precipitação diferenciada na superfície da membrana ou a uma dissolução incompleta do polímero durante o preparo da solução.

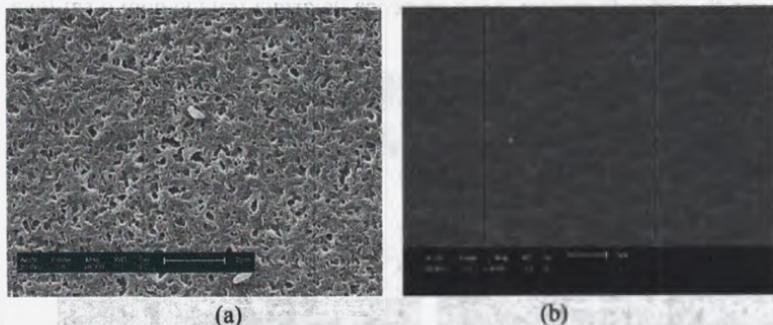


Figura 6: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de (a) PA6/OMMT e (b) PA66/OMMT.

### Secção Transversal

Na Figura 7 (a e b) visualiza-se a secção transversal das membranas de PA6 e PA66, respectivamente. É possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura. Para as membranas das duas matrizes, visualiza-se uma camada denominada de pele filtrante e, logo abaixo a essa pele, a camada porosa. Na pele filtrante de ambas as membranas não são observadas a presença de poros. Para a membrana de PA6 percebe-se uma distribuição uniforme de poros e estes se apresentam aparentemente esféricos, já na membrana de PA66 esse comportamento é diferente, os poros são muito pequenos e conseqüentemente com uma maior densidade deles. A partir dessas fotomicrografias é possível observar que a pele filtrante da membrana de PA66 é bem maior que a de PA6, indicando assim que a matriz polimérica exerce influência na formação dessa camada, podendo isso ser atribuído às características intrínsecas ao polímero.

A Figura 8(a e b) apresenta as membranas obtidas a partir de PA6/MMT e P66/MMT, respectivamente. De maneira geral o comportamento é semelhante para ambas as matrizes poliméricas em relação às membranas obtidas com o polímero puro. Novamente uma camada bem mais espessa da pele filtrante é observada. A presença de argila promoveu uma pequena alteração na membrana de PA6, os poros apresentam-se melhor distribuídos, interconectados e menores em relação à membrana de PA6 pura, e vê-se também a formação de macroporos (“fingers”), podendo isso ser atribuído a uma precipitação que ocorreu com atraso durante a formação da membrana. Já na membrana de PA66/MMT os poros não se apresentam de maneira definida.

Na Figura 9 (a e b), é possível observar o mesmo comportamento em relação às membranas obtidas a partir dos nanocompósitos com argila sem tratamento, só que para a membrana de PA6 (Fig 9a) nota-se que os poros são

menores ainda, podendo indicar que a presença da argila tratada com o sal teve alguma influência na formação dos poros.

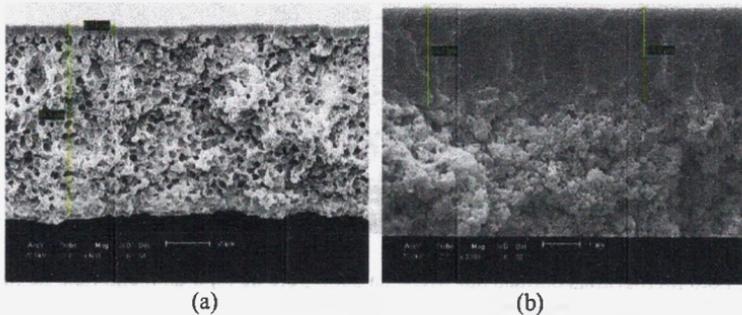


Figura 7: Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de (a) PA6 e (b) PA66.

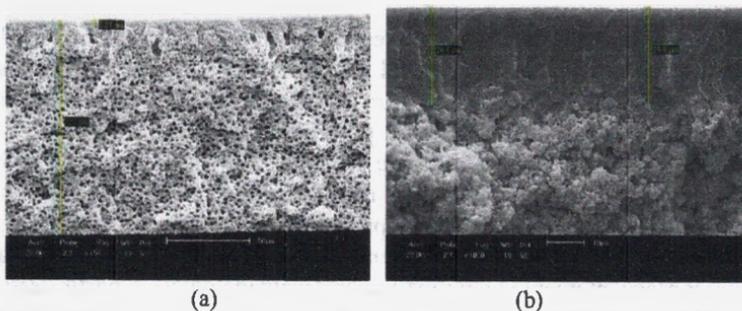


Figura 8: Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de (a) PA6/MMT e (b) PA66/MMT.

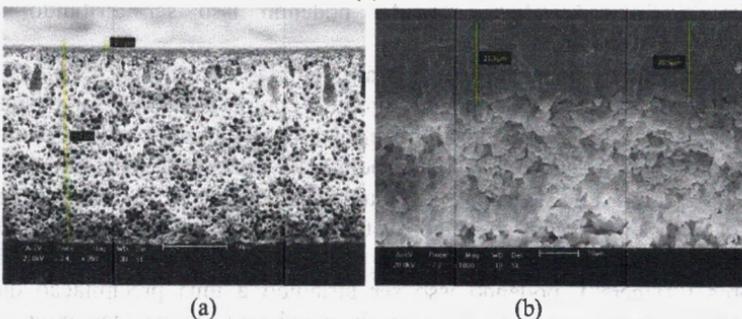


Figura 9: Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de (a) PA6/OMMT e (b) PA66/OMMT.

## 4. CONCLUSÕES

Membranas microporosas obtidas a partir de nanocompósitos de PA6 e PA66 com argila foram obtidas. A Difração de Raios-X comprovou que inicialmente houve a intercalação do sal na argila e que indicou que os nanocompósitos obtidos apresentaram uma estrutura parcialmente esfoliada e que foi também confirmada por MET.

Para as membranas de PA6, as fotomicrografias de MEV da superfície de topo das membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram uma maior quantidade de poros e distribuição mais uniforme quando comparadas à membrana de PA6 pura. Já as membranas de PA66 as superfícies de topo apresentaram uma estrutura densa, independentemente da presença de argila ou não. As secções transversais das membranas obtiveram um comportamento semelhante para ambas as matrizes que foi a presença de uma pele filtrante seguida de uma camada porosa. A pele filtrante para todas as membranas de PA66 foi bem mais espessa que as membranas de PA6, podendo atribuir a alguma particularidade da matriz polimérica. E as membranas de PA6 obtidas com presença de argila apresentaram poros definidos ao longo da secção transversal e também o surgimento de macroporos, podendo estes ter sido em virtude de uma precipitação atrasada.

De um modo geral, membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida 6 e 66 foram obtidas com sucesso, onde a presença da argila proporcionou uma modificação estrutural considerável.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Rhodia/SP, à Bentonit União Nordeste (BUN), ao DEMa/UFMG, à CAPES ao MCT/CNPq, ao PRH-25 e à RENAMI, pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DUBOIS, A. L. Polymer – layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p.1-63, 2000.
- [2] FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering C**, v.23, p.763-772, 2003.
- [3] PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer – layered

- silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science.** v. 33, p.1119-1198, 2008.
- [4] SINHA RAY, S; OKAMOTO M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.** Toyota Technological Institute, 2-12-1 Hisakata, Tempaku, Nagoya 468 8511, Japan, 2003.
- [5] PFAENDNER, R. Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge?. **Polymer Degradation and Stability.** v. 95, p, 369-373, 2010.
- [6] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** Rio de Janeiro. E-papers, 2006. 180p.
- [7] MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers. 1997.363p.
- [8] HAMZA, A.; PHAM, V. A.; MATSUURA, T.; SANTERRE, J. P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science.** v. 131, p. 217-227, 1997.
- [9] PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas.** 1997. 139f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [10] WANG, X. L.; QIAN, H. J.; CHEN, L. J.; LU, Z. Y.; LI, Z. S. Dissipative particle dynamics simulation on the polymer membrane formation by immersion precipitation. **Journal of Membrane Science.** v. 311, p. 251-258, 2008.
- [11] YANG, Y.; ZHANG, H.; WANG, P.; ZHENG, Q.; LI, J. The influence of nano-sized TiO<sub>2</sub> fillers on the morphologies and properties of PSF UF membranes. **Journal of Membrane Science.** v.288, p. 231-238, 2007.
- [12] URAGAMI, T.; MATSUGI, H.; MIYATA, T. Pervaporation characteristics of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol-co-acrylic acid) and tetraethoxysilane for water/ethanol separation. **Macromolecules.** v. 38, p. 8440-8446, 2005.
- [13] NAGARALE, R. K.; SHASHI, V. K.; RANGARAJAN, R. Preparation of polyvinyl alcohol-silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization. **Journal of Membrane Science.** v. 248, p. 37-44, 2005.
- [14] YA-NAN, Y.; JUN, W.; QING-ZHU, Z.; XUE-SI, C.; HUI-XUAN, Z. The research of rheology and thermodynamics of organic-inorganic hybrid membrane during the membrane formation. **Journal of Membrane Science.** v. 311, p. 200-207, 2008.
- [15] YUXIN MA.; FENGMEI, SHI.; ZHENGJUN WANG.; MIAONAN WU.; JUN MA.; CONGJIE GAO. Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with PEG 400 as a pore forming additive.

**Desalination.** v.286, p.131-137, 2012.

- [16] ALTINKAYA, S. A.; YENAL, H.; OZBAS, B. Membrane formation by dry-cast process Model validation through morphological studies. **Journal of Membrane Science.** v. 249, p. 163-172, 2005.
- [17] THOMAS, J. L.; OLZOG, M.; DRAKE, C.; SHIH, C. H.; GRYTE, C. C. Polyamide membrane precipitation studied by confocal backscattering microscopy. **Polymer.** v. 43, p. 4153-4157, 2002.
- [18] BAKER, R. W., **Membrane technology and applications.** England: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 545p.
- [19] PEINEMANN, K. V.; MAGGIONI, J. F.; NUNES, S. P. Poly(ether imide) membranes obtained from solution in cosolvent mixtures. **Polymer.** v. 39, 15, p. 3411-3416, 1998.
- [20] KANG, G.; YU, H.; LIU, Z.; COA, Y. Surface modification of a commercial thin film composite polyamide reverse osmosis membrane by carbodiimide-induced grafting with poly(ethylene glycol) derivatives. **Desalination.** v. 275, p. 252-259, 2011.
- [21] TANAKA, N. P. Possibility of porosity control in nylon-6 membranes. **Polymer.** v. 36, 13, p. 2597-2601, 1995.
- [22] BULTE, A. M. W. Nylon 4,6 as membrane material: polymer crystallization during immersion precipitation. Astrid Maria Wilherlmina. Poefschrift Enschede. Melt lit. opg. 1994
- [23] CHENG, L. P.; LIN, D. J. L.; CHANG, C. L.; LEE, C. K. Fine structure and crystallinity of Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system. **European Polymer Journal.** v. 42, p. 356-367, 2006.
- [24] MITROULI, S. T.; KARABELAS, A. J.; ISAIAS N. P.; ALRAMMAH, A. S. Application of hydrophilic macromolecules on thin film composite polyamide membranes for performance restoration. **Desalination.** v.278, p.105-116, 2011
- [25] ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; 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: Ciência e Tecnologia,** v.16, n.1, p. 38-45, 2006
- [26] ARAUJO, E.M.; LEITE, A.M.D.; PAZ, R.A.; MEDEIROS, V.N.; MELO, T.J.A.; LIRA, H.L. Polyamide 6 Nanocomposites with Inorganic Particles Modified with Three Quaternary Ammonium Salts. **Materials,** v. 4, p. 1956-1966, 2011.
- [27] ] LEITE, A. M. D.; ARAUJO, E. M.;PAZ, R. A.; MEDEIROS, V. N.; LIRA, H. L. Comparative Study of Membranes Obtained from PA6 and PA66/National Clay Nanocomposites. In: Abbass Hashim. (Org).

- Advances in Nanocomposite Technology. Rijeka, Croatia: InTech, 2011, p. 115-130.
- [28] LEITE, A. M. D. **Obtenção de membranas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com argila**. 2008. 108f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [29] LEITE, A. M.D.; MAIA, L.F.; PAZ, R.A.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H.L. Thermal properties from membrane of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites obtained by immersion precipitation method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 97, p.577-580, 2009.
- [30] LEITE, A. M. D.; MEDEIROS, K. M.; ARAUJO, E. M.; MAIA, L. F.; LIRA, H. L.; PAZ, R. A. Membranes from nylon6/regional bentonite clay nanocomposites. **Materials Science Forum**. v. 660-661, p.784-787, 2010.
- [31] LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases**. 2011. 136f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [32] KOHAN I. M. **Nylon Plastics Handbook**. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.
- [33] KHANNA, Y. P.; KHUN, W. P. Measurement of Crystalline Index in Nylons by DSC: Complexities and Recommendations. **Journal of Polymer Science**. v. 35, p. 2219-2231, 1997.
- [34] CHENG, L. P.; LIN, D. J.; YANG, K. C. Formation of mica-intercalated-Nylon 6 nanocomposites membranes by phase inversion method. **Journal of Membrane Science**. v. 172, p. 157-166, 2000.

# Capítulo 7

---

## MEMBRANAS OBTIDAS DE NANOCOMPÓSITOS PELOS MÉTODOS DE INTERCALAÇÃO POR FUSÃO E SOLUÇÃO

Keila M. de Medeiros  
Luana R. Kojuch  
Edcleide Maria Araújo  
Hélio de L. Lira

# MEMBRANAS OBTIDAS DE NANOCOMPÓSITOS PELOS MÉTODOS DE INTERCALAÇÃO POR FUSÃO E SOLUÇÃO

Keila M. de Medeiros

Luana R. Kojuch

Edcleide M. Araújo

Hélio de L. Lira

## 1. INTRODUÇÃO

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases <sup>[1]</sup>.

As membranas são meios filtrantes, em geral produzidos a partir de materiais poliméricos, que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que as tornam úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares. Como barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro, as membranas são capazes de promover separações em sistemas onde os filtros comuns não são eficientes <sup>[2]</sup>.

Os processos comuns de separação incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, entre outros. Cada um desses processos tem sérias limitações, sejam de ordem energética, como no caso de tratamentos térmicos e mecânicos, sejam de ordem química, pois tratamentos como a demulsificação química necessitam de uma posterior remoção dos aditivos. Eles que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, facilidade de operação, vasta aplicabilidade, entre outras vantagens são os que utilizam membranas como princípio de seu funcionamento <sup>[3]</sup>.

Os processos de separação por membranas (PSM) têm uma enorme potencialidade, em particular, para contribuir para a solução de alguns dos problemas mundiais mais cruciais, como no tratamento de efluentes industriais. Por isso, existe um crescente interesse nas pesquisas que envolvem a síntese de membranas <sup>[4]</sup>. A principal característica destes processos está relacionada ao fato da maioria das separações ocorrer sem a mudança de fase dos componentes, sendo, assim, energeticamente mais vantajosos quando comparados com os processos térmicos convencionais. Adicionalmente, o fato de ser uma tecnologia limpa, a simplicidade de operação, a possibilidade de

combinação com outros processos, os equipamentos compactos e a facilidade de aumento na escala de produção tornam os PSM mais atrativos na competição com as técnicas clássicas de separação <sup>[5]</sup>.

Os PSM com diferentes seletividades sob condições operacionais distintas é amplamente usado para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, particularmente soluções aquosas <sup>[6]</sup>. Estes processos resultam em um método de separação em níveis moleculares e de partículas em baixa concentração. O conjunto de processos sob pressão de fase líquida, Microfiltração (MF), Nanofiltração (NF), Ultrafiltração (UF) e Osmose Inversa (OI) pode ser usada para separar espécies micrométricas e sub-micrométricas em fluxos de processos industriais e de efluentes <sup>[7]</sup>.

Os PSM têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferente. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação, estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação <sup>[8]</sup>.

As membranas tipicamente utilizadas na separação de água e óleo são de dois tipos: microfiltração e ultrafiltração. Em ambos os casos, a membrana age como uma barreira para o óleo emulsionado (tipo de suspensão coloidal de dois ou mais líquidos em que um deles está disperso no outro em forma de gotículas microscópicas) e solubilizado. Em termos simplificados, óleo emulsionado é rejeitado com base no tamanho das gotas <sup>[9]</sup>.

A inversão de fases é o método mais utilizado na obtenção destas membranas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica. Esta técnica permite uma ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante a preparação das membranas <sup>[10]</sup>.

A técnica de imersão e precipitação por espalhamento simples consiste na imersão de um filme polimérico plano, em um banho de não-solvente. O transporte de componentes é realizado entre as duas fases em contato, solvente para o banho e não-solvente para o filme, provocando a separação da fase líquido-líquido e posterior precipitação da solução polimérica. Este método permite uma grande flexibilidade na variação da morfologia, a depender do solvente e do não-solvente utilizado <sup>[5,6]</sup>.

O espalhamento simples produz membranas planas e pode ser dividido em seis etapas: preparação de uma solução polimérica, espalhamento de um filme fino de solução sobre um suporte adequado, exposição do filme formado ao

ambiente, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica e secagem da membrana obtida <sup>[11]</sup>.

As poliamidas são materiais de alta resistência à tração e uma acentuada resistência à abrasão. Apresentam também excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, boa tenacidade e resistem quimicamente a um grande número de solventes químicos. Apesar de todas essas aplicações, elas são extremamente sensíveis ao entalhe, exibindo uma baixa resistência à propagação de trincas <sup>[12]</sup>.

A poliamida66 (PA66) é um exemplo de polímero sintético, sendo considerado um importante termoplástico de engenharia, possuindo alta resistência à tração, resistência à abrasão, excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade. As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado boas propriedades, tais como: mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais <sup>[13]</sup>.

A preparação de filmes de PA66 por inversão de fases pode originar membranas com duas camadas, uma seletiva (pele filtrante) densa na parte superior e uma porosa na parte inferior, com uma variação significativa no tamanho de poros ao longo de sua espessura <sup>[14]</sup>. A dispersão uniforme da nanocarga de argila no polímero produz uma larga interação interfacial, representando uma característica peculiar do nanocompósito polimérico <sup>[15]</sup>.

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma classe de materiais híbridos, compostos por uma matriz polimérica nas quais as partículas inorgânicas estão dispersas <sup>[16]</sup>. Neste caso, as cargas (fase dispersa) apresentam dimensões nanométricas e interagem com a matriz polimérica. Esta nova variedade de cargas favorece o melhoramento de propriedades empregando quantidades muito baixas (1-5% em peso). Até o momento, os resultados de maior sucesso têm sido conseguidos com o emprego de silicatos em camadas (argilas) como nanocargas para fabricação de nanocompósitos poliméricos <sup>[17,18]</sup>.

Os métodos de obtenção de nanocompósitos são: intercalação por polimerização "*in situ*", intercalação por solução e intercalação por fusão. Neste trabalho, a obtenção dos nanocompósitos foi realizada por meio dos métodos de intercalação por solução e fusão. Na intercalação por fusão o polímero é fundido e misturado sob cisalhamento, com a argila. Essa técnica possui grandes vantagens em relação aos outros métodos apresentados. Isso se deve ao fato de não utilizar solventes orgânicos e ser compatível com as técnicas industriais de mistura e processamento <sup>[19]</sup>.

O método de intercalação por solução se baseia na preparação de uma solução de polímero ou pré-polímero e outra de silicato, que utiliza um solvente

compatível com a matriz polimérica, possibilitando o afastamento das camadas do silicato. As argilas organofílicas podem se esfoliar parcial ou completamente quando imersas em um solvente adequado. As moléculas de polímero tendem a se adsorver na superfície das lamelas que estejam dispersas e, depois da retirada do solvente por evaporação, estas se reagrupam formando tactóides, porém agora contendo o polímero intercalado. Entretanto, deve ser feita uma escolha adequada do solvente e do surfactante em função da matriz estudada, pois, em alguns casos, o solvente se adsorve na argila preferencialmente ao polímero, de modo que não há intercalação <sup>[20]</sup>. Este método permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade <sup>[21]</sup>.

Neste trabalho, foram obtidas membranas microporosas de híbrido orgânico/inorgânico de poliamida66 com 3% de argila constituída de silicatos em camadas proveniente do interior da Paraíba, tratada com um sal quaternário de amônio com o intuito de torná-la organofílica. As membranas foram preparadas por meio da técnica de imersão-precipitação a partir dos nanocompósitos obtidos, com um tempo de reação pré-determinado de 2h, com características adequadas para uso em microfiltração na separação do óleo presente na água emulsionada. O intuito deste processo é recuperar a água, levando em consideração os padrões e exigências definidas pela legislação ambiental. As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de fluxo de água e água-óleo e para obter o rendimento das membranas, foi levado em consideração os padrões e exigências definidas pela Resolução nº 392 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais

Argila bentonítica BRASGEL PA, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN). Para produção das argilas organofílicas e, torná-las assim compatível com o polímero, foi realizado um tratamento específico com o sal Cetremide® (brometo de hexadeciltrimetil amônio), fabricado pela Vetec, São Paulo/SP.

A matriz polimérica empregada foi a poliamida66 (PA66) com massa molar média de  $8.500 \text{ g.mol}^{-1}$ , sob o código de Technyl® A216 (Technyl® A216) fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca.

O ácido fórmico com 98-100% de pureza, fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratório Ltda, foi utilizado como solvente para dissolver a poliamida pura e os seus nanocompósitos para a obtenção das membranas.

A glicerina PA com 99% de pureza, fabricado pela Vetec Produtos para

Laboratório Ltda, foi utilizada no processo de armazenamento das membranas.

## 2.2. Métodos

### Preparação da Argila Organofílica

A argila bentonítica sódica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio Cetremide® e de acordo com a CTC da argila.

Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem expandir em meio orgânico. Neste caso, são denominadas de argilas organofílicas.

Para preparação da argila organofílica, uma quantidade de 1600 mL de água destilada foi aquecida a  $80 \pm 5$  °C. Quando a temperatura desejada foi atingida, iniciou-se a agitação mecânica e adicionou-se 32 g de argila. Em seguida, uma solução de 10,50 g de sal com 31,50 g de água destilada foi adicionada, permanecendo todo o sistema sob aquecimento e agitação contínua de 2.000 rpm durante 30 min. Após este tempo, a mistura foi filtrada a vácuo utilizando 2000 mL de água destilada, para eliminação do excesso de sal. O filtrado foi secado em estufa a  $60 \pm 5$  °C por 48 h e, logo após, desagregado em almofariz e peneirado em peneira de malha 200 com abertura de 74  $\mu\text{m}$  <sup>[22-31]</sup>.

### Preparação dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos com matriz polimérica de poliamida66 foram preparados com 3% em peso de argila bentonítica.

#### Intercalação por Fusão

Para obter os nanocompósitos, foi utilizado um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque da Haake System 90 da Haake-Blücher, pertencente ao Laboratório de Materiais/CCT/UFMG, operando-se a 260 °C e 60 rpm por 10 min, cujo torque foi monitorado em tempo real, sendo inicialmente introduzido o polímero e após 2,5 min (tempo suficiente para a fusão do polímero) foi colocada a argila <sup>[29-33, 35, 36]</sup>.

#### Intercalação por Solução

Para a preparação dos nanocompósitos, foram utilizadas argilas tratadas (organofílicas) e não-tratadas. Antes de iniciar a preparação, a poliamida66 foi secada em estufa a vácuo, na temperatura de 80 °C por um período de 24 h.

Utilizou-se como solvente o ácido fórmico. Esta dissolução da poliamida66/argila foi realizada sob aquecimento por  $50 \pm 5$  °C, por 2 horas, a partir de soluções separadas, tais como: uma para o ácido e a poliamida66 (a  $50 \pm 5$  °C) por aproximadamente 1 hora) e outra para o ácido e a argila (a  $50 \pm 5$

°C, com dispersão instantânea). As soluções foram obtidas em um sistema aberto e expostas ao ar atmosférico. Somente após terem sido obtidas as dissoluções separadamente, a mistura destas foi realizada por  $50 \pm 5$  °C, e por um tempo de aproximadamente 2 horas para a obtenção dos nanocompósitos <sup>[28]</sup>.

### **Preparação das Membranas**

As membranas por solução foram obtidas concomitantemente quando foram produzidos os nanocompósitos e a poliamida66 pura. Já os nanocompósitos e a poliamida66 pura obtidos pelo método de intercalação por fusão, foram dissolvidos em ácido fórmico, numa temperatura de  $50 \pm 5$  °C, por aproximadamente 2 horas. Para ambos os casos, a concentração do ácido fórmico foi de 80 g em peso para 20 g de nanocompósitos e do polímero puro para a obtenção das membranas.

Em seguida, a poliamida66 pura e os nanocompósitos com 3% e 5% em peso de argila foram resfriados para a obtenção das membranas. A solução preparada para ambos os métodos foi espalhada, por meio de bastões e em placas de vidro. A membrana foi imersa em um banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente de  $25 \pm 2$  °C, com o intuito de obter uma perturbação do sistema, provocando uma transferência de massa entre a saída do solvente e a entrada de não-solvente, aumentando a concentração deste, favorecendo a separação de fases, e contribuindo desta forma para a formação de poros na membrana <sup>[28]</sup>.

As membranas permaneceram no banho até que sua precipitação fosse concluída, ou seja, em torno de 3 min. Logo após, as mesmas foram removidas das placas, lavadas com água destilada e posteriormente, foram submetidas em uma mistura de 20% de glicerina com 80% de água destilada. As membranas utilizadas para realizar o ensaio de medidas de fluxo permaneceram submersas nesta mistura até que efetivamente fosse realizado o ensaio. Enquanto que, as membranas utilizadas para as demais caracterizações permaneceram por um tempo de 3 horas na solução com glicerina, e por fim, secada à temperatura de  $25 \pm 2$  °C e umidade relativa de 51% <sup>[28]</sup>. O objetivo desse banho de glicerina foi evitar o colapso dos poros, pois a água possui uma alta tensão superficial e quando ocorre a sua remoção por secagem na temperatura ambiente, faz com que os poros da membrana sejam fechados ou reduzidos em função destas forças capilares. Desta forma, recomenda-se, antes da secagem ao ambiente, uma etapa de troca de não-solventes com tensões superficiais menores, como por exemplo, a glicerina (triálcool) <sup>[5]</sup>.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fotomicrografias de MEV foram obtidas para todas as membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST. Esta técnica foi utilizada a fim de se estudar as superfícies de topo e seção transversal delas.

#### Superfície de Topo

As fotomicrografias de topo das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST, estão apresentadas nas Figuras de 6 a 8.

As imagens foram obtidas com um aumento de 2000 vezes, para que se obtenha uma melhor visualização e diferenciação do composto orgânico (poliamida66) e inorgânico (argila) existente em todas as membranas produzidas a partir de nanocompósitos.

Pode-se verificar que as superfícies de topo das membranas obtidas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST foram semelhantes no que diz respeito à presença de uma estrutura densa e a ausência de poros. Verifica-se também que as membranas de PA66 com 3% de argila ACT e AST apresentaram nítidos pontos brancos, diferente da membrana de PA66 pura. Através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), acessório do MEV, feita na partícula, foi indicada a presença de elementos característicos da argila, do sal decorrente do processo de organofilização da argila e da matriz polimérica utilizada [28-33, 35,36].

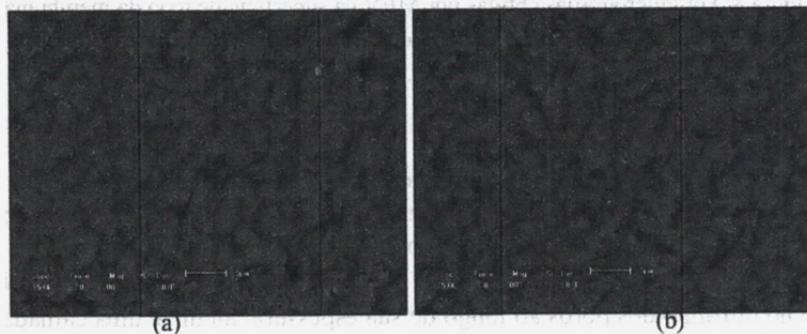
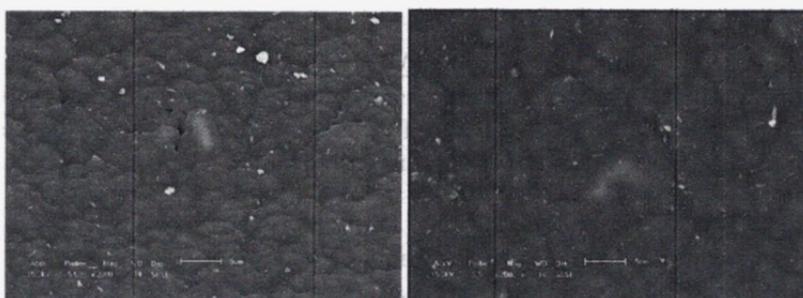


Figura 6: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 pura, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução.



(a)

(b)

Figura 7: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 3% ACT, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução



(a)

(b)

Figura 8: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 3% AST, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução.

### Seção Transversal

As Figuras de 9 a 11 apresentam as fotomicrografias com uma visualização geral da seção transversal para todas as membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST, com um aumento que varia de 270 a 350 vezes.

Na seção transversal das membranas obtidas foi possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura, além de uma camada denominada de pele filtrante e, logo abaixo, a camada porosa, com poros esféricos distribuídos de maneira uniforme. Este resultado também foi visto por Duarte et al. (2008) <sup>[14]</sup>.

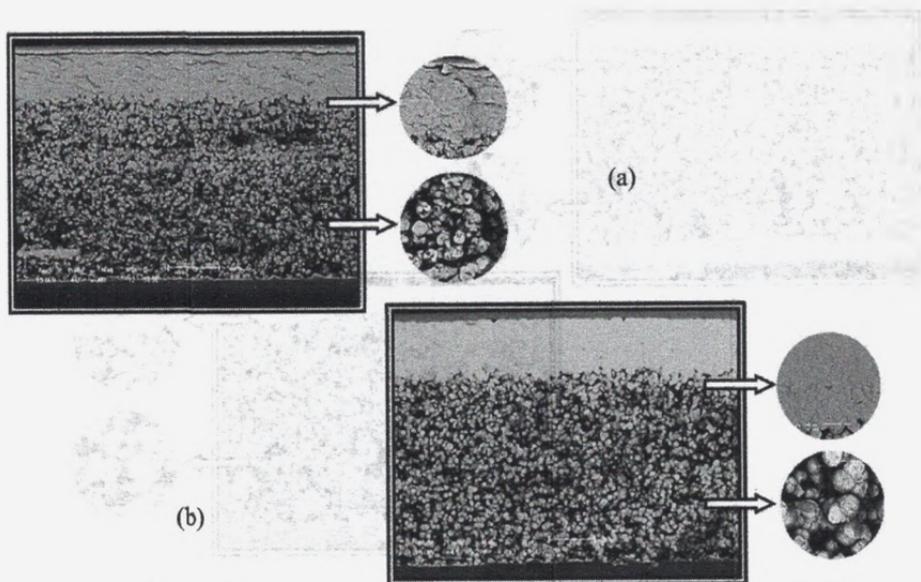


Figura 9: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA66 pura, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução.

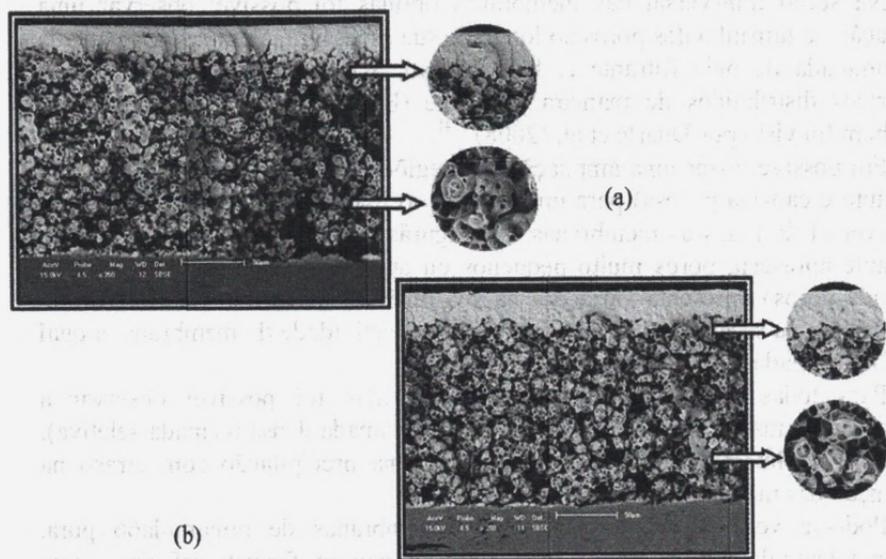


Figura 10: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 3% ACT, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução.

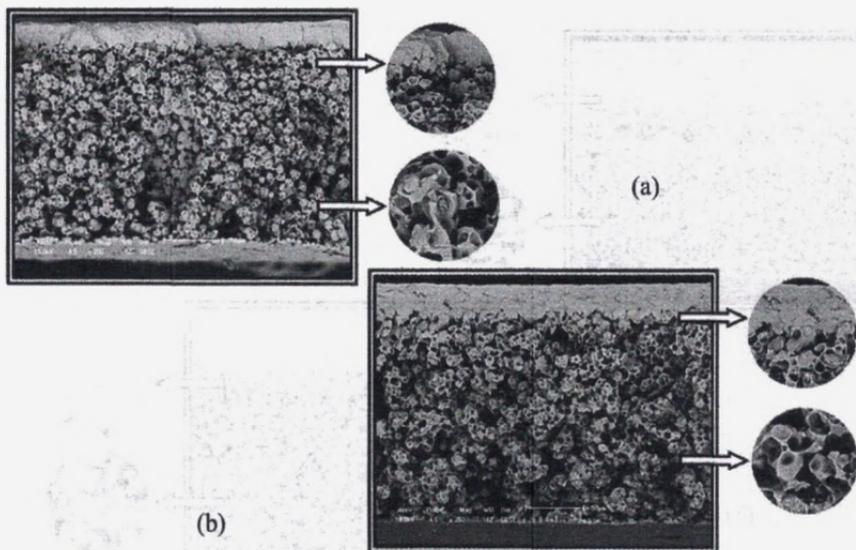


Figura 11: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 3% AST, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução.

Na seção transversal das membranas obtidas foi possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura, além de uma camada denominada de pele filtrante e, logo abaixo, a camada porosa, com poros esféricos distribuídos de maneira uniforme (Figuras 6 a 8). Este resultado também foi visto por Duarte et al. (2008) <sup>[14]</sup>.

Foi possível fazer uma ampliação nas regiões anteriormente descritas (pele filtrante e camada porosa) para uma melhor avaliação da morfologia da seção transversal de todas as membranas. As Figuras de 6 a 8 mostram que a pele filtrante apresenta poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes, e que a camada porosa apresenta variações na sua microestrutura. Dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana, a qual será investigada através das medidas de fluxo.

Para todas as seções transversais analisadas foi possível observar a formação de macrovazios e a presença de uma camada densa (camada seletiva), isso provavelmente ocorreu em virtude de uma precipitação com atraso na obtenção das membranas <sup>[28-33, 35,36]</sup>.

Pode-se verificar que os poros das membranas de poliamida66 pura, independente do método de obtenção, apresentaram um formato esférico e uma estrutura bem distribuída com poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes. Enquanto que, nas membranas com 3% de argila AST e ACT, foi possível perceber poros interconectados com formato esférico e bem distribuídos ao

longo da camada porosa mostrada na seção transversal. Este resultado foi reportado por Zeni et al. (2008) [37].

### Medidas de Fluxo

As Figuras de 12 e 13 apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada para as membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST, obtidas pelos métodos de intercalação por fusão e solução, nas pressões de 1,0 e 2,0 bar.

Analisando as medidas de fluxo das Figuras 12 e 13, pode-se verificar que as membranas de PA66 pura, independente do método de obtenção, apresentaram um baixo fluxo de permeado com água, para as pressões de 1,0 e 2,0 bar. Estes resultados estão de acordo com os reportados anteriormente por MEV, confirmando a existência de poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes ao longo das suas seções transversais.

Por meio das medidas de fluxo apresentadas na Figura 12 e 13, independente da pressão utilizada, foi possível observar que as membranas de PA66 com 3% de argila ACT obtidas pelo método de intercalação por fusão, apresentaram um alto fluxo de permeado com água destilada. Enquanto que, as membranas com 3% de argila AST só apresentaram um alto fluxo de permeado com água, para o método de intercalação obtido por solução [28, 30-34].

De maneira geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e em seguida ao longo de 60 min ocorreu uma estabilidade deste, devido a uma compactação ou a um inchamento ocorrido nas membranas. A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca das membranas, decorrente da técnica utilizada na preparação das mesmas (inversão de fases) [30-34].

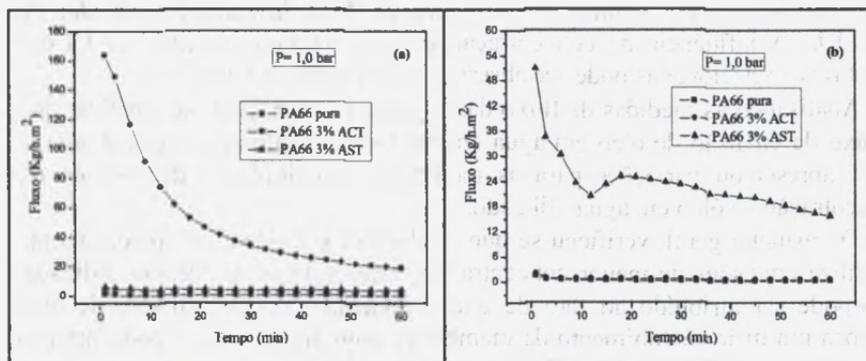


Figura 12: Curvas de fluxo de água na pressão de 1,0 bar, para a membrana de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução.

Os fluxos das emulsões de óleo em água foram realizadas usando um efluente sintético nas concentrações de 100 e 300 ppm.

As membranas de PA66 com 3% de argila ACT e as membranas de PA66 com 3% de argila AST obtidas a partir dos nanocompósitos produzidos pelo método de intercalação por fusão, apresentaram os maiores fluxos de permeado com água destilada nas pressões de 1,0 e 2,0 bar. Portanto, as mesmas foram selecionadas para serem testadas no processo de separação de emulsões de óleo em água [28, 32].

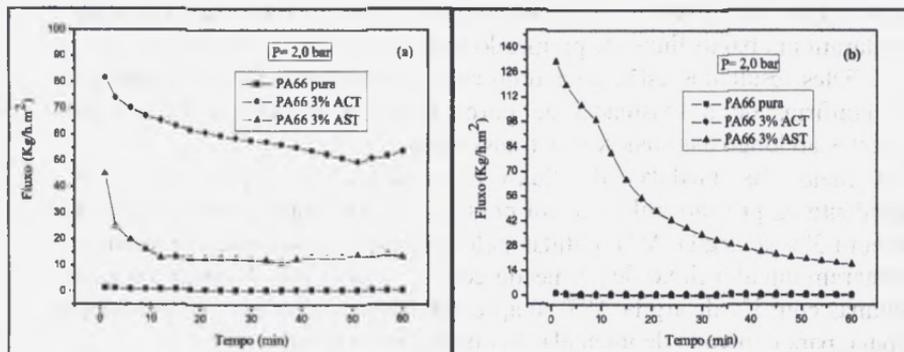


Figura 13: Curvas de fluxo de água na pressão de 2,0 bar, para a membrana de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução

As medidas de fluxo quando da separação da emulsão de óleo em água ( $J$ ) das membranas foram plotadas em referência ao fluxo de água destilada ( $J_0$ ), ou seja,  $J/J_0$ . A influência da concentração de óleo no fator de fluxo ( $J/J_0$ ) das membranas selecionadas pode ser observada nas Figuras 14 e 15.

Analisando as medidas de fluxo das Figuras 14 e 15, pode-se verificar que o fluxo da emulsão de óleo em água em referência ao fluxo de água destilada ( $J/J_0$ ), apresentou variações para as membranas analisadas, independente da concentração de óleo em água utilizado.

De maneira geral, verificou-se que a relação  $J/J_0$  tende a ser maior quando se utiliza emulsões de menor concentração, independente da pressão utilizada. Isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento da concentração de óleo provoca um maior entupimento da membrana, com uma provável concentração de polarização próxima à superfície da membrana [28, 32].

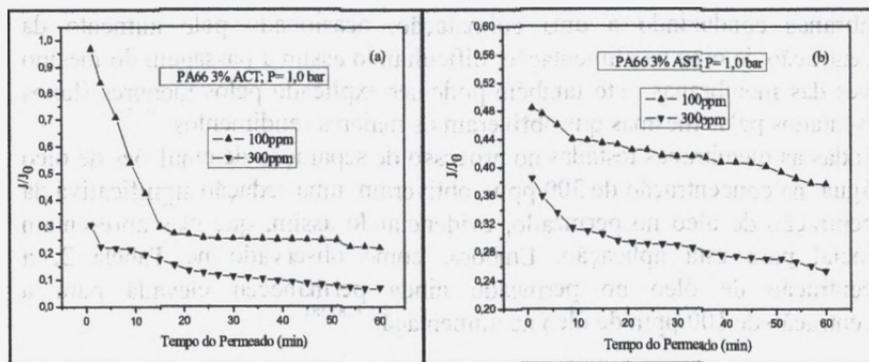


Figura 14: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo ( $J/J_0$ ) da membrana de PA66 com 3% de argila ACT e AST na pressão de 1,0 bar, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução.

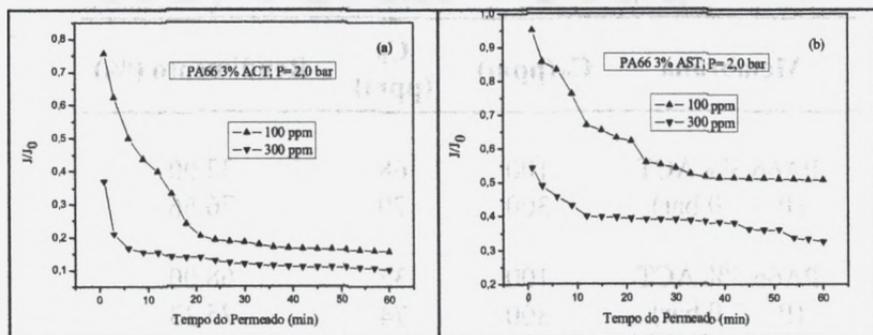


Figura 15: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo ( $J/J_0$ ) da membrana de PA66 com 3% de argila ACT e AST na pressão de 2,0 bar, obtidas pelos métodos de intercalação por: (a) fusão e (b) solução.

A Tabela 2 a seguir apresenta os valores de concentração de óleo no permeado ( $C_p$ ) e o Rendimento (coeficiente de rejeição) usando emulsão sintética com concentrações ( $C_0$ ) de 100 e 300 ppm para as membranas de PA66 com 3% de argila ACT e AST para as pressões de 1,0 e 2,0 bar, obtidas pelos métodos de intercalação por fusão (3% ACT) e solução (3% AST).

Os valores apresentados na Tabela 2 para as membranas de PA66 com 3% de argila ACT e AST, mostraram que para a concentração de óleo na alimentação de 100 ppm, foram obtidos os rendimentos menos satisfatórios utilizando a pressão de 1,0 bar [28,38].

De forma geral, verificou-se que os maiores valores de rendimento das membranas foi para a concentração de óleo na alimentação de 300 ppm. Este fato pode ser atribuído à formação de uma película de óleo nas superfícies das

membranas conduzindo a uma colmatação, ocasionado pelo aumento da concentração de óleo na alimentação, dificultando assim a passagem do mesmo através das membranas. Isto também pode ser explicado pelos menores fluxos apresentados pelas mesmas que obtiveram os maiores rendimentos <sup>[28, 38]</sup>.

Todas as membranas testadas no processo de separação de emulsões de óleo em água, na concentração de 300 ppm, obtiveram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que elas apresentam potencial para esta aplicação. Embora, como observado na Tabela 2, a concentração de óleo no permeado ainda permaneceu elevada para a concentração de 100 ppm de óleo na alimentação <sup>[28, 38]</sup>.

Tabela 2: Valores de concentração de óleo no permeado ( $C_p$ ) e o Rendimento (coeficiente de rejeição) usando emulsão sintética com concentrações ( $C_0$ ) de 100 e 300 ppm, nas pressões de 1,0 e 2,0 bar, para as membranas de PA66 com 3% de argila ACT e AST, obtidas pelos métodos de intercalação por fusão e solução, respectivamente.

Membrana	$C_0$ (ppm)	$C_p$ (ppm)	Rendimento (%)
PA66 3% ACT (P = 1,0 bar)	100	68	32,00
	300	70	76,66
PA66 3% ACT (P = 2,0 bar)	100	32	68,00
	300	74	75,33
PA66 3% AST (P = 1,0 bar)	100	75	25,00
	300	68	77,33
PA66 3% AST (P = 2,0 bar)	100	58	42,00
	300	74	75,33

#### 4. CONCLUSÕES

Membranas planas foram obtidas a partir de nanocompósitos de PA66/argila. Os métodos utilizados para obter as membranas influenciaram de maneira significativa para aplicação na separação água-óleo. O método de intercalação por fusão foi mais eficiente para as membranas de PA66 com 3% de argila

ACT. Já o método de intercalação por solução, apresentou melhores resultados para as membranas de PA66 com 3% de argila AST, resultando em maiores fluxos de permeado com água destilada. De forma geral, verificou-se que o aumento da concentração de óleo na alimentação de 100 para 300 ppm, independente da pressão utilizada, resultou em maiores valores de rendimento em todas as membranas. Os resultados provenientes da separação da emulsão de óleo em água na concentração de 300 ppm, para todas as membranas, mostraram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que estas membranas apresentam potencial para serem aplicadas no tratamento de efluentes oleosos.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento da argila, à Rhodia/SP pela doação da poliamida66, ao LabMat (Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG), ao MCT/CNPq, à CAPES/PROCAD-NF e ao PRH-25/ANP, pelo auxílio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 1ª ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.
- [2] DIAS, T. **Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada**. Revista e Portal Meio Filtrante, Ano V, Edição nº 23, 2006.
- [3] SILVA, A. A. **Estudo de Membranas Cerâmicas na Separação Água/Óleo**. 2003. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada a UAEMat da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [4] ANADÃO, P.; RABELLO, P. P.; Díaz, F. R. V.; WIEBECK, H.; HESPANHOL I.; Mierzwa, J. C. Síntese e Caracterização de Membranas de Microfiltração para Aplicações em Sistemas de Tratamento de Águas de Abastecimento e Efluentes Industriais. **XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**, Conrad Resort & Casino, Punta del Este – Uruguay, 2006.
- [5] CARVALHO, R. B. **Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente**. 2005. 272f. Tese de Doutorado da COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro.
- [6] MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Netherlands.

2<sup>nd</sup> Editions. Kluwer Academic Publishers, 1991.

- [7] RIBEIRO, M. L. **Remoção de Compostos Orgânicos de Águas por Ultra e Nanofiltração em Membranas Poliméricas**. 2002. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [8] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 170p., Apostila março 1997.
- [9] MAIA, D. F. **Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Separação de Óleo/Água**. 2006. Tese de Doutorado da ANP/PRH-25. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [10] MAIA, L. F. **Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon6 para Aplicação em Membranas para Separação Óleo/Água**. 2008. 80f. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada a UAEMA da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [11] PEREIRA, C. C.; CARVALHO, R. B. **Preparo de Membranas Poliméricas**. Rio de Janeiro: PAM. Mini-curso proferido na II Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas - ELAM, Campina Grande-PB, 2007.
- [12] ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da Poliamida 6 com ABS por meio da Técnica de Compatibilização "in situ" com o uso de Copolímeros Acrílicos Reativos**. 2001. 207f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2001.
- [13] ESPESO, J.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J. Effect of Substituents on the Permeation Properties of Polyamide Membranes. **Journal of Membrane Science**. EUA, v. 280, n. 77, p. 659-665, 2006.
- [14] DUARTE, J.; SOARES, T. P.; POLETTO, P.; ZENI, M. Síntese e Caracterização de Membranas de Poliamida66 com Adição de Poli (Vinil Pirrolidona). **Anais do 18º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais**, Porto de Galinhas – PE, 2008.
- [15] KAEMPFER, D, THOMANN, R, MULHAUPT, R. Melt Compounding of Syndiotatic Polypropylene Nanocomposites Containing Organophilic Layered Silicates and "in situ" Formed Core/Shell Nanoparticles. **Polymer**, v. 43, p. 2909-2916, 2002.
- [16] ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita Através da Técnica de Intercalação por Fusão**. 2003. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [17] SAUJANYA, C., RADHAKRISHNAN, S. Structure Development and Crystallization Behaviour of PP/Nanoparticulate Composite. **Polymer**, v. 42, p. 6723-6731, 2001.
- [18] PEETERBROECK S.; ALEXANDRE M.; NAGY J. B.; PIRLOT C.;

- FONSECA A.; MOREAU N.; PHILIPPIN G.; DELHALLE J.; MEKHALIF Z.; SPORKEN R.; BEYER G.; DUBOIS PH. Polymer –Layered Silicate-Carbene Nanotube Nanocomposites: Unique Nanofiller Synergistic Effect. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 2317-2323, 2004.
- [19] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. **Progress in Polymer Science**. EUA, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.
- [20] VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and Properties of Two- Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation f Polymer Melts in Layered Silicates. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1694-1696, 1993.
- [21] KORNMANN, X. **Synthesis and Characterization of Thermoset – Clay Nanocomposites**. Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.
- [22] BARBOSA, R. **Efeito de Sais Quaternários de Amônio na Organofilização de uma Argila Bentonita Nacional para o Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD)**. 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [23] BARBOSA, R. **Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno**. 2009. 157f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [24] PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO T. J. A.; PESSAN, L. A. Avaliação do Comportamento Térmico por DSC na Região da Pele e do Núcleo de Amostras Injetadas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica. **Polímeros**, v. 20 (4), p. 258-263, 2010.
- [25] ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; OLIVEIRA, A. D.; MORAIS, C. R. S.; MÉLO, T. J. A.; SOUZA, A. G. Thermal and mechanical properties of PE/organoclay nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87 (3), p. 811–4, 2007.
- [26] ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A. W. B.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 445, p. 141–7, 2007.
- [27] ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; LIRA, H. L. The Influence of Organo-Bentonite Clay on the Processing and Mechanical Properties of Nylon 6 and Polystyrene Composites. **Materials Science and Engineering: B**. v. 112, p. 175–8, 2004.
- [28] MEDEIROS, K. M. **Desenvolvimento de Membranas de**

- Nanocompósitos de Poliamida66/Argila Bentonítica Obtidas por Solução para Separação Água-Óleo.** 2010. 96f. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [29] LEITE, A. M. D.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; LIRA, H. L. & PAZ, R. A. Membranes from Nylon6/Regional Bentonite Clay. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 784-787, 2010.
- [30] MEDEIROS, V. N. **Obtenção de Argila Organofílica para Preparação de Nanocompósitos de Poliamida 6.6 para Aplicações em Membranas para Separação Água-Óleo.** 2009. 86f. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada a UAEMat da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [31] LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MEDEIROS, V. N.; PAZ, R. A. & LIRA, H. L. Comparative Study of Membranes Obtained from PA6 and PA66/National Clay Nanocomposites. In: Abbass Hashim. (Org.). **Advances in Nanocomposite Technology.** Rijeka, Croatia: InTech Publishers, p. 115-130, 2011.
- [32] KOJUCH, L. R. **Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6.6.** 2010. 71f. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada a UAEMA da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [33] LEITE, A. M. D. **Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila.** 2008. 108f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [34] CUNHA, C. T. C. **Desenvolvimento de Membranas a partir de Blendas de PA6/PEAD/Compatibilizantes.** 2011. 88f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.
- [35] LEITE, A. M. D., ARAÚJO, E. M., LIRA, H. L., **Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. Polímeros**, v. 19, n° 4, p. 271-277, 2009.
- [36] LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de Membranas Assimétricas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila por Inversão de Fases.** 2011. 119f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande-PB.
- [37] ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K; MEIRELES, C.; FILHO, G. R. Morphologic Analysis of Porous Polyamide 6,6 Membranes Prepared by Phase Inversion. **Desalination**, v. 221, p. 294-297, 2008.
- [38] CONAMA. **Resolução nº 392**, de 08 de agosto de 2007 que dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Publicada no DOU de 9 de agosto de 2007.

# Capítulo 8

---

## **BIONANOCOMPÓSITOS DE BLENDAS PLA/PBAT: EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA NAS PROPRIEDADES E NO PROCESSO DE BIODEGRADAÇÃO**

**Josiane D. Viana  
Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson A Mélo**

# **BIONANOCOMPÓSITOS DE BLENDA PLA/PBAT: EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA NAS PROPRIEDADES E NO PROCESSO DE BIODEGRADAÇÃO**

Josiane D. Viana

Edcleide M. Araújo

Tomás Jeferson A. Mélo

## **1. INTRODUÇÃO**

Nos últimos 50 anos os polímeros derivados do petróleo têm sido largamente utilizados, devido à versatilidade, propriedades mecânicas e custo relativamente baixo deles. Porém, a extensa aplicação destes causa impacto ambiental, por causa da grande quantidade de resíduos lançados ao meio ambiente, principalmente de embalagens descartáveis<sup>[1]</sup>.

Sendo assim, a sociedade tem pressionado o setor industrial a adotar políticas ecologicamente corretas, com o uso racional dos recursos naturais, sobretudo na produção de resinas para o setor produtivo. Neste contexto, diversos materiais têm sido pesquisados em busca de soluções ambientalmente favoráveis. Como alternativa para redução do impacto ambiental surge uma nova classe de materiais, os biopolímeros. A esta nova classe se incluem os “materiais biodegradáveis ou ecologicamente corretos”, que a cada dia tem despertado mais um número significativo de pesquisas devido ao grande interesse ambiental e a possível escassez dos recursos fósseis<sup>[2]</sup>.

O mercado mundial de polímeros biodegradáveis cresceu de 18.400 ton em 2006 para 24.350 ton em 2007 e estima-se que venha a atingir algo em torno de 54.000 ton até 2012<sup>[3]</sup>.

Os biopolímeros quando comparados com os termoplásticos convencionais, apresentam baixo desempenho em algumas propriedades específicas, necessitando, portanto, serem modificados para torná-los mais competitivos<sup>[2]</sup>. A modificação de biopolímeros pode ser feita pela mistura com outros biopolímeros ou polímeros convencionais e/ou com a adição de partículas inorgânicas. Esta mistura forma uma nova classe de materiais que são os bionanocompósitos obtidos a partir de blendas poliméricas.

O desenvolvimento de blendas poliméricas associado ao estudo da nanotecnologia surge como uma das possíveis soluções a serem adotadas nas diferentes áreas tecnológicas para melhoria das propriedades mecânicas e de

barreira, inflamabilidade, térmicas, elétricas e cosméticas <sup>[4]</sup>. O aumento nas propriedades dos nanocompósitos de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young está relacionado: à dispersão; ao grau de delaminação; ao fator de forma da argila e, às interações interfaciais polímero-argila <sup>[5]</sup>.

Este trabalho visa desenvolver bionanocompósitos a partir de duas matrizes poliméricas de Poli(ácido láctico) - PLA e Poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT com adição de argila organofílica, por meio da técnica de intercalação por fusão. Serão avaliadas as propriedades do bionanocompósitos, tais como: propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradação.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais

O poli (ácido láctico) – PLA 2002D NatureWorks® foi fornecido pela Cargill, possui densidade relativa de 1.24, IF= 4-6 g/10 min (190°C/2.16kg), T<sub>g</sub>= 58°C e T<sub>m</sub>= 153°C. O Poli (butileno adipato co-tereftálico) - PBAT foi fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F BX 7011, possui densidade relativa 1,25, IF= 2,7- 4,9g/10,min (190°C/2.16kg) e T<sub>m</sub> = 110 – 120°C. Foi utilizada a argila sódica industrializada Brasgel PA fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. O sal quaternário de amônio utilizado para organofílicar a argila foi o Praepagen WB® (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido pela Clariant, Recife-PE na forma de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%.

### 2.2. Métodos

#### Preparação dos Sistemas PLA/PBAT/Argila(OMMT)

Foram estudadas oito composições da blenda PLA/PBAT na proporção de 50% em peso de cada componente, contendo concentrações de 3% e 6% de argila. Estes sistemas polímeros/argila foram preparados em uma extrusora de rosca dupla modular corrotacional, fabricada pela Imacom, modelo DRC 30:40 IF, com diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D = 30, provida de sistema de degasagem. A argila e as matrizes poliméricas antes de serem processadas foram secas a (100 ± 5)°C por um período de três horas numa estufa com circulação forçada de ar. Inicialmente, os materiais foram pesados e submetidos a uma pré-mistura, na forma de tamboreamento. Em seguida, as composições

foram dosadas no ponto de alimentação principal da extrusora (início da rosca), por meio de um dosador volumétrico da marca Brabender.

Com intuito de verificar a influência da sequência de mistura dos materiais foram realizados quatro procedimentos das misturas 50% PLA e 50% PBAT para as duas concentrações de argilas 3% e 6%, conforme pode ser observado abaixo:

i) Para a primeira sequência de mistura, foi preparada a blenda pela técnica de extrusão contendo 50% PLA e 50% PBAT, e depois adicionado 3% e 6% de argila em peso na blenda PLA/PBAT e novamente extrudada;



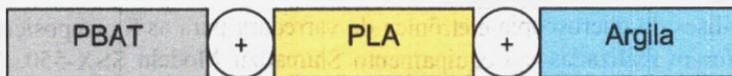
ii) Para a segunda sequência de mistura, foi preparado um concentrado pela técnica de extrusão contendo 3% e 6% de argila em peso e PBAT, e depois foi adicionado PLA aos sistemas também pela técnica de extrusão;



iii) Para a terceira sequência de mistura, foi preparado um concentrado pela técnica de extrusão contendo 3% e 6% de argila em peso e PLA, e depois foi adicionado PBAT aos sistemas, também pela técnica de extrusão e;



iv) Por fim, numa quarta sequência de mistura, os três componentes PLA/PBAT/Argila foram adicionados simultaneamente nas concentrações de 3% e 6% de argila em peso, e processados pela técnica de extrusão.



As condições de processamento (temperatura das 10 zonas) na extrusora de rosca dupla das blendas de (PLA e PBAT) e dos concentrados contendo (PLA + argila) e (PBAT + argila) foram: ( $Z_1 = 140^\circ\text{C}$ ,  $Z_2 = 150^\circ\text{C}$ ,  $Z_3 = 175^\circ\text{C}$ ,  $Z_4 = 180^\circ\text{C}$ ,  $Z_5 = 185^\circ\text{C}$ ,  $Z_6 = 185^\circ\text{C}$ ,  $Z_7 = 185^\circ\text{C}$ ,  $Z_8 = 175^\circ\text{C}$ ,  $Z_9 = 175^\circ\text{C}$  e  $Z_{10} = 170^\circ\text{C}$ ) com velocidade de rosca de 80 rpm para o teor de 3% e 60 rpm para o teor de 6%, conforme estudo <sup>[14]</sup>. A temperatura medida do fundido foi de  $185^\circ\text{C}$  e a mesma configuração de rosca foi mantida para todas as composições estudadas.

O material obtido foi granulado, seco e moldado por injeção na forma de corpos de prova de tração, flexão, impacto e HDT segundo a norma ISO 527, 180 e 75, respectivamente, utilizando-se uma injetora Romi Modelo Primax. A temperatura de moldagem foi de 160°C e a temperatura do molde de 20°C.

#### Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Os ensaios de Temperatura de Deflexão Térmica foram realizados em um aparelho HDT/Vicat 300, segundo a norma ISO 75. Foi utilizada uma carga de 450 KPa, taxa de aquecimento de 2°C/min. O meio de imersão foi um óleo de silicone. As amostras foram condicionadas a  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  e a umidade relativa do ar a  $(55 \pm 10)\%$ , por pelo menos 48 horas antes da realização do ensaio. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25mm.

#### Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica sob tração e sob flexão foi utilizada para observar a influência da argila modificada bem como das condições de processamento, nas propriedades como rigidez e resistência à tração, segundo a norma ISO 527. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios Emic Modelo DL 2000, a uma velocidade de deformação de 10 mm/min.

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi conduzido em uma máquina modelo Emic, com martelo de 2,7 J, segundo a norma ISO 180. Os corpos de prova foram entalhados antes de serem submetidos ao impacto.

#### Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) para as 8 composições estudadas foram realizadas em equipamento Shimadzu XRD 6000, operando-se com radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda=1,5604$ ), 40 kV e 30 mA, com varredura entre  $2\theta$  ( $1,5^\circ$ ) a  $2\theta$  ( $30^\circ$ ) e com velocidade de varredura de 2 °/min.

#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura para as 8 composições estudadas foram realizadas em equipamento Shimadzu Modelo SSX-550. As amostras de corpos de prova injetados foram submetidas à fratura frágil em nitrogênio líquido e a superfície de fratura destas foi analisada.

#### Ensaio de Biodegradação

Para analisar a influência da adição de argila na biodegradação dos sistemas PLA/PBAT/Argila, os corpos de prova injetados em todas as seqüências de mistura foram submetidos ao ensaio de biodegradação por perda de massa. Para este ensaio, foi montado um sistema simples conforme demonstrado na Figura 1. O sistema foi mantido a temperatura ambiente e em

local aberto. A cada dois dias era borrifado uma pequena quantidade de água para que o material orgânico (húmus) se mantivesse úmido. A cada 4 semanas, duas amostras de cada composição eram retiradas, num período total de 36 semanas. Estas amostras eram pesadas para avaliar a perda de massa e caracterizadas por meio dos ensaios de tração e flexão, conforme supracitado. Neste estudo foi utilizado como adubo um material orgânico comercial.

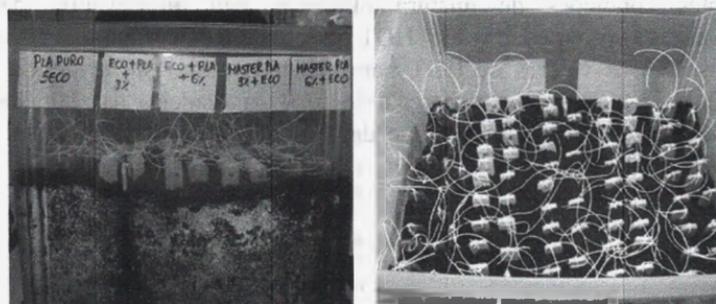


Figura 1: Amostras submetidas ao ensaio de biodegradação.

### Microscopia Ótica

Para analisar o nível de degradação superficial das amostras de PLA/PBAT/Argila, após o contato com o composto orgânico, foram capturadas algumas imagens das amostras utilizando um Microscópio Ótico de Marca Zeiss - Modelo Axiovert 100 A.

## 3. RESULTADOS

### Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Na Figura 2 estão apresentados os valores obtidos para os ensaios de HDT para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila estudados. Com base nos valores apresentados, observa-se que as diferentes condições de mistura e a presença da argila organofílica promoveram uma pequena diminuição da HDT quando comparado com a blenda (PLA/PBAT). O aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT) ocorre para nanocompósitos poliméricos quando há dispersão das camadas de argila, ou seja, formação de estruturas esfoliadas. Sendo obrigatórias afinidades químicas entre os componentes, bem como, a otimização das condições de processamento para que ocorra dispersão de partículas e, conseqüentemente, melhorias em suas propriedades <sup>[6]</sup>.

Estudo sobre nanocompósitos de argila organofílica em matriz de PLA relata que a redução do peso molecular pode ser atribuída a elevada taxa de cisalhamento PLA/MMT no interior da extrusora na presença do sal. Logo, a presença do sal e a taxa de cisalhamento podem ser capazes de causar degradação por hidrólise e reações de transesterificação do PLA [7].

Fazendo uma analogia dos dados obtidos com a literatura, observa-se que as diferentes condições de mistura utilizadas não promoveram perdas significativas nas propriedades de HDT dos sistemas com argila quando comparadas com os valores de HDT para a blenda pura. Isto evidencia que possivelmente não houve uma intercalação total das cadeias nas lamelas de argila e, ao mesmo tempo, não houve degradação pela presença do sal nas composições estudadas.

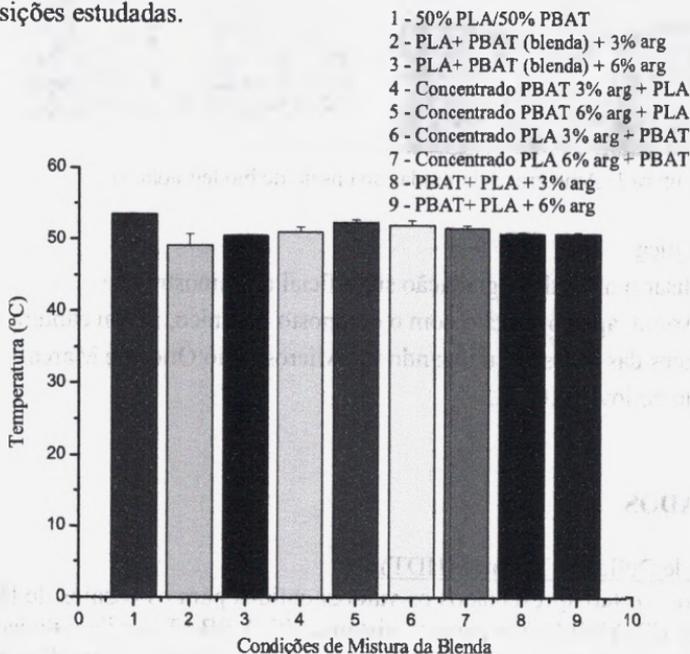


Figura 2: Temperatura de deflexão térmica (HDT) para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

### Caracterização Mecânica

Na Tabela 1 estão apresentados os valores obtidos das propriedades mecânicas para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila estudados. Para melhor visualização, os dados da Tabela 1 foram dispostos na forma de gráficos conforme podem ser observados nas Figuras 3, 4, 5 e 6.

Fazendo-se uma análise dos resultados, verifica-se que as diferentes condições de misturas e a adição dos diferentes teores de argila provocaram alterações nas suas propriedades mecânicas. É importante ressaltar que se trata de um sistema composto de duas matrizes poliméricas com comportamentos distintos. Alguns estudos sobre blendas de PLA/PBAT mostraram que a adição do PBAT na matriz de PLA aumentou a ductilidade do PLA [8,9].

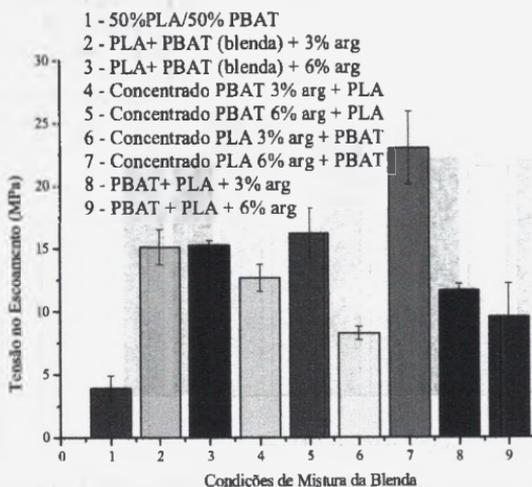


Figura 3: Tensão no escoamento para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Tabela 1 – Valores de propriedades mecânicas para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Composição da Blenda	Tensão no Escoamento (MPa)	Mód. Elástico sob Flexão (MPa)	Mód.Elástico sob Tração (MPa)	R.I Izod (KJ/m <sup>2</sup> )
1 - (PLA + PBAT)- Blenda Pura	4,0 ± 1,0	1248 ± 52,5	1048 ± 97,5	5,7 ± 0,5
2 - (PLA + PBAT)- Blenda + 3% arg	15,5 ± 1,4	1222 ± 37,2	1039 ± 43,4	5,8 ± 0,2
3 - (PLA + PBAT)- Blenda + 6% arg	15,1 ± 0,3	1263 ± 15,0	1038 ± 32,0	4,0 ± 0,3
4 - Concentrado PBAT 3% arg + PLA	12,7 ± 1,0	1443 ± 65,5	1056,3 ± 100	6,5 ± 0,1
5 - Concentrado PBAT 6% arg + PLA	16,2 ± 2,0	1388 ± 177	987,5 ± 115,0	5,8 ± 0,2
6 - Concentrado PLA 3% arg + PBAT	8,3 ± 0,5	1249 ± 38,3	1134,5 ± 170	4,8 ± 0,3
7 - Concentrado PLA 6% arg + PBAT	24,3 ± 1,8	1485 ± 53,5	1966,7 ± 160	3,9 ± 0,2
8 - PLA + PBAT + 3% arg	11,7 ± 0,5	1232 ± 45,6	1044,0 ± 24,5	5,2 ± 0,2
9 - PLA+ PBAT + 6% arg	9,5 ± 2,0	1224 ± 60,5	1024,0 ± 78,2	4,0 ± 0,1

Logo, fazendo-se uma analogia aos resultados obtidos, o aumento das propriedades ocorreu provavelmente devido a uma maior dispersão da argila na blenda (PLA/PBAT), proporcionando assim, uma interação maior entre os polímeros e, com isso, melhorando os resultados.

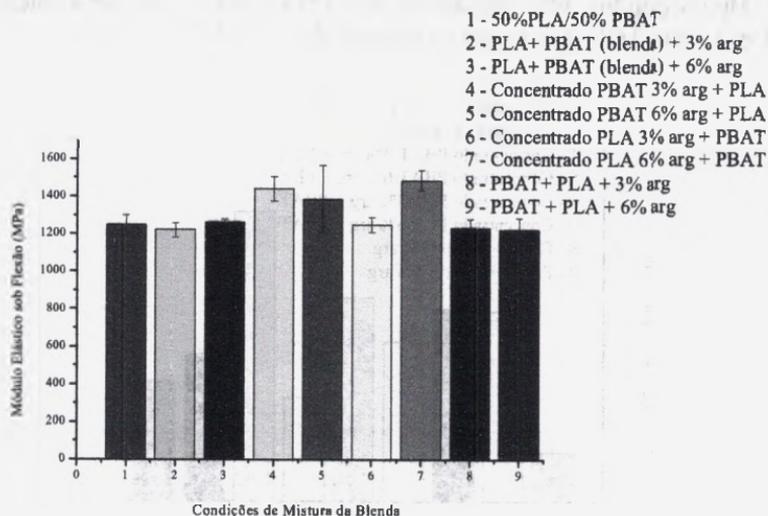


Figura 4: Módulo Elástico sob flexão para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

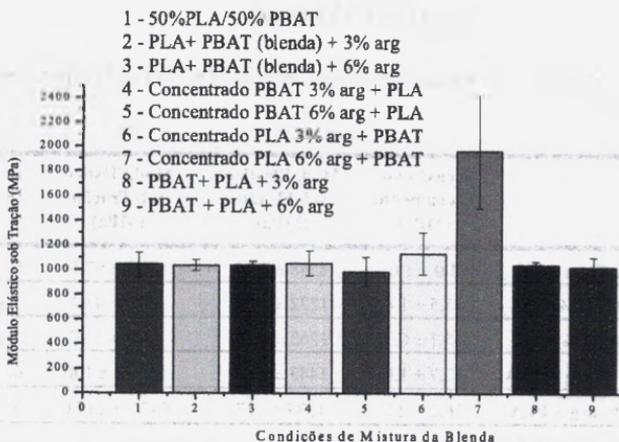


Figura 5: Módulo Elástico sob flexão para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Vale ressaltar que as cadeias poliméricas que compõem o sistema PBAT/PLA apresentam um momento dipolo em função da configuração da cadeia (leve diferença de polaridade) o que possivelmente contribuiu para o aumento das propriedades.

Este fato pode ser confirmado quando observado individualmente o desempenho mecânico obtido pela blenda na composição 7 (concentrado PLA 6% arg + PBAT). Comportamento similar foi observado em estudo de nanocompósitos de PLA/PBAT/Metacrilato de glicidila, onde na composição com 5% de argila ocorreu aumento significativo do módulo elástico <sup>[10]</sup>. Este fato reforça que possivelmente ocorreu alteração na morfologia do sistema. Estudos de blendas PLA/PBAT e Citrato de Acetil Tributíil mostram que o plastificante apresentou uma maior solubilidade na fase PBAT uma vez que o momento dipolo atribuído a esta fase é da ordem de 4132 Debye, enquanto que o momento dipolo do PLA é da ordem de 3223 Debye <sup>[11]</sup>.

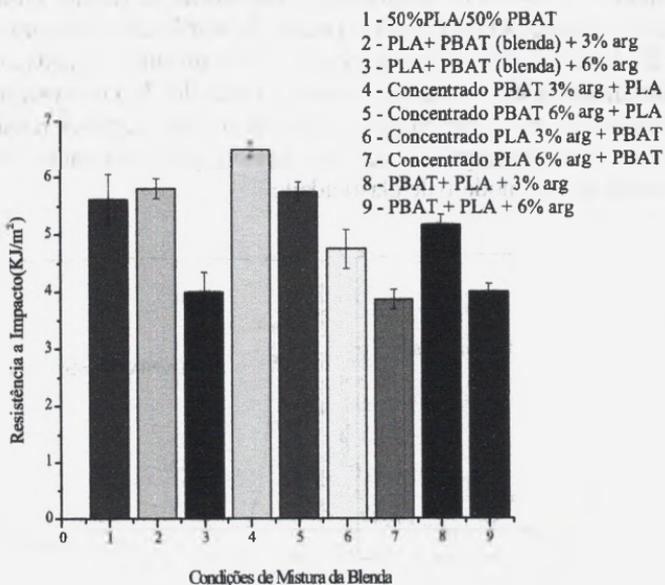


Figura 6: Resistência ao Impacto Izod para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Com base nos resultados de Impacto Izod (Figura 6) foi possível observar que as condições de mistura utilizadas e o aumento no teor de argila influenciaram na dispersão da mesma, de modo que, para as composições

contendo 6% de argila, independente da sequência de mistura utilizada, ocorreu redução nos valores de resistência ao impacto.

No estudo de polímeros é sabido que a adição de reforços convencionais pode contribuir para o aumento da rigidez do material, e ao mesmo tempo, reduzir a resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que o reforço atua como um agente de nucleação alterando o crescimento dos cristais e, conseqüentemente, a cristalização, atuando também como concentrador de tensões e os defeitos iniciados em torno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou a falha do material.

De uma maneira geral, estudos mostram que o grande desafio é alterar a rigidez do PLA com a adição de polímeros mais flexíveis. Os resultados apresentados referentes às propriedades mecânicas estudadas para os sistemas PLA/PBAT/Argila evidenciaram a possibilidade de obtenção de materiais com bom desempenho mecânico. Fazendo-se uma análise comparativa é possível observar ganho nos valores de propriedades mecânicas de tensão, módulo sob tração e flexão e resistência a impacto quando da adição de argila organofílica no sistema PLA/PBAT. Para algumas condições de mistura utilizadas verifica-se um maior desempenho mecânico, como a exemplo da composição 7 que quando comparada com a blenda pura apresentou uma pequena redução dos valores de resistência ao impacto, mas um ganho significativo nos valores de tensão no escoamento e módulo de elasticidade.

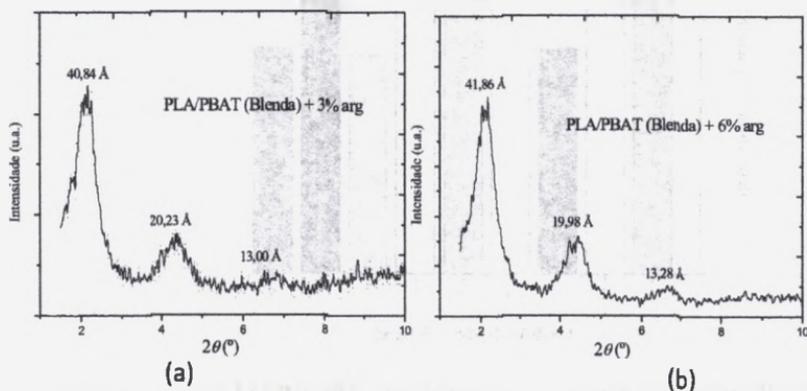


Figura 7: Difratoogramas de DRX obtidos para (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila.

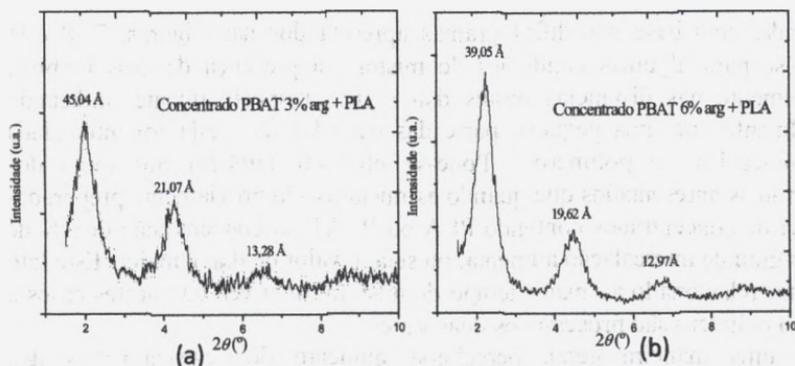


Figura 8: Difratomogramas de DRX obtidos para (a) Concentrado PBAT 3% argila + PLA  
(b) Concentrado PBAT 6% argila + PLA.

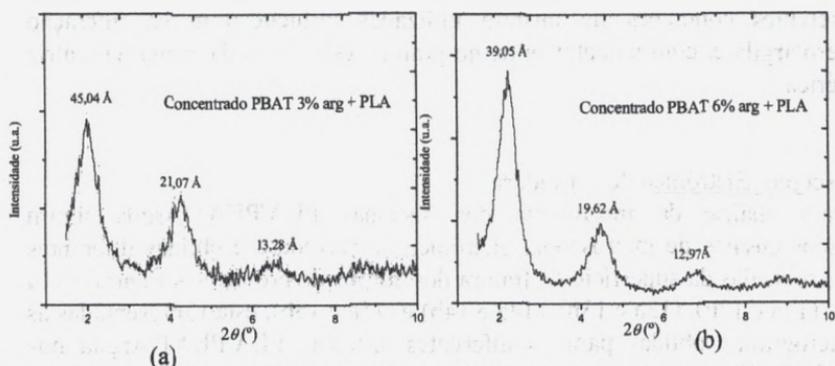


Figura 9: Difratomogramas de DRX obtidos para (a) Concentrado PLA 3% argila + PBAT  
(b) Concentrado PLA 6% argila + PBAT.

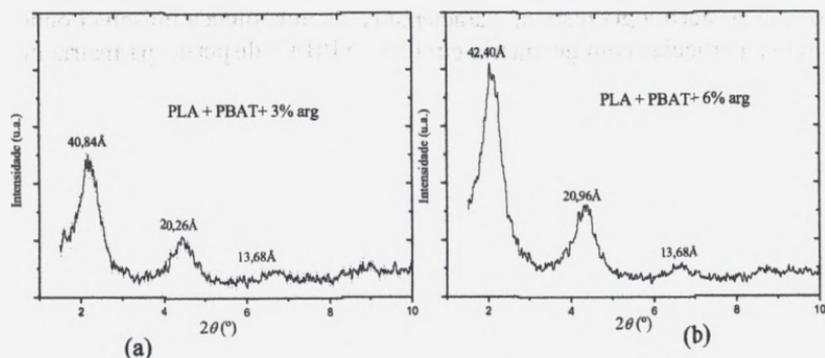


Figura 10: Difratomogramas de DRX obtidos para (a) PLA + PBAT + 3% argila (b) PLA + PBAT + 6% argila.

Ainda, com base nos difratogramas apresentados nas Figuras, 7, 8 e 9, observa-se para algumas condições de mistura, a presença de dois ombros, provavelmente nas distâncias basais  $d_{002}$  e  $d_{003}$ , respectivamente, indicando possivelmente que uma pequena parte das camadas da argila foi intercalada pelas moléculas do polímero. Pode-se observar também por meio dos difratogramas apresentados que quando as misturas são previamente preparadas na forma de concentrados contendo PLA ou PBAT na concentração de 3% de argila, o grau de intercalação aumenta, ou seja, o valor de  $d_{001}$  é maior. Este fato pode estar relacionado ao maior tempo de mistura, uma vez que nestes casos a argila e o polímero são processados duas vezes.

De uma maneira geral, percebe-se aumento dos espaçamentos  $d_{001}$  interlamelar para todos os sistemas estudados indicando, possivelmente, a formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas. Os maiores valores encontrados foram para as composições 4, 6 e 7. Estes resultados mostram que as diferentes condições de mistura utilizadas influenciaram na interação polímero/argila e, conseqüentemente, no grau de esfoliação da argila na matriz polimérica.

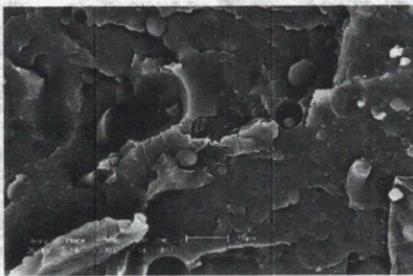
#### Microscopia Eletrônica de Varredura

Para análise da morfologia dos sistemas PLA/PBAT/Argila foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura e obtidas diferentes fotomicrografias da superfície de fratura dos corpos de prova. Nas Figuras (11a e 11b), (12a e 12b), (13a e 13b), (14a e 14b) e (15a e 15b), estão apresentadas as fotomicrografias obtidas para os diferentes sistemas PLA/PBAT/Argila nos teores de 3 e 6%.

Na Figura 11, estão apresentadas as fotomicrografias com ampliação de 100X e 1000X para a blenda na proporção 50%PLA/50%PBAT. Pode-se visualizar uma morfologia distinta, característica de uma blenda imiscível onde observam-se partículas com geometria circular de PBAT dispersas na matriz de PLA.



(a)

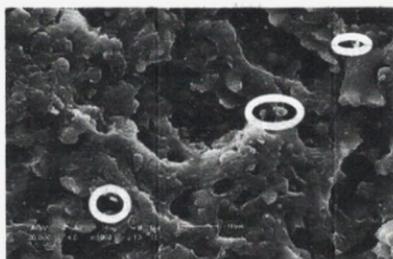


(b)

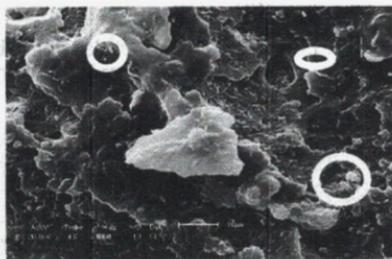
Figura 11: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda PLA/PBAT (a) Ampliação de 100X (b) Ampliação de 1000X.

Estudos também mostraram morfologia similar para as blends compostas por 70%PLA/30%PBAT <sup>[11,13]</sup>. Ainda segundo estudos utilizando metacrilato de glicidila como compatibilizante foi possível observar melhor compatibilidade e dispersão na blenda <sup>[13]</sup>.

Em se tratando do estudo de sistemas contendo nanopartículas, sabe-se que a morfologia de nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada não pode ser observada por meio de MEV, mas, como estudo preliminar é possível avaliar o grau de dispersão das argilas. Sendo assim, as fotomicrografias a seguir têm por objetivo apresentar a morfologia dos sistemas PLA/PBAT/Argila nas diferentes condições de mistura, bem como, o grau de dispersão das argilas.



(a)



(b)

Figura 12: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000X para: (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila e (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila.

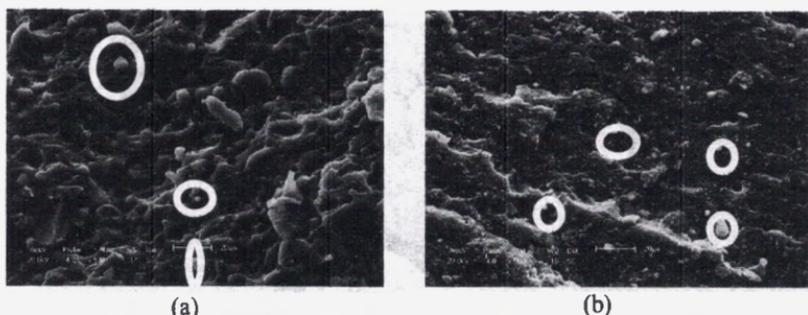


Figura 13: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X para: (a) Concentrado PBAT 3% argila + PLA e (b) Concentrado PBAT 6% argila + PLA.

Analisando as fotomicrografias apresentadas, observa-se em destaque a presença de aglomerados de argila e, ainda pode-se observar que o sequenciamento de mistura utilizado provoca alterações morfológicas nos bionanocompósitos formados.

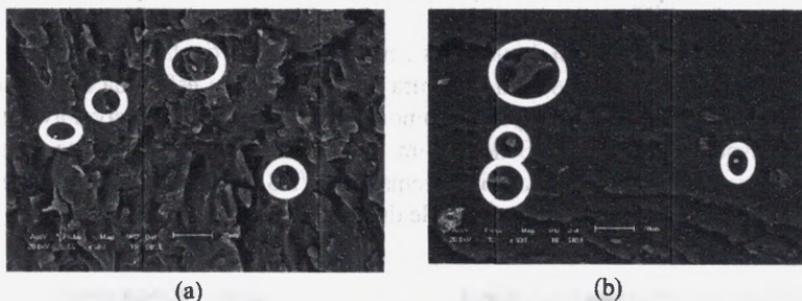


Figura 14: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X para: (a) Concentrado PLA 3% argila + PBAT e (b) Concentrado PLA 6% argila + PBAT.



Figura 15: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X para: (a) PLA + PBAT + 3% e (b) PLA + PBAT + 6%.

Com base nas morfologias apresentadas, verifica-se que possivelmente a adição de argila provocou alteração da cristalização do PLA e/ou PBAT. Segundo estudos sobre cinética de cristalização do PLA, a cadeia de PLA é sensível a presença de outra fase e também a condições de processamento. Sendo assim, pode-se considerar que a adição de argila perturbou o sistema PLA/PBAT/Argila modificando o crescimento dos cristais esferulíticos dificultando a organização das cadeias do PLA <sup>[14]</sup>.

Fazendo uma correlação dos resultados obtidos para as propriedades mecânicas e a morfologia apresentada pelos sistemas PLA/PBAT/Argila, verifica-se que os maiores valores de propriedades foram atingidos para as composições que apresentaram uma melhor compatibilidade PLA/PBAT/Argila. Por exemplo, ao se analisar a morfologia obtida para a composição 7 (Concentrado de PLA 6% de argila + PBAT) ver Figura 14b, verifica-se a formação de uma fase de PBAT bem dispersa e pequenos aglomerados de argila impregnados na matriz de PBAT/PLA o que favoreceu ao seu elevado desempenho mecânico.

### Ensaio de Biodegradação

Alguns estudos mostram que por meio de ensaios de biodegradação é possível avaliar o nível de degradação dos polímeros quando estes são colocados em contato com um composto (material orgânico). Para avaliar a biodegradação superficial das amostras, inicialmente foram capturadas algumas imagens destas após algumas semanas em contato com o material orgânico. Nas Figuras 16, 19 e 22, estão apresentadas as imagens obtidas para as diferentes condições de mistura ao longo de tempos de exposição pré-estabelecidos e, nas Figuras 17, 18, 20 a 25, estão apresentadas as imagens capturadas por microscopia ótica (MO). As numerações existentes nas Figuras obedecem a seguinte seqüência: 1- PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila; 2 - PLA/PBAT (Blenda) + 6% de argila; 3 - concentrado PBAT 3% argila + PLA; 4 - concentrado PBAT 6% argila + PLA; 5 - concentrado PLA 3% argila + PBAT; 6 - concentrado PLA 6% argila + PBAT; 7 - PLA + PBAT + 3% argila e 8 - PLA + PBAT + 6% argila.

Analisando as imagens capturadas para as amostras estudadas (ver Figuras de 16 a 25), é possível verificar a deterioração das mesmas por meio das irregularidades superficiais, com o aumento do tempo de exposição ao composto orgânico. Possivelmente, as diferentes condições de mistura estudadas influenciaram diretamente na estabilidade do sistema quando este foi submetido a condições ambientais de exposição.

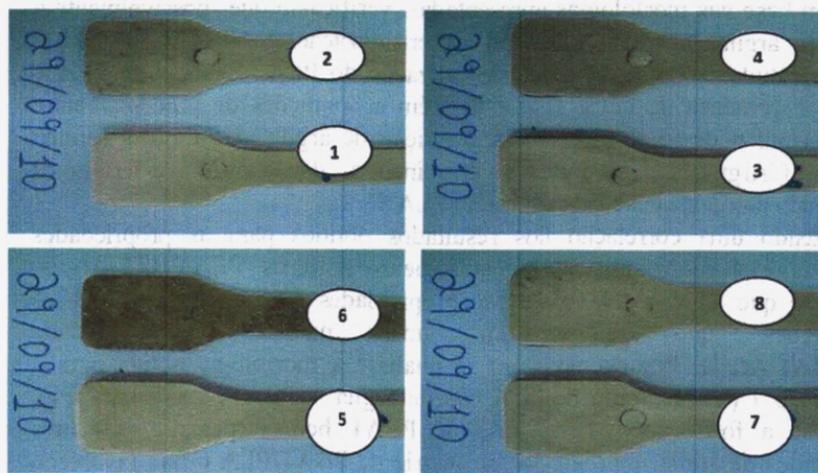


Figura 16: Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 20 semanas

Estudo sobre biodegradação de nanocompósitos poliméricos com matriz de PLA evidenciaram que em todas as amostras estudadas que continham argilas apresentaram deformação na superfície, confirmando o início da degradação <sup>[15]</sup>. Outros estudos com PLA também mostraram que o embranquecimento da superfície é sinal do início da degradação hidrolítica da matriz polimérica. Este tipo de degradação induz às alterações no índice de refração das amostras <sup>[7]</sup>.

Para uma melhor visualização da biodegradação foram obtidas fotomicrografias utilizando microscopia ótica (MO) de algumas composições com diferentes ampliações. As Figuras 17 e 18 apresentam as fotomicrografias superficiais das composições 6 (Concentrado PLA 6% argila + PBAT) e 8 (PLA + PBAT + argila 6%).

Analisando as fotomicrografias apresentadas verifica-se a formação de diferentes deformações superficiais. A composição 6 (concentrado PLA 6% argila + PBAT) - Figura 17 apresentou uma maior sensibilidade à biodegradação.

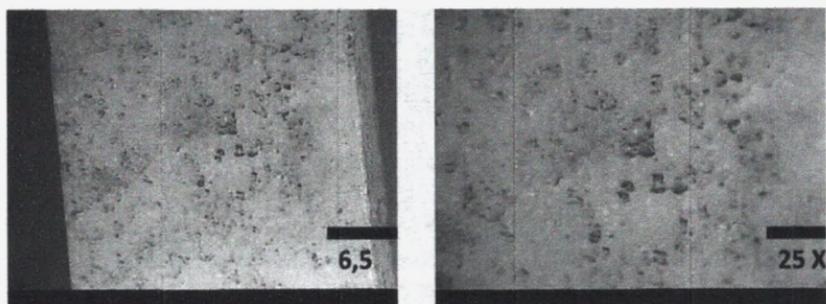


Figura 17: Fotomicrografias obtidas por MO para a composição 6 (Concentrado PLA 6% argila + PBAT) após 20 semanas.

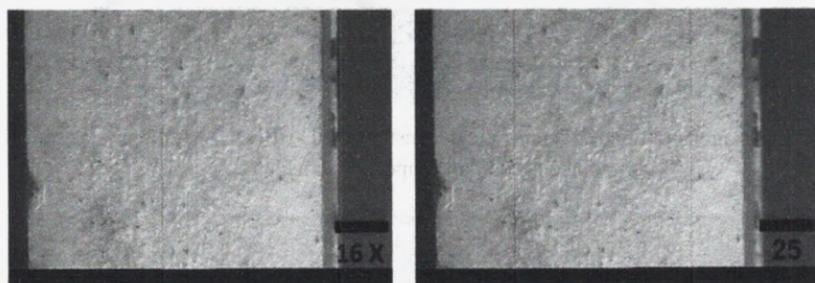


Figura 18: Fotomicrografias obtidas por MO para a composição 8 (PLA + PBAT + argila 6%) após 20 semanas.

Conforme ilustrado na Figura 19 é possível observar que o mecanismo de biodegradação da composição 8 (PLA + PBAT + argila 6%) foi bastante efetivo, o que pode evidenciar a perda de massa por meio das irregularidades superficiais e deterioração da amostra. Este fato encontra-se mais bem apresentado nas fotomicrografias das Figuras 20 e 21.

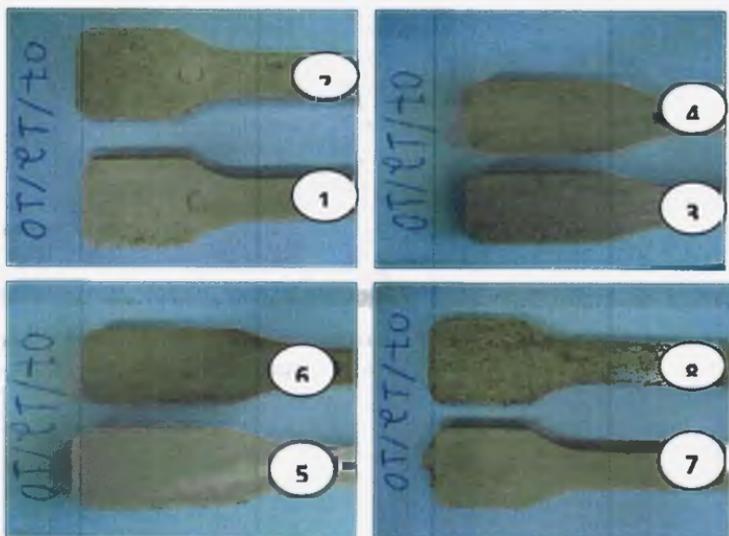


Figura 19: Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 30 semanas.

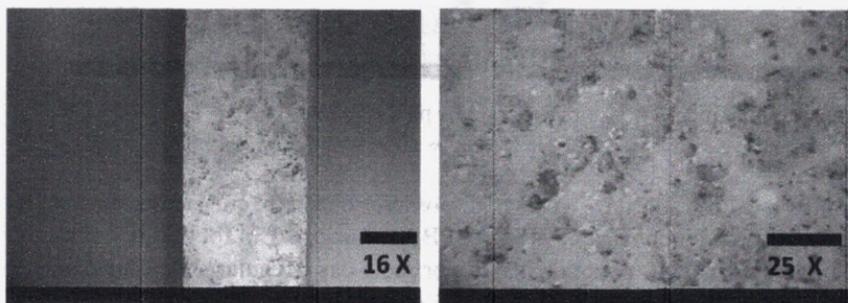


Figura 20: Fotomicrografias obtidas por MO para a composição 6 (Concentrado PLA 6% argila + PBAT) após 30 semanas.

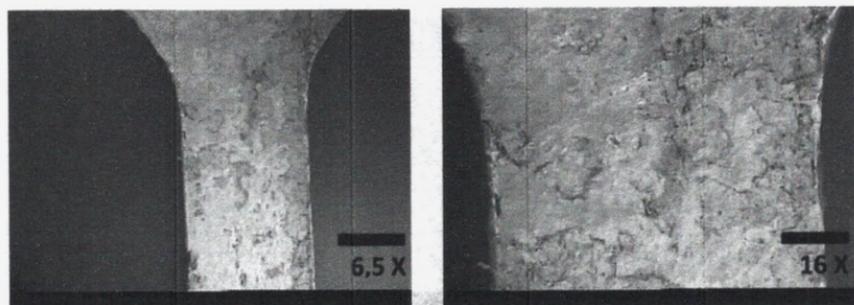


Figura 21: Fotomicrografias obtidas por MO para a composição (PLA 6% argila + PBAT) após 30 semanas.

Observando a Figura 22, verifica-se que após 36 semanas de exposição das amostras ao composto orgânico, a camada superficial das mesmas para cada composição estudada é bastante distinta. Desta forma, pode-se considerar que dependendo da sequência de mistura que seja utilizada para a preparação dos bionanocompósitos, possivelmente altera-se a estabilidade do sistema PLA/PBAT/Argila ao mecanismo de biodegradação. Este fato encontra-se mais bem apresentado nas fotomicrografias das Figuras 23, 24 e 25).

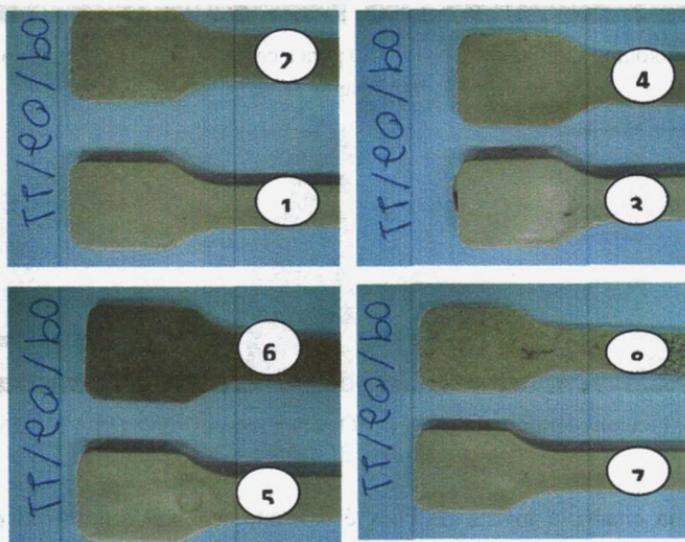


Figura 22: Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 36 semanas.

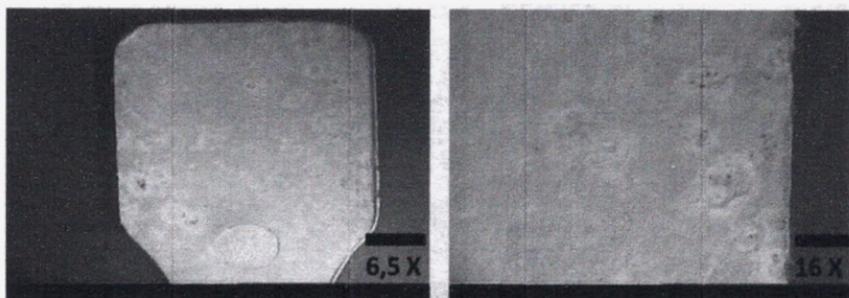


Figura 23: Fotomicrografias obtidas por MO para a composição 1 (PLA /PBAT (Blenda) + 3% argila) após 36 semanas.

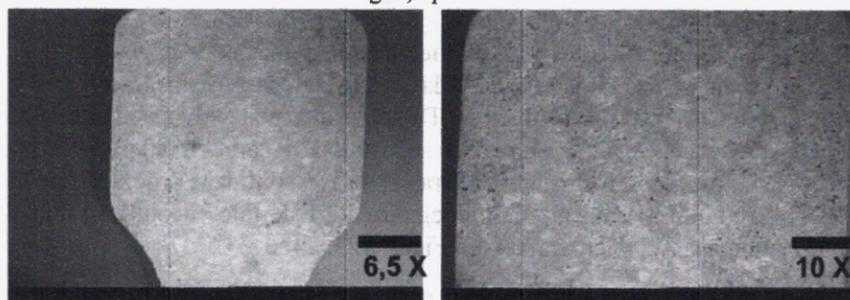


Figura 24: Fotomicrografias obtidas por MO para a composição 6 (Concentrado PLA 6% argila + PBAT) após 36 semanas.

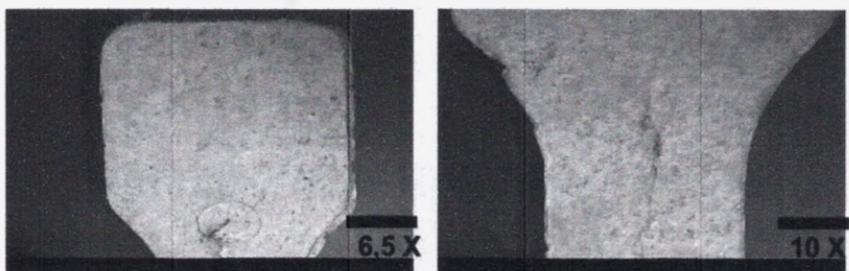


Figura 25: Fotomicrografias obtidas por MO para a composição 8 (PLA + PBAT + 6% argila) após 36 semanas.

Como já citado, a matriz de PLA é bastante sensível e a adição de argila altera a Tcc, ou seja temperatura de cristalização a frio, uma vez que a presença de uma segunda fase pode influenciar no crescimento dos cristais. Conseqüentemente ocorre alteração no arranjo das cadeias do polímero, o que altera sua cristalinidade. Em se tratando do sistema PLA/PBAT/Argila sabe-se

que este é um sistema com uma leve diferença de polaridade e que a adição do sal na argila pode ser uma primeira etapa para a reação com uma das matrizes quando submetidas à diferentes condições ambientais <sup>[15]</sup>.

A influência da biodegradação, a possível diminuição do peso molecular e uma consequente perda das propriedades físicas e/ou mecânicas foram evidenciadas neste estudo, conforme descrito nas Figuras 26 e 27.

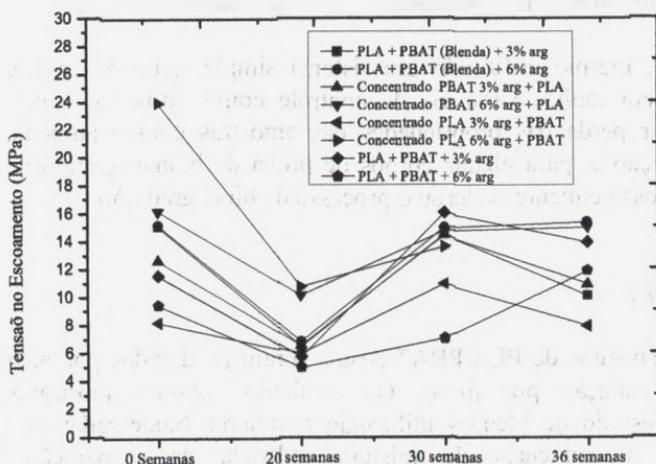


Figura 26: Tensão no escoamento para os sistemas PLA/PBAT/Argila após teste de biodegradação.

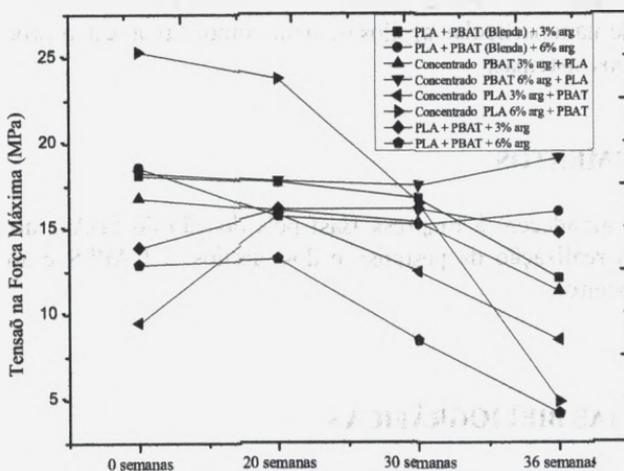


Figura 27: Tensão na força máxima para os sistemas PLA/PBAT/Argila após teste de biodegradação.

Após a coleta das amostras foi possível observar a fragilidade dos corpos de prova o que dificultou o estudo de outras propriedades. Vale ressaltar que este é apenas um estudo preliminar sobre a biodegradação de nanocompósitos. Estes ensaios foram realizados apenas para o conhecimento prévio e para a avaliação da sensibilidade do sistema PLA/PBAT/Argila frente ao material orgânico. Neste estudo de biodegradação foram utilizados corpos de prova injetados onde a espessura é elevada (4mm) não podendo sofrer deterioração total num período de 36 semanas.

Em resumo, mesmo utilizando um sistema simples para os ensaios de biodegradação sem muitas variáveis de controle como: umidade e pH, foi possível observar perda das propriedades das amostras com o aumento do tempo de exposição e, para alguns corpos de prova de bionanocompósitos, a argila presente possivelmente acelerou o processo de biodegradação.

#### **4. CONCLUSÕES**

Bionanocompósitos de PLA/PBAT/Argila foram produzidos por meio da técnica de intercalação por fusão. Os resultados obtidos mostraram a importância do estudo de blendas utilizando polímeros biodegradáveis. Foi observado que a sequência de mistura utilizada na preparação dos bionanocompósitos influenciou diretamente na morfologia e nas propriedades dos sistemas. Embora a mistura 50%PLA/50%PBAT/Argila seja bastante complexa, este estudo sugere que é possível a otimização de suas propriedades com a adição de nanopartículas argilosas, bem como, favorecer o processo de biodegradação dos sistemas.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Empresa Basf pela doação do PBAT, ao SENAI CIMATEC pela realização da pesquisa e dos ensaios, à CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

#### **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] **REVISTA EMBALAGEM MARCA**, velho mundo tem boas novas em biopolímeros Disponível em: < <http://www.fao.org> >. Acesso em: 28 de setembro de 2009.

- [2] BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS. L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems: **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 125–155, 2009.
- [3] SCHLECHTER, M. **Biodegradable polymers**. Disponível em: <http://www.bccresearch.com>>. Acesso em: 30 jan. 2008.
- [4] PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- [5] KORNMANN, X. **Synthesis and Characterization of Thermoset – clay Nanocomposites.**, Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite,1999.
- [6] RAY, S.S. & OKAMOTO, M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing,. **Progress in Polymer Science**. v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [7] LUNT J. Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation Stabilization**. v.59, p.145–52, 1998.
- [8] SIGNORI. F; COLTELLI, M.B; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, p. 74–82, 2009.
- [9] JIANG, L; WOLCOTT, M.P and ZHANG, J. Study of Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends, **Biomacromolecules**, p. 199-207, 2006.
- [10] KUMAR, M;MOHANTY, S; NAYAK , S.K, RAHAIL PARVAIZ, R. Effect of glycidyl Methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites, **Bioresource Technology**. v. 101, p. 8406–8415, 2010.
- [11] COLTELLI, M.B; MAGGIORE, I.D; SIGNORI, S.B; CIARDELLI, F. Poly(lactic acid) Properties as a Consequence of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization, **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1250-1262, 2008.
- [12] ZHANG, J.F; SUN,. X Mechanical Properties of Poly(acid latic)/starch Blend Compatibilized by Anidrid Maleic, **Biomacromolecules**. v. 5, p. 1446-1451, 2006.
- [13] XIAO, H; LU, W.; YEH, JEN-TAUT.; Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends, **Journal of Applied Polymer Science**. v. 112, 3754–3763, 2009.
- [14] NAIWEN, Z.;QINFENG, W.; REN, J.;WANG, L. Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend With Glycidyl Methacrylate as Reactive Processing Agent, **Journal of Materials Science**. v. 44, p. 250-256, 2009.

- [15] FUKUSHIMA, K.; ABBATE, C.; TABUANI, D.; GENNARI, M.; CAMINO, G; Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites, **Polymer Degradation and Stabilization**, p. 1-10, 2010.

# Capítulo 9

---

## **NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE BIOPOLÍMEROS - NANOBIOCOMPÓSITOS**

Gustavo F. Brito  
Pankaj Agrawal  
Edcleide Maria Araújo  
Tomás Jeferson A Melo

# NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE BIOPOLÍMEROS - NANOBIOCOMPÓSITOS

Gustavo F. Brito  
Pankaj Agrawal  
Edcleide M. Araújo  
Tomás Jeferson A. Mélo

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os biopolímeros têm atraído grande atenção em pesquisas por apresentarem grande potencial para substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis<sup>[1,2]</sup>. Os biopolímeros são polímeros sintetizados a partir de matéria-prima obtida de fontes renováveis, que são geralmente plantas comerciais de larga escala como a cana-de-açúcar, o milho e o trigo<sup>[3]</sup>. O poli (ácido lático) – PLA é um dos biopolímeros mais estudados no meio acadêmico e também muito utilizado na indústria. O PLA é um poliéster alifático produzido por síntese química a partir do ácido lático obtido por fermentação bacteriana da glicose extraída do milho. O mesmo é um polímero termoplástico, biocompatível e biodegradável, com uso potencial na confecção de embalagens, itens de descarte rápido, fibras têxteis e diversas aplicações na área médica<sup>[4-6]</sup>. Entretanto, o PLA possui elevada fragilidade e rigidez que o impede de ser utilizado em um maior número de aplicações<sup>[7,8]</sup>.

Embora os biopolímeros apresentem características positivas ao meio ambiente, algumas de suas propriedades necessitam ser melhoradas para que os mesmos possam substituir os polímeros derivados do petróleo<sup>[1,2,4]</sup>.

A produção de nanocompósitos poliméricos é uma técnica estudada por vários grupos de pesquisa por proporcionarem melhorias em propriedades mecânicas, químicas e térmicas de polímeros<sup>[9-14]</sup>. A confecção de nanocompósitos obtidos de biopolímeros e de blendas entre biopolímeros ou entre um biopolímero e um polímero derivado do petróleo, são alternativas estudadas na tentativa de melhorar as propriedades dos biopolímeros ampliando suas aplicações<sup>[15-20]</sup>.

Além das melhorias nas propriedades dos polímeros, a adição de nanopartículas de argila a blendas poliméricas tem desempenhado em muitos casos o papel de compatibilizante<sup>[21,22]</sup>. Para que essas cargas inorgânicas atuem como compatibilizante, as partículas poliméricas devem adsorver sua

superfície. Para isso, as mesmas devem possuir a maior área específica por unidade de massa possível. Esse requisito é satisfeito por nanopartículas como os silicatos em camada, os quais apresentam área específica de aproximadamente 700 a 800 m<sup>2</sup>/g<sup>[21,23]</sup>.

Para explicar o efeito compatibilizante da argila em blendas, alguns mecanismos têm sido sugeridos: i) modificação da tensão interfacial, ii) inibição da coalescência devido a presença de argila localizada entre as fases agindo como uma barreira, iii) mudanças da viscosidade das fases devido a presença da argila, iv) imobilização das moléculas da fase dispersa, ou da matriz, pela criação de redes físicas quando a concentração de argila é superior ao limite de percolação, v) redução da mobilidade das moléculas da fase dispersa, ou da matriz, devido a fortes interações químicas com as nanopartículas e vi) miscibilidade do sal utilizado na modificação da argila com um dos dois componentes da blenda<sup>[21,24]</sup>.

Neste trabalho o desenvolvimento de nanocompósitos obtidos a partir de blendas entre o poli (ácido láctico) e o terpolímero de (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila), foi estudado levando-se em consideração caracterizações morfológicas, reológicas e propriedades mecânicas.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais

Poli (ácido láctico), PLA, Ingeo® 2002D, NatureWorks/Cargill. Contendo 4,25% de isômeros D e 0,3% de monômero residual[25]. Densidade relativa de 1,24, IF = 4-8 g/10 min (190°C/2,16 kg), Tg = 58°C, Tm = 153°C e módulo E = 3,5 GPa.

Terpolímero de (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila), EMA-GMA, contendo 24% de acrilato de metila e 8% de metacrilato de glicidila, Lotader® AX8900, Arkema. Densidade de 0,95 g/cm<sup>3</sup>, IF = 6 g/10min (190°C/2,16 kg) e módulo E = 8 MPa.

Argila organofílica Cloisite® 20A, C20A, Southern Clay Products. É uma argila montmorilonita sódica, modificada quimicamente com sal quaternário de amônio de cloreto de dimetil di(estearina hidrogenada), 2M2HT, onde T representa aproximadamente 65% de C18, 30% de C16 e 5% de C14.

A Figura 1 apresenta as estruturas moleculares do PLA (a), do EMA-GMA (b) e do sal utilizado na organofilização da Cloisite 20A (c).

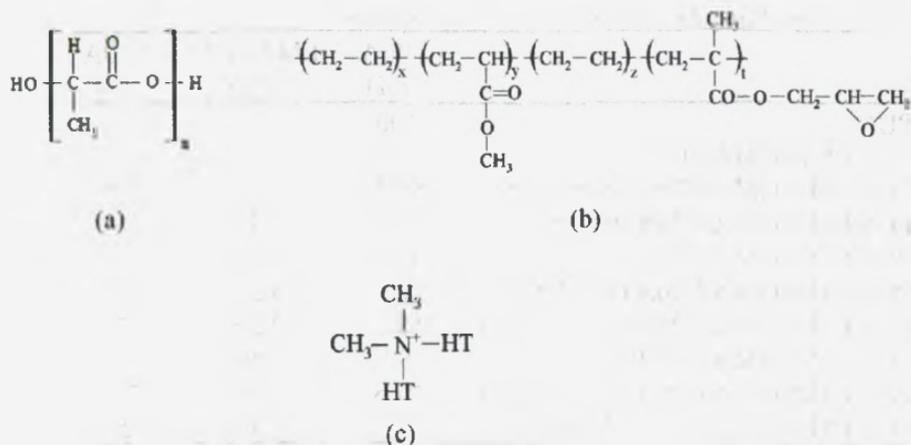


Figura 1: Estruturas moleculares do PLA, do EMA-GMA e do sal utilizado na organofilização da C20A.

## 2.2 Preparação dos Nanocompósitos

Para preparação dos nanocompósitos o terpolímero EMA-GMA e a argila Cloisite 20A, foram misturados previamente, formando um concentrado, antes de serem diluídos no PLA. Para isto foi utilizado um misturador fechado Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, operando a uma velocidade de 50 rpm e temperatura de 180°C, sob atmosfera de ar durante 10 minutos. Os concentrados obtidos foram diluídos no PLA (previamente seco a 80°C, sob vácuo, por 4h) em extrusora dupla-rosca cônica contra-rotacional. O perfil de temperatura utilizado foi de 100°C – 170°C – 180°C – 180°C – 180°C e velocidade da rosca de 50 rpm. O material obtido foi granulado, seco e moldado por injeção na forma de corpos de prova de tração e impacto segundo a norma ASTM, utilizando-se uma injetora Fluidmec, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 160°C, e a temperatura do molde de 20°C.

As blendas puras, ou seja, sem presença de argila, foram preparadas misturando-se o PLA ao EMA-GMA em extrusora e posteriormente moldadas por injeção. Para isso, foram utilizados os mesmos equipamentos e condições usadas na confecção dos nanocompósitos.

Todas as composições formuladas para este estudo estão apresentadas na Tabela 1.

Embora diversos sistemas tenham sido produzidos, somente as propriedades mecânicas dos mesmos foram apresentadas na íntegra. Para outras análises, apenas algumas composições foram estudadas.

Tabela 1: Composições dos nanocompósitos e das blendas

	PLA (%)	EMA-GMA (%)	C20A (%)
PLA	100	-	-
PLA/EMA-GMA (95/5)	95	5	-
PLA/EMA-GMA/C20A (92,5/5/2,5)	92,5	5	2,5
PLA/EMA-GMA/C20A (90/5/5)	90	5	5
PLA/EMA-GMA (87,5/12,5)	87,5	12,5	-
PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5)	85	12,5	2,5
PLA/EMA-GMA/C20A (82,5/12,5/5)	82,5	12,5	5
PLA/EMA-GMA (80/20)	80	20	-
PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5)	77,5	20	2,5
PLA/EMA-GMA/C20A (75/20/5)	75	20	5

### 2.3. Reometria de Torque

Para os estudos de reometria de torque foi utilizado um misturador fechado Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, operando a uma velocidade de 50 rpm, a 180°C, por 10 mi., sob atmosfera de ar.

### 2.4. Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram conduzidas em um aparelho XRD-6000, Shimadzu, utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre  $2\theta$  de 2 a 10° e velocidade de varredura de 2°/min. As distâncias interlamelares ( $d$ ) da argila nos nanocompósitos foram inferidas a partir da posição dos picos nos difratogramas, de acordo com a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Onde:  $\theta$  é o ângulo de difração,  $n = 1$  e  $\lambda = 0,154$  nm ( $K\alpha$  Cu).

### 2.5. Análise Morfológica

As superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência ao impacto foram cobertas com uma camada de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, SSX-550 Superscan, Shimadzu, operando a 15 kV.

### 2.6. Ensaio Mecânicos

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min., de acordo com a norma ASTM D638. Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em corpos de prova entalhados. Para o ensaio utilizou-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast com pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D256. Ambos os ensaios foram realizados a temperatura

ambiente. Para todas as composições, o valor de cada propriedade foi calculado como a média dos resultados dos ensaios de cinco corpos de prova.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Reometria de Torque

A reometria de torque é uma técnica que fornece, por meio do monitoramento do torque em função do tempo, evidências da ocorrência de reações químicas e/ou interações entre os componentes de uma mistura. A ocorrência de reações químicas é indicada pelo aumento do torque em função do tempo, promovido por ligações cruzadas e/ou extensão de cadeia<sup>[26]</sup>. A Figura 2 ilustra as curvas de torque para diferentes composições entre o EMA-GMA e a argila C20A (EMA-GMA:C20A), na qual se observa que o comportamento da curva do EMA-GMA é fortemente influenciado pela adição de argila.

O torque elevado, na forma de um pico acentuado, por volta dos dois primeiros minutos é referente à fusão do EMA-GMA, ou seja, dois minutos é o tempo aproximado que o EMA-GMA leva para fundir. Após a fusão, a curva do EMA-GMA tende a estabilizar, apresentando torque aproximado de 4 N.m. Com a adição da argila C20A, o torque de todas as composições apresenta valores elevados, superiores a 13 N.m, evidenciando forte interação entre o EMA-GMA e a C20A, sugerindo que o EMA-GMA foi intercalado na C20A<sup>[27]</sup>.

A partir da composição (5:1) as curvas apresentam aumento do torque com o tempo, indicando a possível ocorrência de reações químicas. Além disso, a inclinação das curvas aumenta com o aumento da concentração de C20A, indicando que o processo reativo ocorreu de forma mais rápida<sup>[28,29]</sup>.

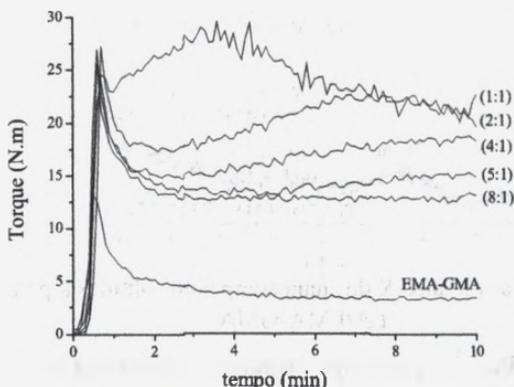


Figura 2: Variação do torque com o tempo para diferentes composições EMA-GMA/C20A.

### 3.2. Difração de Raios X

O difratograma de raios X da argila Cloisite 20A está apresentado na Figura 3. A distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) determinada experimentalmente foi de 2,1 nm. Observa-se também a presença de um pico de baixa intensidade, 1,1 nm, atribuído a reflexão ( $d_{002}$ )<sup>[30-32]</sup>.

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos a partir das blendas PLA/EMA-GMA, nas quais foram incorporadas 2,5% em peso da argila C20A. A partir dos difratogramas observa-se que as composições PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5) e PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) apresentaram estruturas de nanocompósitos intercalados tendo o espaçamento basal da C20A aumentado de 2,1 para 3,7 e 3,8 nm quando incorporada nas respectivas blendas. A composição PLA/EMA-GMA/C20A (92,5/5/2,5) apresentou estrutura de microcompósito, pois não houve aumento da distância interplanar basal das camadas da C20A.

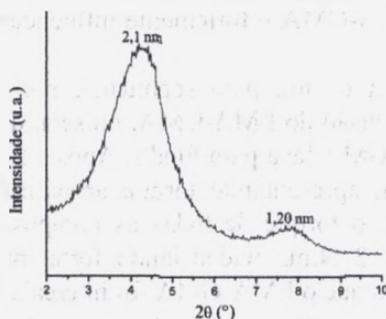


Figura 3: Difratograma da argila Cloisite 20A.

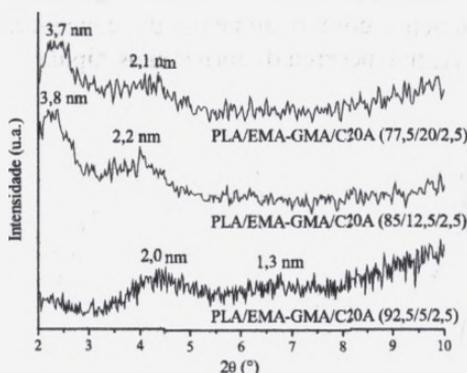


Figura 4: Difratogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos a partir de blendas PLA/EMA-GMA

Segundo Fenouillot<sup>[24]</sup>, para se formular nanocompósitos a partir de blendas é necessário não apenas controlar a morfologia da blenda, ou seja, a forma e o tamanho dos domínios da fase dispersa e sua adesão com a matriz,

mas também, controlar a dispersão e distribuição da carga.

### 3.3 Análise Morfológica

A influência da adição e da concentração de argila na morfologia das blendas PLA/EMA-GMA foi analisada por MEV. A Figura 5 ilustra as fotomicrografias obtidas a partir das superfícies de fratura dos corpos de prova, ensaiados por impacto, da blenda PLA/EMA-GMA (87,5/12,5) e dos nanocompósitos PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) e PLA/EMA-GMA/C20A (82,5/12,5/5). A adição de argila a blenda PLA/EMA-GMA influenciou fortemente a morfologia do sistema, proporcionando redução no tamanho dos domínios da fase dispersa e redução da tensão interfacial, entre o PLA e o EMA-GMA, evidenciada pelo melhor molhamento dos domínios da fase dispersa pela matriz. Esses resultados evidenciam o efeito compatibilizante da argila na blenda PLA/EMA-GMA, ou seja, a argila atuou de forma semelhante à compatibilizantes poliméricos usados para controlar a morfologia de blendas<sup>[10,24,33,34]</sup>.

O aumento da concentração de argila de 2,5% (Figura 5b) para 5% (Figura 5c), aparentemente não provocou alterações significativas na morfologia dos sistemas.

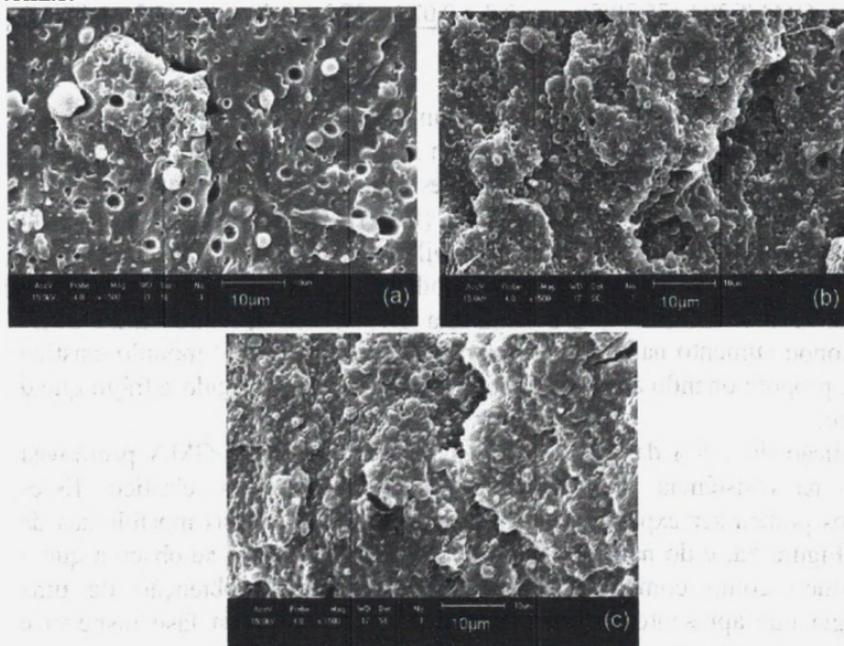


Figura 5: Fotomicrografias obtidas por MEV para: (a) PLA/EMA-GMA (87,5/12,5); (b) PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5); (c) PLA/EMA-GMA/C20A (82,5/12,5/5). Aumento de 1500x.

### 3.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos sistemas, blendas PLA/EMA-GMA e nanocompósitos PLA/EMA-GMA/C20A, analisados no presente estudo estão apresentadas na Tabela 2. Entretanto, apenas os sistemas contendo 12,5% de EMA-GMA serão tratados em detalhes.

Tabela 2: Propriedades mecânicas do PLA e seus sistemas

	Módulo (GPa)	Resistência a Tração (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PLA	3,2 ± 0,06	63,5 ± 0,9	31,4 ± 3,2
PLA/EMA-GMA (95/5)	2,8 ± 0,02	42,1 ± 2,9	40,7 ± 5,0
PLA/EMA-GMA/C20A (92,5/5/2,5)	2,8 ± 0,03	44,3 ± 2,5	37,0 ± 5,6
PLA/EMA-GMA/C20A (90/5/5)	2,8 ± 0,04	43,3 ± 0,6	34,2 ± 2,0
PLA/EMA-GMA (87,5/12,5)	2,6 ± 0,07	37,3 ± 8,2	95,3 ± 13,7
PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5)	2,3 ± 0,06	39,4 ± 0,9	104,2 ± 10,0
PLA/EMA-GMA/C20A (82,5/12,5/5)	1,9 ± 0,07	30,2 ± 1,5	66,5 ± 6,8
PLA/EMA-GMA (80/20)	2,0 ± 0,04	34,3 ± 0,7	64,5 ± 6,3
PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5)	1,9 ± 0,02	25,2 ± 4,9	84,7 ± 3,7
PLA/EMA-GMA/C20A (75/20/5)	2,3 ± 0,02	37,1 ± 0,4	64,5 ± 6,9

A partir da Figura 6 observa-se que tanto a adição do terpolímero EMA-GMA como da Argila C20A influenciaram significativamente as propriedades do PLA. O Terpolímero EMA-GMA apresenta blocos de acrilato de metila (MA) e blocos de metacrilato de glicidila (GMA). O acrilato de metila é um elastômero, possuindo assim elevada flexibilidade<sup>[35]</sup>. O metacrilato de glicidila possui em sua estrutura grupos epóxi que podem reagir com os grupos terminais carboxilas e hidroxilas do PLA<sup>[36,37]</sup>. Desta forma, a adição do EMA-GMA proporcionou aumento na resistência ao impacto e redução do módulo elástico do PLA, proporcionando a obtenção de um material menos rígido e frágil que o PLA puro.

A adição de 2,5% da argila C20A a blenda PLA/EMA-GMA promoveu aumento na resistência ao impacto e redução no módulo elástico. Esses resultados podem ser explicados com base na comparação das morfologias da blenda, Figura 5a, e do nanocompósito, Figura 5b, das quais se observa que a argila atuou como compatibilizante, proporcionando a obtenção de uma morfologia que apresentou menor tamanho dos domínios da fase dispersa e maior interação entre os componentes.

Embora, aparentemente, o aumento do teor de argila de 2,5%, Figura 5b, para 5%, Figura 5c, não tenha alterado significativamente a morfologia, as

propriedades mecânicas sofreram alterações relevantes, onde o módulo e a resistência ao impacto foram reduzidos.

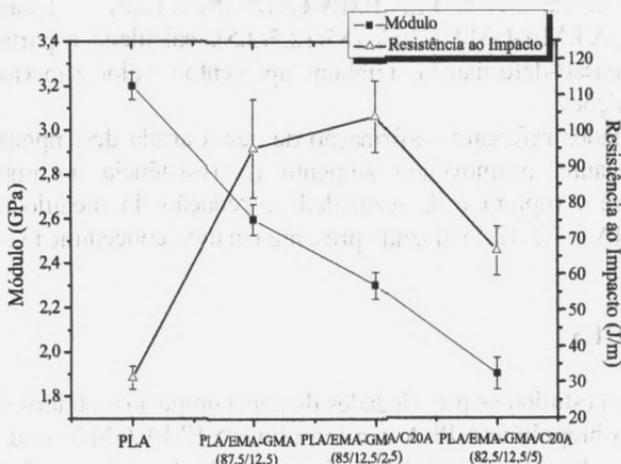


Figura 6. Módulo e resistência ao impacto do PLA, da blenda PLA/EMA-GMA (87,5/12,5) e dos nanocompósitos PLA/EMA-GMA (85/12,5/2,5) e PLA/EMA-GMA (82,5/12,5/5).

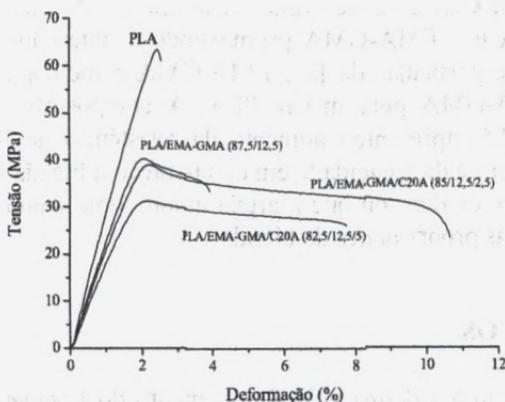


Figura 7. Curvas tensão-deformação do PLA, da blenda PLA/EMA-GMA (87,5/12,5) e dos nanocompósitos PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) e PLA/EMA-GMA/C20A (82,5/12,5/5).

O alongamento até a ruptura e a tenacidade da blenda PLA/EMA-GMA (87,5/12,5) foram fortemente influenciados pela adição de argila, como pode ser observado a partir da Figura 7. A composição PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) foi a que apresentou maior alongamento, aproximadamente três vezes superior ao da blenda PLA/EMA-GMA (87,5/12,5). A tenacidade da composição PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5), calculada a partir da área sob a curva tensão-deformação, também apresentou valor superior ao das demais composições.

Esses resultados reforçam a afirmação de que a argila desempenhou papel de compatibilizante, promovendo aumento da resistência ao impacto, do alongamento até a ruptura e da tenacidade e redução do módulo da blenda PLA/EMA-GMA (87,5/12,5), quando presente em uma concentração de 2,5%.

#### 4. CONCLUSÕES

Este trabalho estudou as propriedades de nanocompósitos obtidos a partir de blendas entre o biopolímero PLA e o terpolímero EMA-GMA, onde o efeito compatibilizante da argila C20A foi evidenciado. Ao final do estudo concluiu-se que a argila C20A apresentou forte interação com o terpolímero EMA-GMA, podendo a mesma ser decorrente da intercalação de cadeias de EMA-GMA entre as lamelas da argila ou de reações entre grupos químicos presentes na C20A e no EMA-GMA. Os sistemas PLA/EMA-GMA/C20A apresentaram estruturas de nanocompósitos intercalados e de microcompósitos, dependendo da concentração de EMA-GMA e de argila. A argila C20A alterou a tensão interfacial entre o PLA e o EMA-GMA promovendo a obtenção de sistemas com menor tamanho de partículas da fase EMA-GMA e melhor molhamento dos domínios de EMA-GMA pela matriz PLA. A composição PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) apresentou aumento da resistência ao impacto, do alongamento até a ruptura e da tenacidade em comparação a blenda PLA/EMA-GMA (87,5/12,5), o que evidenciou que a argila atuou como compatibilizante, promovendo melhora nas propriedades da blenda.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Arkema pelo fornecimento do Lotader®, a Cargill pelo fornecimento do PLA e a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RAY, S. S. & RAMONTJA, J. Polylactide-Based Nanocomposites. In: Yu, L. **Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources**. New Jersey: John Wiley & Sons, p. 389-413, 2009.
- [2] BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 125-155, 2009.
- [3] Norma ABNT **NBR 15448-1**, Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis, Parte 1: Terminologia.
- [4] RUDNIK, E., **Compostable Polymer Materials**. Oxford: Elsevier, 2008. 221p.
- [5] ZHANG, J. F. & SUN, X. Poly (lactic acid)-based bioplastics. In: SMITH, R. **Biodegradable Polymers for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing, p. 251-288, 2005.
- [6] BARCELLOS, I. O.; ANDREAUS, J.; BATTISTI, A. M.; BORGES, J. K. Blenda de Náilon-6,6/Quitosana como Adsorvente de Corantes Ácidos para Reutilização das Soluções de Corantes Tratadas em Tingimentos de Poliamida. **Polímeros**. v. 18, p. 215-221, 2008.
- [7] LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. **Macromolecules**. v. 43, p. 6058-6066, 2010.
- [8] KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; PARVAIZ, M. R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**. v. 101, p.8406-8415, 2010.
- [9] ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. **Polímeros**. v. 21, p. 443-452, 2011.
- [10] AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de Blendas com Matriz de PA6. **Polímeros**. v. 21, p. 383-389, 2011.
- [11] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; ITO, E. N.; HAGE JUNIOR, E. Influence of Clay Incorporation on the Physical Properties of Polyethylene/Brazilian Clay Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v. 8, p. 1937-1941, 2008.
- [12] BRITO, G. F.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A.; BARBOSA, R.; ITO, E. N. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MA nas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade. **Polímeros**. v.

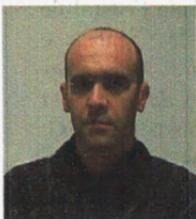
18, p. 170-177, 2008.

- [13] RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. **Polímeros**. v. 17, p. 219-227, 2007.
- [14] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. **Polímeros**. v. 17, p. 104-112, 2007.
- [15] BITINIS, N.; VERDEJO, R.; MAYA, E. M.; ESPUCHE, E.; CASSAGNAU, P.; LOPEZ-MANCHADO, M. A. Physicochemical properties of organoclay filled polylactic acid/natural rubber blend bionanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 72, p. 305-313, 2012.
- [16] RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**. v. 50, p. 962-1079, 2005.
- [17] LIU, H.; ZHANG, J. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. v. 49, p. 1051-1083, 2011.
- [18] BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 125-155, 2009.
- [19] BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; WAHIT, M. U. ; YUSSUF, A. A.; RAZAK, S. B. A. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. **Materials & Design**. v. 31, p. 3289-3298, 2010.
- [20] KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; PARVAIZ, M. R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 8406-8415, 2010.
- [21] RAY, S. S.; POULIOT, S.; BOUSMINA, M.; UTRACKI, L. A. Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. **Polymer**. v. 45, p. 8403-8413, 2004.
- [22] KHATUA, B. B.; LEE, D. J.; KIM, H. Y.; KIM, J. K. Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene-ran-propylene) Rubber Blends. **Macromolecules**. v. 37, p. 2454-2459, 2004.
- [23] PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**. v. 49, p. 3187-3204, 2008.

- [24] FENOUILLOT, F.; CASSAGNAU, P.; MAJESTE, J. C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. **Polymer**. v. 50, p. 1333-1350, 2009.
- [25] CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 116-125, 2010.
- [26] AGRAWAL, P.; RODRIGUES, A. W. B.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Blendas de PA6/PE: avaliação da reatividade de diferentes compatibilizantes com a PA6 por reometria de torque. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 4, p. 01-10, 2009.
- [27] VARGHESE, S.; KARGER-KOCSIS J. Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 91, p. 813-819, 2004.
- [28] LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. **Macromolecules**. v. 43, p. 6058-6066, 2010.
- [29] LIU, H.; SONG, W.; CHEN, F.; GUO, L.; ZHANG, J. Interaction of Microstructure and Interfacial Adhesion on Impact Performance of Polylactide (PLA) Ternary Blends. **Macromolecules**. v. 44, p. 1513-1522, 2011.
- [30] UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**, v.1. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2004. 785p.
- [31] MORELLI, F. C.; FILHO, A. R. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros**. v. 20, p. 121-125, 2010.
- [32] PAIVA, L. B.; MORALES A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros**. v. 16, p. 136-140, 2006.
- [33] MOGHBELLI, E.; SUE, H. J.; JAIN, S. Stabilization and control of phase morphology of PA/SAN blends via incorporation of exfoliated clay. **Polymer**. v. 51, p. 4231-4237, 2010.
- [34] AS'HABI, L.; JAFARI, S. H. BAGHAEI, B.; KHONAKDAR, H. A.; POTSCHKE, P.; BOHMEC, F. Structural analysis of multicomponent nanoclay-containing polymer blends through simple model systems. **Polymer**. v. 49, p. 2119-2126, 2008.
- [35] GENT, A. N. **Engineering with Rubber**. USA: Hanser Gardner Publications, 2001. 365p.

- [36] BRITO, G. F. **Tenacificação do Biopolímero Poli(Ácido Lático) com Adição de Modificadores de Impacto e de Argila**. 2011. 78f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [37] BRITO, G. F.; AGRAVAL, P. ARAÚJO, E. M. & MELO, T. J. A. Tenacificação do Poli(Ácido Lático) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). **Polímeros**. v. 22, p. 1-6, 2012.

## Currículo dos autores



### **Alberto Frache**

Licenciado em Química pela *Università degli Studi di Torino* (1997), P.h.D pela *Università del Piemonte Orientale* (2002). Atualmente é professor assistente do Departamento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica da *Politecnico di Torino*, Itália



### **Amanda Melissa Damião Leite**

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2006), mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2008), e doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2011). Atualmente faz parte do Programa Nacional de Pós-Doutorado (PNPD) Capes na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).



### **André Wesley Barbosa Rodrigues**

Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba (2001), mestre em Engenharia de Materiais, na UFCG (2006), doutor em Engenharia de Processos, na UFCG (2009) e Pós-Doutorado em Engenharia Civil pela UFCG (2010). Atualmente é professor do Curso de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de Ceará, Campus -Cariri.



### **Edcleide Maria Araújo**

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba (1991), mestre em Engenharia Química pela UFPB (1995) e doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2001). Atualmente é professora associada da Universidade Federal de Campina Grande.



### **Gustavo de Figueiredo Brito**

Formado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande. cursou o último ano do curso de Ciências e Engenharia de Materiais no *Institut National des Sciences Appliquées* de Lyon, França. Realizou Estágio no *Institut Français du Pétrole et Energies Nouvelles*. Mestre em Engenharia de Materiais pela UFCG. Desenvolve pesquisas nas áreas de nanocompósitos poliméricos, blendas poliméricas e biopolímeros.



### **Hélio de Lucena Lira**

Graduado em Química Industrial pela Universidade Federal da Paraíba (1983), mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1987) e doutor em Química pela Universidade de Glasgow (1997). Atualmente é professor associado da Universidade Federal de Campina Grande.



### **Josiane Dantas Viana**

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2004) e Pós-graduada em nível de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2011). Atualmente é Gerente da área de Materiais do Centro de Tecnologia SENAI CIMATEC.



### **Keila Machado Medeiros**

Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2010) com ênfase no Setor de Petróleo e Gás. Graduada em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB (2011), Engenharia de Materiais pela UFCG (2008) e em Química Industrial pela UEPB (2007).



### **Larissa Fernandes Maia**

Foi bolsista de iniciação científica da UFCG, através de investimento da Agência Nacional de Petróleo-ANP. Realizou intercâmbio no *Institut National des Sciences Appliquées* de Lyon-INSA, França. Concluiu a graduação em Engenharia de Materiais em 2010. Faz mestrado na UFCG em Ciências e Engenharia de Materiais. Tem experiência no desenvolvimento de nanocompósitos e de membranas microporosas poliméricas.



### **Luana Rodrigues Kojuch**

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2010) com ênfase no Setor de Petróleo e Gás e em Matemática pela UFCG (2006). Atualmente é mestranda no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG).



### **Pankaj Agrawal**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Mestre e Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG. É pesquisador no Departamento de Engenharia de Materiais e Bolsista da Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo Programa Nacional de Pós-Doutorado (PNPD).



### **Renata Barbosa**

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Mestre em Engenharia Química (ênfase em Materiais Não Metálicos) pela UFCG, e Doutora em Engenharia de Processos pela UFCG (ênfase em Desenvolvimento de Materiais). É Professora Adjunta do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Piauí (UFPI) e do Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais (UFPI).



### **Renê Anísio da Paz**

Licenciado em Ensino de Química em 2004 e Especialista em Ensino de Química em 2006 pela UEPB; especialista do Semi-Áriado Brasileiro em 2007 pela Universidade Federal de Campina Grande; Mestre em Ciências Engenharia de Materiais, em 2008 e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais em 2011 pela UFCG. É pesquisador na área de polímeros (nanocompósitos poliméricos) e Gestor Financeiro do Centro de Ciências e Tecnologia da UFCG.



### **Tomás Jeferson Alves de Melo**

Engenheiro de Materiais, com Mestrado em Engenharia Química e Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Atuou como Engenheiro de Projetos na Moto Honda da Amazônia. Desde 1991 atua na área acadêmica (UEPB e UFCG). Foi coordenador e um dos fundadores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat/UFCG).



### **Vanessa da Nóbrega Medeiros**

Graduada em Engenharia de Materiais, pela UFCG (2009) e em Ciências Contábeis pela UEPB (2006), mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (2012), com ênfase no Setor de Petróleo e Gás, pela UFCG com parceria da UFSCar. Atualmente é doutoranda no programa de pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG).