



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIPROPILENO/BENTONITA ORGANOFÍLICA DE  
MOÇAMBIQUE**

**AFONSO DANIEL MACHECA**

**FLORIANÓPOLIS**

**2012**



**Afonso Daniel Macheca**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIPROPILENO/BENTONITA ORGANOFÍLICA DE  
MOÇAMBIQUE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Co-orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Florianópolis

2012



**Desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica de moçambique**

Por

**Afonso Daniel Macheca**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
**orientador**

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen  
**co-orientador**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**coordenador**

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mara Gabriela Novy Qudri

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cláudia Terezinha Kniess

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elita Urano de Carvalho

**Florianópolis, 29 de maio de 2012**



*A minha família que sempre esteve ao meu lado nos bons e maus momentos da vida e sempre procurou entender e respeitar aos momentos dedicados a vida acadêmica.*





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella e Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnem respectivamente pela orientação e co-orientação que tornou esse trabalho uma realidade.

Ao Prof. Dr. António José Cumbane pela oportunidade e pela confiança.

À minha esposa Izilda Macheca pela compreensão, apoio moral e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Geraldo Macheca e Josefina Mariano pela formação moral e ética que me proporcionaram.

Aos meus irmãos Dorteia Geraldo Macheca, Violeta Daniel Macheca (in memória), Merina Geraldo Macheca e Sorinho Julião Macheca pelo carinho.

À Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC e Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC pelas infraestruturas em especial aos Laboratórios respectivamente de Materiais e Corrosão (LABMAC) e de Processamento de Materiais Poliméricos e Compósitos onde este trabalho foi realizado.

À Universidade Eduardo Mondlane - UEM pela oportunidade e permissão para a realização do Mestrado.

Aos grandes colegas e amigos Jair Fiori Júnior e Marcel dos Santos Ferrari pelo apoio incansável na realização de experimentos, confesso que, sem esses dois homens seria muito difícil desenvolver este trabalho.

A todos integrantes do LABMAC pelo carinho e em particular para Laura Abreu da Silva e Rozineide Bocasanta pelo apoio incansável, que mesmo estando ocupadas cediam uns minutinhos em prol do meu trabalho.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri pelo carinho, apoio moral e ensinamentos no primeiro dia de aulas de Mestrado e por gentilmente ter aceitado participar da banca examinadora.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elita Urano de Carvalho e Prof<sup>ª</sup>. Dr. Cláudia Terezinha Kniess por gentilmente terem aceitado o convite para participar da banca examinadora.

Aos grandes amigos Joel Alo Fernandes, Mamadú Djaló, Tiago Bassika Nzovo e Tatiana Calixto que sempre estiveram do meu lado nos bons e maus momentos da realização do trabalho.

A todos aqueles que aqui não foram mencionados, mas que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse uma realidade.

À Companhia de Minerais Industriais de Moçambique pelo fornecimento da bentonita usada neste trabalho.

Ao CNPq e ao Projeto Pró África pelo suporte financeiro.

*“Não precisamos aceitar os materiais com que a natureza nos provê como os únicos possíveis no Universo... A partir deles podemos construir novos materiais que não ocorrem naturalmente.”*

*Adapatdo de Richard P. Feynman (1918 - 1988). Prêmio Nobel de Física – 1965  
Hipótese defendida em palestra na Sociedade Americana de Física em Dezembro de 1959, intitulada: “há muito espaço lá embaixo”.*



## RESUMO

O uso cada vez mais crescente dos materiais poliméricos faz com que o volume de produção desses materiais também seja cada vez maior. As excelentes propriedades dos materiais poliméricos, baixo custo e facilidades de processabilidade são considerados de grandes vantagens sobre os materiais tradicionais como os metais e a madeira. As exigências cada vez mais crescentes do mercado consumidor pelos materiais com propriedades melhoradas fazem com que as indústrias redobrem esforços na busca de soluções com vista a desenvolverem materiais com maior desempenho através da incorporação de materiais nanoparticulados em matrizes poliméricas, pois, devido às partículas de tamanho nanométrico, obtidas por dispersão, os materiais resultantes apresentam melhorias acentuadas das propriedades quando comparados com os polímeros puros. No presente trabalho procurou-se avaliar o efeito do percentual da argila organofílica moçambicana tratada com dois sais quaternários diferentes, brometo de cetrimônio e cloreto de benzalcônio incorporada em polipropileno e da velocidade de rotação da rosca da extrusora, com o intuito de investigar o seu reflexo nas propriedades mecânicas e de flamabilidade dos materiais nanocompósitos produzidos. A estrutura/morfologia dos nanocompósitos produzidos foi avaliada através da difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As propriedades mecânicas foram avaliadas pelos ensaios de tração e o comportamento de flamabilidade foi avaliado através de ensaios de calorimetria diferencial de cone (DSC) e ensaio de queima vertical UL-94. Os resultados dos ensaios mecânicos em consonância com os de DRX e MET mostraram a formação de materiais nanocompósitos de estrutura mista de esfoliada/intercalada para a matriz preenchida pela argila tratada com o sal brometo de cetrimônio e, entretanto, não houve a formação de nanocompósitos para a matriz do polipropileno preenchida pela argila tratada com o sal cloreto de benzalcônio. Os resultados de DSC e do teste de queima vertical UL-94 mostraram que a adição da argila organofílica não contribuiu para a melhoria das propriedades de resistência ao fogo para todos os nanocompósitos produzidos.

**Palavras-chave:** Bentonita moçambicana, argila organofílica, polipropileno, nanocompósitos poliméricos.



## ABSTRACT

The increasing use of polymer materials makes the volume of production of these materials to be also increased. The excellent properties of polymer materials, low cost and ease processability are considered major advantages over traditional materials such as metals and wood. The ever-increasing demands of the consumer market for materials with improved properties cause the industry to redouble efforts to find solutions in order to develop materials with higher performance through the incorporation of nanoparticulate materials in polymer matrices, because, due to nanosize particles obtained by dispersion, the resulting materials have marked improvement of the properties when compared to virgin polymers. In the present study the content of Mozambican organoclay treated with two different quaternary salts, bromide cetrimonium and benzalkonium chloride incorporated in polypropylene and the extruder screw speed were evaluated in order to investigate their influence in the mechanical properties and flammability of produced nanocomposite materials. The structure/morphology of the nanocomposites was evaluated by the X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The mechanical properties were evaluated by tensile tests and flammability behavior was evaluated using differential scanning calorimetry tests (DSC) and vertical burn test UL-94. The results of mechanical tests in accordance with the XRD and TEM showed the formation of nanocomposites with mixed structures exfoliated/intercalated into the matrix filled by clay treated with BC salt, however, no nanocomposites formation was found for PP matrix filled by clay treated with benzalkonium chloride salt. The results of DSC and vertical burn test UL-94 showed that the addition of organoclay did not contribute to the improvement of the fire resistance properties for all produced nanocomposites.

**Keywords:** Mozambican bentonite, organoclay, polypropylene, polymer nanocomposites.





## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Vários tipos de materiais na escala nanométrica .....	37
Figura 2: Diversos tipos de arranjo de meros em copolímeros .....	40
Figura 3: Representação esquemática de estruturas moleculares de (a) polímero linear, (b) polímero ramificado, (c) polímero com ligações cruzadas e (d) polímero com ligações em rede .....	41
Figura 4: Tipos de arranjos espaciais dos radicais méricos numa macromolécula de polipropileno .....	45
Figura 5: Fenômenos da Cristalização, Fusão e Transição Vítreia em Polímeros.....	46
Figura 6: A influência da temperatura sobre as características tensão-deformação do polimetilmetacrilato .....	47
Figura 7: Representações esquemáticas das folhas tetraédrica (A) e octaédrica (B) respectivamente (a) e duma camada ou lamela (b) de um argilomineral .....	49
Figura 8: Plaqueta de uma argila – L: 100-200nm no caso da montmorilonita .....	50
Figura 9: Estrutura de duas lamelas de montmorilonita.....	51
Figura 10: Fotografia de uma rocha típica da bentonita.....	52
Figura 11: Esquema representativo mostrando a diferença no inchamento entre bentonita sódica e cálcica .....	54
Figura 12: Modificação de superfícies de argila através da reação de troca iônica, substituindo os cátions de Na com cátions do surfactante .....	57
Figura 13: Esquema de troca de cátions em argila .....	59
Figura 14: Agregação da cadeia alquílica nas galerias da argila .....	60
Figura 15: Variação dos espaçamentos basais de montmorilonitas organofilizadas com o comprimento da cadeia ( $n_c$ ) devido à formação de monocamadas, bicamadas e de pseudotricamadas dos íons de alquilamônio nos espaços interlamelares .....	60

Figura 16: Modelos de agregação das cadeias alquila: a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário, desordem no plano e interligação para formar estruturas de quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino .....	61
Figura 17: Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos pela intercalação do polímero em solução.....	68
Figura 18: Processo de intercalação no estado fundido .....	72
Figura 19: Esquema de diferentes tipos de estruturas resultantes da interação dos silicatos em camadas e polímeros: (a) compósito de fases separadas, (b) nanocompósitos intercalado e (c) nanocompósitos esfoliado.....	75
Figura 20: O comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva C).....	77
Figura 21: Representação esquemática do tortuoso caminho percorrido pelo gás permeante em torno das placas de argila.....	82
Figura 22: Princípio do ciclo de combustão.....	84
Figura 23: Esquema ilustrativo descrevendo os padrões da DRX para estruturas imiscível, intercalada e esfoliada.....	89
Figura 24: Micrografia de MET de um nanocomposito esfoliado de polipropileno/silicato em camadas preparado pelo método de polimerização <i>in situ</i> .....	91
Figura 25: Vista esquemática do aparato para o ensaio de queima vertical UL 94 .....	94
Figura 26: Vista esquemática do aparato para o ensaio de LOI.....	96
Figura 27: Esquema ilustrativo do processo de dispersão das camadas de silicato organicamente modificadas na matriz de PP-g-AM.....	102
Figura 28: Diagrama de blocos das principais etapas das atividades realizadas. ....	105
Figura 29: Diagrama de blocos do processo de homogeneização da bentonita.....	108
Figura 30: Diagrama de blocos do processo de organofilização da bentonita.....	110

Figura 31: Análise de EDX da bentonita natural.....	116
Figura 32: Esquema ilustrativo de corpos de prova injetados na injetora HIMACO LH80-120.....	121
Figura 33: Padrão de Difração de Raios-X da argila natural (BN) .....	123
Figura 34: Inchamento em gasolina das amostras BN, CB50 e BC80 (sem e com agitação).....	125
Figura 35: Inchamento em diesel das amostras BN, CB50 e BC80 (sem e com agitação).....	126
Figura 36: Inchamento em etanol das amostras BN, CB50 e BC80 (sem e com agitação).....	127
Figura 37: Padrões de DRX da argila natural (BN) e das amostras BC80 CB50. ....	128
Figura 38: Espectro de infravermelho da bentonita BN.....	130
Figura 39: Espectro de infravermelho da bentonita CB50. ....	130
Figura 40: Espectro de infravermelho da bentonita BC80. ....	131
Figura 41: Curvas de TGA das argilas BN, CB50 e BC80. ....	133
Figura 42: Curvas de DTA das argilas BN, CB50 e BC80. ....	134
Figura 43: Curvas de nível para a resistência à tração do planeamento experimental de nanocompósitos série NBCx. ....	139
Figura 44: Curvas de nível para o módulo de elasticidade do planeamento experimental de nanocompósitos série NBCx. ....	141
Figura 45: Curvas de nível para a deformação na ruptura do planeamento experimental de nanocompósitos série NBCx. ....	142
Figura 46: Curvas de nível para a resistência à tração do planeamento experimental de nanocompósitos série NCBY. ....	146
Figura 47: Curvas de nível para o módulo de elasticidade do planeamento experimental de nanocompósitos série NCBY .....	146
Figura 48: Curvas de nível para a deformação na ruptura do planeamento experimental de nanocompósitos série NCBY. ....	147
Figura 49: Difractogramas da argila sem tratamento (BN), com tratamento e dos respectivos sistemas NCB5/120RPM e NCB10/120RPM. ....	149

Figura 50: Difractogramas da argila sem tratamento (BN), com tratamento e dos respectivos sistemas NBC5/120RPM e NBC10/120RPM.....	150
Figura 51: Fotomicrografias de MET com tamanhos de 0.5 $\mu$ m dos sistemas (a) NBC5/120RPM e (b) NBC10/120RPM.....	151
Figura 52: Termogramas de DSC de PP-virgem e dos sistemas NBC5/120RPM e NBC10/120RPM. ....	152
Figura 53: Tempo médio de queima total (s) do PP puro e seus nanocompósitos.....	156

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de surfactantes de acordo com o grupo hidrofílico.....	62
Tabela 2: Técnicas de processamento para nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas.....	74
Tabela 3: Critério para classificação UL 94.....	95
Tabela 4: Influência da quantidade de PP-g-AM na rigidez das matrizes de polipropileno e nanocompósitos de polipropileno/silicatos em camadas * .....	103
Tabela 5: Designação das formulações contendo BC80. ....	111
Tabela 6: Designação das formulações contendo CB50. ....	111
Tabela 7: Fatores selecionados e os seus respectivos níveis. ....	112
Tabela 8: Matriz de planejamento experimental fatorial $2^2$ com um ponto central para série NBCx. ....	112
Tabela 9: Matriz de planejamento experimental fatorial $2^2$ com um ponto central para série NCBY. ....	113
Tabela 10: Parâmetros do Processo de Extrusão.....	114
Tabela 11: Resultado da capacidade de troca catiônica por espectrometria de absorção atômica.....	115
Tabela 12: Análise química por FRX da bentonita natural e da Wyoming.....	116
Tabela 13: Temperaturas do Processo de Injeção. ....	119
Tabela 14: Resultados de Índice de Inchamento de Foster das amostras BN, BC80 e CB50.....	124
Tabela 15: Principais frequências de absorção identificadas no espectro FT-IR. ....	132
Tabela 16: Conteúdo de água da BN e das amostras CB50 e BC80 ...	135
Tabela 17: Resultados dos ensaios de tração de polipropileno e de nanocompósitos série NBCx .....	137
Tabela 18: Tabela dos efeitos estimados para nanocompósitos série NBCx do planejamento experimental.....	138
Tabela 19: Resultados dos ensaios de tração do polipropileno e de nanocompósitos série NCBY .....	143

Tabela 20: Tabela dos efeitos estimados para nanocompósitos série NCB do planejamento experimental. ....	145
Tabela 21: Dados extraídos das curvas de DSC do polipropileno e dos respectivos sistemas de nanocompósitos. ....	153
Tabela 22: Resultados do teste de queima vertical UL-94 para nanocompósitos série NBCx .....	155
Tabela 23: Resultados do teste de queima vertical UL-94 para nanocompósitos séries NCBy.....	155

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Copoli (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno);
ANOVA	Analysis of Variance;
ASTM	American Society for Testing and Materials;
BC	Brometo de Cetrimônio;
BN	Bentonita Natural;
CB	Cloreto de Benzalcônio;
CTC	Capacidade de Troca Catiônica;
DRX	Difração de Raios-X;
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura;
DTA	Análise Térmica Diferencial;
EQA	Engenharia Química e Engenharia de Alimentos;
FRX	Fluorescência de Raios-X;
FTIR	Espectrometria com Transformações de Fourier;
IV	Infravermelho;
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão;
LMPP	Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros;
LOI	Índice Limite de Oxigênio;
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MIMOC	Companhia de Minerais Industriais de Moçambique
NBR	Elastômero Sintético (Butadieno);
PET	Poli (Tereftalato de Etileno);
PP	Polipropileno;
PVC	Poli (Cloreto de Vinila);
PP-g-AM	Polipropileno Grafitado com Ácida Maleico;
SBR	Copoli (Estireno/Butadieno);
TGA	Análises Termogravimétrica;
UEM	Universidade Eduardo Mondlane;
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina;
UV	Luz Ultravioleta.





## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	Angstrom ( $= 10^{-10}$ m);
$d_L$	Espaçamento entre os planos de rede difracional;
E	Módulo de Elasticidade;
$K\alpha\text{Cu}$	Comprimento de onda da radiação K-alfa de cobre;
mL	Mililitro ( $= 10^{-3}$ l);
$n$	Ordem de difração;
$n_c$	Comprimento da cadeia do alquilamônio;
nm	Nanômetro ( $= 10^{-9}$ m);
$T_f$	Temperatura de fusão;
$T_v$	Temperatura de transição vítrea;
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão;
$\gamma_c$	Grau de cristalinidade;
$\sigma_{\text{máx.}}$	Resistência à Tração;
$\Delta H_f^0$	Varição da entalpia de fusão do PP hipoteticamente 100% cristalino;
$\mu\text{m}$	Micrômetro (micron $= 10^{-6}$ m);
$\rho$	Massa específica;
$\varepsilon$	Deformação na Ruptura;
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação de raios-X;
$\theta$	Ângulo de difração medido.



## ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>CONTEXTUALIZAÇÃO.....</b>	<b>31</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
2.1.	OBJETIVO GERAL .....	33
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>35</b>
3.1.	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS - GENERALIDADES ....	35
3.2.	MATERIAIS POLIMÉRICOS – GENERALIDADES .....	39
<b>3.2.1.</b>	<b>Tipos de Cadeias Poliméricas Macromoleculares .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.2.</b>	<b>Estrutura Molecular de Polímeros .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.3.</b>	<b>Classificação de Poliméricos Quanto ao Comportamento Mecânico .....</b>	<b>42</b>
<b>3.2.4.</b>	<b>Cristalinidade e Grau de Cristalinidade de Polímeros .....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.5.</b>	<b>Fenômenos da Cristalização, Fusão e Transição Vítreas em Polímeros. ....</b>	<b>45</b>
3.2.5.1.	Temperaturas de Fusão e de Transição Vítreas .....	46
3.3.	ARGILAS E ARGILOMINERAIS.....	48
<b>3.3.1.</b>	<b>Estrutura Cristalina dos Argilominerais .....</b>	<b>48</b>
<b>3.3.2.</b>	<b>Grupo das Argilas Esmectíticas .....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.3.</b>	<b>Bentonita.....</b>	<b>52</b>
3.3.3.1.	Inchamento.....	53
3.3.3.2.	Capacidade de Troca Catiônica.....	54
3.3.3.3.	Processamento .....	55
3.3.3.4.	Avaliação Laboratorial.....	56
3.3.3.5.	Aplicações.....	56
<b>3.3.4.</b>	<b>Argilas Organofílicas .....</b>	<b>56</b>
3.3.4.1.	Estrutura das argilas organofílicas .....	59
3.3.4.2.	Sais Quaternários de Amônio.....	61
3.4.	AGENTES COMPATIBILIZANTES.....	63
3.5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS .....	64
<b>3.5.1.</b>	<b>Ensaio de Inchamento de Foster em meios não aquosos.....</b>	<b>64</b>
<b>3.5.2.</b>	<b>Difração de Raios-X.....</b>	<b>65</b>
<b>3.5.3.</b>	<b>Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier .....</b>	<b>65</b>

<b>3.5.4.</b>	<b>Análise Térmica .....</b>	<b>66</b>
3.6.	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS .....	67
<b>3.6.1.</b>	<b>Intercalação do polímero ou pré-polímero em solução.....</b>	<b>67</b>
<b>3.6.2.</b>	<b>Síntese de Modelo (Tecnologia sol-gel).....</b>	<b>69</b>
<b>3.6.3.</b>	<b>Polimerização <i>in situ</i> .....</b>	<b>70</b>
<b>3.6.4.</b>	<b>Intercalação do polímero no estado fundido .....</b>	<b>71</b>
3.6.4.1.	Vantagens da técnica .....	71
3.7.	ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS/ ARGILA .....	75
3.8.	PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ....	76
<b>3.8.1.</b>	<b>Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>76</b>
3.8.1.1.	O mecanismo de reforço de silicatos em camadas .....	77
3.8.1.2.	Módulo de Elasticidade e Resistência.....	78
3.8.1.3.	Tenacidade e Tensão.....	79
<b>3.8.2.</b>	<b>Propriedades Mecânicas Dinâmicas.....</b>	<b>79</b>
<b>3.8.3.</b>	<b>Propriedades de Barreira.....</b>	<b>80</b>
<b>3.8.4.</b>	<b>Retardância da Chama.....</b>	<b>82</b>
3.8.4.1.	Sistemas de Retardância da Chama .....	82
3.8.4.2.	Fundamentos da Combustão de Polímeros .....	83
3.8.4.3.	Retardância da Chama de Nanocompósitos.....	84
3.8.4.4.	Estrutura de Nanocompósitos e a Retardância da Chama.....	85
<b>3.8.5.</b>	<b>Temperatura de Distorção Térmica .....</b>	<b>86</b>
<b>3.8.6.</b>	<b>Degradação Térmica e Estabilidade.....</b>	<b>87</b>
3.9.	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS.....	88
<b>3.9.1.</b>	<b>Caracterização das Propriedades Estruturais.....</b>	<b>88</b>
<b>3.9.2.</b>	<b>Caracterização das Propriedades Mecânicas .....</b>	<b>91</b>
<b>3.9.3.</b>	<b>Caracterização das Propriedades Térmicas .....</b>	<b>92</b>
3.9.3.1.	Calorimetria Diferencial de Varredura .....	93
3.9.3.2.	Teste de Queima Vertical UL-94.....	94
3.9.3.3.	Índice Limite de Oxigênio .....	95
3.9.3.4.	Ensaio de Calorimetria de Cone .....	96
3.10.	NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO: ESTADO DA ARTE.....	98
<b>3.10.1.</b>	<b>Polipropileno – Generalidades.....</b>	<b>98</b>
<b>3.10.2.</b>	<b>Vantagens na Aplicação de Polipropileno.....</b>	<b>99</b>

3.10.3.	<b>Desvantagens na Aplicação de Polipropileno .....</b>	<b>100</b>
3.10.4.	<b>Usos Típicos de Polipropileno .....</b>	<b>100</b>
3.10.5.	<b>Polipropileno na Produção de Nanocompósitos .....</b>	<b>100</b>
4.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>105</b>
4.1.	MATERIAIS.....	106
4.2.	MÉTODOS .....	107
4.2.1.	<b>Homogeneização da Bentonita .....</b>	<b>107</b>
4.2.2.	<b>Organofilização da Bentonita.....</b>	<b>108</b>
4.2.3.	<b>Preparação de Nanocompósitos .....</b>	<b>110</b>
4.2.3.1.	Formulações.....	110
4.2.3.1.1.	<i>Planejamento Experimental.....</i>	<i>111</i>
4.2.3.2.	Processo de Extrusão .....	113
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS .....	114
4.3.1.	<b>Caracterização Preliminar da Argila Homogeneizada .....</b>	<b>114</b>
4.3.2.	<b>Caracterização da argila organofílica através do índice de inchamento de Foster em meios não aquosos. ....</b>	<b>117</b>
4.3.3.	<b>Caracterização da argila organofílica por Difração de Raios-X .....</b>	<b>117</b>
4.3.4.	<b>Caracterização da argila organofílica por FT-IR.....</b>	<b>117</b>
4.3.5.	<b>Análise Termogravimétrica e Termodiferencial .....</b>	<b>118</b>
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS .....	118
4.4.1.	<b>Caracterização através do Ensaio de Tração.....</b>	<b>118</b>
4.4.2.	<b>Caracterização por Difração de Raios-X .....</b>	<b>119</b>
4.4.3.	<b>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão .....</b>	<b>119</b>
4.4.4.	<b>Estabilidade Térmica versus Flamabilidade.....</b>	<b>120</b>
4.4.4.1.	Caracterização por calorimetria diferencial de varredura.....	120
4.4.4.2.	Teste de Queima Vertical UL-94: Classificações V-0, V-1 e V-2	121
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>123</b>
5.1.	<b>ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA BENTONITA NATURAL .....</b>	<b>123</b>
5.2.	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ORGANOFÍLICA .....</b>	<b>124</b>
5.2.1.	<b>Índice de Inchamento de Foster em meios não aquosos.....</b>	<b>124</b>
5.2.1.1.	Índice de Inchamento de Foster em Gasolina .....	125
5.2.1.2.	Índice de Inchamento de Foster em Diesel .....	126
5.2.1.3.	Índice de Inchamento de Foster em Etanol .....	127

<b>5.2.2.</b>	<b>Caracterização da Argila Organofílica por Difração de Raios-X .....</b>	<b>128</b>
<b>5.2.3.</b>	<b>Caracterização da Argila Organofílica por FT-IR .....</b>	<b>129</b>
<b>5.2.4.</b>	<b>Análise Termogravimétrica e Termodiferencial .....</b>	<b>132</b>
<b>5.3.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS .....</b>	<b>136</b>
<b>5.3.1.</b>	<b>Ensaio Mecânico .....</b>	<b>136</b>
5.3.1.1.	Efeitos dos Fatores sobre as Propriedades Mecânicas de nanocompósitos série NBCx .....	136
5.3.1.2.	Efeitos dos Fatores sobre as Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos série NCBY .....	142
<b>5.3.2.</b>	<b>Caracterização por Difração de Raios-X .....</b>	<b>148</b>
<b>5.3.3.</b>	<b>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão ..</b>	<b>151</b>
<b>5.3.4.</b>	<b>Caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura....</b>	<b>152</b>
<b>5.3.5.</b>	<b>Teste de Queima Vertical UL-94: Classificações V-0, V-1 e V-2.....</b>	<b>154</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>159</b>
6.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	160
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>163</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>173</b>

# 1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Nos dias atuais o uso de materiais poliméricos em variados campos de aplicação tem vindo a crescer de forma exponencial. Os materiais poliméricos estão rapidamente substituindo os materiais tradicionais inorgânicos, tais como os metais e materiais poliméricos naturais. O uso maciço de materiais poliméricos na vida cotidiana é impulsionado pela sua notável combinação de propriedades, baixo peso e a sua facilidade de processamento. Em algumas aplicações, porém, demandam-se exigências cada vez mais rigorosas que na maioria das vezes os materiais poliméricos puros não conseguem atender. Como resposta, compostos sintéticos ou compostos inorgânicos naturais têm sido incorporados na matriz polimérica como materiais de reforço, com o intuito de melhorar suas propriedades ou simplesmente para reduzir custo. Entretanto, tem-se freqüentemente relatado que a adição destes compostos confere vários inconvenientes para os materiais compósitos resultantes, tais como aumento de peso, opacidade, e fragilidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico, pois, compósitos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos para alcançarem as propriedades mecânicas desejadas.

Como forma de contornar essa situação, pesquisadores acadêmicos e industriais têm combinado esforços no sentido de desenvolver materiais com maior desempenho, através da incorporação de materiais nanoparticulados em matrizes poliméricas. Isso levou a um progresso rápido nos últimos anos, estendendo a pesquisa a novas tecnologias e conseqüentemente, o surgimento de uma nova classe de materiais denominados de nanocompósitos poliméricos.

Devido às partículas de tamanho nanométrico, obtidas por dispersão, os nanocompósitos poliméricos apresentam melhorias acentuadas das propriedades quando comparados com os polímeros puros ou compósitos convencionais. A vantagem dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais é a baixa concentração de cargas, pois, para que compósitos convencionais tenham propriedades semelhantes à nanocompósitos poliméricos com 10% em média de carga é necessária a adição de até 50% de carga (KUMAR et al., 2009).

Muita atenção, no entanto, foi desviada com a utilização de silicatos em camadas, pois esses materiais podem simultaneamente melhorar as propriedades físicas, mecânicas, aumento da estabilidade térmica, baixa permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos, elevada

resistência química e de inflamabilidade (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010). A bentonita, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita é a argila mais comumente usada (RODRIGUES et al., 2007; LIMA, 2007). A aplicação da montmorilonita em numerosos sistemas de nanocompósitos poliméricos pode ser explicada pelo fato de ser um material ambientalmente amigável, a sua disponibilidade em grandes quantidades, o seu baixo custo e sua intercalação química que tem sido bastante estudada.

O polipropileno é um dos polímeros mais usados como matriz na produção de nanocompósitos porque exhibe uma atrativa combinação de baixo custo e uma grande versatilidade em termos de propriedades e aplicação (RODRIGUES et al., 2007; POJANAVARAPHAN e MAGARAPHAN 2008). Nanocompósitos de polipropileno-argila são de grande interesse em pesquisa devido às propriedades melhoradas com conteúdos de argila muito baixos. Em geral, 1 a 5 % de argila organomodificada é adicionada numa matriz de polipropileno (RAMSAROOP et al.; ARAÚJO et al., 2004).

Dentre vários métodos usados no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, o método de intercalação do polímero no estado fundido tem sido o mais usado, pois é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo desta feita o número de etapas, riscos ambientais e custo. Além disso, é possível utilizar equipamentos já disponíveis para mistura e processamento de polímeros, como extrusoras e injetoras (RODRIGUES et al., 2007). Parâmetros chave neste método são, basicamente, as condições de processamento, bem como a concentração e a natureza química das nanocargas e do seu surfactante (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010).

No presente trabalho procura-se avaliar o efeito do percentual da argila organofílica moçambicana incorporada em uma matriz de polipropileno e das condições de processamento (velocidade de rotação da rosca da extrusora), com o intuito de investigar o seu reflexo nas propriedades finais dos materiais nanocompósitos preparados. O trabalho foi realizado em duas etapas fundamentais, sendo a primeira consistida na organofilização e caracterização da argila e a segunda na incorporação da argila organofílica (nas concentrações desejadas) na matriz polimérica, obtendo-se desta feita os materiais nanocompósitos.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver nanocompósitos de polipropileno usando bentonita organofílica de Moçambique, considerando as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais obtidos.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Procurar potenciar as aplicações da bentonita moçambicana;
- b) Beneficiar e caracterizar química e tecnologicamente a bentonita empregada neste trabalho;
- c) Desenvolver materiais nanocompósitos de polipropileno através do método de intercalação do polímero no estado fundido;
- d) Avaliar a influência do percentual e do tipo da argila organofílica e da velocidade de rotação da rosca da extrusora sobre a estrutura dos nanocompósitos através das técnicas de DRX e MET;
- e) Avaliar a influência do percentual e do tipo da argila organofílica e da velocidade de rotação da rosca sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos produzidos através dos ensaios de tração;
- f) Avaliar a influência do percentual e do tipo da argila organofílica e da velocidade de rotação da rosca sobre a estabilidade térmica versus características de flamabilidade dos materiais nanocompósitos através do teste de queima vertical UL-94 e DSC;
- g) Avaliar a significância estatística das variáveis percentual da argila e da velocidade da rosca sobre a resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura dos nanocompósitos produzidos por meio dos efeitos estimados e curvas de nível gerados pelo *software* STATISTICA 8.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS - GENERALIDADES

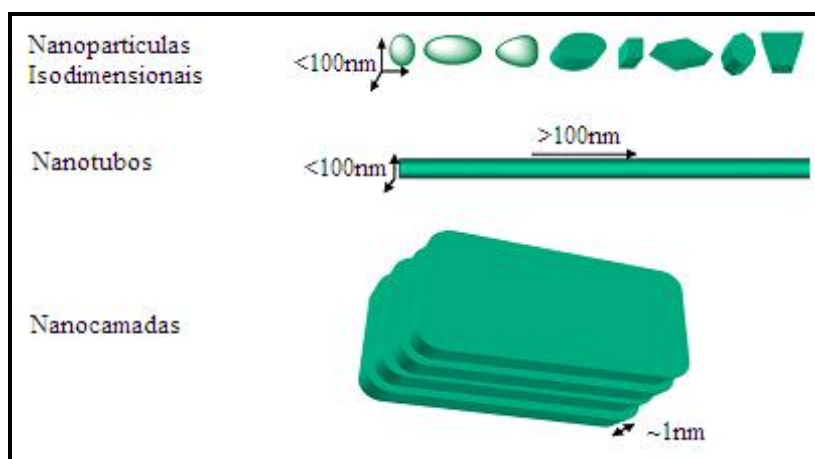
Materiais poliméricos têm várias aplicações em vários setores, como indústria automotiva, embalagens, produtos domésticos, aparelhos eletrônicos, eletrodomésticos, etc., que constituem uma parte significativa da economia comum. O uso cada vez mais crescente desses materiais faz com que o volume de produção também seja cada vez maior. As excelentes propriedades mecânicas, resistência a produtos químicos, baixo peso, baixo custo e facilidades de processabilidade é considerada de grande vantagem quando comparados com os materiais tradicionais como os metais e a madeira (KUMAR et al, 2009). No entanto, a utilidade desses materiais depende muito da sua degradabilidade e durabilidade em um ambiente particular em que são utilizados ou sua interação com fatores ambientais. A degradação é uma mudança irreversível, assemelhando-se ao fenômeno de corrosão dos metais. Na prática, qualquer alteração das propriedades do polímero em relação às propriedades iniciais ou desejáveis é chamada de "degradação". Nesse sentido, a degradação é um termo genérico para qualquer número de reações que são possíveis em um polímero. A degradação de polímeros envolve vários processos físicos e/ou químicos acompanhados por pequenas mudanças estruturais que, no entanto, levam a uma deterioração significativa da qualidade dos materiais poliméricos (i.e., o agravamento das suas propriedades mecânicas, elétricas ou estéticas) e finalmente, a perda da sua funcionalidade. Dependendo da natureza dos agentes causadores, as degradações de polímeros foram classificadas como degradação foto-oxidativa, degradação térmica, degradação induzida por ozônio, degradação mecanoquímica, degradação catalítica e biodegradação (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010; COELHO, 2008; SINGH e SHARMA, 2008).

Várias saídas têm sido procuradas por parte de pesquisadores vinculados a esta área com o intuito de minimizar os efeitos da degradação e conseqüentemente alongar o tempo de vida útil desses materiais. Uma das saídas tem sido a incorporação na matriz polimérica de compostos sintéticos ou compostos inorgânicos naturais (e.g., talco, carbonatos, caulim, fibras de vidro, etc.) como materiais de reforço, obtendo-se neste caso compósitos convencionais ou simplesmente microcompósitos. No entanto, os vários inconvenientes freqüentemente

relatados sobre os microcompósitos resultantes devido à incorporação desses compostos, tais como aumento de peso, opacidade, e fragilidade que pode ser atribuída a uma possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico têm empurrado a tendência do mercado para a incorporação de materiais nanoparticulados, com destaque para os argilominerais (filossilicatos/silicatos em camadas) do grupo das esmectitas organicamente modificados, pois, para além dos inconvenientes acima mencionados, compósitos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Além disso, a processabilidade do material com o elevado teor de aditivo inorgânico torna-se mais difícil, levando a alto nível do torque do equipamento de mistura, maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, e maior desgaste do equipamento (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; KUMAR et al., 2009). A adição de materiais nanoparticulados em matriz polimérica resulta em materiais denominados por nanocompósitos. A terminologia nanocompósitos descreve um compósito no qual um dos materiais compósitos, o nanomaterial neste caso, tem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica e está totalmente dispersa ao longo da matriz do polímero. Nesta ordem de idéias podem ser distinguidos três tipos de nanomateriais, de acordo com a forma e as suas dimensões (Figura 1). Quando as três dimensões das partículas são da ordem de nanômetros, estamos lidando com nanopartículas isodimensionais, como as nanopartículas de sílica que podem ser obtidas pelo processo sol-gel *in situ*. Quando duas dimensões estão em escala nanométrica e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada, falamos de nanotubos (e.g., nanotubos de carbono). O terceiro tipo de nanomateriais que é objeto de estudo do presente trabalho é caracterizado por apenas uma dimensão na escala nanométrica, como é o caso dos silicatos em camadas. Neste caso, a carga está presente na forma de folhas de uns poucos nanômetros de espessura para centenas de milhares de nanômetros de comprimento. Os nanocompósitos poliméricos obtidos com a adição deste último tipo de nanomateriais podem ser reunidos sob o nome de nanocompósitos poliméricos-silicato em camadas. Estes materiais são quase exclusivamente obtidos pela intercalação do polímero (ou um monômero subsequentemente polimerizado) no interior das galerias de acolhimento do silicato em camadas. Existe uma grande variedade de potenciais precursores de nanocompósitos (cargas sintéticas assim como naturais) que são capazes, sob condições específicas, mas a bentonita, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita é a argila mais comumente usada na obtenção de nanocompósitos poliméricos-

silicato em camadas muito provavelmente por ser um material abundante e porque a sua química de intercalação tem sido estudada há já bastante tempo. A produção de nanocompósitos poliméricos-silicato em camadas tem se mostrado ser uma alternativa promissora para o problema da degradação e durabilidade, pois, a incorporação de nanocamadas (e.g. montmorilonita) em matrizes poliméricas demonstrou desencadear uma melhoria significativa das propriedades dos polímeros em que elas estão dispersas, propriedades essas não compartilhadas pelos seus micropósitos homólogos. Além do mais, esses materiais são muito mais leves do que os compósitos convencionais, o que os torna bastante competitivos para aplicações específicas (MOURITZ e GIBSON, 2006, p. 287; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010).

**Figura 1: Vários tipos de materiais na escala nanométrica**



Fonte: Adaptado de KUMAR et al, 2009.

As propriedades melhoradas acima mencionadas são geralmente alcançadas com menores teores de carga (normalmente 1-5% das nanopartículas) em comparação com sistemas convencionalmente incorporados. Além disso, para sistemas com termodinâmica favorável de mistura, a argila pode ser incorporada nas etapas finais de processamento de polímeros (e.g. extrusão, injeção ou moldagem por compressão) para a obtenção de materiais nanocompósitos. As

características atraentes dos nanocompósitos poliméricos-silicato em camadas já sugerem uma variedade de possíveis aplicações industriais. As principais propriedades consideradas são mecânicas (indústria automotiva, etc.), barreira (indústria de embalagens, filmes, garrafas, etc.), retardância da chama (indústria de cabos elétricos, etc.), resistência a ataques químicos (tanques de combustíveis, etc.) e físicas e óticas (indústria eletrônica, baterias). Outra aplicação de nanocompósitos poliméricos-silicato em camadas é o seu uso como núcleo de bolas de tênis, mas a aplicação mais esperada e importante refere-se aos biomateriais, e particularmente aos materiais biométricos (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010; ANNABI-BERGAYA, 2008).

A incorporação de silicatos em camadas em polímeros foi relatada pela primeira vez há mais de quarenta anos atrás, no entanto, a exploração desta tecnologia começou no início de 1990. Dois trabalhos pioneiros compreenderam os marcos importantes para o renascimento do interesse: (a) a síntese de nanocompósito de poliamida 6 (PA6), reforçada com partículas nanométricas de montmorilonita organofílica apresentando acentuada melhoria das propriedades térmicas e mecânicas, realizada pelo grupo de pesquisa do Laboratório Central de Pesquisas da Fábrica *Toyota* via polimerização *in situ* do monômero inserido, e (b) a descoberta por Vaia et al. que misturando silicato em camadas organicamente modificados com o polímero no estado fundido, oferece uma abordagem versátil e ambientalmente benigna para a síntese de nanocompósitos. A possível resistência ao fogo de nanocompósitos poliméricos foi inicialmente apresentada por *Unitika Ltd.*, do Japão, em 1976, mas foi a investigação detalhada sobre as propriedades retardadoras de chama de nanocompósito de poliamida 6/argila relatado por Gilman et al., em 1997, que motivou novos estudos neste campo. Logo depois, as empresas *Mitsubishi* e *General Motors* passaram também a utilizar este nanomaterial. Depois destas duas pesquisas pioneiras, as quais continuam em progresso, outros materiais nanocompósitos comerciais com nanocargas de argilominerais para novas aplicações têm sido regularmente documentados em livros recentes e sítios da *internet* (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2009; ANNABI-BERGAYA 2008).

Entretanto, a alta promessa para aplicações industriais tem motivado a uma investigação vigorosa, e os esforços hoje estão sendo globalmente conduzidos, usando quase todos os tipos de matrizes poliméricas de diferentes polaridades. A grande variedade de sistemas

poliméricos usados na preparação de nanocompósitos pode ser convencionalmente classificada por termoplásticos, termofixos, elastômeros, polímeros naturais e polímeros degradáveis (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; BHATTACHARYA et al., 2008, p. 22). A seguir far-se-á uma breve abordagem sobre os fundamentos teóricos dos materiais poliméricos e de argilas e argilominerais.

## 3.2. MATERIAIS POLIMÉRICOS – GENERALIDADES

Os polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas ou naturais. Os plásticos e borrachas são exemplos de polímeros sintéticos, enquanto o couro, a seda, o chifre, o algodão, a lã, a madeira e a borracha natural são constituídos de macromoléculas orgânicas naturais (PADILHA, 2000, p. 18). Os polímeros são compostos orgânicos quimicamente baseados no carbono, no hidrogênio e em outros elementos não metálicos (como Oxigênio, Nitrogênio e Silício). São compostos químicos de pesos moleculares elevados, constituídos pela associação de muitas moléculas pequenas (monômeros), iguais ou de vários tipos diferentes, unidas umas às outras por ligações covalentes resultantes de várias reações de adição ou de condensação (substituição) consecutivas (CALLISTER Jr., 2008, p. 358). Os monômeros são quase exclusivamente produzidos a partir de matérias-primas fósseis, principalmente óleo, gás e ocasionalmente carvão (PIRINGER e BANER, 2008, p. 17).

### 3.2.1. Tipos de Cadeias Poliméricas Macromoleculares

Um polímero é preparado pelo encadeamento de uma série de espécies de baixo peso molecular (tais como etileno) em uma cadeia extremamente longa (polietileno). As características químicas das espécies de baixo peso molecular de partida vão determinar as propriedades do polímero final (BAKER e MEAD, p. 1.3).

Quando todas as unidades repetidas ao longo da cadeia polimérica macromolecular são do mesmo tipo, o polímero resultante é chamado de *homopolímero*, ou seja, um polímero cuja estrutura é composta por apenas um tipo de monômero. Portanto, um homopolímero é um polímero que possui uma cadeia homogênea. A reação para a formação destas macromoléculas recebe o nome de *homopolimerização*. As cadeias poliméricas macromoleculares podem ser compostas por duas ou mais unidades repetidas diferentes, formando

o que é denominado de *copolímero*, ou seja, um polímero cuja estrutura é composta por dois ou mais tipos de monômero (polímero de cadeia heterogênea), e a reação para a formação deste recebe o nome de *copolimerização*. Os copolímeros podem ter mais de dois tipos de unidades químicas em sua cadeia. Se o copolímero for formado por três *meros* diferentes, o copolímero é denominado *terpolímero*. Como exemplo, tem-se o terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (*ABS*) (CALLISTER Jr., 2008, p. 360).

Os copolímeros surgem na seqüência de os químicos e cientistas de polímeros estarem continuamente buscando novos materiais que possam ser fácil e economicamente sintetizados e fabricados, com propriedades aprimoradas ou com melhores combinações de propriedades do que aquelas oferecidas pelos homopolímeros. Dependendo do processo de polimerização e das frações relativas desses tipos de unidades repetidas, são possíveis diferentes seqüências de arranjos ao longo das cadeias poliméricas (Figura 2) (CALLISTER Jr., 2008, p. 369).

**Figura 2: Diversos tipos de arranjo de meros em copolímeros**

~ AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA ~	Homopolímero
~ AAABAAABBBBABABBAA ~	Copolímero estatístico
~ ABABABABABABABABABA ~	Copolímero alternado
~ AAAAABBBBBBAAAAAA ~	Copolímero em bloco
B                    B B                    B B                    B ~ AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA ~	Copolímero enxertado ou grafitizado
B B B B	

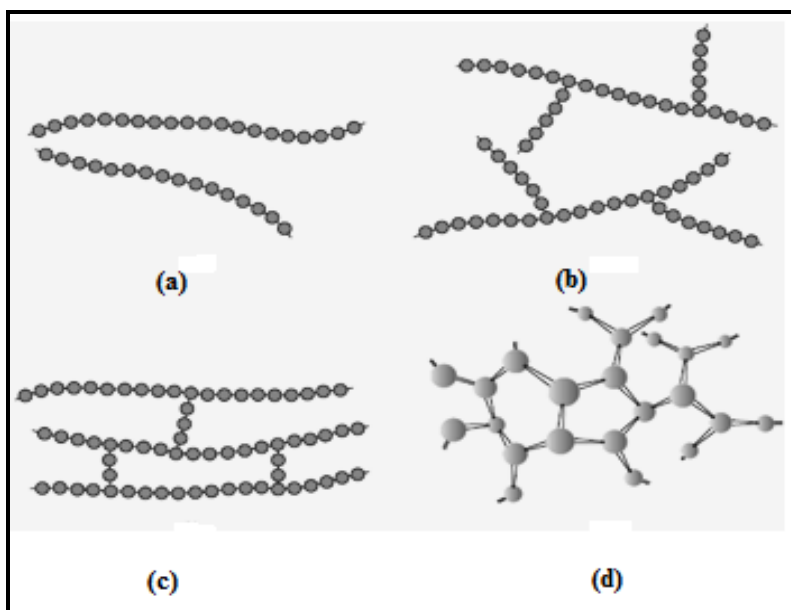
Fonte: Adaptado de PADILHA, 2000, p. 221



### 3.2.2. Estrutura Molecular de Polímeros

As características físicas de um polímero dependem não apenas do seu peso molecular e da sua forma, mas também de diferenças na estrutura das cadeias moleculares. As técnicas modernas de síntese dos polímeros permitem um controle considerável sobre várias possibilidades estruturais. Várias estruturas podem ser encontradas, algumas delas são as estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede (Figura 3) (CALLISTER Jr., 2008, p. 364).

**Figura 3: Representação esquemática de estruturas moleculares de (a) polímero linear, (b) polímero ramificado, (c) polímero com ligações cruzadas e (d) polímero com ligações em rede**



Fonte: CALLISTER Jr., 2008, p. 365.

Os polímeros lineares são aqueles nos quais as unidades repetidas estão unidas entre si pelas suas extremidades em uma única cadeia. Nos polímeros lineares podem existir grandes quantidades de ligações de *van der Waals* e de hidrogênio entre as cadeias. Essas longas cadeias são flexíveis e podem ser consideradas como se fossem uma massa de

espaguete, onde cada círculo representa uma unidade repetida. Podem ser sintetizados polímeros onde cadeias ramificadas laterais estão ligadas às cadeias principais; esses polímeros são chamados apropriadamente de polímeros ramificados. As ramificações, consideradas como parte da molécula da cadeia principal, podem resultar de reações paralelas que ocorrem durante a síntese do polímero. Nos polímeros com ligações cruzadas, as cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em várias posições por meio de ligações covalentes. O processo de formação de ligações cruzadas é obtido ou durante a síntese ou por uma reação química irreversível. Com frequência, essa reação de ligações cruzadas é obtida através de átomos ou moléculas por ligações covalentes às cadeias. Muitos dos materiais elásticos borrachosos apresentam ligações cruzadas; nas borrachas, isso é conhecido como vulcanização. Os monômeros multifuncionais que contêm três ou mais ligações covalentes ativas formam redes tridimensionais, e são denominados polímeros em rede. Na realidade, um polímero que possui muitas ligações cruzadas também pode ser classificado como um polímero em rede (CALLISTER Jr., 2008, p. 365).

### **3.2.3. Classificação de Poliméricos Quanto ao Comportamento Mecânico**

A resposta de um polímero à aplicação de forças mecânicas em temperaturas está relacionada à sua estrutura molecular. Uma classificação para esses materiais é feita de acordo com o seu comportamento frente à elevação da temperatura durante seu processamento. Esta é a base para sua classificação em *termoplásticos* (ou polímeros termoplásticos) e os *termofixos* (ou polímeros termofixos). Termoplásticos são compostos de moléculas de cadeias entrelaçadas. Este grupo de plásticos leva o seu nome a partir das propriedades resultantes de tais estruturas. Termoplásticos amolecem com o aumento da temperatura, o que lhes permite serem moldados e, em seguida, quando resfriados tornam-se novamente duros. Termofixos têm todas as cadeias ligadas com ligações covalentes em uma rede (reticulado). Termofixos uma vez reticulados não podem ser reprocessados, mas um material termoplástico pode ser reprocessado por aquecimento à temperatura adequada. Uma rede de ligações covalentes reticuladas as cadeias do polímero levam à formação de elastômeros que é a outra classe de polímeros. Elastômeros ou Borrachas são também

materiais conformáveis plasticamente, que se alongam elasticamente de maneira acentuada até a temperatura de decomposição e mantém estas características em baixas temperaturas. Os elastômeros são estruturalmente similares aos termoplásticos, isto é, eles são parcialmente cristalinos. Exemplos típicos de elastômeros são: borracha natural, neopreno, borracha de estireno, borracha de butila e borracha de nitrila. A borracha natural ainda é utilizada em grande escala, pois possui uma combinação excepcional de propriedades desejáveis. Entretanto, o elastômero sintético mais importante é o copolímero estireno-butadieno (*SBR*), usado predominantemente nos pneus de automóveis, reforçado com negro de fumo. O butadieno (*NBR*), altamente resistente à degradação e ao intumescimento, constitui outro elastômero sintético comum (CALLISTER Jr., 2008, p. 368; PADILHA, 2000, p. 20; PIRINGER e BANER, 2008, p. 17; BAKER e MEAD, p. 1.3).

### **3.2.4. Cristalinidade e Grau de Cristalinidade de Polímeros**

Na sua forma sólida polímeros podem levar até estruturas diferentes, dependendo da estrutura da cadeia polimérica, bem como as condições de processamento. O estado cristalino pode existir nos materiais poliméricos. Entretanto, como eles envolvem moléculas em vez de apenas átomos ou íons, como nos metais e cerâmicas, os arranjos atômicos são mais complexos para os polímeros. Considera-se a cristalinidade dos polímeros como o empacotamento de cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado. Como consequência dos seus tamanhos e da sua freqüente complexidade, as moléculas dos polímeros são, em geral, parcialmente cristalinas (ou semicristalinas) possuindo regiões cristalinas parcialmente dispersas no material amorfo restante. Nos polímeros semicristalinos (e.g. polietileno e polipropileno), as moléculas exibem um empacotamento regular, ordenado, em determinadas regiões. Como pode ser esperado, este comportamento é mais comum em polímeros lineares, devido a sua estrutura regular. Devido às fortes interações intermoleculares, os polímeros semicristalinos são mais duros e resistentes; como as regiões cristalinas espalham a luz, estes polímeros são mais opacos. Em um polímero amorfo, as moléculas estão orientadas aleatoriamente e estão entrelaçadas. Os polímeros amorfos são, geralmente, transparentes. Um exemplo de um polímero amorfo é o poliestireno (BAKER e MEAD, p. 1.3; CALLISTER Jr., 2008, p. 370).

O grau de cristalinidade pode variar desde completamente amorfo até quase totalmente (até aproximadamente 95%) cristalino; como comparação, amostras metálicas são quase sempre inteiramente cristalinas, enquanto muitos cerâmicos são ou totalmente cristalinos ou totalmente não-cristalinos. A massa específica de um polímero cristalino será maior do que a de um polímero amorfo do mesmo material e com o mesmo peso molecular, uma vez que as cadeias estarão mais densamente compactadas na estrutura cristalina. O grau de cristalinidade pode ser determinado a partir de medições precisas de massa específica de acordo com

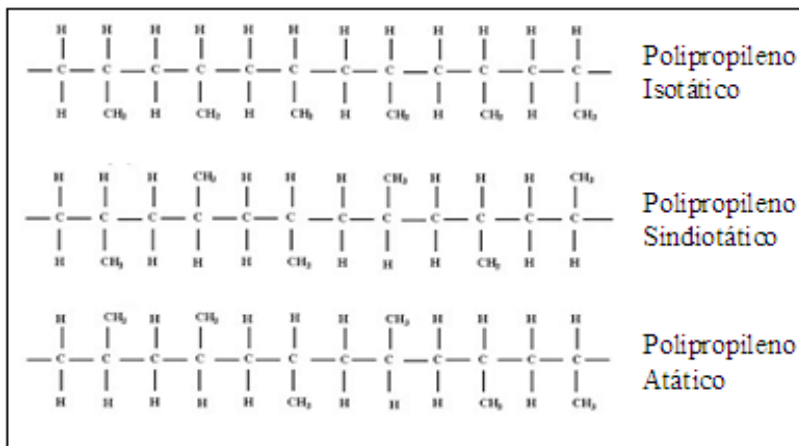
$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\rho_c (\rho_e - \rho_a)}{\rho_e (\rho_c - \rho_a)} * 100\% \quad (1)$$

onde  $\rho_e$  é a massa específica de uma amostra para a qual a porcentagem de cristalinidade deve ser determinada,  $\rho_a$  é a massa específica do polímero totalmente amorfo e  $\rho_c$  é a massa específica do polímero totalmente cristalino. Os valores de  $\rho_c$  e  $\rho_a$  devem ser determinados através de outros métodos experimentais (CALLISTER Jr., 2008, p. 371).

O grau de cristalinidade de um polímero depende muito da distribuição geométrica dos radicais méricos no espaço. Os radicais méricos podem, em princípio, estar arranjados no espaço de três maneiras, conforme ilustra a Figura 4. Quando o radical se localiza sempre do mesmo lado da cadeia diz-se que o arranjo é isotático. Se o radical se localiza dos dois lados da cadeia de maneira organizada e repetitiva, diz-se que o arranjo é sindiotático. Quando não existe regularidade na distribuição dos radicais, o arranjo é denominado atático (PADILHA, 2000, p. 218).

Muitos fatores estruturais favorecem a cristalização. (1) Um polímero linear tem maior grau de cristalinidade que um com estrutura bi ou tridimensional, pois, podem ser feitos ajustamentos no posicionamento das forças de *van der Waals*. (2) Os polímeros isotáticos cristalizam mais facilmente que os atáticos porque é possível uma repetição combinada ao longo das cadeias adjacentes dos isotáticos. (3) Os polímeros *trans* se cristalizam melhor que os *cis*, pois, esses últimos tendem a se distorcer e a produzir desordem nas cadeias adjacentes (VAN VLACK, 2000, p. 179).

**Figura 4: Tipos de arranjos espaciais dos radicais méricos numa macromolécula de polipropileno**



Fonte: Adaptado de PIRINGER e BANER, 2008, p. 27.

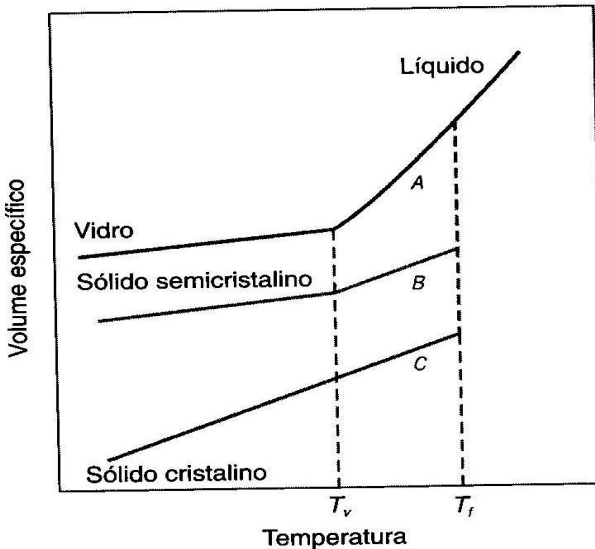
### 3.2.5. Fenômenos da Cristalização, Fusão e Transição Vítreia em Polímeros.

Três fenômenos que são importantes em relação ao projeto e ao processamento dos materiais poliméricos são a cristalização, a fusão e a transição vítrea. A cristalização é o processo segundo o qual, durante o resfriamento, uma fase sólida ordenada (i.e., cristalina) é produzida a partir de um líquido fundido que possui uma estrutura molecular altamente aleatória. A fusão é o processo inverso, que ocorre quando um polímero é aquecido. O fenômeno de transição vítrea ocorre com os polímeros amorfos ou que não podem ser cristalizados, os quais são resfriados a partir de um líquido fundido, se tornam sólidos rígidos, embora retenham uma estrutura molecular desordenada que é característica do estado líquido. Obviamente, mudanças nas PM e físicas acompanham a cristalização, a fusão e a transição vítrea. Além disso, no caso dos polímeros semicristalinos, as regiões cristalinas irão apresentar fusão (e cristalização), enquanto as áreas não-cristalinas irão passar pela transição vítrea (CALLISTER Jr., 2008, p. 395).

### 3.2.5.1. Temperaturas de Fusão e de Transição Vítreas

As temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e de transição vítrea ( $T_v$ ) são parâmetros importantes relacionados às aplicações em condições de serviço dos polímeros. Elas definem, respectivamente, os limites superior e inferior de temperatura para inúmeras aplicações, especialmente para polímeros semicristalinos. A  $T_v$  também pode definir a temperatura superior para o uso de materiais vítreos amorfos. Além disso,  $T_f$  e  $T_v$  influenciam os procedimentos de fabricação e de processamento para os polímeros e compósitos de matrizes poliméricas. As temperaturas nas quais a fusão e/ou a transição vítrea ocorrem para um polímero são determinadas a partir de um gráfico do volume específico (o inverso da massa específica) em função da temperatura (CALLISTER Jr., 2008, p. 396-397).

**Figura 5: Fenômenos da Cristalização, Fusão e Transição Vítreas em Polímeros**



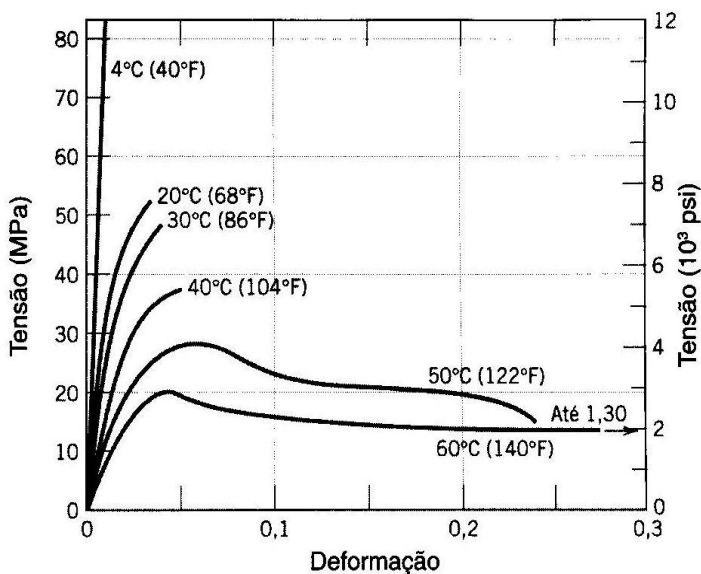
Fonte: Adaptado de CALLISTER Jr., 2008, p. 397.

A Figura 5 mostra um gráfico, onde as curvas A e C, dizem respeito ao polímero amorfo e um polímero cristalino respectivamente. Para o material cristalino, existe uma mudança descontínua no volume

específico na  $T_f$ . A curva para o material totalmente amorfo é contínua, porém apresenta ligeira diminuição na sua inclinação na  $T_v$ . Para um polímero semicristalino (curva *B*), o comportamento é intermediário entre esses dois extremos, já que são observados tanto os fenômenos da fusão quanto da transição vítrea;  $T_f$  e  $T_v$  são propriedades das respectivas fases cristalina e amorfa nesse material semicristalino. Os comportamentos representados na Figura 5 irão depender da taxa de resfriamento ou de aquecimento (CALLISTER Jr., 2008, p. 396-397).

O conhecimento de  $T_f$  e  $T_v$  é de extrema importância, pois ela tem uma grande influência sobre as características dos materiais poliméricos. A partir da Figura 6 pode se ver, por exemplo, que o aumento da temperatura produz (1) uma diminuição no módulo de elasticidade, (2) uma redução no limite de resistência à tração e (3) uma melhoria na ductilidade. A 4°C (40°F) o material é totalmente frágil, enquanto uma deformação plástica considerável existe tanto a 50°C quanto a 60°C (122 e 140°F) (CALLISTER Jr., 2008, p. 383).

**Figura 6: A influência da temperatura sobre as características tensão-deformação do polimetilmetacrilato**



Fonte: Adaptado de CALLISTER Jr., 2008, p. 383.

### 3.3. ARGILAS E ARGILOMINERAIS

Argila pode ser definida como uma rocha que, devido ao seu processo de formação, contém grande parte dos seus minerais constituintes na forma de partículas finamente divididas. As argilas são constituídas essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais, mas pode conter também outros minerais que não são contados dentro desse grupo, como por exemplo, calcita, dolomita, gipsita, quartzo, pirita e hematita, bem como matéria orgânica e outras impurezas (COELHO, 2008).

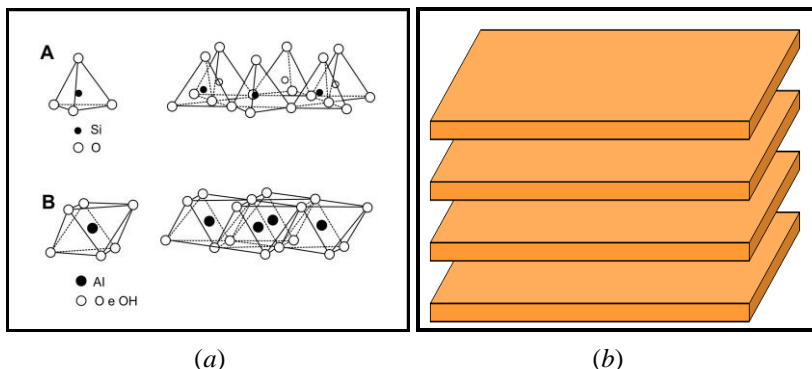
Argilominerais, muitas vezes chamados de silicatos em camadas e “fiossilicatos” são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de  $2\mu\text{m}$ . Os silicatos em camadas podem ser classificados em três grupos: sem carga (talco, pirofilita, caulim), negativamente carregados (esmectitas, vermiculitas), e positivamente carregados (hidróxidos de dupla camada). Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm; essa faixa recebe o nome de nanométrica. Portanto, os termos argila e argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza (COELHO e DE SOUSA SANTOS, 2007; ANNABI-BERGAYA, 2008).

#### 3.3.1. Estrutura Cristalina dos Argilominerais

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em dois tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. As mais simples são as do tipo 1:1, onde apenas uma folha tetraédrica de sílica está ligada a uma folha octaédrica de alumina. Fazem parte deste tipo de estruturas os grupos: da caulinita; das serpentinhas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1, uma folha octaédrica está no meio de duas folhas tetraédricas. Fazem parte deste tipo de estruturas os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita (COELHO e DE SOUSA SANTOS, 2007).



**Figura 7: Representações esquemáticas das folhas tetraédrica (A) e octaédrica (B) respectivamente (a) e duma camada ou lamela (b) de um argilomineral**



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009 (a); BOKHARI (b).

A Figura 7 (a) apresenta representações esquemáticas das folhas tetraédrica (A) e octaédrica (B) respectivamente. As folhas tetraédricas (A) são formadas por tetraedros de Si–O com cantos compartilhados. Cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$  para a folha. Da mesma forma, as folhas octaédricas (B) são compostas por cátions  $\text{Al}^{3+}$  ligados a ânions  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ , resultando em uma fórmula química efetiva de  $\text{AlO}(\text{OH})_2$  (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

A combinação de folhas octaédricas e folhas tetraédricas de um argilomineral (Figura 7 (b)) é denominada de camada ou lamela ou ainda de placas, e essas podem estar separadas umas das outras por materiais interlamelares, tais como: cátions, cátions hidratados e moléculas orgânicas. O conjunto formado por lamela e o material interlamelar é denominado de unidade estrutural e, o empilhamento de unidades estruturais é usualmente denominado de tactóide.

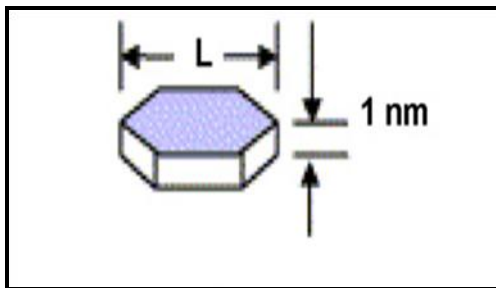
Em princípio, todos os argilominerais acima mencionados podem ser utilizados na preparação de nanocompósitos, mas os mais comumente utilizados são os filossilicatos do grupo das argilas esmectínicas descritas a seguir.

### 3.3.2. Grupo das Argilas Esmectíticas

Esmeclita é o nome de mineral dado a um grupo de silicatos de Na, Ca, Mg, Fe e Li-Al. Os nomes dos minerais do grupo das esmeclitas mais comumente utilizados são montmorionita sódica, montmorilonita cálcica, saponita (Mg), nontronita (Fe) e hectorita (Li).

Montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmeclitas, cuja fórmula química geral é dada por  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu m$  a tamanhos bastante pequenos como 0,1 $\mu m$  em diâmetro, com tamanho médio de 0,5  $\mu m$  e formato de placas ou lâminas (lamelas). Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas lamelas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos *a* e *b* e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada (SILVA e FERREIRA, 2008).

**Figura 8: Plaqueta de uma argila – L: 100-200nm no caso da montmorilonita**

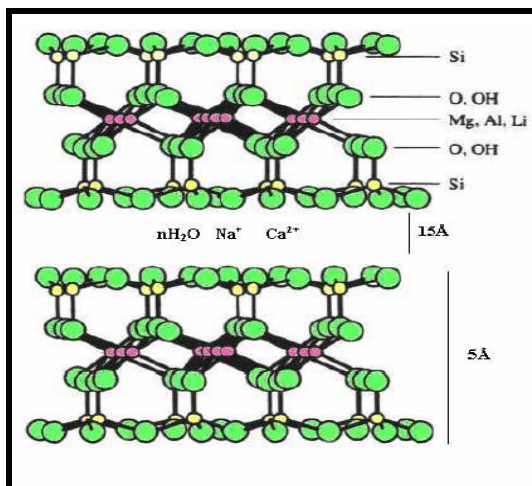


Fonte: Adaptado de TJONG, 2006.

As placas ou lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro da plaqueta é de aproximadamente 100nm, a espessura pode chegar até 1nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da

partícula, comprimento versus largura), podendo chegar a aproximadamente 1000. A Figura 8 mostra as dimensões de uma plaqueta da argila.

**Figura 9: Estrutura de duas lamelas de montmorilonita**



Fonte: Adaptado de SILVA e FERREIRA, 2008.

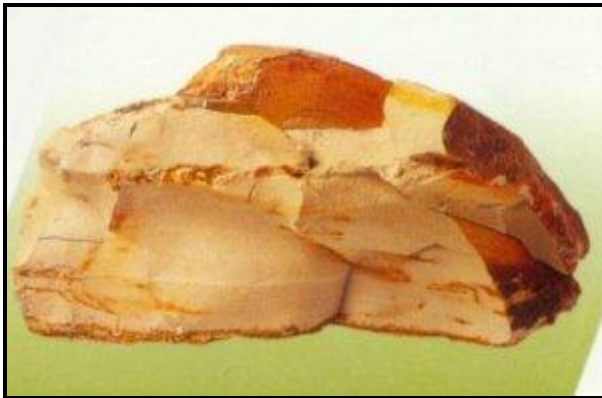
O empilhamento dessas placas ou lamelas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de *van der Waals*, e entre as placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al<sup>3+</sup> por Mg<sup>2+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>, ou Mg<sup>2+</sup> por Li<sup>+</sup>. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (SILVA e FERREIRA, 2008). A Figura 9 apresenta um diagrama esquemático típico da estrutura de um filossilicato 2:1 (exemplo da montmorilonita).

Entretanto, a rocha pela qual os minerais esmectíticos são dominantes é a bentonita, descrita na seção seguinte.

### 3.3.3. Bentonita

O termo bentonita foi usado por W C Knight em 1898, porque o primeiro depósito comercial foi descoberto perto de Fort Benton na região de Wyoming/Montana nos Estados Unidos da América. Bentonita pode ser definida como uma rocha (Figura 10), formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água. Bentonita é constituída predominantemente por argilominerais esmectíticos, usualmente montmorilonita. Por sua vez, o nome montmorilonita deriva de um depósito no Montmorillon, no Sul da França. Dependendo da natureza de sua gênese, a bentonita pode conter uma variedade de minerais acessórios, além de montmorilonita. Estes podem incluir poucas quantidades de minerais de argila, tais como atapulgita, caulim, mica e illita, bem como minerais não-argilosos como quartzo, feldspato, calcita e gipsita (EUROPEAN BENTONITE PRODUCERS ASSOCIATION (EUBA)).

**Figura 10: Fotografia de uma rocha típica da bentonita**



Fonte: EUROPEAN BENTONITE PRODUCERS ASSOCIATION (EUBA).

Uma característica particular dos argilominerais do grupo das esmectitas é a substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura cristalina por cátions de baixa valência. Cátions trocáveis localizados principalmente nas superfícies interlamelares como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$

e  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente têm a função de compensar cargas negativas geradas por tal substituição isomórfica que ocorrem no reticulado. Dependendo dos cátions trocáveis dominantes presentes a bentonita pode ser cálcica ou sódica, exibindo usos e propriedades extremamente diferentes. Assim, se os cátions trocáveis predominantes forem os de sódio a montmorilonita é dita sódica e se os cátions trocáveis predominantes forem os de cálcio então a tem-se uma montmorilonita cálcica (INGLETHORPE et al., 1993). A estrutura, a composição química, o tipo de íons trocáveis o pequeno tamanho dos cristais das esmectitas são responsáveis para várias propriedades únicas, incluindo uma larga área de superfície quimicamente ativa, uma elevada capacidade de troca catiônica, superfícies interlamelares com características de hidratação invulgares, e às vezes a capacidade de modificar fortemente o comportamento de fluxo de líquidos.

### 3.3.3.1. Inchamento

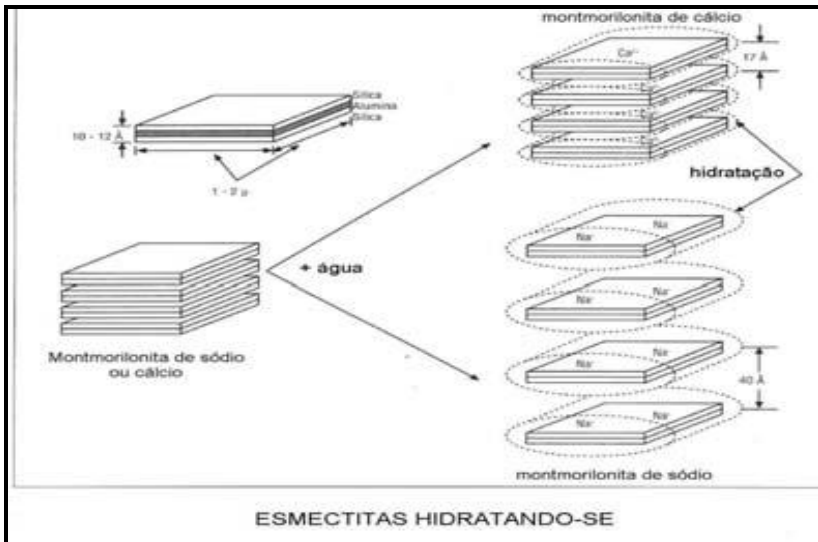
Outra característica essencial de todos os minerais esmectíticos é sua capacidade de absorver enormes quantidades de água e outros líquidos não aquosos em suas estruturas foliadas. Isso dá a bentonita extraordinárias propriedades de inchamento e adesivas que são exploradas comercialmente por muitos setores. A capacidade da esmectita para absorver a água é devido, em parte ao pequeno tamanho de grão dos cristais das esmectitas individuais (geralmente muito menor que  $2 \mu\text{m}$ ) e ao fato de que as folhas individuais possuem uma carga de superfície negativa que tende a atrair moléculas polares. Essa carga negativa é também responsável por outro atributo essencial de esmectita - sua capacidade de absorver íons carregados positivamente a partir de soluções, um atributo que, como a adesão, também é muito explorado comercialmente (EUROPEAN BENTONITE PRODUCERS ASSOCIATION (EUBA)).

Bentonita apresenta fortes propriedades coloidais e seu volume aumenta várias vezes, quando entra em contato com a água, criando um fluido gelatinoso e viscoso. Ambos os íons Na e Ca são hidratados nesta posição interlamelar. Montmorilonitas sódicas geralmente têm uma camada de água na posição interlamelar e montmorilonitas cálcicas geralmente têm duas camadas de água (MURRAY, 1999).

A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde  $9,8 \text{ \AA}$ , quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de  $40,0 \text{ \AA}$ , quando a argila é

totalmente dispersa em meio líquido. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida. A Figura 11 mostra a diferença no inchamento entre bentonita sódica e cálcica (SILVA e FERREIRA, 2008).

**Figura 11: Esquema representativo mostrando a diferença no inchamento entre bentonita sódica e cálcica**



Fonte: Adaptado de SILVA e FERREIRA, 2008.

### 3.3.3.2. Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica é de significância fundamental para as propriedades aplicadas e é frequentemente citada em especificações de uso. A composição dos cátions trocáveis presentes é também de significância prática uma vez que este constitui o primeiro critério de verificação da adequação para a maioria das principais

aplicações. A alta carga na camada das esmectitas é satisfeita por cátions como Na, Ca, Mg, Fe e Li. A capacidade de troca catiônica das argilas bentoníticas naturais é bastante variável, podendo ocorrer entre 40 e 150meq/100g de argila, sendo superior à dos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40meq/100g da argila. Porém, costuma ser maior que 80meq/100g quando a argila é composta exclusivamente por argilominerais montmoriloníticos. A presença dos cátions de Na no meio interplanar também costuma favorecer o processo de troca catiônica, pois trata-se de um íon com maior valência e, com isso, menor força de ligação e maior poder de hidratação. Estes cátions intercalamelaes e as camadas de água podem ser substituídos por moléculas orgânicas polares, tais como etilenoglicol, amins quaternárias e poliálcoois. Esta é uma propriedade importante que pode ser traduzida em alguns produtos muito úteis tais como argila organofílica que têm uma ampla aplicação industrial (INGLETHORPE et al., 1993; MURRAY, 1999). Uma descrição sobre argilas organofílicas é feita no item 3.3.4.

#### 3.3.3.3. Processamento

A bentonita é raramente usada na sua forma bruta (natural). Depósitos de bentonita são normalmente exploradas por pedreiras. O material extraído é distintamente sólido, mesmo com um teor de umidade de cerca de 30%. O material é inicialmente triturado e, se necessário, ativado com a adição de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Bentonita é posteriormente seca para atingir um teor de umidade de cerca de 15% (INDUSTRIAL MINERALS ASSOCIATION – NORTH AMERICA (IMA-NA), 2009). Para aplicações industriais específicas ela sofre algum processamento e subsequente tratamento essencialmente para modificar suas propriedades. Os principais grupos de produtos resultantes desse processamento/tratamento estão listados a seguir (INGLETHORPE et al., 1993).

- Bentonita de Ca (pós finos e grânulos)
- Bentonita de Na e bentonita com Na trocável
- Argilas ativadas com ácidos
- Argilas especiais (bentonita branca e argilas organofílicas)

#### 3.3.3.4. Avaliação Laboratorial

A pergunta “Qual é a composição mineralógica da argila?”, é um problema de solução definida, pois, é sempre possível determinar a composição mineralógica qualitativa quando se possui equipamento e treinamento adequados. São necessários ensaios químicos (análises químicas, índice de inchamento, determinação dos cátions trocáveis, ataques químicos específicos); ensaios físico-químicos (granulometria, pH, área específica, ensaios de coloração e adsorção; análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)); ensaios físicos (DRX); microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)), espectrometria no infravermelho (IV); fluorescência de raios-X (FRX) (DE SOUSA SANTOS, 1975, p. 155).

#### 3.3.3.5. Aplicações

As propriedades especiais de bentonita (hidratação, inchamento, absorção de água, viscosidade e tixotropia) o tornam num material valioso para uma ampla variedade de usos e aplicações industriais. Dentre os múltiplos usos destacam-se as indústrias de: fundição; construção e engenharia civil; mercados do meio ambiente; fluidos de perfuração; mercados de óleos/alimentos; agricultura; peletização; mercados de farmacêuticos, cosméticos e medicamentos; detergentes; tintas, corantes e polidores; papel; catalisadores; nanoplásticos; tecnologias de fibras (BENTONITE, PYROPHYLLITE AND TALC IN THE REPUBLIC OF SOUTH AFRICA, 2004).

### 3.3.4. Argilas Organofílicas

Nanocompósitos poliméricos-silicato em camadas são preparados pela incorporação de materiais de silicatos em camadas finamente dispersos na matriz polimérica. No entanto, na preparação desses nanocompósitos, a elevada afinidade entre a carga mineral (argila) e o polímero é altamente desejada, pois uma interação físico-química fraca entre os componentes orgânicos e inorgânicos resulta no decréscimo de propriedades, tais como dureza, rigidez, resistência, etc.

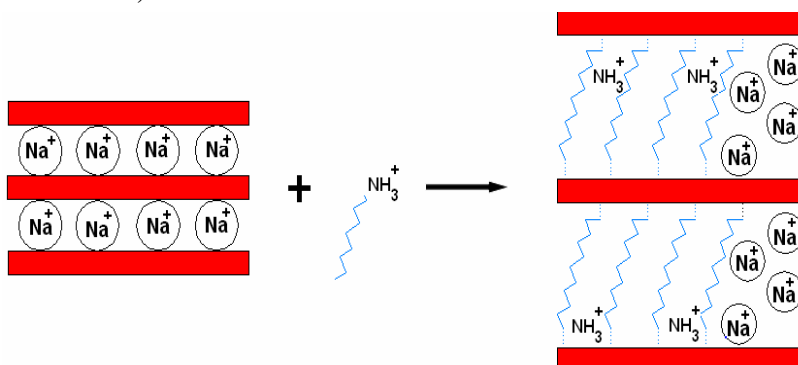
Conforme foi referenciado anteriormente, a bentonita, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita é a argila mais comumente usada na obtenção de Nanocompósitos poliméricos-silicato em camadas. Porém, as interações entre as cargas minerais (que



normalmente são de natureza hidrofílica) e os polímeros são dificultadas pelo fato de que as cargas minerais apresentam superfícies polares, devido à presença de grupos hidroxilas, aliadas a elevados valores de áreas de superfície específica, ao passo que os polímeros geralmente apresentam superfícies apolares. Esta incompatibilidade polar faz com que a carga mineral não seja “molhada” pelo polímero, assim como não haja a sua dispersão.

Os silicatos em camadas no seu estado puro são apenas miscíveis com polímeros hidrofílicos, tais como poli(etileno óxido) e poli(vinil álcool). Para permitir que sejam miscíveis com polímeros hidrofóbicos, as camadas superficiais do silicato devem ser modificadas organicamente através duma reação de troca iônica usando surfactantes catiônicos orgânicos, incluindo aminoácidos, sais orgânicos de amônio ou tetra fosfônios orgânicos. Esta reação está esquematicamente ilustrada na Figura 12. Nessa reação, os íons inorgânicos de sódio (relativamente pequenos), são substituídos por cátions orgânicos mais volumosos. A reação de troca iônica tem duas conseqüências: por um lado, o espaçamento entre as camadas individuais é ampliado, permitindo a acomodação das cadeias de polímeros entre elas e em segundo lugar, as propriedades da superfície de cada placa passam de hidrofílicas para hidrofóbicas (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; KAYA, 2006).

**Figura 12: Modificação de superfícies de argila através da reação de troca iônica, substituindo os cátions de Na com cátions do surfactante**



Fonte: Adaptado de KAYA, 2006.

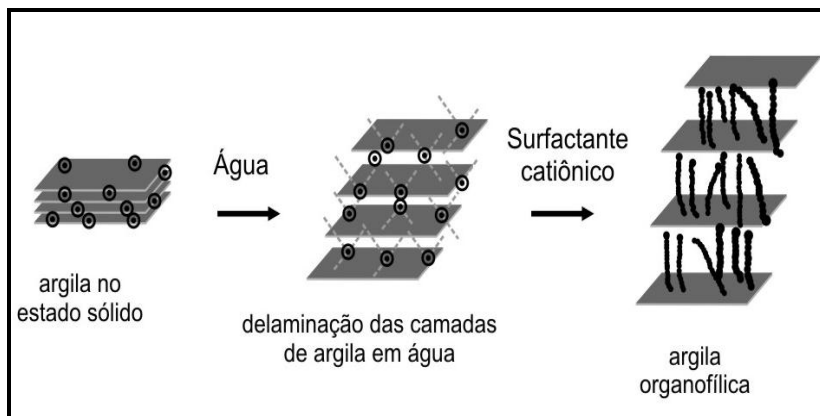
O alto poder de inchamento e o valor da capacidade de troca catiônica são as propriedades que melhor justificam a grande preferência na utilização das argilas esmectíticas (na forma sódica) em nanocompósitos poliméricos, pois permitem a modificação superficial das suas camadas.

Várias técnicas podem ser empregadas na síntese de argilas organofílicas. Essas técnicas incluem: adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas, tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma e a mais comum, que consiste na troca dos íons do espaço interlamelar. O método referente à troca dos cátions inorgânicos por cátions orgânicos vem sendo utilizado há cinco décadas. Nele é realizada uma modificação superficial da argila bentonítica com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente  $\text{Na}^+$  (monovalente), pelos cátions orgânicos, geralmente de sais quaternários de amônio, embora outros tipos de sais possam ser utilizados, tais como sais de sulfônio e de fosfônio (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; SILVA, 2010).

A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca catiônica da argila. A técnica consiste basicamente em dispersar a argila em água, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido (SILVA, 2010).

Não existem condições de processamento definidas para preparação das argilas organofílicas, mas um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 13. Como alternativa ao método de organofilização em dispersão aquosa, tem-se o método seco, em que o processo reacional entre a argila e o surfactante acontece a temperaturas de aproximadamente  $60^\circ\text{C}$  em um misturador de alto cisalhamento. Porém, a síntese em meio aquoso, além de apresentar melhores resultados de troca catiônica, ainda auxilia na remoção de impurezas da argila, substâncias estas que podem ficar retidas no material final quando realizado o processo a seco (SILVA, 2010).

**Figura 13: Esquema de troca de cátions em argila**



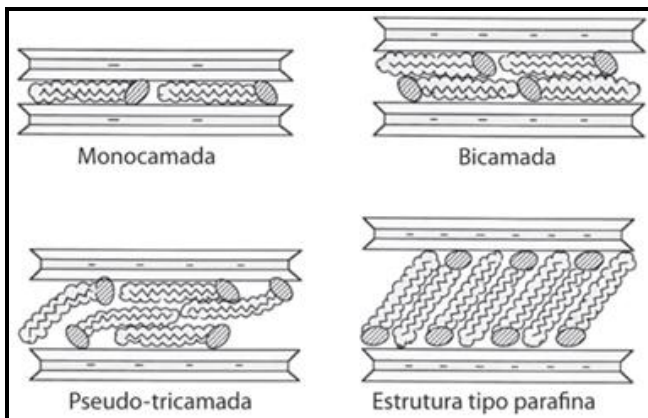
Fonte: Adaptado de SILVA, 2010.

#### 3.3.4.1. Estrutura das argilas organofílicas

A orientação das cadeias orgânicas no silicato inicialmente foi deduzida a partir de medições de IV e de DRX. Dependendo da carga lamelar (densidade dos cátions interlamelares) da argila e do comprimento da cadeia do íon orgânico, diferentes arranjos das moléculas orgânicas entre as camadas podem ser formados. A geometria da superfície e o grau de troca também podem influenciar. Conforme ilustrado na Figura 14, os íons orgânicos podem ter orientação paralela à superfície das camadas do silicato como mono ou bicamada, ou, dependendo da densidade do empacotamento e do comprimento da cadeia os íons podem ficar em posições pseudo-tricamadas ou ainda ficar inclinados formando uma estrutura parafínica, podendo ser mono ou bicamada (PAIVA et al., 2008).

Segundo PAIVA et al. (2008), a formação de monocamadas, bicamadas e pseudotricamadas de íons de alquilamônio nos espaços interlamelares da montmorilonita foi estudada por *Lagaly et al.* em 1976. O espaçamento basal ( $d_L$ ) da montmorilonita organofilizada varia de uma forma característica com o comprimento da cadeia do alquilamônio ( $n_c$ ), Figura 15. Ou seja, diferentes tipos de sais, em função dos diferentes comprimentos das cadeias alquílicas produzem argilas organofílicas com espaçamentos basais variados.

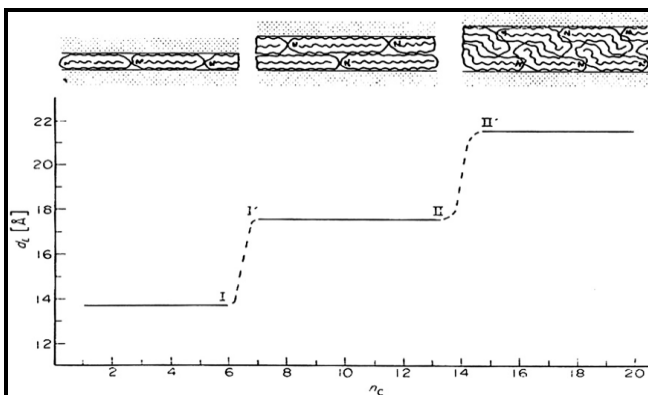
**Figura 14: Agregação da cadeia alquílica nas galerias da argila**



Fonte: Adaptado de SILVA, 2010.

Conforme se pode ver na Figura 15, estruturas de monocamadas são caracterizadas por espaçamento basal próximo de 1.35 nm, as estruturas de bicamadas com valores próximo de 1.75 nm e o espaçamento basal para pseudo-camadas assume valor próximo de 2.17 nm (OLIVEIRA, 2009).

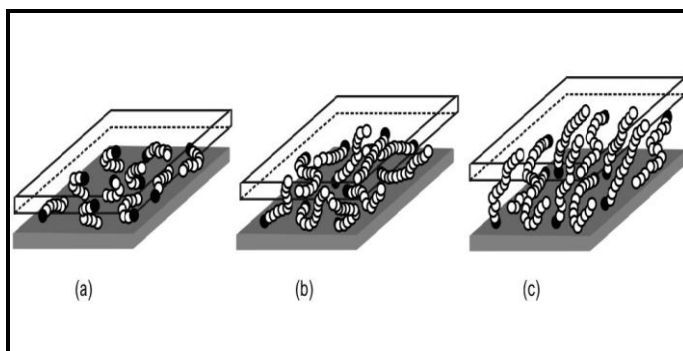
**Figura 15: Variação dos espaçamentos basais de montmorilonitas organofilizadas com o comprimento da cadeia ( $n_c$ ) devido à formação de monocamadas, bicamadas e de pseudotricamadas dos íons de alquilamônio nos espaços interlamelares**



Fonte: Adaptado de PAIVA et al., 2008.

A Figura 16 mostra uma representação esquemática das estruturas intercaladas por cadeias alquílicas de sais quaternários de alquilamônio com diferentes comprimentos. Pode ser observado que com o aumento do número de átomos de carbono, as cadeias adotam estruturas mais ordenadas (SILVA, 2010).

**Figura 16: Modelos de agregação das cadeias alquila: a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário, desordem no plano e interligação para formar estruturas de quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino**



Fonte: Adaptado de SILVA, 2010.

#### 3.3.4.2. Sais Quaternários de Amônio

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas. De fato, tem sido demonstrado que a substituição dos cátions trocáveis inorgânicos nas cavidades ou "galerias" da estrutura do silicato por surfactantes de alquilamônio pode compatibilizar a química da superfície da argila e da matriz polimérica hidrofóbica (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

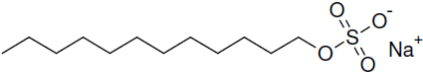
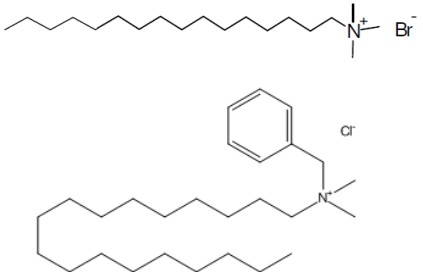
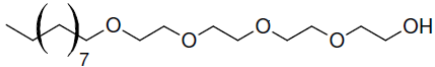
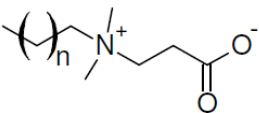
Sais quaternários de amônio constituem uma vasta categoria de compostos químicos, geralmente possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa, com 12 a 20 átomos de carbono, em média, ligados diretamente ao átomo de nitrogênio onde se localiza a parte polar da molécula. Esses sais representam o estado final na

alquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e, a carga positiva deste átomo é neutralizada por um anion, geralmente um halogênio. Por sua vez, surfactantes catiônicos são agentes tensoativos, formados por moléculas anfifílicas, cujas estruturas moleculares caracterizam-se por apresentar, no mínimo, duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) que tem afinidade com a água e outra hidrofóbica (apolar) que tem afinidade com moléculas de ácidos graxos (COELHO, 2008; SILVA, 2010).

Os tensoativos são classificados conforme a natureza do grupo hidrofílico em: Aniônicos, Catiônicos, não Iônicos e Zwitteriônicos.

Alguns exemplos de surfactantes, classificados de acordo com o grupo polar, podem ser vistos na Tabela 1.

**Tabela 1: Classificação de surfactantes de acordo com o grupo hidrofílico**

Surfactante	Estrutura	Classificação
Dodecil Sulfato de Sódio		Aniônico
Brometo de cetil trimetil amônio e Cloreto de alquil dimetil benzil amônio		Catiônico
Mono-n-dodecil éter-tetra etilenoglicol		Não – iônico
Propionato de N-alkil-N,N dimetil-β-amônio		Zwitteriônico

Fonte: SILVA, 2010.

Atualmente diversos tipos de sais quaternários de amônio têm sido usados na modificação de argilas, em escala de laboratório. Os tipos de sais quaternários, que geralmente estão na forma de cloreto ou brometo, comumente usados na preparação de argilas organofílicas destacam-se: haleto de diestearil dimetil amônio, haleto de dialquil dimetil amônio, haleto de alquil benzil dimetil amônio, haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio, haleto de alquil trimetil amônio e haleto de cetil trimetil amônio (PAIVA et al., 2008).

No caso das argilas organofílicas comerciais para nanocompósitos verifica-se que o tipo de sal empregado na modificação da argila tem influência na afinidade com o tipo de polímero em função da polaridade do mesmo, ou seja, polímeros mais polares requerem argilas mais polares enquanto para polímeros apolares argilas com menor polaridade são mais adequadas. Para polímeros apolares como polipropileno e polietileno as argilas são geralmente modificadas com haletos de diestearil dimetil amônio enquanto para polímeros polares como a poliamida, poli(tereftalato de etileno), as argilas são modificadas com haletos de alquil benzil dimetil amônio ou haletos de alquil dimetil hidroxietil amônio. Para as argilas organofílicas empregadas como material adsorvente, as que são modificadas com sais contendo grupos benzílicos favorecem a adsorção de poluentes aromáticos como benzeno, tolueno, fenol, e seus derivados clorados (PAIVA et al., 2008).

Conforme dito anteriormente, a ausência de polaridade para a maior parte de polímeros (polímeros hidrofóbicos) dificulta a interação e a intercalação das cadeias desses materiais entre as lamelas das partículas da argila. Entretanto, na maioria dos casos, a modificação orgânica das camadas superficiais do silicato usando surfactantes catiônicos orgânicos não chega a ser suficiente para garantir uma efetiva intercalação das cadeias e nesse caso, é preciso incorporar um terceiro componente que funcione como um agente compatibilizante. No item seguinte faz-se uma descrição sobre os agentes compatibilizantes.

### 3.4. AGENTES COMPATIBILIZANTES

Para produzir um bom compósito, a melhoria na adesão entre o material plástico e a carga mineral é muito importante. A ligação química promovida por agentes de acoplamento (sais quaternários de amônio) adicionados ao compósito é um dos mais eficientes mecanismos de adesão, pois basicamente funciona como uma ponte entre a interface da matriz polimérica e a carga, e é dependente da

quantidade e do tipo de ligações químicas existentes após a formação do compósito. Entretanto, para os casos de matriz polimérica com baixa ou nenhuma polaridade (e.g. polipropileno e polietileno) uma intercalação direta entre a matriz polimérica e as camadas do silicato organicamente modificadas nem sempre é possível. Ou seja, para além dos agentes de acoplamento, também pode ser realizada a modificação superficial da matriz polimérica, através de grafitações desta com materiais contendo grupos polares reativos como o anidrido maleico ou os ácidos metacrílicos, ambos podem ser ligados a matriz polimérica e ainda a carga, aumentando desta forma a dispersão das partículas, a estabilidade dimensional e as propriedades mecânicas e térmicas do compósito resultante (DEKA E MAJI; GORGA, 2007; BHATTACHARYA, 2008; MOTAUNG e LUYT, 2010).

A adição de um AC contribui para a existência de uma “miscibilidade parcial” entre dois ou mais componentes imiscíveis de uma mistura. Existe uma série de estratégias disponíveis para se compatibilizar sistemas (polímero/argila, por exemplo). As principais estratégias utilizadas residem na adição de um terceiro componente na mistura, tais como copolímeros em bloco e grafitados, polímeros reativos, compostos de baixa molaridade, ionômeros, agentes de reticulação, cargas inorgânicas e catalisadores. Dentre essas alternativas, as mais utilizadas são a adição de copolímeros em bloco, copolímeros grafitados e polímeros reativos às misturas. Os copolímeros em bloco ou grafitados normalmente são aplicados em misturas de homopolímeros que possuam unidades repetitivas idênticas ou similares quimicamente a cada segmento do copolímero utilizado (SADI, 2010).

### 3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS

#### 3.5.1. Ensaio de Inchamento de Foster em meios não aquosos

Um simples ensaio de inchamento de Foster em meios não aquosos (meios orgânicos) pode de alguma forma, fornecer uma informação parcial sobre a intercalação ou não das moléculas orgânicas dos sais quaternários no espaço interlamelar da argila.

Se por um lado as bentonitas naturais apresentam a capacidade de adsorver água (caráter hidrofílico), o mesmo já não se pode dizer em relação aos fluidos não aquosos, onde as propriedades de dispersão e expansão são altamente desejadas. Nos fluidos não aquosos as argilas



bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento químico (troca catiônica). Após a troca catiônica, as argilas apresentam as propriedades de dispersão e expansão em meios orgânicos como, por exemplo, os derivados de petróleo, e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado, que dependerá do grau de substituição catiônica (FERREIRA et al., 2008). A dispersão da argila organofílica em compostos orgânicos evidencia a sua afinidade por esses compostos de uma forma qualitativa (OLIVEIRA, 2009).

### **3.5.2. Difração de Raios-X**

A DRX é a técnica mais utilizada para caracterizar híbridos de surfactante e argila. A técnica permite fazer um acompanhamento da efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais, observando-se o aumento da distância interplanar  $d(001)$ , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm (dependendo da umidade da amostra) para valores situados geralmente entre 2,0 e 4,0nm. O valor do espaçamento basal (determinado a partir da lei de *Bragg*) adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do surfactante empregado e metodologia de preparação usada (SILVA, 2010).

### **3.5.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier**

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para o químico orgânico e outros interessados está situada entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTREIN et al., 2007, p. 70). É um método de caracterização física para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. Isto é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho. Os instrumentos usados são chamados espectrômetros de infravermelho, e a propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelha.

O objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um material dado. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico

de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

A espectrometria com transformações de Fourier (FT-IR), que se desenvolveu muito na última década, apresenta várias vantagens sobre os instrumentos de dispersão. O fato de se dispensar o uso de monocromadores, por exemplo, faz com que a totalidade da faixa de radiação passe simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo (vantagem de Fellgett). Isso permite resoluções extremamente altas ( $\leq 0.001 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, como os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente (SILVERSTREIN et al., 2007, p. 76).

Em argilas organofílicas o IV fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase de alquilamônio entre as galerias da argila. Os resultados revelam as variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  dos sais orgânicos como função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura (PAIVA et al., 2008).

#### **3.5.4. Análise Térmica**

Apesar do sucesso relativo da intercalação/esfoliação de argilas por polímeros fundidos, este método ainda apresenta algumas dificuldades práticas que impedem que ele seja utilizado em escala industrial. Além da necessidade da escolha adequada do trio polímero/argila/surfactante, de modo que se obtenha a compatibilidade necessária para uma boa dispersão, é preciso estar atento à estabilidade térmica do surfactante nas temperaturas de processamento dos nanocompósitos. Estudos de degradação mostram que a decomposição de alguns sais pode começar a ser significativa em temperatura da ordem de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Como a maioria dos termoplásticos ao qual a argila organofílica deverá ser incorporada é processada, no mínimo, por volta dessa temperatura, à estabilidade térmica do sal presente na argila deve sempre ser considerada. Certos sais são mais estáveis do que outros, sendo necessário o estudo de cada caso (BARBOSA et al., 2006).

As análises térmicas são um grupo de técnicas, onde uma propriedade física ou química de uma determinada substância, ou de seus produtos de reação, é continuamente monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Análises térmicas têm como função detectar as variações de massa,

conteúdo calorífico (entalpia) ou calor específico de uma amostra com a temperatura (BHATTACHARYA et al., 2008, p. 320; VOGEL, 2002, p. 265).

As técnicas de análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetry Analysis*) e análise térmica diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*), por exemplo, visam caracterizar as propriedades térmicas dos mais diversos materiais. Dados como variações de massa, temperaturas de fusão, cristalização ou decomposição podem ser obtidas pelo aquecimento controlado da amostra sob atmosferas reguladas. Variações de massa da ordem de 0.001 mg podem ser detectadas.

A DTA consiste no aquecimento, a velocidade constante, de um material, juntamente com uma substância termicamente inerte (material de referência), registrando as diferenças de temperatura entre o padrão inerte e o material em estudo, em função da temperatura controlada. Quando ocorrem transformações endo ou exotérmicas, estas aparecem com deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma (SOUSA SANTOS, 1975, p. 277).

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Os resultados são apresentados na forma de gráficos mostrando o comportamento da amostra com a variação da temperatura e na forma de dados numéricos relacionados a eventos térmicos identificados nos gráficos (etapas de variação de massa, eventos endo- ou exotérmicos, etc.).

### 3.6. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

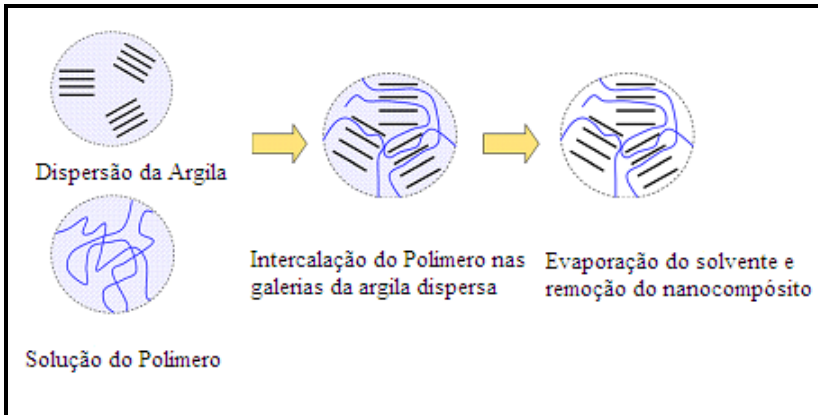
Atualmente existem quatro principais métodos para a produção de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas: (1) síntese de modelo *in situ* (2), intercalação do polímero ou pré-polímero em solução, (3) polimerização *in situ* e (4) intercalação do polímero no estado fundido.

#### 3.6.1. Intercalação do polímero ou pré-polímero em solução

Intercalação do polímero em solução é um processo de dois estágios em que o polímero substitui um solvente adequado, previamente intercalado, como mostrado na Figura 17. Tal substituição

exige uma variação negativa na energia livre de *Gibbs*. Acredita-se que a diminuição da entropia devido ao confinamento do polímero é compensada por um aumento devido à desorção de moléculas do solvente intercaladas. Por outras palavras, a entropia obtida pela desorção de moléculas do solvente é a força motriz para a intercalação de polímeros em solução (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; SOUSA et al., 2006). Portanto, seguindo esta técnica, o silicato em camadas é esfoliado em camadas simples usando um solvente no qual o polímero (ou pré-polímero, no caso de polímeros insolúveis, tais como poliamida) é solúvel.

**Figura 17: Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos pela intercalação do polímero em solução**



Fonte: Adaptado de PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008.

É sabido que tais silicatos em camadas, devido às fracas forças (forças de *van der Waals*) que mantêm as camadas juntas podem ser facilmente dispersas em um solvente adequado (LIMA, 2007). Depois do inchamento da argila organofílica no solvente, o polímero é adicionado à solução e intercalado entre as camadas da argila. A etapa final consiste na remoção do solvente, ou por vaporização, geralmente sob vácuo, ou por precipitação. Após remoção do solvente as folhas voltam a se juntar, comprimindo o polímero para formar uma estrutura de nanocompósito. Sob este processo também são produzidos nanocompósitos obtidos através de polimerização em emulsão, onde as

camadas do silicato estão dispersas na fase aquosa (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; COELHO, 2008).

Muitos nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas têm sido preparados usando esta técnica. Segundo PAVLIDOU e PAPASPYRIDES (2008), as primeiras tentativas de *Ogata* envolveram a dissolução do polímero em clorofórmio quente, na presença de bentonitas organomodificadas. No entanto, as análises de MET e DRX de amplo ângulo (WAXD) revelaram a formação apenas de microcompósitos e que uma morfologia intercalada não foi atingida. No caso de materiais poliméricos que são infusíveis e insolúveis, mesmo em solventes orgânicos, a única rota possível para produzir nanocompósitos com este método é a utilização de polímeros precursores que podem ser intercalados em camadas de silicato e depois termicamente ou quimicamente convertido para o polímero desejado.

Entretanto, apesar de um grande número de nanocompósitos ter sido produzido pela intercalação do polímero em solução, é importante notar que, ao utilizar este método, a intercalação ocorre apenas para determinados sistemas polímero/argila/solvente, o que significa que para um dado polímero tem que se encontrar uma combinação certa entre argila, modificador orgânico e solvente. A seleção de um solvente é o primeiro critério para alcançar os níveis desejados de esfoliação das argilas organomodificadas em dispersão no polímero (TJONG, 2006). Além disso, do ponto de vista industrial, este método pode envolver o uso de elevadas quantidades de solventes orgânicos, que normalmente são ambientalmente hostis e economicamente proibitivos. A maior vantagem deste método é que podem ser sintetizados nanocompósitos intercalados baseados em polímeros, com baixa ou mesmo sem nenhuma polaridade.

### **3.6.2. Síntese de Modelo (Tecnologia sol-gel)**

Este método é completamente diferente de todos os outros. Neste método, usando polímeros como modelos, as partículas em escala nanométrica são sintetizadas a partir de soluções precursoras (KUMAR et al., 2009). Os argilominerais são processados diretamente dentro da matriz polimérica pelo tratamento hidrotérmico, usando uma solução aquosa (ou gel) contendo o polímero e os blocos de construção de silicatos. Como precursores para o sol de sílica da argila, hidróxido de magnésio sol e fluoreto de lítio são usados. Durante o processo, o polímero ajuda a nucleação e crescimento dos cristais inorgânicos de acolhimento e fica aprisionado dentro das camadas enquanto esses

crecem. Embora teoricamente este método tenha um potencial de promover a dispersão das camadas de silicato numa única etapa do processo, sem a necessidade da presença do íon ônio, apresenta sérias desvantagens. A primeira de todas é que a síntese de argilominerais geralmente requer altas temperaturas, que decompõem os polímeros. Uma exceção é a síntese de argilominerais do tipo hectorita que pode ser realizada em condições relativamente suaves. Outro problema é a tendência de agregação das camadas do silicato em crescimento. Portanto, essa técnica, apesar de amplamente utilizada para a produção de nanocompósitos de hidróxidos de dupla camada, é muito menos desenvolvida para silicatos em camadas. No entanto, deve-se mencionar que vários pesquisadores têm aplicado o método com sucesso para a preparação de materiais nanocompósitos. Por exemplo, Carrado et al. e Carrado e Xu sintetizaram hectoritas a partir de géis constituídos de sílica, hidróxido de magnésio, fluoreto de lítio, e polímeros como poli(vinil álcool), polianilina e poliácridonitrila. Evidentemente, algumas camadas de silicato agregaram, mas a maioria deles manteve-se uniformemente distribuídas na matriz poliméricas (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

### 3.6.3. Polimerização *in situ*

Polimerização *in situ* foi o primeiro método usado para sintetizar nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas baseados em poliamida 6 (produzidos pelo grupo de pesquisa da *Toyota*) (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Nesta técnica, o silicato em camadas modificado é inchado por um monômero líquido adequado ou uma solução de monômero. O monômero migra para as galerias do silicato em camada, para que a reação de polimerização possa ocorrer entre as folhas intercaladas. A reação pode ser iniciada quer pelo calor ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado ou por um iniciador ou catalisador orgânico catiônico fixado através da troca catiônica dentro do espaço interlamelar antes da etapa de expansão pelo monômero. A polimerização produz polímeros de cadeia longa dentro das galerias da argila. Sob condições em que taxas de polimerização intra e extra-galeria são devidamente equilibradas, as camadas da argila são delaminadas e o material adquire uma estrutura desordenada (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Acredita-se que a força motriz indireta para a esfoliação é a polimerização. A argila, devido à sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares para suas galerias até o equilíbrio ser

alcançado. As reações de polimerização ocorrem entre as camadas de polaridade mais baixas das moléculas intercaladas e deslocam o equilíbrio. Isto permite que novas espécies polares se difundam entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila (SOUSA, 2006).

Outra poliamida, *nylon 12*, também tem sido reportada para a formação de nanocompósitos via polimerização *in situ*. A técnica de polimerização *in situ* tem sido ainda aplicada para a preparação de nanocompósitos baseados em polímeros termoplásticos diferentes de poliamida, incluindo polimetilmetacrilato, poliestireno, polibenzoxale, poliolefinas (polipropileno e polietileno) e PET (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

No entanto, vale mencionar que, embora a polimerização *in situ* tenha provado o sucesso na preparação de vários nanocompósitos-silicatos em camadas, inconvenientes desta técnica têm sido apontados: (1) a rota de preparação consome muito tempo (a reação de polimerização pode levar mais de 24 h); (2) esfoliação nem sempre é termodinamicamente estável, e as plaquetas podem reagregar durante as etapas subseqüentes de processamento; e (3) o processo está disponível apenas para o fabricante de resina o qual é capaz de dedicar uma linha de produção para esta finalidade.

Apesar das desvantagens acima apontadas em relação à polimerização *in situ*, esta é a única técnica viável para a preparação de nanocompósitos baseados em polímeros termofixos, desde que tais nanocompósitos obviamente não possam ser sintetizados por intercalação por fusão, que é o outro método de preparação comercialmente importante (TJONG, 2006).

### **3.6.4. Intercalação do polímero no estado fundido**

Esta técnica consiste em misturar o silicato em camadas com a matriz polimérica no estado fundido. Sob tais condições - se as superfícies das camadas estiverem suficientemente compatíveis com o polímero escolhido - o polímero pode “rastejar” dentro do espaço interlamelar e formar, quer um nanocompósitos intercalado ou um nanocompósito esfoliado.

#### **3.6.4.1. Vantagens da técnica**

Para a maioria de polímeros tecnologicamente importantes, tanto a polimerização *in situ* como intercalação do polímero em solução são limitadas porque nem sempre monômero apropriado nem um sistema

polímero/silicato/solvente compatível são disponíveis. Além disso, elas não são sempre compatíveis com as atuais técnicas de processamento de polímeros. Essas desvantagens fazem com que os pesquisadores optem pelo método de intercalação do polímero no estado fundido, que é o mais versátil e ambientalmente benigno entre todos os métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas.

Como já mencionado anteriormente, a preparação de nanocompósitos via intercalação de polímero fundido envolve recozimento, normalmente sob cisalhamento, de uma mistura de polímeros e silicatos em camadas acima do ponto de amolecimento do polímero. Durante o recozimento, as cadeias poliméricas difundem da massa fundida do polímero nas galerias entre as camadas do silicato, como mostrado na Figura 18. A força motriz envolvida neste processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila organofílica (SOUSA, 2006).

**Figura 18: Processo de intercalação no estado fundido**



Fonte: Adaptado de PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008.

As vantagens de formar nanocompósitos através do processo de intercalação no estado fundido são bastante atraentes, tornando esta técnica uma nova abordagem promissora que expandirá de forma significativa as oportunidades comerciais para a tecnologia de nanocompósitos. Se for possível tecnicamente, a intercalação do polímero no estado fundido será muito mais econômica e mais simples do que a polimerização *in situ*. O processo de intercalação do polímero em estado fundido é um processo flexível e comercial capaz de produzir uma variedade de produtos em grande escala, para além de minimizar os



custos de capital por causa da sua compatibilidade com os processos atualmente existentes (TJONG, 2006). Ou seja, o processamento em estado fundido permite que os nanocompósitos sejam formulados diretamente usando dispositivos de composição comuns como extrusoras ou misturadores, sem o necessário envolvimento de produção de resina. O processamento no estado fundido é amigo do ambiente, uma vez que não são necessários solventes, e isso aumenta muito a especificidade para a intercalação de polímero (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Assim, a maioria de polímeros termoplásticos, incluindo poliamida, o PET (e PET reciclado), copolímero de etil-vinil acetato, termoplástico de poliuretano, poliolefinas, policaprolactona, etc., tem sido utilizada para estudar a formação de nanocompósitos por intercalação no estado fundido. Parâmetros chave neste método são, basicamente, as condições de processamento (perfil de temperatura, velocidade de rotação da rosca da extrusora, duração da mistura e a presença de ambiente oxidativo), bem como a natureza química das nanocargas e do seu surfactante (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010).

Na Tabela 2 faz-se o resumo das técnicas de processamento de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas, mostrando-se para cada técnica a força motriz do processo, vantagens e desvantagens e exemplos de alguns nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas produzidos com essas técnicas.

Portanto, o objetivo final para cada um dos métodos acima descritos é de produzir um material nanocompósito polimérico que tenha uma estrutura com elevado desempenho, ou seja, um material com estrutura esfoliada. Deve-se notar, no entanto, que até ao momento a maioria desses materiais tem sido produzida apenas em escala laboratorial; e até pouco tempo atrás, a investigação centrou-se na verificação da esfoliação da argila (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

A obtenção de um nanocompósito polimérico de estrutura esfoliada é bastante desejada, pois o espalhamento das camadas individuais do silicato na matriz polimérica permite homogeneidade do material resultante. No entanto, na prática é raro encontrar uma estrutura completamente esfoliada. A predominância de apenas uma morfologia pode ocorrer, entretanto, na realidade, a morfologia é constituída pela mistura das estruturas esfoliada e intercalada. A seguir faz-se a descrição dos três tipos possíveis de estruturas de nanocompósitos poliméricos que podem ser obtidas aplicando um dos métodos acima descritos.

**Tabela 2: Técnicas de processamento para nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas**

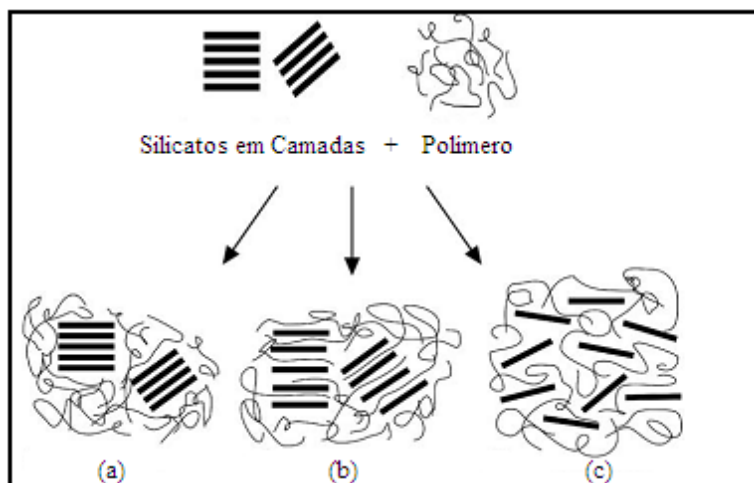
Processamento	Força motora	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polimerização <i>in situ</i>	Força da interação entre o monômero e a superfície do silicato: evolução entálpica durante a polimerização intercalar.	Apropriada para polímeros pouco ou não solúveis: um processo convencional para nanocompósitos termofixos.	A esfoliação do silicato depende da extensão do inchamento do silicato e da taxa de difusão de monômeros na galeria: oligômero pode ser formado a partir de uma polimerização incompleta.	Nylon 6, epóxi, poliuretano, poliestireno, polietileno óxido, poliésteres insaturados, polietileno tereftalato.
Intercalação do polímero ou pré-polímero em solução	Entropia ganha pela desorção do solvente, que compensa a diminuição da entropia conformacional de polímeros intercalados.	Preferência a polímeros solúveis em água	Sistemas solvente polímero-silicato nem sempre estão disponíveis: uso de grandes quantidades de solvente; co-interação pode ocorrer entre o solvente e o polímero.	Epóxi, poliimida, polietileno, polimetil metacrilato.
Intercalação do polímero no estado fundido	Contribuição entálpica das interações de polímero-organossilicato	Abordagem benigna para o meio ambiente: solventes não são necessários	Penetração lenta do polímero dentro da galeria confinada	Nylon 6, poliestireno, polietileno tereftalato.

Fonte: Adaptado de KAYA, 2006.

### 3.7. ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS/ ARGILA

A conversão da argila inorgânica hidrofílica para argila organofílica hidrofóbica também melhora as propriedades de adesão da superfície entre as fases orgânica e inorgânica quando uma matriz polimérica hidrofóbica é envolvida. As potenciais aplicações da argila organofílica como carga de reforço efetiva para polímeros tem levado muitos pesquisadores a investigarem o seu comportamento estrutural.

**Figura 19: Esquema de diferentes tipos de estruturas resultantes da interação dos silicatos em camadas e polímeros: (a) compósito de fases separadas, (b) nanocompósitos intercalado e (c) nanocompósitos esfoliado**



Fonte: Adaptado de KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010.

De acordo com o filossilicato, íon orgânico introduzido entre as camadas do argilomineral e do polímero utilizado para a obtenção do nanocompósito polimérico, três tipos extremos de estruturas podem ser obtidos, como apresentado na Figura 20. Quando não é possível intercalar o polímero entre as camadas do silicato, obtém-se um compósito convencional (Figura 19a). Se as cadeias do polímero intercalam-se entre as camadas do silicato, obtém-se um nanocompósito com estrutura intercalada (Figura 19b). Neste caso as cadeias

poliméricas estendidas penetram nos espaços entre as galerias do silicato. Isto conduz a uma expansão do espaçamento entre as galerias da argila, porém sua estrutura é mantida. Se as camadas do silicato são completamente dispersas no polímero obtém-se um nanocompósito de estrutura esfoliada. Numa estrutura esfoliada, as camadas individuais do silicato perdem a sua geometria de camada como resultado da delaminação, e espalham-se caoticamente pela matriz polimérica (Figura 19c) (COELHO, 2008; TJONG, 2006).

Como descrito anteriormente, nanocompósitos poliméricos freqüentemente apresentam propriedades superiores aos compósitos convencionais. As propriedades melhoradas são geralmente alcançadas com menores teores de carga em comparação com sistemas convencionalmente incorporados. Entre essas propriedades, o grande aumento inesperado no módulo (tração ou módulo de *Young* e módulo de flexão) de nanocompósito com teores de enchimento às vezes tão baixos como 1% em peso tem atraído muita atenção. A estabilidade térmica e retardamento de fogo através da formação de carvão são outras propriedades interessantes exibidas por nanocompósitos. Os novos materiais também têm sido estudados e aplicados para as suas propriedades de barreira superiores contra o transporte de gás e vapor. Dependendo do tipo de materiais poliméricos, eles também podem apresentar propriedades interessantes, no quadro da condutividade iônica ou controle da expansão térmica. Esta combinação única de propriedades otimizadas, redução de peso e baixo custo já gerou produtos comerciais, principalmente em aplicações automotivas e de embalagens (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010). Na seção a seguir são descritas algumas dessas propriedades.

## 3.8. PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

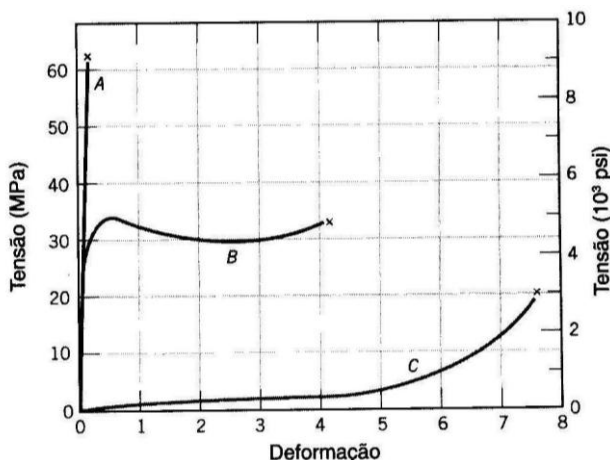
### 3.8.1. Propriedades Mecânicas

Propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam as respostas dos polímeros às influências mecânicas externas, sendo manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis quando submetidos a esses esforços externos (LIMA, 2007).

Os materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico pouco uniforme. Por exemplo, um material termorígido ou um

termoplástico vítreo (como o poliestireno) apresentam um comportamento tão frágil que lembra o comportamento mecânico de um material cerâmico. Por outro lado, os materiais termoplásticos parcialmente cristalinos apresentam curvas de tensão versus deformação no ensaio de tração que lembram os metais dúcteis. Já os elastômeros apresentam um comportamento atípico. Eles apresentam uma região elástica muito extensa. Além disto, esta região elástica não é totalmente linear, ao contrário da maioria dos sólidos (PADILHA, 2000, p. 260). Estes três tipos de comportamento são ilustrados na Figura 20.

**Figura 20: O comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva C).**



Fonte: Adaptado de CALLISTER Jr., 2008, p. 381.

### 3.8.1.1. O mecanismo de reforço de silicatos em camadas

Cargas rígidas são naturalmente resistentes ao esforço, devido ao seu elevado módulo. Portanto, quando uma matriz relativamente macia é reforçada com essas cargas, o polímero, torna-se altamente restringido mecanicamente. Isso permite que uma porção significativa duma carga aplicada seja realizada pelo enchimento, supondo, é claro, que a ligação entre as duas fases é adequada. A partir deste mecanismo torna-se óbvio que quanto maior a superfície da carga de reforço em contato com o polímero, maior será o efeito do reforço. Isso poderia explicar o porquê

silicatos em camadas, tendo uma área de superfície específica extremamente elevada (da ordem de  $800\text{m}^2/\text{g}$ ) impartam melhorias dramáticas no módulo, mesmo quando presentes em quantidades muito pequenas em um polímero. Na verdade, a baixa carga de silicato necessária em nanocompósitos para efetuar melhorias significativas nas propriedades é provavelmente a sua característica mais marcante. Em muitos sistemas poliméricos preenchidos por cargas convencionais, o módulo aumenta linearmente com a fração de volume da carga de enchimento, enquanto que para os nanocompósitos concentrações muito menores de cargas de enchimento aumentam o módulo de forma acentuada e com uma maior extensão. Cargas com elevada razão de aspecto como silicatos em camadas (que pode variar de 10 a 1000), a área de superfície exposta ao polímero é enorme e, portanto, os aumentos significativos do módulo alcançados pela adição de pequenas quantidades de nanopartículas em matrizes poliméricas não são surpreendentes (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; MONDRAGON et al., 2009; MADALENO et al., 2010).

### 3.8.1.2. Módulo de Elasticidade e Resistência

O módulo de elasticidade, expressando a rigidez de um material no início de um ensaio de tração, tem-se mostrado extremamente melhorado quando nanocompósitos são formados. Na verdade, a rigidez do material é substancialmente melhorada seja qual for o método de preparação (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Em geral, a adição de um silicato em camadas organicamente modificado na matriz polimérica resulta em melhorias significativas no módulo de elasticidade e na resistência à tração e ao impacto quando comparado com a do material do polímero puro. Além disso, o módulo também tende a aumentar à medida que diminui o tamanho das partículas, devido à maior probabilidade de dispersão na matriz polimérica (KHAN, 2009). Por exemplo, segundo PAVLIDOU e PAPASPYRIDES (2008), Gorrasi et al. relataram um aumento de 216 para 390 MPa para um nanocompósito de policaprolactona contendo 10% em peso de montmorilonita tratada com amônia, enquanto num outro estudo, o módulo foi aumentado de 120 para 445 MPa com adição de 8% em peso de argila também tratada com amônia em policaprolactona. Ainda segundo PAVLIDOU e PAPASPYRIDES (2008), Shelley et al. relatou uma melhoria em 175% na tensão de escoamento acompanhado de um aumento de 200% no módulo de tração do nanocompósito de poliamida contendo 5% em peso de argila.

Como referenciado anteriormente, outros fatores como a modificação orgânica da argila e da adição de compatibilizantes na matriz polimérica também podem desempenhar um papel crucial na melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

### 3.8.1.3. Tenacidade e Tensão

A tenacidade de um material é a sua capacidade para absorver energia na região plástica durante o processo de fratura. Uma maneira de se avaliar a tenacidade de um material é através da área total sob a curva tensão versus deformação obtida em um ensaio de tração. Esta área é uma indicação da quantidade de trabalho por unidade de volume que pode ser realizado no material sem causar a sua fratura. A tenacidade está relacionada tanto com a resistência quanto com a ductilidade do material. A tenacidade à fratura pode ser definida de uma maneira mais precisa como sendo a habilidade do material em resistir à propagação instável de uma trinca, quando submetido a um carregamento estático (PADILHA, 2000, p. 266).

O comportamento frágil, muitas vezes exibido por nanocompósitos provavelmente é originado a partir da formação de micro-vazios devido ao descolamento de plaquetas da argila a partir da matriz polimérica em caso de falha. Isto tem sido testemunhado através de cuidadosas inspeções de superfícies de fratura e é também correlacionado com as observações por experimentos de deformação *in situ* usando MET (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Entretanto, a combinação das propriedades dos nanocompósitos tais como relativa boa resistência ao impacto, juntamente com um módulo de elasticidade elevado, bom módulo à flexão, etc., fez com que estes materiais substituíssem, por exemplo, *nylon* reforçado com fibras de vidro ou polipropileno na produção de capas de correias dentadas de motores automotivos. A capa da correia, obtida por moldagem por injeção, mostrou boa rigidez, excelente estabilidade térmica e inquebrável. E, além disso, permitiu economizar peso até 25% devido ao teor muito reduzido de material inorgânico na composição final (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

### 3.8.2. Propriedades Mecânicas Dinâmicas

A análise mecânica dinâmica mede a resposta do material a uma deformação cíclica (geralmente tensão ou flexão) como uma função da temperatura. Ou seja, sempre que movimentos cíclicos de estresse e

tensão estão envolvidos, propriedades mecânicas dinâmicas são levadas em conta. O módulo de armazenamento dinâmico, uma medida da energia armazenada durante a deformação elástica; módulo de perda, uma medida do amortecimento do material sob carregamento dinâmico; e  $\tan \delta$ , que é a razão entre o módulo de armazenamento dinâmico e o módulo de perda, útil para determinar a ocorrência das transições de mobilidade molecular, tais como a  $T_v$ , são três importantes parâmetros para a análise mecânica dinâmica (KHAN, 2009).

Para nanocompósitos, a principal conclusão derivada de estudos da mecânica dinâmica é que o módulo de armazenamento aumenta a dispersão de um silicato em camadas de um polímero. Este aumento é geralmente maior acima da temperatura de transição vítrea ( $T_v$ ), e para estruturas de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas esfoliadas é, provavelmente, devido à criação de uma rede tridimensional de longas e interligadas camadas de silicato, reforçando o material através da percolação mecânica. Acima da  $T_v$ , quando os materiais se tornam moles, o efeito do reforço das partículas de argila se torna mais proeminente, devido ao movimento restrito das cadeias poliméricas. Isto resulta em um aumento observado do módulo de armazenamento. Em geral, as propriedades mecânicas dinâmicas de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas são mais elevadas do que os sistemas poliméricos puros. Quando há uma efetiva interação entre a matriz polimérica e argila, o módulo de armazenamento, normalmente, aumenta com a composição da argila (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; KHAN, 2009).

### 3.8.3. Propriedades de Barreira

Os polímeros, em comparação com os materiais metálicos, são bastante estáveis em meios líquidos tais como água, soluções inorgânicas ácidas ou básicas, assim como em atmosferas agressivas. No entanto, é importante destacar que a maioria dos polímeros (termoplásticos e termorígidos) absorve pequenas quantidades de água. Por exemplo, o polietileno absorve cerca de 0,1 a 0,2% de água em 24 horas de exposição. Por outro lado, muitos polímeros são atacados e até dissolvidos por alguns solventes orgânicos. Por exemplo, o poliestireno é solúvel em benzeno, tolueno e xileno. Algumas vezes, o polímero não chega a ser dissolvido totalmente, mas a penetração por difusão de líquido ou soluto para regiões entre as cadeias aumenta a separação entre elas e causa inchamento. Além disto, o material torna-se mais mole e dúctil. Outra forma de degradação é causada pela difusão do



oxigênio para regiões entre as cadeias dos termoplásticos, promovendo ligações cruzadas. Esta reação, denominada *envelhecimento*, é acelerada pela luz ultravioleta ou pela luz solar forte e torna o polímero mais duro e frágil (PADILHA, 2000, p. 340).

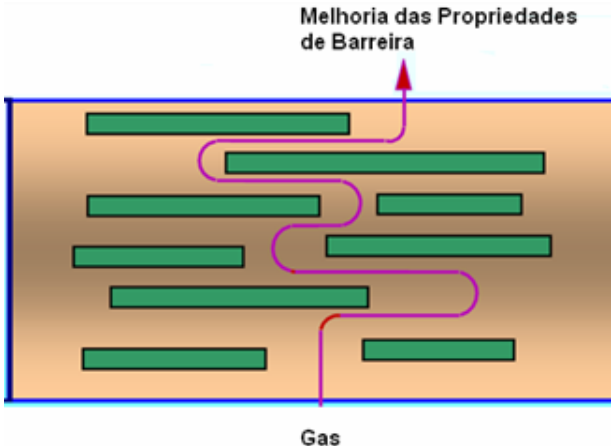
O processo de difusão ou permeação de uma substância através duma matriz polimérica pode ser descrito segundo as etapas elementares seguintes (PIRINGER e BANER, 2008):

- Adsorção da substância na superfície do substrato polimérico, em maiores quantidades líquidas no lado onde a concentração da substância no ambiente da vizinhança é maior;
- Solução da substância, primeiro na região perto da superfície, mais tarde o processo de difusão prossegue em todo o volume do substrato polimérico;
- Difusão para o interior do volume do substrato polimérico, sob o efeito de gradientes de contração;
- Dessorção do substrato polimérico, em maiores quantidades líquidas a partir do lado onde a concentração da substância no ambiente da vizinhança é menor.

No entanto, muitos estudos têm relatado a eficácia das nanoargilas na redução da permeabilidade ao oxigênio e vapor de água dos nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas. A característica de alta relação de aspecto de nanocamadas de silicato em nanocompósitos poliméricos esfoliados tem sido vista como o principal fator para a alta redução da permeabilidade ao gás em filmes preparados a partir de tais nanomateriais. Geralmente, nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas são caracterizados por fortes melhorias de suas propriedades de barreira. A melhoria dramática de propriedades de barreira pode ser explicada pelo conceito de caminhos tortuosos. As teorias mais conhecidas para explicar as melhoradas propriedades de barreira dos nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas são baseadas em uma teoria desenvolvida por Nielsen (1967), que enfoca um tortuoso caminho em torno das placas de argila, forçando o gás permeante a percorrer um caminho mais longo para se difundir através do filme. O aumento no comprimento do caminho é uma função da elevada relação de aspecto característica das nanocamadas de reforço e o volume (%) da carga no compósito. Ou seja, quando nanopartículas impermeáveis são incorporadas num polímero, as moléculas de permeação são forçadas a se mexerem em torno delas em posições

aleatórias, e, portanto, difundem através de um caminho tortuoso, como mostrado na Figura 21 (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; AZEREDO, 2009).

**Figura 21: Representação esquemática do tortuoso caminho percorrido pelo gás permeante em torno das placas de argila**



Fonte: Adaptado de BOTELHO, 2006.

### 3.8.4. Retardância da Chama

Resistência ao fogo de um material define a capacidade desse material ou estrutura para impedir a propagação de fogo e manter a sua integridade mecânica. Em outras palavras, resistência ao fogo define a capacidade de uma construção para impedir que um incêndio se propague de uma sala para salas vizinhas. Resistência ao fogo também descreve a capacidade de uma construção para reter a integridade estrutural (isto é, sua forma e suas propriedades de porte de carga) em um incêndio (MOURITZ e GIBSON, 2006, p. 5).

#### 3.8.4.1. Sistemas de Retardância da Chama

Matrizes poliméricas têm sido cada vez mais usadas em aplicações onde o comportamento da retardância da chama é de fundamental importância. Sistemas de retardância de chama são destinados a inibir ou a interromper o processo de combustão de

polímeros descrito nas seções abaixo. Em função da sua natureza, os sistemas de retardância de chama podem agir fisicamente (por resfriamento, formação de uma camada protetora ou diluição do combustível) ou quimicamente (reação na fase condensada ou gasosa). Eles podem interferir com os diversos processos envolvidos na combustão de polímeros (aquecimento, pirólise, ignição, propagação da degradação térmica) (LAOUTID et al., 2009).

Retardadores de chama são classificados como compostos aditivos ou reativos. Compostos aditivos são intimamente misturados com o polímero durante o processamento, mas não reagem quimicamente com o polímero. A composição química de muitos destes compostos é baseada nos seguintes elementos: antimônio, alumínio, boro, fósforo, bromo ou cloro, onde todos conferem um alto nível de retardantes de chama. Estima-se que cerca de 90% de todos os compostos aditivos são baseados nesses elementos, e são usados na forma de óxidos de antimônio, óxidos de alumina trihidratado e óxidos de boro. Muitos aditivos existem como sais de metais hidratados que se decompõem endotermicamente em uma chama, e, assim, reduz a taxa de liberação global de calor do polímero. Alguns compostos aditivos também liberam vapor de água durante a decomposição que dilui a concentração de gases inflamáveis liberados na chama. Compostos reativos são polimerizados com uma resina durante o processamento para tornar-se integrado na estrutura da rede molecular. Retardadores de chama reativos são baseados principalmente em halogênios (bromo e cloro), fósforo inorgânico e compostos de melamina. Até muito recentemente, bromo e cloro eram os retardadores mais comuns por causa de sua potência em eliminar chamas. Compostos halogenados conferem resistência à inflamabilidade através da liberação de átomos de bromo ou átomos de cloro reativos para a chama onde interrompem as reações de combustão de compostos voláteis inflamáveis (MOURITZ e GIBSON, 2006, p. 5).

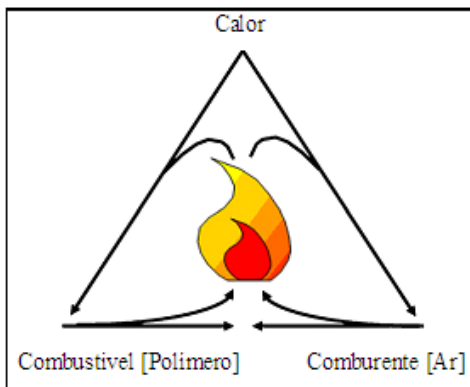
#### 3.8.4.2. Fundamentos da Combustão de Polímeros

Quando expostos ao calor suficiente, polímeros se decompõem gerando gases inflamáveis que se misturam com o oxigênio do ar ambiente para formar uma mistura inflamável. A ignição ocorre tanto devido à presença de uma fonte externa ou impulsivamente, se a temperatura for adequada para a auto-ignição.

Após a combustão, o calor é liberado, do qual uma parte é realimentada ao substrato provocando uma pirólise adicional. Se a

evolução de calor for suficiente para manter a taxa de decomposição do polímero superior ao necessário para manter a concentração de voláteis, dentro dos limites de inflamabilidade, então um ciclo de combustão auto-sustentável estará estabelecido. O tempo de vida do ciclo de combustão depende da quantidade de calor liberado durante a combustão do combustível. Ou seja, quando a quantidade de calor liberado atinge um determinado nível, novas reações de decomposição são induzidas na fase sólida e, portanto, mais combustíveis são produzidos. O ciclo de combustão é assim mantido, e chamado de um triângulo do fogo (Figura 22). Por isso, torna-se evidente que, para o desenvolvimento de fogo auto-sustentado, três elementos são essenciais: o combustível, calor e oxigênio. A natureza dos produtos de combustão é altamente dependente da composição química do polímero e das condições pelas quais o processo da queima irá ocorrer. Fumaça, em particular, é uma combinação de espécies de combustão completa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e gases ácidos) e incompleta ( $\text{CO}$ , fuligem e gases combustíveis parcialmente oxidados), enquanto o resíduo sólido é principalmente carbono e cinzas (metais oxidados) (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010; LAOUTID et al., 2009).

**Figura 22: Princípio do ciclo de combustão**



Fonte: Adaptado de LAOUTID et al., 2009.

#### 3.8.4.3. Retardância da Chama de Nanocompósitos

Materiais plásticos e têxteis encontram muitos usos e contribuem grandemente para a qualidade de vida dos dias modernos. No entanto,

um grande problema surge porque muitos polímeros em que esses materiais são baseados são orgânicos (constituídos principalmente por carbono e hidrogênio) e, portanto, inflamáveis. A maioria das mortes em incêndios de edifícios é causada por inalação de fumaça e de gases de combustão tóxicos, CO, sendo a causa mais comum, enquanto os ferimentos resultam da exposição ao calor envolvido nesses incêndios. Além disso, o custo anual dos danos nos edifícios e a perda de bens são muito elevados. Assim, há grandes pressões econômicas, sociológicas e legislativas sobre as indústrias de polímeros para a produção de materiais com risco de incêndio grandemente reduzido, ou seja, materiais com elevado nível de resistência ao fogo (HORROCKS e PRICE, 2001, p. 1).

Tradicionalmente, a retardância de chama tem sido conseguida por meio de utilização ou de polímeros intrinsecamente retardadores de chama, como fluoropolímeros ou PVC, ou pela incorporação no polímero de retardadores de chama acima mencionados. No entanto, tais retardadores apresentam desvantagens significativas. Por exemplo, para o alumínio tri-hidrato ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), os mais usados, é necessário a aplicação de cargas muito elevadas para serem eficazes, resultando em alta densidade e baixa flexibilidade dos produtos finais, bem como baixas propriedades mecânicas e problemas na composição. Por outro lado, as preocupações de saúde e sobre o impacto ambiental provocado pelos compostos de bromo e cloro liberados na forma de vapor fizeram com que materiais halogenados fossem uma opção menos popular em muitos países. Além disso, a adição de muitos retardadores de chama aumenta a produção de fuligem e CO durante a combustão. Finalmente, os sistemas intumescentes são relativamente caros e necessidades elétricas podem restringir a sua aplicação (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Entretanto, contrariamente aos retardadores de chama tradicionais, a incorporação de silicatos em camadas (e.g. motmorilonita) na matriz polimérica produz nanocompósitos com excelente desempenho relativo à sua resistência ao fogo. A evidência mais clara para o caráter resistente ao fogo de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas foi obtida através de experimentos de calorimetria de cone (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010).

#### 3.8.4.4. Estrutura de Nanocompósitos e a Retardância da Chama

Há fortes evidências de que as propriedades retardadoras de fogo não dependem da estrutura do nanocompósito formado, ou seja,

intercalado ou esfoliado. A técnica de calorimetria de cone é usada para determinar a retardância de fogo de um material através da avaliação do pico de liberação de calor. Através do pico de liberação de calor é também possível avaliar se houve ou não uma dispersão das nanopartículas da argila em toda matriz polimérica, o que só é válido se se conhece a magnitude da redução esperada, pois, a redução no pico de liberação de calor é diferente para cada polímero. Entretanto, uma observação bastante interessante é que, embora a argila deva ser nanodispersa para afetar a inflamabilidade dos nanocompósitos, não precisa ser completamente delaminada (esfoliada). Em outras palavras, tem-se argumentado que a retardância de chama obtida em nanocompósitos quando meramente ocorre uma intercalação é pelo menos tão bom como quando uma esfoliação completa é alcançada. Na verdade, excelente desempenho foi observado num material nanocompósito onde as camadas de argila estiveram separadas por apenas cerca de 3 nm, que é considerado como estando na zona de "intercalação" (MOURITZ e GIBSON, 2006, p. 291-294; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

### **3.8.5. Temperatura de Distorção Térmica**

Temperatura de distorção ou deflexão térmica é a temperatura na qual uma amostra de polímero deforma sob uma carga específica. Assim, é um índice de resistência ao calor de um material polimérico para a carga aplicada e é avaliado pelo método indicado na norma ASTM D-648. Em geral, as melhorias da temperatura de distorção térmica são relatadas por formação dos nanocompósitos. Geralmente, um aumento significativo é atingido para os teores de argila de cerca de 5% em peso (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Por exemplo, Kojima et al. (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008) mostraram que a temperatura de distorção térmica da poliamida 6 pura aumenta até 90°C, após a preparação de nanocompósitos com silicato em camadas organomodificado, relataram a dependência da temperatura de distorção térmica do nanocompósito formado do teor de argila. Mais especificamente, eles mostraram que há um aumento acentuado na temperatura de distorção térmica para poliamida 6 pura de 65°C a 152°C para o nanocompósito de 4,7% em peso. Além disso, valores de temperatura de distorção térmica de vários nanocompósitos de poliamida 6 preparados com lamelas de argila de diferentes comprimentos mostraram que temperatura de distorção térmica depende também da razão de aspecto das partículas da argila dispersas. Deve-se

ressaltar que o aumento da temperatura de distorção térmica, devido à dispersão da argila é muito importante, não só do ponto de vista da aplicação ou industrial, mas também porque é muito difícil de alcançar melhorias similares da temperatura de distorção térmica, por modificação química ou reforço por cargas convencionais.

### **3.8.6. Degradação Térmica e Estabilidade**

Em condições normais, a degradação térmica é classificada como degradação oxidativa. A degradação térmica de polímeros ocorre por meio da degradação aleatória e degradação da cadeia (reação de despolimerização) iniciada por luz UV (calor) e térmica (temperatura) (SINGH e SHARMA, 2008).

A degradação térmica e estabilidade de materiais nanocompósitos são discutidas em termos de temperatura de decomposição da matriz polimérica hospedeira e o comportamento de retardação da chama. A discussão desses dois parâmetros geralmente é feita por TGA. A perda de peso devido à formação de produtos voláteis, após a degradação a alta temperatura é monitorada em função da temperatura (e/ou tempo). Quando o aquecimento ocorre em um fluxo de gás inerte (nitrogênio, hélio, etc.), uma degradação não oxidativa ocorre, enquanto o uso de ar ou oxigênio permite a degradação oxidativa das amostras. Recentemente Leszczynska et al., fizeram uma revisão sobre a estabilidade térmica de várias matrizes poliméricas melhoradas por argilas montmoriloníticas, e seus fatores que influenciam em detalhe. Para a maioria dos polímeros, devido ao seu caráter hidrofóbico, a argila deverá ser modificada com um surfactante de forma a tornar o espaço da galeria suficientemente organofílica para permitir a sua interação com o polímero. De fato, vários fatores foram encontrados como governando a estabilidade térmica dos materiais nanocompósitos, tais como resistência térmica intrínseca da matriz polimérica, conteúdo das nanopartículas, estrutura característica das camadas, as dimensões nanoscópicas das partículas, a composição e a estrutura dos nanocompósitos, os mecanismos de melhoria da estabilidade térmica, a constituição química do modificador orgânico e do caráter químico dos compatibilizantes polares bem como um acesso de oxigênio para o material compósito durante o aquecimento. Geralmente, a incorporação de silicatos em camadas com alta razão de aspecto o material decomposto/carbonizado na superfície da argila age como um isolador de carbono. Os silicatos em camadas possuem excelentes propriedades de barreira que previnem contra a penetração de vários gases degradados. A adição de argila na matriz

polimérica foi vista como um fator que aumenta a estabilidade térmica, através da sua ação como um isolante superior e de barreira de transporte de massa para os produtos voláteis gerados durante a decomposição. A argila age ainda como barreira de calor, que pode melhorar a estabilidade térmica global do sistema, bem como o seu auxílio na formação de carvão após a decomposição térmica (KUMAR et al., 2009, PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; LESZCZYNSKA et al., 2007).

Outras propriedades não menos importantes de nanocompósitos que também têm sido amplamente pesquisadas são as propriedades reológicas, a biodegradação, a fotodegradação e as propriedades ópticas.

### 3.9. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS

Como forma de caracterizar as propriedade dos nanocompósitos poliméricos e entender as suas respostas face aos estímulos externos, tais como gradientes de tensão, gradientes térmicos, ou gradientes de concentrações, é importante ter o conhecimento da sua estrutura e morfologia. As propriedades dos nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas são principalmente regidas por dois grandes fatores: Dispersão e distribuição das nanocargas dentro da matriz polimérica; Intercalação entre as cadeias poliméricas e as nanocargas. Ambos os fatores jogam um papel muito importante na decisão da possibilidade de aplicação do produto final. Por exemplo, na embalagem de alimentos, é importante assegurar que as nanocargas estão bem dispersas e distribuídas na matriz polimérica, aumentando deste modo às propriedades de barreira contra oxigênio e umidade, onde caso contrário resultaria na degradação do conteúdo (BHATTACHARYA et al., 2008, p. 269).

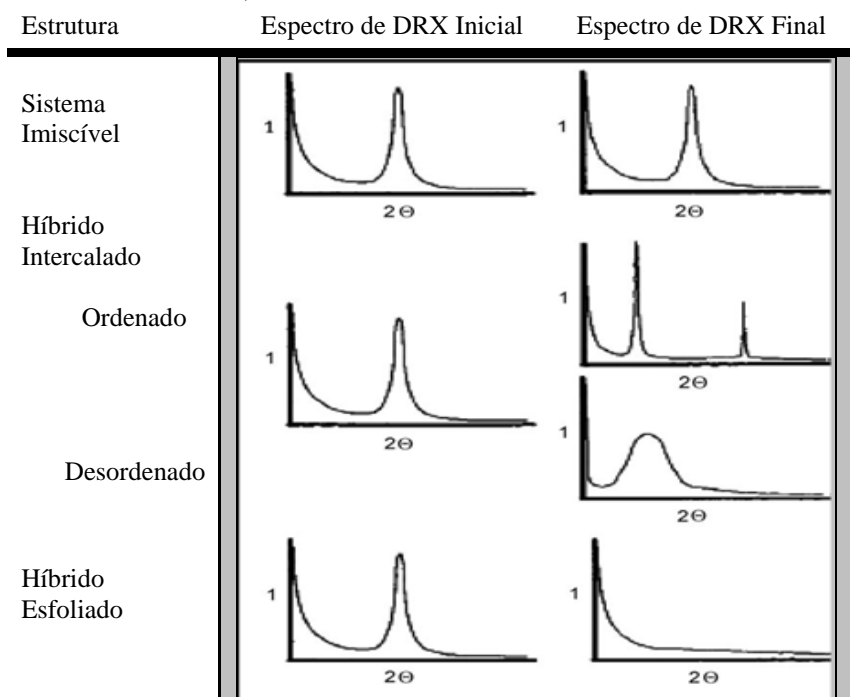
#### 3.9.1. Caracterização das Propriedades Estruturais

Duas técnicas complementares são geralmente utilizadas para caracterizar as estruturas de nanocompósitos: DRX e MET. Devido a sua facilidade de uso e sua disponibilidade a técnica de DRX é a mais comumente usada para a caracterização das estruturas dos nanocompósitos e ocasionalmente para estudar a cinética da intercalação do polímero fundido. Esta técnica permite a determinação dos espaços entre as camadas estruturais dos silicatos utilizando a lei de *Bragg* matematicamente representada por:  $n\lambda = 2d\sin\theta$  onde  $\lambda$  corresponde ao



comprimento de onda da radiação de raios-X utilizado no experimento de difração,  $d$  o espaçamento entre os planos de rede difracional,  $\theta$  é o ângulo de difração medido e  $n$  é a ordem de difração (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008). Através do monitoramento da posição, forma e intensidade das reflexões basais das camadas de silicato distribuídos, a estrutura de nanocompósitos pode ser identificada. Para uma estrutura intercalada o pico característico (001) tende para um regime de menor ângulo devido ao aumento do espaçamento basal. Embora o espaçamento entre as camadas do silicato aumente, ainda existe uma força atrativa entre elas para empilhá-las em uma estrutura ordenada. Ao contrário, não se observam picos num difratograma de um nanocompósito polimérico esfoliado devido à perda de estrutura das camadas do silicato. A ausência de picos de difração de *Bragg* no nanocompósito pode indicar que a argila terá sido completamente esfoliada ou delaminada como mostrado na Figura 23 (TJONG, 2006).

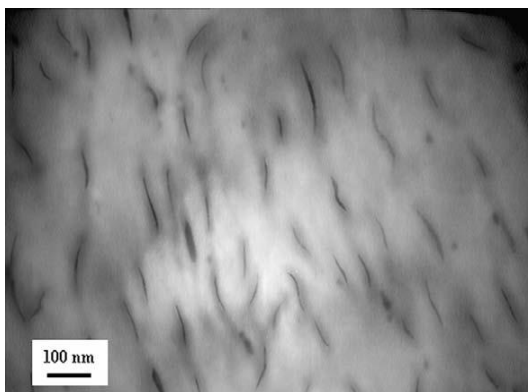
**Figura 23: Esquema ilustrativo descrevendo os padrões da DRX para estruturas imiscível, intercalada e esfoliada**



Fonte: Adaptado de TJONG, 2006.

No entanto, apesar de DRX oferecer um método convencional para determinar o espaçamento entre as lamelas do silicato em silicatos em camadas originais e dos nanocompósitos intercalados (dentro de 1-4 nm), pouco pode ser dito sobre a distribuição espacial das camadas do silicato ou heterogeneidades estruturais em nanocompósitos. Além disso, alguns silicatos em camadas, inicialmente não apresentam reflexões basais bem definidas. Assim, a diminuição do alargamento do pico e intensidade se torna muito difícil de estudar de forma sistemática, pois, assim como alguns nanocompósitos intercalados podem apresentar uma diminuição no espaçamento interlamelar, a inexistência dum pico característico pode não representar a obtenção de um nanocompósito esfoliado (COELHO, 2008). Portanto, as conclusões sobre o mecanismo de formação de nanocompósitos e estrutura baseadas unicamente em difratogramas de DRX são apenas provisórias. Por outro lado, MET permite uma compreensão qualitativa da estrutura interna e pode diretamente fornecer informações num espaço real, em uma área localizada, na morfologia, estrutura e a distribuição espacial da fase dispersa dos nanocompósitos. Quando nanocompósitos são formados, as intersecções das folhas do silicato são vistas como linhas escuras que são as seções transversais das camadas de silicato, com 1 nm de espessura. Uma micrografia típica de MET de um nanocompósito de polipropileno/silicato em camada preparado pelo método de polimerização *in situ*, confirmando uma distribuição uniforme e estrutura esfoliada é apresentada na Figura 24. A fase mais clara e contínua representa a matriz polimérica e as fases escuras (fases esfoliadas) representam a argila. Assim, DRX e MET são consideradas como técnicas complementares uma da outra para a caracterização estrutural dos materiais nanocompósitos (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; TJONG, 2006; HORROCKS e PRICE, 2001, p. 210; BANIASADI et al., 2010).

**Figura 24: Micrografia de MET de um nanocomposito esfoliado de polipropileno/silicato em camadas preparado pelo método de polimerização *in situ***



Fonte: Adaptado de BANIASADI et al., 2010.

Outras técnicas analíticas, como DSC, TGA e FT-IR, também são utilizadas para caracterizar estruturas de nanocompósitos poliméricos comparando os resultados da estrutura do polímero puro e da do nanocompósito (HORROCKS e PRICE, 2001, p. 210). Existem ainda outras técnicas que são menos usados, mas que talvez pudessem ser mais amplamente praticadas, nomeadamente microscopia de força atômica, tempo de relaxamento de ressonância magnética nuclear, e calorimetria do cone. Microscopia de força atômica é um método mais fácil e mais rápido, mas é menos direto do que MET. Segundo MOURITZ e GIBSON, (2006), em alguns trabalhos pioneiros de retardância de fogo de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas, Gilman et al. foram capazes de mostrar que a calorimetria do cone fornece informações sobre a formação de nanocompósitos; microcompósitos essencialmente não deram nenhuma redução no pico de liberação de calor, enquanto nanocompósitos, independentemente de terem estruturas intercalada ou esfoliada, mostraram reduções bastante significativas.

### **3.9.2. Caracterização das Propriedades Mecânicas**

Um ensaio mecânico é essencial na determinação das propriedades mecânicas finais de um produto. Este teste revela se o

produto pode se comportar como especificado. Para avaliações iniciais, resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura são medidas. Por sua vez, análise mecânica dinâmica, é a técnica usada para estudar o comportamento mecânico e térmico de materiais em função do tempo. É uma técnica muito útil para a caracterização da natureza viscoelástica de polímeros. Basicamente, uma força oscilatória é aplicada sobre a amostra e a deformação resultante da amostra é medida (BHATTACHARYA et al., 2008).

Porém, O ensaio de tração é um dos ensaios mais utilizados na determinação das propriedades mecânicas da maioria dos materiais. No ensaio de tração, um corpo de prova com formas e dimensões padronizada é submetido a uma força de tração uniaxial que tende a esticá-lo ou alongá-lo (PADILHA, 2000, p. 237-240).

O ensaio de tração para polímeros baseia-se na norma ASTM D-638, consistindo na aplicação de uma força na direção longitudinal, alongando o material até o rompimento do mesmo. Usando esta técnica obtêm-se informações importantes a respeito das propriedades mecânicas de um material tais como: Força máxima de ruptura; Deformação plástica e elástica; Módulo; Escoamento, etc.

### **3.9.3. Caracterização das Propriedades Térmicas**

Conforme citado anteriormente, caracterizações térmicas são geralmente definidas como técnicas em que uma propriedade do espécime é continuamente medida através de um perfil de temperatura pré-determinada. A análise é baseada na detecção das variações no conteúdo do calor (entalpia) ou do calor específico de uma amostra com temperatura (e/ou tempo). As técnicas de caracterizações térmicas mais amplamente usadas para materiais poliméricos são, DSC, TG, DTA, TDT, calorimetria de cone, UL-94 e Índice Limite de Oxigênio (LOI). Se por um lado às técnicas DSC e TG são as mais recomendadas para avaliar a cristalinidade e a degradação térmica/estabilidade de materiais nanocompósitos, por outro, calorimetria de cone, UL-94 e LOI são as mais indicadas para a avaliação da retardância de chama desses materiais, através dos ensaios de flamabilidade. A seguir far-se-á uma breve descrição sobre essas técnicas, com a exceção das técnicas de TG, DTA e TDT, pois as mesmas já foram descritas nos itens anteriores desta dissertação.

### 3.9.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

As mudanças de peso monitoradas por termogravimetria envolvem, invariavelmente, absorção ou liberação de energia e podem ser medidas por DSC ou DTA. Ocorrem, entretanto, mudanças de energia que não são acompanhadas por perda ou ganho de peso. Fusão, cristalização, amolecimento e as transições no estado sólido não envolvem mudanças de peso, por isso mesmo, quando se pretende investigar esses fenômenos, a TG é comumente utilizada juntamente com DTA e DSC. No entanto, DTA é mais usada para análise qualitativa de materiais. Para medidas quantitativas prefere-se DSC, porque ela requer apenas um padrão para calibração da área dos picos (VOGEL, 2002, p. 273).

DSC é uma técnica que faz parte do grupo das técnicas de análise térmica (TA). Enquanto energia térmica é fornecida para a amostra, a sua entalpia aumenta e a temperatura sobe por uma quantidade determinada através do calor específico da amostra. O calor específico de um material varia lentamente com temperatura num estado físico particular, mas altera bruscamente ou descontinuamente quando uma mudança de estado tem lugar. A par do aumento da temperatura da amostra, o fornecimento de energia térmica pode também induzir mudanças físicas ou químicas na amostra (e.g., fusão ou decomposição) acompanhadas por uma mudança de entalpia na forma de calor latente de fusão, calor de reação, ou outras. Tais mudanças de entalpia podem ser detectadas por análise térmica mais tarde ser relacionada com a ocorrência do processo na amostra em estudo. DSC difere fundamentalmente da DTA pelo fato de em DSC, a amostra e a referência são ambas mantidas a uma mesma temperatura predeterminada pelo programa, mesmo durante um evento térmico dentro da amostra. São basicamente duas formas de medir a quantidade de energia que deve ser cedida ou retirada da amostra para manter zero a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, mas todas as técnicas de DSC medem o fluxo de calor para dentro ou fora da amostra dependendo das condições. Qualquer transição acompanhada de mudança no calor específico produz uma descontinuidade no sinal de potência, e a entalpia exotérmica ou endotérmica varia dando picos pelos quais suas áreas são proporcionais a variação da entalpia total (BHATTACHARYA et al., 2008).

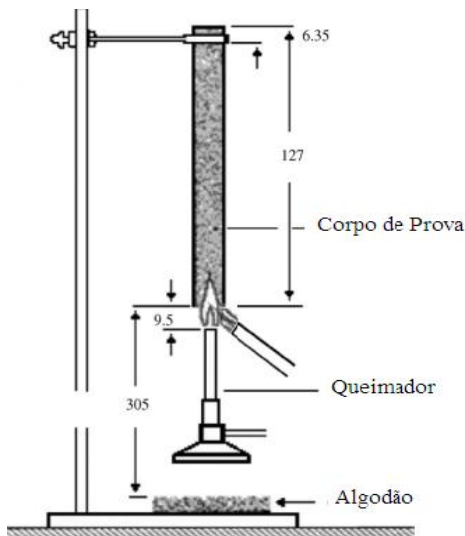
A técnica DSC tem sido amplamente usada para estudar várias propriedades de nanocompósitos. Já foi usada, por exemplo, para estudar a estrutura e a orientação de nanocompósitos de polietileno,

etil-acetato de vinila, poliamida, epóxi e poliuretano. O comportamento em relação à cristalização e a cristalinidade e as formas cristalinas em nanocompósitos de polietileno de alta densidade e poliamida-66 intercalados por argila foram avaliadas por Mehrabzadeh & Kamal (2004) usando DSC (BHATTACHARYA et al., 2008).

### 3.9.3.2. Teste de Queima Vertical UL-94

O teste de queima vertical UL-94 (ISO 9772 e 9773, ASTM D635), desenvolvido pela *Underwriters Laboratory Inc.*, é o procedimento mais comum para verificar a conformidade regulamentar de um produto, com relação à flamabilidade.

**Figura 25: Vista esquemática do aparato para o ensaio de queima vertical UL 94**



Fonte: Adaptado de KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010.

Neste teste (Figura 25), um corpo de prova com dimensões indicadas é montado verticalmente de modo que a extremidade inferior fique situada acima de uma camada de algodão (para capturar qualquer gotejamento em chamas). A chama é aplicada na parte inferior do corpo de prova por 10 s, mais aplicação subsequente (10 s), se o corpo de

prova auto-extinguir. Um conjunto de cinco corpos de prova é testado e o material é classificado em três categorias (V-0, V-1 e V-2) dependendo do seu desempenho em relação à duração individual da queima para cada corpo de prova, o tempo de queima total para todos os corpos de prova e a presença ou ausência de gotas incandescentes (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010; GRAND et al., 2000, p. 88). Características específicas de queima necessárias para cada classificação estão resumidas na Tabela 3.

**Tabela 3: Critério para classificação UL 94**

<b>Critério</b>	<b>V-0</b>	<b>V-1</b>	<b>V-2</b>
Número de corpos de prova testados.	5	5	5
Número de ignições aplicadas.	2	2	2
Tempo de aplicação da chama, por ignição (s).	10	10	10
Tempo máximo para a chama se extinguir, após a primeira queima (s), $t_1$ .	$\leq 10$	$\leq 30$	$\leq 30$
Tempo máximo para a chama se extinguir, após a segunda queima (s), $t_2$ .	$\leq 10$	$\leq 30$	$\leq 30$
Tempo total de queima para o conjunto dos 5 corpos de prova (s), $t_1+t_2$ .	$\leq 50$	$\leq 250$	$\leq 250$
Gotas incandescentes queimam o algodão.	Não	Não	Sim
Tempo máximo de extinção da incandescência, após a segunda queima (s).	$\leq 30$	$\leq 60$	$\leq 60$
Chama da queima do corpo de prova atinge o suporte de fixação.	Não	Não	Nao

Fonte: Adaptado de KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010.

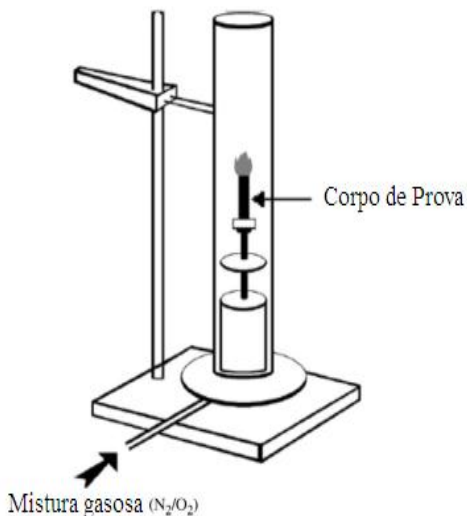
### 3.9.3.3. Índice Limite de Oxigênio

O teste vertical UL-94 é apenas um teste classificatório que fornece uma informação qualitativa, entretanto, a diferenciação no comportamento de retardância de chama entre as formulações não pode ser avaliada com este teste.

O teste do índice limite de oxigênio, padronizado como ISO 4589 ou ASTM D2863, é aplicado para quantificar a resistência de um

material a ignição. O aparelho, utilizado, consiste de um tubo de vidro, em que o corpo de prova é montado verticalmente (Figura 26). Durante o teste, uma corrente lenta da mistura de oxigênio/nitrogênio é fornecida na parte inferior do tubo e uma chama pequena é aplicada para o topo do corpo de prova numa tentativa de acendê-lo. O objetivo é avaliar a concentração mínima de oxigênio em nitrogênio que irá sustentar a combustão do material por pelo menos 3min ou para o consumo de 5 cm do corpo de prova. Quanto mais o oxigênio necessário (portanto, maior valor do índice limite), melhor o material é considerado como retardadora da chama. Considerando que o ar contém 21% de oxigênio, materiais com um valor de LOI inferior a 21% vol. são classificados como combustíveis (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010).

**Figura 26: Vista esquemática do aparato para o ensaio de LOI**



Fonte: Adaptado de KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010.

#### 3.9.3.4. Ensaio de Calorimetria de Cone

O método de calorimetria do cone é o mais comumente usado como método laboratorial, pois fornece informações valiosas e pode até indicar o mecanismo da retardância da chama. O princípio de medição neste teste é do consumo de oxigênio. Isto indica que há uma constante relação entre a massa de oxigênio consumido do ar e da quantidade de



calor liberado durante a combustão do polímero. Em um experimento típico de calorímetro de cone a amostra é exposta a um fluxo de calor definido, normalmente 35 ou 50kW/m<sup>2</sup>; propriedades, tais como pico de liberação de calor, taxa de liberação de calor, tempo para ignição, total calor liberado, taxa de perda de massa, produção média de CO e área de extinção específica média podem ser simultaneamente medidas. A taxa de liberação de calor é considerada a variável mais importante para caracterizar a eficiência da retardância da chama de um material. Uma alta taxa de liberação de calor causa ignição rápida e propagação da chama, enquanto o pico de liberação de calor representa o ponto em um incêndio onde o calor é susceptível de propagar ainda mais, ou incendiar objetos adjacentes. Dados de calorimetria de cone para vários nanocompósitos têm mostrado que a incorporação de silicatos em camadas resulta em reduções significativas do pico de liberação de calor e taxa de liberação de calor média. Além disso, foi demonstrado que a redução do pico de liberação de calor é proporcional à fração de argila, e depende também da sua relação de aspecto e da densidade da carga de superfície (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Na literatura é relatado que o principal parâmetro responsável pela menor taxa de liberação de calor de nanocompósitos é a taxa de perda de massa, que, por sua vez, também é significativamente reduzida em comparação com os valores observados para o polímero puro devido ao desenvolvimento de uma estrutura de várias camadas de silicatos carbonáceos sobre a superfície de nanocompósitos durante a combustão. A transferência de calor a partir de uma fonte externa ou de uma chama promove a decomposição térmica da argila e do polímero. Isso resulta numa acumulação e remontagem de plaquetas da argila na superfície do material de combustão na forma de cinza. Portanto, a cinza carbonosa formada superficialmente durante a combustão é rica em silicatos e pode ser vista como uma espécie de nanocompósitos de cinza cerâmica-silicato em camadas. De fato, exames de DRX e MET desses resíduos revelaram estruturas intercaladas. Na verdade, é exatamente a sua própria estrutura do nanocompósito que permite que o resíduo formado atue como uma barreira física protetora, reduzindo a transferência de calor e massa entre a chama e o polímero. Ou seja, a cinza isola o polímero basilar do calor e também retarda a absorção de oxigênio e o escape de gases voláteis produzidos por degradação do polímero. Ambas as ações interferem com o ciclo de combustão, reduzindo a quantidade de combustível disponível para queima. Esse mecanismo tem sido apresentado em estudos que relatam sobre as propriedades

retardadoras de chama de nanocompósitos. Por exemplo, experimentos de combustão em nanocompósitos baseados em copolímero de etil-vinil acetato mostraram que a taxa de liberação de calor e taxa de perda de massa foram reduzidas em 70-80% em um nanocompósito com baixa quantidade de silicato (2-5%), presumivelmente por causa de uma camada de superfície refratária de cinza-argila formada pela remontagem das camadas de argila e carbonização catalisada do polímero (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

### 3.10. NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO: ESTADO DA ARTE

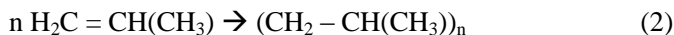
Vários nanocompósitos têm sido relatados até a data, tais como poliamida 6, poliestireno, poliuretano e resinas de epóxi. O polipropileno é um dos materiais termoplásticos mais interessantes que tem sido largamente usado na produção de nanocompósitos devido ao seu baixo preço e suas propriedades equilibradas (GARCÍA-LÓPEZ et al., 2003).

Para melhor entendimento sobre nanocompósitos de polipropileno, primeiro será feita uma breve apresentação dos fundamentos teóricos do polipropileno.

#### 3.10.1. Polipropileno – Generalidades

O polipropileno, produzido comercialmente pela primeira vez em 1958, é “*o irmão mais novo do polietileno*”, com muita semelhança em sua estrutura (exceto para a substituição de um grupo de hidrogênio com um grupo metila em todos os outros carbonos) com semelhante preço, propriedades, métodos de processamento e aplicação. Como polietileno, é produzido em grandes quantidades (mais de 30 milhões de toneladas anuais em 2000), com um crescimento aproximado de 10% por ano. A razão para a rápida expansão na capacidade de produção de polipropileno é a sua vantagem sobre polietileno em custo e propriedades. Uma vantagem econômica no custo das matérias-primas e a alta eficiência dos catalisadores tornaram polipropileno um material plástico de muito baixo custo. Propriedades equilibradas tais como físicas e mecânicas; muito boa resistência ao calor, alta cristalinidade, excelentes propriedades de barreira à umidade, boas propriedades óticas, processabilidade e altas características de reciclagem são responsáveis

pela difusão do uso de polipropileno. Polipropileno é composto de cadeias de hidrocarbonetos lineares e é produzido pela polimerização de propileno, um monómero derivado de produtos de petróleo por meio da reação mostrada na Equação 2 (ASHBY, 2009, p. 298; BAKER e MEAD (*handbook*); ZHANG e HORROCKS, 2003, BANIASADI et al., 2010).



Polipropileno e seus copolímeros podem ser classificados em três categorias: homopolímero monofásico (h-polipropileno), copolímero monofásico aleatório (r- polipropileno), e copolímero heterofásico (heco- polipropileno). O h- polipropileno por sua vez pode ser ou isotático, sindiotático, ou atático (essas configurações estão mostradas na Figura 5 no item sobre materiais poliméricos). Polipropileno isotático é obtido com propileno e catalisadores de metais de transição ou catalisadores metallocenos. Polipropileno sindiotático também é obtido com catalisadores metallocenos. Polipropileno atático, que na realidade é um polipropileno altamente ramificado, é um adesivo e não um polímero típico. As propriedades do polipropileno isotático são particularmente úteis. A regularidade estéreo da construção da cadeia macromolecular e a relativa alta cristalinidade dão ao polipropileno suas características marcantes. Na natureza o polipropileno produzido comercialmente em larga escala (cerca de 95%) é polipropileno isotático (PIRINGER e BANER, 2008, p. 34).

### 3.10.2. Vantagens na Aplicação de Polipropileno

A baixa viscosidade de polipropileno facilita a sua impregnação. O caráter apolar, que é uma característica de todas as olefinas permite a sua fácil modificação por agentes de acoplamento para promover ligações fortes com fibras inorgânicas. O caráter apolar também dá ao polipropileno boas propriedades de barreira a vapor de água e resistência a gorduras. A grande disponibilidade de agentes de nucleação permite a fabricação de produtos de polipropileno claros, com transparências entre 89% e 96%. Polipropileno é um excelente material para os processos de injeção e extrusão. Recipientes de embalagens, em particular garrafas, feitos com estes processos devem ser mencionados. A baixa constante dielétrica torna o polipropileno um bom isolante (MOURITZ e GIBSON, 2006, p. 41; PIRINGER e BANER, 2008, p. 34-35; BAKER e MEAD, p. 1.60-1.64 (*handbook*)).

### **3.10.3. Desvantagens na Aplicação de Polipropileno**

Na sua forma pura PP é inflamável e degrada quando exposto a luz solar. O átomo “terciário” que constitui um ponto fraco na cadeia principal geralmente torna o polipropileno termicamente instável quando comparado, por exemplo, com polietileno. Os átomos de C terciários também reduzem a inércia química do polipropileno e tornam-no, acima de tudo, mais sensível à oxidação. Filmes normais de polipropileno têm aplicação limitada para a indústria de embalagens alimentícias (por exemplo, embalagens de pão) por causa da sua resistência a temperaturas baixas. Polipropileno tem boa resistência química, mas líquidos, tais como solventes clorados, gasolina e xileno, podem afetar o material (ASHBY, 2009, p. 298; MOURITZ e GIBSON, 2006, p. 41; PIRINGER e BANER, 2008; p. 49). No Anexo A apresentam-se os parâmetros das principais propriedades de polipropileno.

### **3.10.4. Usos Típicos de Polipropileno**

O polipropileno é usado para a fabricação de polímeros de engenharia, cordas, dutos de ar de automóveis, tanques de máquinas de lavar roupa, tubulações e instalação de tubulação, purificadores de ar, isolamento de cabos, malas, mobiliário de jardim, caixas de garrafas de cerveja, capacitores dielétricos, chaleiras de cozinha, pára-choques de carros, relva artificial, roupa interior térmica (ASHBY, 2009, p. 298).

### **3.10.5. Polipropileno na Produção de Nanocompósitos**

Uma grande variedade de polímeros tem sido usada como matrizes na preparação de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas. Entre eles, o polipropileno é um dos mais comumente utilizados, devido à combinação atraente de benefícios acima mencionados. Como forma de melhorar ainda as propriedades do polipropileno, intensas pesquisas têm sido levadas a cabo em compósitos e nanocompósitos de polipropileno. O preenchimento de polipropileno com nanopartículas de reforço pode ser uma escolha adequada para a produção de plástico de engenharia de alto desempenho. Nanomateriais são os reforços mais eficazes do que os seus materiais convencionais. Em outras palavras, a transferência de tensões a partir da matriz para os materiais de reforço é mais drástica devido ao aumento da área de superfície, assumindo uma boa aderência

na interface. Após o preenchimento de cargas nanométricas em polipropileno, espera-se ter tenacidade melhorada, módulo e propriedades de barreira também melhoradas, podendo ser usado na indústria automotiva e de embalagens (BHATTACHARYA et al., 2008, p. 23; RAMOS FILHO et al., 2005; BANIASADI et al., 2010).

Muitos estudos podem ser encontrados na literatura que analisam nanocompósitos baseados em polipropileno e bentonitas organomodificadas. Esses trabalhos têm relatado melhorias significativas nas propriedades com a adição de pequenas quantidades de nanoargilas. Em geral, 1 a 5% em peso de argila organicamente tratada é adicionado na matriz do polipropileno (RAMSAROOP et al., 2010; ROHLMANN et al., 2008).

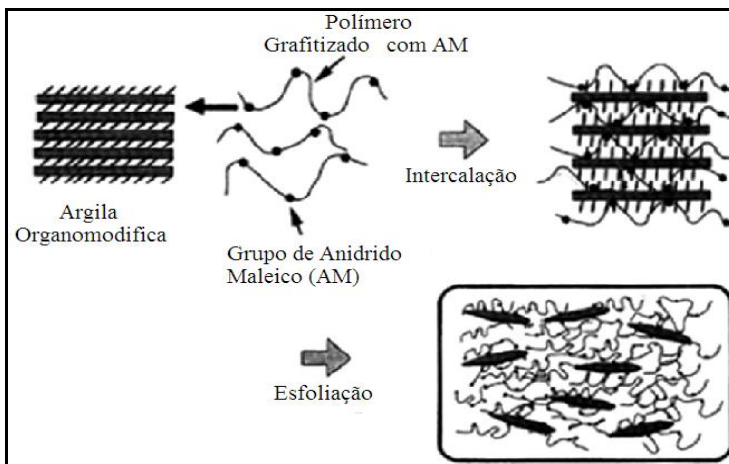
Entretanto, o polipropileno é um hidrocarboneto saturado sintetizado pela polimerização em cadeia do monômero propileno. Este polímero não possui nenhum grupo polar na sua cadeia que possa interagir com os grupos polares presentes nas argilas usadas como cargas de reforço. Com o propósito de preparar nanocompósitos de polipropileno/silicato em camadas, alguns estudos foram realizados com matriz de polipropileno misturado com pequenas quantidades de polipropileno modificado com grupos polares e com argila organofílica. Nestes estudos, o polipropileno usado foi quase sempre modificado com anidrido maleico, resultando naquilo que se chama de polipropileno grafítico com anidrido maleico (PP-g-AM), pois a baixa polaridade do polipropileno torna difícil a esfoliação e a dispersão homogênea das camadas de silicato, a nível nanométrico, na matriz polimérica. Isto é principalmente devido ao fato de que as camadas de silicato têm grupos hidroxilas polares e são compatíveis apenas com polímeros contendo grupos funcionais polares (e.g., poliamida). Acredita-se que o caráter polar do anidrido tenha uma afinidade para os materiais argilosos, de modo que a poliolefina maleatada possa servir como um "compatibilizante" entre a matriz e as nanocargas (OLIVEIRA, 2010; RODRIGUES et al., 2007; ARAÚJO et al., 2004; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Para se obter cadeias de polipropileno com anidrido maleico utiliza-se um iniciador que se decompõe termicamente gerando radicais primários que vão abstrair hidrogênio das cadeias de polipropileno, e estas se tornam macro-radicaís. O anidrido então irá reagir com estes macro-radicaís formando polímero grafítico (OLIVEIRA, 2010).

Um exemplo típico de produção de nanocompósitos de polipropileno/argila e PP-g-AM é o sistema de nanocompósitos de polipropileno/argila descrito pela *Toyota*. O grupo de pesquisa da

*Toyota* preparou nanocompósitos de polipropileno pela fusão direta com montmorilonita organomodificada, na presença de PP-g-AM e apontou que a miscibilidade entre o oligômero maleatado e a matriz polimérica desempenhou um papel fundamental nas propriedades do compósito. Deve ser notado, entretanto, que a matriz PP-g-AM com muito pouca quantidade de anidrido maleico pode não intercalar, uma vez que um mínimo de funcionalização das cadeias de polipropileno é necessário para prosseguir com a intercalação. Por outro lado, tem sido sugerido que o conteúdo relativo de anidrido maleico não pode exceder um dado valor, a fim de manter alguma miscibilidade entre PP-g-AM e as cadeias de polipropileno. Quando muitos grupos carboxílicos são espalhados ao longo das cadeias de poliolefinas, nenhum aumento adicional no espaçamento interlamelar é obtido no sistema PP/PP-g-AM/argila (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; BHATTACHARYA et al., 2008, p. 23-24). A Figura 27 mostra uma representação esquemática do processo de dispersão de argila em nanocompósitos a base de PP-g-AM.

**Figura 27: Esquema ilustrativo do processo de dispersão das camadas de silicato organicamente modificadas na matriz de PP-g-AM**



Fonte: Adaptação de PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008.

BHATTACHARYA et al., afirmam que Kawasumi et al., (1997) e Hasegawa et al. (1998) usaram PP-g-AM para a produção de nanocompósitos de polipropileno/argila. Em ambos os estudos, os três componentes (PP, PP-g-AM e argila organofílica) foram misturadas em

uma extrusora de dupla rosca a 210°C de forma a obter compósitos preenchidos com 5% em peso de argila. A formação de uma estrutura esfoliada foi observada por uma quantidade relativamente alta de PP-g-AM (tipicamente 22% em peso). Como exemplos representativos da influência da quantidade de PP-g-AM, valores do módulo de *Young* de nanocompósitos de PP/PP-g-AM/argila estão listados na Tabela 4 e comparados com os de microcompósitos correspondentes, bem como misturas de polímeros simples de PP-g-AM/PP. É fácil observar que o aumento da quantidade de PP-g-AM aumenta o módulo de elasticidade, enquanto a comparação do polipropileno com a mistura simples PP-g-AM/PP exclui qualquer possível efeito da modificação da matriz, devido à presença de quantidades crescentes de PP-g-AM (BHATTACHARYA et al., 2008, p. 23; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

No Anexo B é apresentado o resumo de alguns trabalhos importantes desenvolvidos para a produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos-silicatos em camadas envolvendo ou não uma matriz de PP-g-AM, usando vários métodos de preparação. Os principais resultados obtidos nesses trabalhos poderão ser consultados nos respectivos artigos.

**Tabela 4: Influência da quantidade de PP-g-AM na rigidez das matrizes de polipropileno e nanocompósitos de polipropileno/silicatos em camadas\***

Amostra	Quantidade de argila (%)	Quantidade de PP-g-AM (%)	Módulo de Young (MPa)
PP	0	0	780
PP/PP-g-AM 7	0	7.2	714
PP/PP-g-AM 22	0	21.6	760
PPCC	6.9	0	830
PPCH 1/1	7.2	7.2	838
PPCH 1/2	7.2	14.4	964
PPCH 1/3	7.2	21.6	1010

\* PP = polipropileno; PP-g-AM  $x$ : polipropileno modificado com anidrido maleico ( $x$ = % em peso de PP-g-AM na mistura); PPCC = microcompósito de PP (PP/argila); PPCH = nanocompósito de PP ( $y/z$  = razão mássica entre  $y$  partes de argila e  $z$  partes de PP-g-AM).

Fonte: PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008.

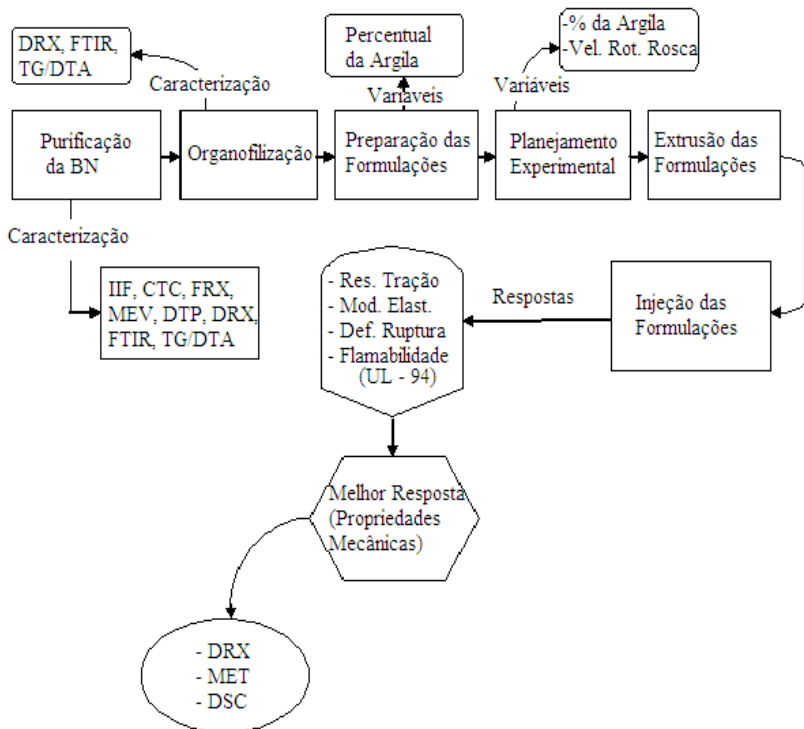




## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As principais etapas de desenvolvimento e caracterização de materiais nanocompósitos poliméricos/argila seguidas no presente trabalho estão resumidamente apresentadas no diagrama de blocos da Figura 28 e em seguida é feita uma descrição detalhada de cada uma das etapas.

**Figura 28: Diagrama de blocos das principais etapas das atividades realizadas.**



#### 4.1. MATERIAIS

Para a preparação dos nanocompósitos empregou-se uma matriz polimérica de polipropileno (PP HP500N) produzido pela Braskem. Como agente compatibilizante foi usado PP-g-AM, também produzido pela Braskem. As propriedades e especificações técnicas desses produtos podem ser encontradas nos Anexos C e D. Como carga mineral empregou-se uma bentonita naturalmente sódica, não beneficiada, proveniente da região de Boane, Província de Maputo–Moçambique, fornecida pela Companhia de Minerais Industriais de Moçambique Ltda. (MIMOC). Os sais quaternários de amônio utilizados na organofilização da bentonita foram Brometo de cetil trimetil amônio (brometo de cetrimônio) e Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (cloreto de benzalcônio) com grau de pureza de 98%, ambos adquiridos na VETEC. As estruturas químicas dos dois sais podem ser vistas na Tabela 1. No teste de Inchamento de Foster em meios não aquosos utilizou-se gasolina (Gasolina Original–Tipo C Comum), diesel (Diesel Original-Aditivado) e álcool combustível (Etanol) adquiridos num posto de combustíveis credenciado na cidade de Florianópolis em Santa Catarina.

No entanto, é importante realçar que a escolha da bentonita moçambicana surge no âmbito de uma cooperação de pesquisa atualmente em curso entre a Universidade Eduardo Mondlane (UEM) - Moçambique e a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)–Brasil, através do projeto denominado “Avaliação Tecnológica dos Argilo-Minerais de Moçambique: Argilas Esmectitas, Bauxita e Diatomita”. Mais informações sobre o projeto podem ser encontradas no Edital MCT/CNPq Nr. 012/2008 chamada II projetos conjuntos de C&T&I-PROÁFRICA. É na sequência dessa cooperação que surgiu o primeiro trabalho de dissertação de mestrado em Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, de autoria de Laura de Abreu da Silva (citada neste trabalho com SILVA, 2010), intitulado “Desenvolvimento do Processo de Obtenção da Bentonita Organofílica de Moçambique: Síntese e Caracterização”. Aliás, o presente trabalho de produção de nanocompósitos poliméricos a base da bentonita organofílica moçambicana vem dar sequência ao trabalho acima mencionado e constitui igualmente dentre várias, uma das primeiras aplicações dos resultados obtidos no referido trabalho.

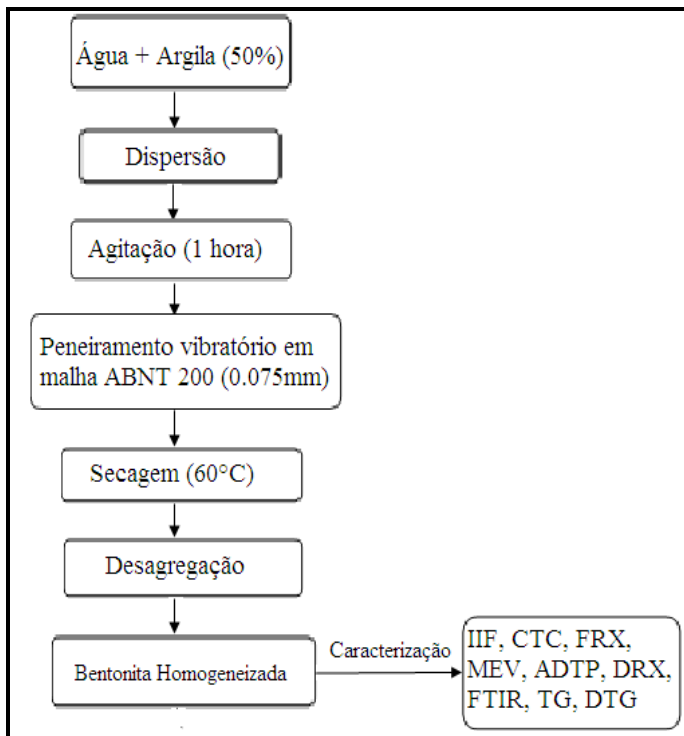
## 4.2. MÉTODOS

O uso de bentonita na produção de nanocompósitos poliméricos requer uma etapa inicial de purificação da argila seguida pela troca catiônica dos íons inorgânicos no espaço interlamelar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.) com cadeias orgânicas, tais como íons de alquilamônio. A etapa da purificação visa reduzir o teor de sílica livre (quartzo), dos carbonatos e de outros minerais inertes indesejáveis que possam estar presentes na esmectita enquanto que a troca catiônica aumenta o espaçamento interlamelar, bem como melhora a compatibilização com o polímero. Além disso, no caso de polímeros de polaridade baixa, como é o caso do polipropileno, a dispersão das plaquetas de argila é melhorada com a adição de um agente compatibilizante, como PP-g-AM.

### 4.2.1. Homogeneização da Bentonita

A bentonita primeiramente passou por um processo de desagregação e em seguida, foi dispersa em água desionizada a uma concentração de 50% do sólido. A suspensão resultante foi depois agitada num agitador mecânico a 1500rpm por 1 hora. Após a agitação a barbotina foi submetida a um peneiramento vibratório em malha ABNT nº 200 (0.075mm). A dispersão foi então colocada em estufa a 60°C até a sua secagem e finalmente desagregada. O material beneficiado foi designado por BN, significando bentonita natural. O processo de homogeneização foi realizado no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), UFSC-Florianópolis. A Figura 29 mostra o diagrama de blocos do processo de homogeneização da bentonita.

**Figura 29: Diagrama de blocos do processo de homogeneização da bentonita**



Fonte: Autor.

#### 4.2.2. Organofilização da Bentonita

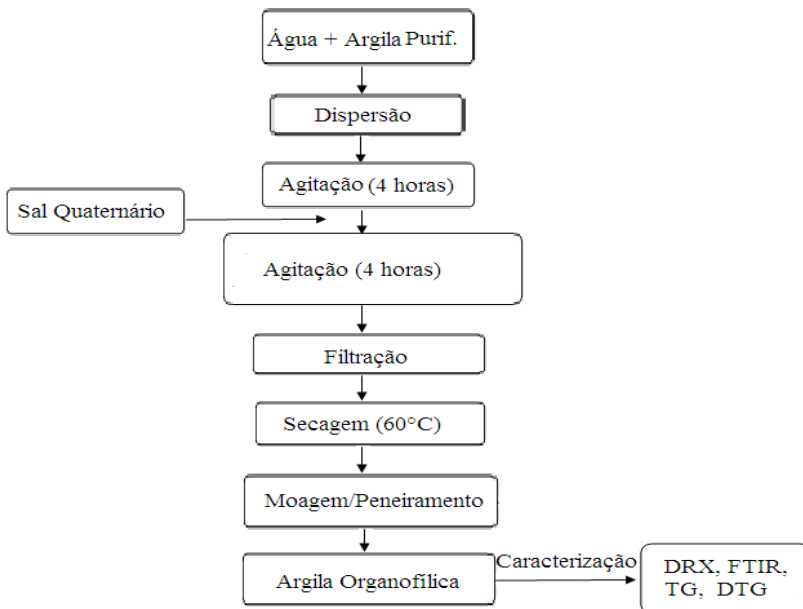
Foram preparadas duas (2) formulações de bentonita organofílica, uma amostra para cada sal usado. A amostra da bentonita tratada com o sal brometo de cetrimônio na concentração de 80meq do sal foi identificada como BC80, enquanto que a tratada com o cloreto de benzalcônio na concentração de 50meq foi identificada como CB50. As concentrações expressas em miliequivalentes (meq) foram pré-determinadas de acordo com o resultado da capacidade de troca catiônica da argila.

Importa novamente salientar que a escolha das concentrações dos sais (80meq e 50meq) surge na seqüência do trabalho de dissertação

anteriormente mencionado. No referido trabalho foi explorado um intervalo de concentrações de 30 a 100meq do sal para cada sal usado e constatou-se que as amostras com concentrações de 80 e 50meq do sal, tratadas respectivamente com os sais brometo de cetrimônio e cloreto de benzalcônio apresentaram maiores espaçamentos interlamelares, aliás, conforme referenciado anteriormente, este é um dos requisitos fundamentais para que uma argila organofílica possa ser usada para a produção de nanocompósitos, pois quanto maior for o espaçamento lamelar da argila, maior é a capacidade desta acomodar as grandes moléculas poliméricas.

A síntese da argila organofílica foi efetuada colocando-se uma suspensão contendo bentonita natura BN em água desionizada sob agitação mecânica a 1500rpm durante 4 horas. A dispersão foi deixada em repouso por 30 minutos, e em seguida foi adicionada a solução de sal em uma das concentrações utilizadas, e o sistema foi novamente colocado sob agitação por mais 4 horas. Após esse período, o recipiente foi fechado e a suspensão deixada em repouso por 24 horas. O material obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água desionizada para a retirada do excesso do sal. Os aglomerados foram secos em estufa a uma temperatura de 60°C e desagregados até a formação de um material pulverulento. Após isso, a argila organofílica foi passada em peneira ABNT n° 200, para posterior caracterização. O processo de organofilização da bentonita foi realizado no LABMAC, EQA, UFSC-Florianópolis. A Figura 30 mostra o diagrama de blocos do processo de organofilização da bentonita.

**Figura 30: Diagrama de blocos do processo de organofilização da bentonita**



Fonte: Autor.

### 4.2.3. Preparação de Nanocompósitos

#### 4.2.3.1. Formulações

Para o presente trabalho foram elaboradas quatro formulações para cada uma das amostras da argila organofílica utilizadas. A identificação dessas formulações pode ser vista nas Tabelas 5 e 6 respectivamente para as séries de formulações contendo argilas BC80 e CB50. As séries NBC<sub>x</sub> e NCB<sub>y</sub> significam respectivamente nanocompósitos produzidos usando argila organofílica por brometo de cetrimônio e cloreto de benzalcônio e os subscritos *x* e *y* representam os percentuais dos respectivos sais.

**Tabela 5: Designação das formulações contendo BC80.**

Identificação	Formulação	Partes (% em peso)
PP	PP	100
NBC5	PP/PP-g-AM/BC80	75/20/5
NBC7.5	PP/PP-g-AM/BC80	72.5/20/7.5
NBC10	PP/PP-g-AM/BC80	70/20/10

**Tabela 6: Designação das formulações contendo CB50.**

Identificação	Formulação	Partes (% em peso)
PP	PP	100
NCB5	PP/PP-g-AM/CB50	75/20/5
NCB7.5	PP/PP-g-AM/CB50	72.5/20/7.5
NCB10	PP/PP-g-AM/CB50	70/20/10

#### *4.2.3.1.1. Planejamento Experimental*

Uma abordagem simples em um processo de pesquisa envolve a mudança de um parâmetro de cada vez. Um dos problemas mais comuns que um experimentador pode enfrentar é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Uma abordagem de planejamento experimental pode ser introduzida como uma técnica eficaz para reduzir o número de experimentos, enquanto se retém a qualidade de coleta de dados. No entanto, o primeiro passo importante na concepção dos experimentos é a seleção adequada dos fatores, isto é, as variáveis controladas pelo experimentador e os seus respectivos níveis e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Em seguida, é preciso definir claramente que objetivo se pretende alcançar com os experimentos, porque isso determinará que tipo de planejamento experimental deve ser utilizado (ARDAKANI & NAZARI, 2010; NETO et al., 1995, p. 61-62).

Para a confecção dos materiais nanocompósitos foi realizado um planejamento experimental fatorial  $2^2$  com um ponto central. O percentual da argila e a velocidade de rotação da rosca da extrusora

foram utilizados como fatores enquanto que as propriedades mecânicas tais como resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura foram utilizadas como respostas. Na tabela 7 faz-se a descrição dos fatores escolhidos e os seus respectivos níveis para os nanocompósitos produzidos usando cada uma das argilas organofílicas, BC80 ou CB50.

**Tabela 7: Fatores selecionados e os seus respectivos níveis.**

<b>Fatores</b>	<b>Nível inferior (-)</b>	<b>Ponto central (0)</b>	<b>Nível superior (+)</b>
Teor da Argila (%)	5	7.5	10
Velocidade de rotação da rosca (RPM)	60	90	120

A designação das combinações bem como as variáveis de entrada está descrita nas Tabelas 8 e 9, respectivamente para as séries NBCx e NCBx.

**Tabela 8: Matriz de planeamento experimental fatorial 2<sup>2</sup> com um ponto central para série NBCx.**

<b>Designação</b>	<b>Teor de argila (%)</b>	<b>Velocidade de rotação da rosca da extrusora (rpm)</b>
NBC5/60RPM	5	60
NBC10/60RPM	10	60
NBC5/120RPM	5	120
NBC10/120RPM	10	120
NBC7.5/90RPM*	7.5	90

\* Realizado em triplicata.



**Tabela 9: Matriz de planejamento experimental fatorial 2<sup>2</sup> com um ponto central para série NCBy.**

<b>Designação</b>	<b>Teor de argila (%)</b>	<b>Velocidade de rotação da rosca da extrusora (rpm)</b>
NCB5/60RPM	5	60
NCB10/60RPM	10	60
NCB5/120RPM	5	120
NCB10/120RPM	10	120
NCB7.5/90RPM*	7.5	90

\* Realizado em triplicata.

#### 4.2.3.2. Processo de Extrusão

Os materiais nanocompósitos foram produzidos usando a técnica de intercalação do polímero no estado fundido com PP-g-AM como agente compatibilizante. Nesta técnica, as pelotas do polipropileno e do PP-g-AM (20% em peso, percentual fixo) e a argila organofílica nas concentrações de 5, 7.5 e 10% em peso de argila foram misturadas numa extrusora monorosca laboratorial de marca ORIZON, modelo OZ-E-EX-t22, com 22 mm de diâmetro. Para evitar choque térmico nos materiais processados, as temperaturas nas quatro zonas de aquecimento ao longo do comprimento da rosca foram fixadas para um aquecimento gradual da mistura. Como forma de garantir um tempo de difusão suficiente (tempo de residência) para uma possível esfoliação cada mistura foi processada usando 3 passagens ao longo da extrusora. Os parâmetros de extrusão são apresentados na Tabela 10. Os extrudados após o resfriamento (em água a temperatura ambiente) foram granulados. Os materiais nanocompósitos foram produzidos no Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros – LMPP/UNESC, Criciúma.

**Tabela 10: Parâmetros do Processo de Extrusão.**

Temperatura (°C)		Velocidades (rpm)	
Zona 1 (Alimentação)	175	Velocidades da rosca*	60, 90 e 120
Zona 2	180	Velocidade do puxador	6
Zona 3	190	Velocidade do granulador	7
Zona 4 (Bico)	210		

\* (vide matrizes de planejamento)

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

#### 4.3.1. Caracterização Preliminar da Argila Homogeneizada

Os testes de inchamento de Foster em água e da capacidade de troca catiônica de uma bentonita natural normalmente são os primeiros a serem realizados, pois, são os resultados desses ensaios que determinam se o processo de organofilização da argila pode ou não ter lugar, sem necessitar da etapa da ativação alcalina, ou seja, aumento da concentração de  $\text{Na}^+$  no espaçamento entre as lamelas. Uma análise química quantitativa e elementar é também de extrema importância numa avaliação preliminar de uma argila, pois, é também o resultado dessa avaliação que determina se o que se têm é ou não bentonita.

No presente trabalho não foram realizados os ensaios para a determinação do índice de inchamento de Foster, capacidade de troca catiônica e análise química, seja ela quantitativa ou elementar, pois os mesmos já teriam sido feitos no trabalho de dissertação anteriormente mencionado, e porque a bentonita usada neste trabalho é a mesma achou-se por bem validar os resultados desses ensaios. A seguir são descritos de forma resumida os principais resultados dos ensaios preliminares obtidos pela autora.

Segundo SILVA (2010), os ensaios preliminares realizados com a bentonita natural ora em estudo permitiram concluir que a mesma possui excelentes capacidades de inchamento em água e de troca catiônica, descartando a etapa de ativação alcalina com íons de  $\text{Na}^+$  e possibilitando que o processo de organofilização fosse realizado com a argila na sua forma natural. O teste da capacidade de troca catiônica

realizado por espectrometria de absorção atômica, segundo PR-CRI-106 indicou uma capacidade de troca catiônica total de 67,53meq/100g de argila, valor que se encontra dentro da faixa apresentada por esmectitas (40 a 150meq/100g de argila), sendo o cátion  $\text{Na}^+$  o que apresentou maior capacidade de troca, cerca de 31.90meq/100g de argila. A Tabela 11 apresenta os resultados da capacidade de troca catiônica obtidos. O teste do índice de inchamento em água feito segundo o ensaio de índice de inchamento de Foster indicou 7,0mL/g de argila – valor considerado como inchamento médio.

**Tabela 11: Resultado da capacidade de troca catiônica por espectrometria de absorção atômica**

Cátions	CTC (meq/100g de argila)
$\text{Na}^+$	31,90
$\text{Mg}^{2+}$	24,06
$\text{Ca}^{2+}$	11,00
$\text{K}^+$	0,57
Total	67,53

Fonte: SILVA, 2010.

Ainda de acordo com SILVA (2010), os resultados das análises química e mineralógica da bentonita moçambicana mostraram uma composição química bastante similar à da argila de *Wyoming*, podendo ser considerada uma bentonita naturalmente sódica. As análises da composição química e química elementar, feitas respectivamente através da FRX (Tabela 12) e da microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva (MEV-EDX) (Figura 31) comprovaram o caráter predominante do argilomineral esmectítico, pois, a argila apresentou em sua composição Si e Al.

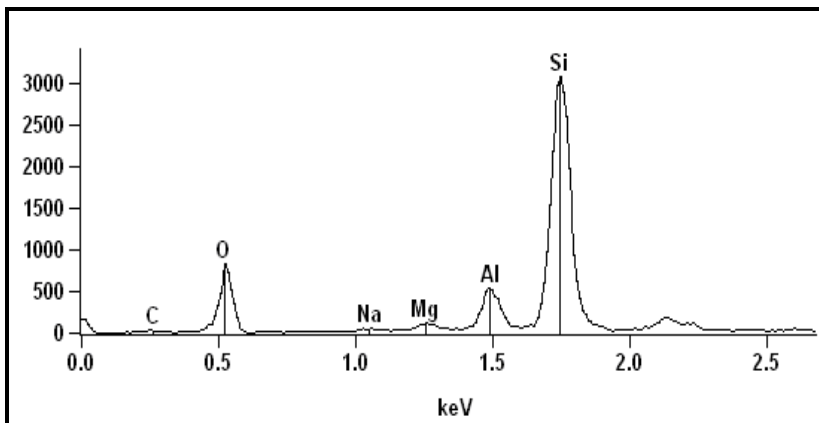
**Tabela 12: Análise química por FRX da bentonita natural e da Wyoming**

Amostra	Constituintes (% em massa)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
Natural	71,3	10,8	3,08	0,39	0,23	1,05	2,57	0,01	0,19	0,02	10,41
Wyoming, EUA	65,3	15,9	3,50	1,20	0,45	1,80	2,10	0,05	0,14	0,09	9,80

Fonte: SILVA, L, 2010.

Distribuição do tamanho de partículas foi também uma das análises feitas sobre a bentonita natural BN no trabalho da SILVA (2010). Os resultados obtidos no mesmo e a revelarem que as partículas da argila apresentam um diâmetro médio de 8,94 $\mu$ m, sendo que 10% possuem diâmetro menor do que 2,21 $\mu$ m, 50% encontram-se abaixo de 7,51 $\mu$ m e 90% têm diâmetro menor do que 17,97 $\mu$ m.

**Figura 31: Análise de EDX da bentonita natural**



Fonte: Adaptado de SILVA, 2010.

### **4.3.2. Caracterização da argila organofílica através do índice de inchamento de Foster em meios não aquosos.**

Os ensaios de inchamento foram realizados utilizando Gasolina Comum, Diesel e Álcool Combustível (Etanol), através duma modificação do ensaio de inchamento de Foster (FERREIRA et al., 2008). Em uma proveta de 100 mL adicionou-se 1g da argila organofílica a 50 mL do dispersante (diesel, gasolina ou etanol). O sistema foi deixado em repouso por 24 horas e então efetuada a leitura do inchamento “sem agitação”. Em seguida, o sistema foi agitado mecanicamente por 10 min e colocado novamente em repouso por 24 horas e então, efetuada a leitura do inchamento “com agitação”. Considerou-se para o teste as seguintes condições: não inchamento ( $\leq 2$  mL/g da argila), inchamento baixo (3-5 mL/g da argila), inchamento médio (6-8 mL/g da argila) e alto inchamento ( $> 8$  mL/g da argila). Com base nesse método pode-se avaliar a compatibilidade do fluido analisado com a argila organofílica, permitindo desta forma, tirar as primeiras impressões sobre a intercalação ou não das moléculas orgânicas dos sais quaternários de amônio na argila. O método permite ainda selecionar o líquido adequado para cada um dos sais usados.

### **4.3.3. Caracterização da argila organofílica por Difração de Raios-X**

Para analisar a estrutura da amostra da bentonita natural e comparar o grau de intercalação dos sais das amostras organofílicas, foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000, com comprimento de onda da radiação  $K\alpha$  de cobre ( $K\alpha\text{Cu} - \lambda = 1.5418\text{\AA}$ ) operando a uma voltagem de 30.0 kv e uma corrente de 30.0 mA, na faixa de  $2\theta$  de 0.00 a 60.00 graus para a BN e de 2.00 a 25.00 graus para as amostras BC80 e CB50 com uma taxa de varredura de 2.00 graus/min e passo de 0.02 graus, pertencente ao LMPP/UNESC, Criciúma.

### **4.3.4. Caracterização da argila organofílica por FT-IR**

A intercalação dos sais nas amostras da argila organofílica foi também acompanhada usando a espectroscopia no infravermelho. As análises foram realizadas no espectrofotômetro com Transformada de Fourier da marca SHIMADZU, modelo IR Prestige-21, com varredura de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , pertencente ao LMPP/UNESC, Criciúma.

### 4.3.5. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

As análises térmicas da bentonita natural e das amostras BC80 e CB50, todas com tamanho de partículas inferior a #200 mesh (75  $\mu\text{m}$ ), foram realizadas em *Simultaneous DTA-TG Aparatus*, marca SHIMADZU, modelo DTG-60, pertencente ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), EQA, UFSC-Florianópolis. As amostras foram aquecidas até temperatura de 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com atmosfera oxidante (ar sintético) a um fluxo de 100 mL/min. Esta técnica permitiu a obtenção simultânea de curvas de DTA e de TGA.

## 4.4. CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

No presente trabalho foi produzido um total de 14 materiais nanocompósitos, sendo sete para cada série (vide matrizes de planejamento experimental de ensaios (Tabelas 8 e 9)). No entanto, com o intuito de selecionar os materiais com maior desempenho em termos de propriedades estudadas, os ensaios mecânicos consistiram no ponto de partida para toda a caracterização dos materiais nanocompósitos produzidos, pois, estes ensaios permitem obter uma indicação qualitativa sobre a estrutura e a distribuição espacial da fase dispersa dos nanocompósitos. Um aumento nas propriedades mecânicas pode dar uma clara evidência sobre a formação de nanocompósitos de estrutura intercalada ou esfoliada, pois, conforme dito em itens anteriores, a formação de nanocompósitos resulta, por exemplo, em melhorias significativas, ou seja, em aumento no módulo de elasticidade, na resistência à tração e ao impacto quando comparado com o polímero virgem.

### 4.4.1. Caracterização através do Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura) foram medidas segundo a norma ASTM D-638 numa injetora laboratorial de marca HIMACO, modelo LHS 150-80, pertencente ao LMPP/UNESC, Criciúma.

**Tabela 13: Temperaturas do Processo de Injeção.**

Zona de Aquecimento	Temperatura (°C)
Bico	70% (*)
1	180
2	180
3	185
Temperatura do óleo	47

(\*) Tempo do ciclo de injeção em que o bico permaneceu sob aquecimento pelo banco de resistência elétrica.

Os parâmetros de injeção estão apresentados na Tabela 13. Por sua vez, os ensaios de tração foram realizados numa máquina de ensaio universal, de marca EMIC, modelo DL10000, com taxa de deformação de 50 mm/min, também pertencente ao LMPP/UNESC, Criciúma. Todas as medições foram levadas a cabo em cinco corpos de prova para a obtenção do valor médio.

#### **4.4.2. Caracterização por Difração de Raios-X**

Para analisar a estrutura dos nanocompósitos foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000, com comprimento de onda da radiação  $K\alpha$ -Cu- $\lambda = 1.5418\text{\AA}$  operando a uma voltagem de 25.0 kv e uma corrente de 25.0 mA, na faixa de  $2\theta$  de 0.50 a 10.00 graus com uma taxa de varredura de 1.50 graus/min e passo de 0.02 graus, pertencente ao LMPP/UNESC, Criciúma.

#### **4.4.3. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A dispersão das nanocamadas da argila na matriz polimérica dos sistemas selecionados foi também avaliada pelo MET. As imagens foram geradas num microscópio de marca JEOL, modelo JEM-1011, operando a 80000 volts. O material foi incluído em resina ARALDITE e cortado com espessura aproximada de 80 nm. As telinhas usadas foram de cobre, com perfuração de 200 MESH.

#### 4.4.4. Estabilidade Térmica versus Flamabilidade

A estabilidade térmica é um assunto que tem sido extensivamente estudado. Uma das maiores razões pelas quais a decomposição térmica de polímeros é estudada é a sua importância em prever o desempenho dos materiais poliméricos perante o fogo, pois, o comportamento de degradação térmica desses materiais tem influência direta sobre o seu comportamento de flamabilidade (GRAND & WLKIE, 2000, p. 73; LE BRAS et al., 2005, p. 103). No entanto, o primeiro procedimento de rotina para avaliar este comportamento é uma abordagem cinética formal baseada, por exemplo, em dados quantitativos de DSC. Informações dadas por essa abordagem podem proporcionar uma primeira impressão a respeito do comportamento de flamabilidade dos materiais compósitos.

##### 4.4.4.1. Caracterização por calorimetria diferencial de varredura

As análises de DSC foram levadas a cabo em um equipamento DSC de marca SHIMADZU, modelo DSC-60 (*TA Instruments*) sob atmosfera inerte de nitrogênio a 50 mL/min, pertencente ao Laboratório de Controle de Qualidade do Departamento de Ciências Farmacêuticas (Centro de Ciências da Saúde - UFSC). Para limpar o seu histórico cada amostra foi primeiramente aquecida desde a temperatura ambiente até 150°C e de seguida resfriada até 70°C a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min. A amostra resfriada foi mantida a 70°C por 2 minutos antes de ser novamente aquecida até 400°C a uma taxa de 10°C/min. Somente termogramas do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento foram registrados.

As curvas de DSC do polipropileno e dos respectivos materiais nanocompósitos foram utilizadas para avaliar o comportamento térmico versus características de flamabilidade dos materiais de acordo com a temperatura de fusão ( $T_f$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), assim como o grau de cristalinidade ( $\gamma_c$ ). O grau de cristalinidade para as formulações foi calculado pela razão (Equação 3) entre a variação do calor de fusão da amostra pela variação do calor de fusão do polipropileno teoricamente cristalino ( $\Delta H_f^0$ ) igual a 190J/g disponível na literatura (NUNES, 2012; WASCHBURGER, 2006).

$$\gamma_c[\%] = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100\% \quad (3)$$



Onde;

$\gamma_c$  [%] = grau de cristalização da amostra em percentual.

$\Delta H_f$  = variação da entalpia de fusão da amostra em [J/g], obtida por ensaios em DSC.

$\Delta H_f^0$  = variação da entalpia de fusão do polipropileno hipoteticamente 100% cristalino.

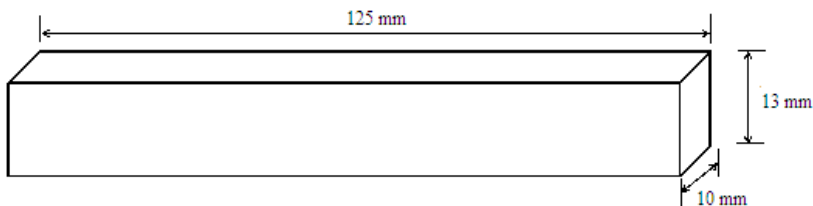
#### 4.4.4.2. Teste de Queima Vertical UL-94: Classificações V-0, V-1 e V-2

Conforme dito no item anterior, uma das razões para a avaliação da decomposição térmica de polímeros é para prever o desempenho desses materiais perante o fogo. Porém, essa avaliação é muitas vezes uma fonte inapropriada para a aquisição da informação real, porque a estabilidade térmica pode ser uma indicação enganosa sobre o desempenho ao fogo.

Muitos autores têm usado técnicas de decomposição térmica juntamente com várias outras para tentar entender o comportamento real em relação às propriedades de fogo e uma dessas técnicas tem sido o teste de queima vertical UL-94, para além do calorímetro de cone que constitui uma abordagem mais recente na avaliação do desempenho perante o fogo de materiais poliméricos (GRAND & WLKIE, 2000, p. 74).

No presente trabalho foram testados 5 corpos de prova de cada formulação e feito análises seguindo os critérios pré estabelecidos. Os corpos de prova para os ensaios de flamabilidade com dimensões de 125 mm x 13 mm x 10 mm (Figura 32) foram preparados através do processo de injeção, em uma injetora de marca HIMACO LHS 150-80, pertencente ao LMPP/UNESC, Criciúma. Os parâmetros de injeção são os mesmos da Tabela 12.

**Figura 32: Esquema ilustrativo de corpos de prova injetados na injetora HIMACO LH80-120.**



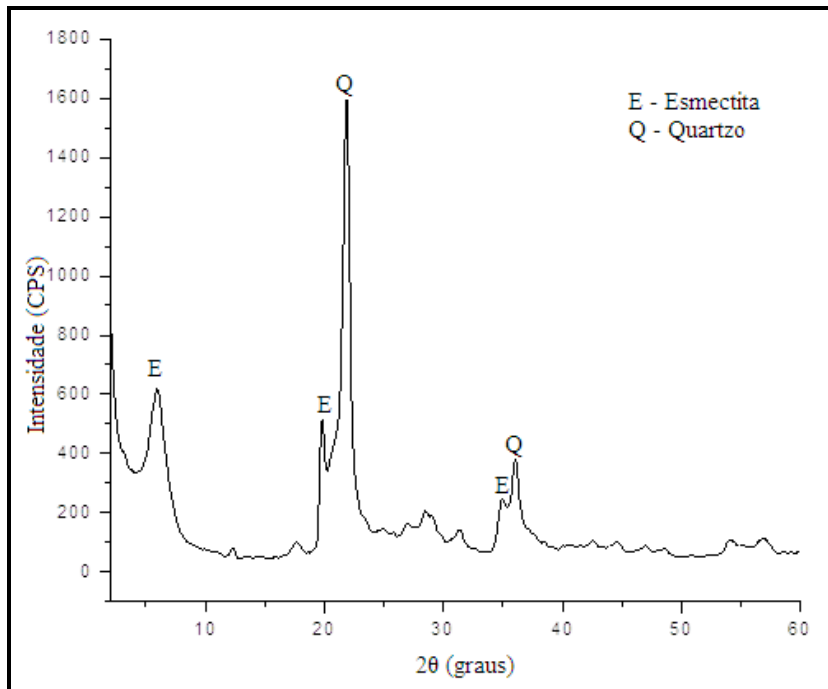


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA BENTONITA NATURAL

A Figura 33 apresenta o padrão de DRX da bentonita natural. A bentonita possui argilomineral montmorilonítico de esmectita (E) com fórmula química  $[(Mg_2Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)]$  e quartzo (Q) contendo  $[(SiO_2 \cdot xH_2O), (SiO_2)]$ . A esmectita apresenta uma distância interplanar (001) de 15,17Å, característico dos argilominerais esmectíticos.

**Figura 33: Padrão de Difração de Raios-X da argila natural (BN)**



O valor da distância interplanar de 15,17Å apresentado por esta argila sugere-nos caracterizar a esmectita como tendo uma mistura de cátions trocáveis monovalentes/divalentes, pois, segundo INGLETHORPE et al. (1993), sob umidade relativa normal, o

espaçamento basal  $d_{001}$ , de uma esmectita saturada com cátions trocáveis divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) é de 15.4Å, enquanto que para uma esmectita saturada com cátions trocáveis monovalentes ( $\text{Na}^+$ ) é de 12.6Å. Para esmectitas tendo uma mistura de cátions trocáveis monovalentes/divalentes, o espaçamento basal  $d_{001}$  está entre 15.4 e 12.6Å. Este resultado vem de certa forma corroborar com os resultados da capacidade de troca catiônica obtidos por espectroscopia de absorção atômica (Tabela 11) onde é possível constatar que realmente a esmectita ora em estudo possui uma mistura de cátions trocáveis, pois os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  são os que apresentam maior capacidade de troca catiônica, sendo os responsáveis pela capacidade de troca total de cerca de 67meq/100g da argila.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ORGANOFÍLICA

### 5.2.1. Índice de Inchamento de Foster em meios não aquosos.

O ensaio do Índice de Inchamento de Foster foi realizado para a bentonita natural e para as amostras BC80 e CB50, em gasolina, diesel e em etanol. Para cada amostra analisada com exceção da bentonita natural os ensaios de inchamento em todos os meios dispersantes usados foram realizados em duplicata, tendo sido identificadas como CB501 e CB502 para a as amostras da argila modificada com o sal cloreto de benzalcônio e BC801 e BC802 para amostras modificadas com o sal brometo de cetrimônio. Na Tabela 14 são apresentados todos os resultados de inchamento das amostras BN (bentonita natural), BC80 e CB50 obtidos experimentalmente.

**Tabela 14: Resultados de Índice de Inchamento de Foster das amostras BN, BC80 e CB50.**

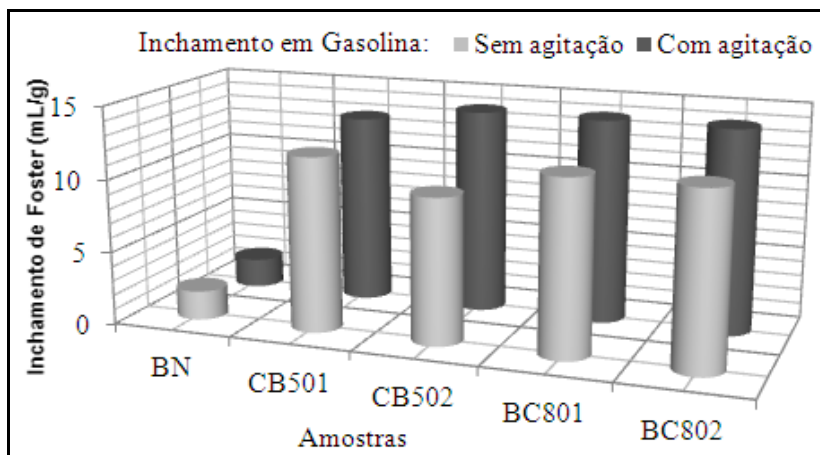
Amostra	Índice de Inchamento de Foster (mL/g)					
	Gasolina		Diesel		Etanol	
	SA	CA	SA	CA	SA	CA
BN	2	2	2	2	2	2
CB501	12	13	12	12	8	9.5
CB502	10	14	10	10	7.5	8.5
BC801	12	14	13	16	7	7
BC802	12	14	13	16	7	7

AS - Sem agitação; CA - Com agitação  
 5.2.1.1. Índice de Inchamento de Foster em Gasolina

A Figura 34 apresenta os valores de inchamento em gasolina da BN e das amostras modificadas com os dois sais. Como se pode ver nessa figura, a BN apresentou grau de não inchamento, por apresentar um inchamento igual a 2mL/g da argila. Enquanto isso, todas as argilas modificadas com os dois sais apresentaram um grau de inchamento alto para as duas situações (sem e com agitação), por apresentarem inchamentos acima de 8mL/g da argila. Os valores máximos (médios) de inchamento da amostra tratada com brometo de cetrimônio foram de 12mL/g da argila (sem agitação) e 14mL/g da argila (com agitação). A amostra tratada com cloreto de benzalcônio o valor máximo (médio) de inchamento sem agitação foi de 11 e 13.5mL/g da argila depois da agitação.

Estes resultados sugerem dizer que para os dois sais usados neste estudo o grau de inchamento em gasolina é praticamente independente do tipo do sal usado, mas que depende sim da agitação e do tempo de contato entre a argila e o meio dispersante, pois, os maiores valores de inchamento foram registrados para essa última situação.

**Figura 34: Inchamento em gasolina das amostras BN, CB50 e BC80 (sem e com agitação).**

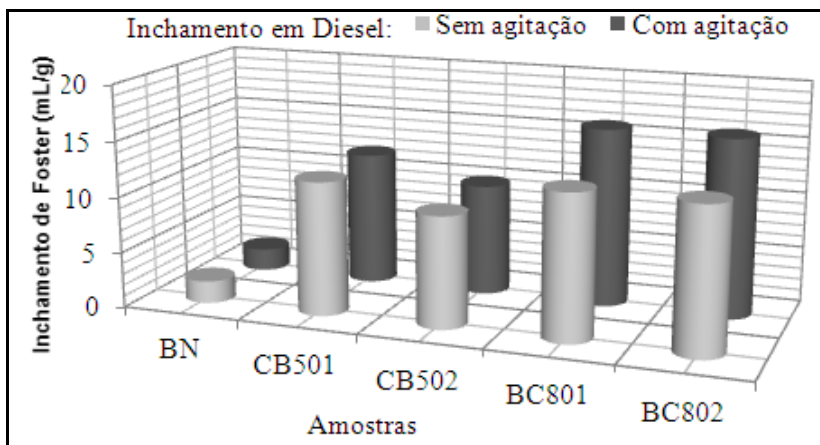


### 5.2.1.2. Índice de Inchamento de Foster em Diesel

Os valores de inchamento em diesel da BN e das amostras CB50 e BC80 estão apresentados na Figura 35. A semelhança do que aconteceu com o inchamento em gasolina, em diesel a BN também não mostrou inchamento, pelas razões apresentadas no item anterior. As amostras CB50 e BC80 apresentaram um grau de inchamento alto para as duas situações (sem e com agitação). O valor máximo de inchamento (valor médio) para a amostra BC80 foi de 13mL/g da argila, sem agitação e 16mL/g da argila após agitação. O valor máximo de inchamento (valor médio) para a amostra CB50 foi de 11mL/g da argila, valor esse que se manteve inalterável para as duas situações (situação sem e com agitação), mostrando claramente que o grau de inchamento desta argila é independente da agitação e do tempo de contato entre a argila e o meio dispersante.

Os valores de inchamento em diesel, contrariamente ao que se verificou com o grau de inchamento em gasolina, o comportamento de inchamento em diesel depende do tipo do sal usado, sendo BC80 a argila que apresenta melhores interações com o diesel.

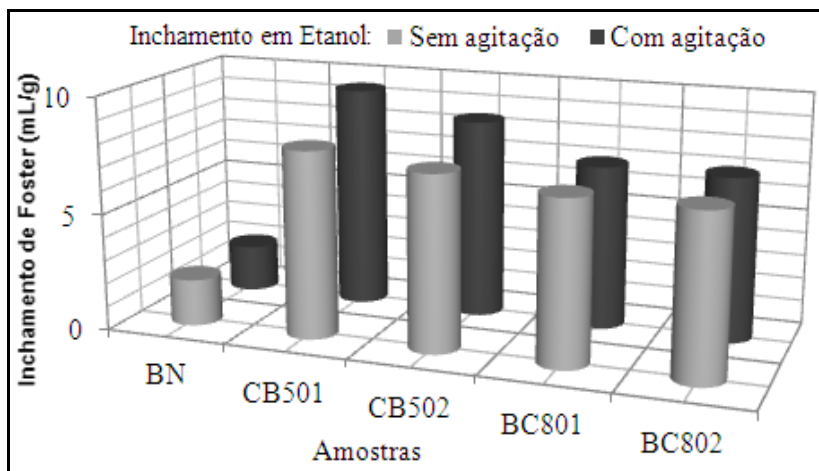
**Figura 35: Inchamento em diesel das amostras BN, CB50 e BC80 (sem e com agitação).**



### 5.2.1.3. Índice de Inchamento de Foster em Etanol

Na Figura 36 estão apresentados os valores de inchamento em etanol para BN e das amostras BC80 e CB50. O inchamento em etanol sem e com agitação variou de médio a ligeiramente alto para as amostras CB50 e BC80. Os maiores valores de inchamento sem agitação registrados foram 8mL/g da argila para CB50 e 9.5mL/g da argila após a agitação. Para a argila BC80 o valor máximo de inchamento sem agitação foi de 7mL/g de argila, valor que não se alterou mesmo com agitação. A bentonita natural mais uma vez apresentou um comportamento de não inchamento.

**Figura 36: Inchamento em etanol das amostras BN, CB50 e BC80 (sem e com agitação).**



Os menores valores do grau de inchamento em etanol se comparados com os verificados em gasolina e em diesel sugerem concluir que a argila tratada por esses dois sais tem pouca afinidade com este meio dispersor.

No entanto, os resultados de inchamento de todas as argilas organofílicas sintetizadas comprovaram a hidrofobicidade (afinidade com meios orgânicos), pois, dispersaram e incharam em todos os meios

estudados, principalmente para a gasolina e diesel, fato que não foi verificado com a bentonita não modificada. A dispersão da argila organofílica em meios orgânicos evidencia a sua afinidade com esses meios e conseqüentemente a possível intercalação das moléculas orgânicas dos sais entre as galerias da argila, fato que será comprovado mais em diante por DRX e FT-IR.

### 5.2.2. Caracterização da Argila Organofílica por Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X da BN e das amostras CB50 e BC80 estão representados na Figura 37, mostrando apenas os picos de interesse (picos da esmectita). Os valores das distâncias interplanares foram calculados a partir da lei de difração de *Bragg*, matematicamente escrita como  $2d\sin\theta=n\lambda$ . Conforme se pode ver nessa figura, o espaçamento interlamelar da argila CB50 aumentou de 15,17Å ( $2\theta \sim 5,82^\circ$ ) para 18,72Å ( $2\theta = 4,72^\circ$ ), enquanto isso, o espaçamento interlamelar da argila BC80 aumentou de 15,17Å para 19,29Å ( $2\theta = 4,58^\circ$ ).

**Figura 37: Padrões de DRX da argila natural (BN) e das amostras BC80 CB50.**

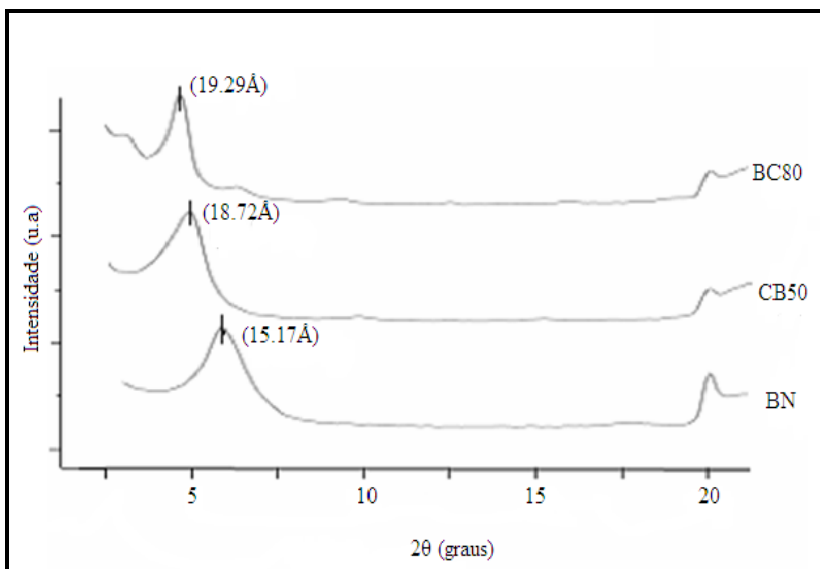




Figura 37

Portanto, o deslocamento do pico da montmorilonita para a esquerda e consequentemente o aumento do espaçamento interlamelar sugere haver uma efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas argilas tratadas e, portanto, a obtenção da argila organofílica. Entretanto, o menor valor do espaçamento basal da amostra CB50 quando comparado com o da BC80 sugere concluir que o sal cloreto de benzalcônio tem pouca afinidade para com a argila, ou seja, o sal tem dificuldades em intercalar nas galerias da argila, pelas razões que mais adiante serão discutidas, no item sobre análise de DTA.

### 5.2.3. Caracterização da Argila Organofílica por FT-IR

As bandas de absorção dos espectros na região do IV das argilas natural BN e modificadas CB50 e BC80 estão representadas nas Figuras 38, 39 e 40 respectivamente. A argila sem tratamento (BN) apresenta picos em comprimentos de onda característicos do grupo das esmectitas, que também estão presentes nas argilas modificadas, indicando a manutenção da estrutura cristalina após a organofilização.

O pico pouco pronunciado presente em  $3618\text{ cm}^{-1}$  e o pico presente em aproximadamente  $1636\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos as vibrações de estiramento do grupo OH livre e/ou combinado da argila bentonítica. A água interlamelar e a água adsorvida dentro da bentonita proporcionam bandas em aproximadamente  $3418\text{ cm}^{-1}$  e  $1636\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, correspondendo para o primeiro caso ao estiramento das ligações HOH e para o segundo a deformação HOH. As bandas presentes em aproximadamente  $1034$  e  $1096\text{ cm}^{-1}$  são características do estiramento das ligações Si-O presente no retículo cristalino da esmectita (BHATTACHARYA et al., 2008).

As bandas presentes em  $617\text{ cm}^{-1}$  e em aproximadamente  $795\text{ cm}^{-1}$  referem-se às camadas octaédricas (ligações Al-O). A banda presente em aproximadamente  $463\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de Si-O-Si.

Para as argilas modificadas é possível avaliar as ligações e estiramentos em bandas de absorção características de grupos funcionais de compostos orgânicos, confirmando a presença do sal quaternário após o processo de organofilização.

Figura 38: Espectro de infravermelho da bentonita BN.

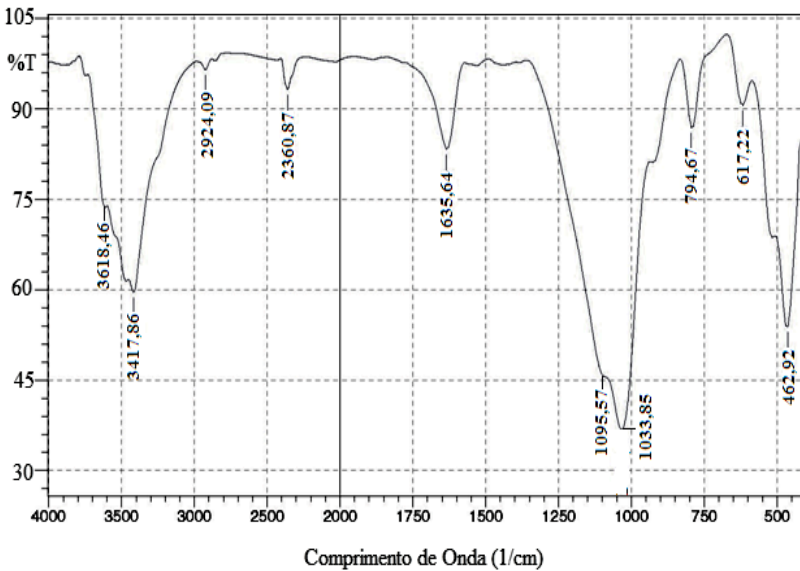
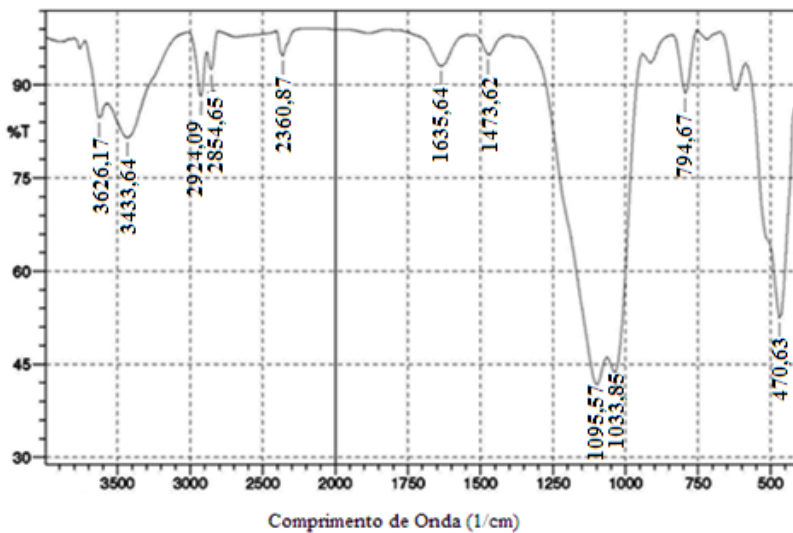
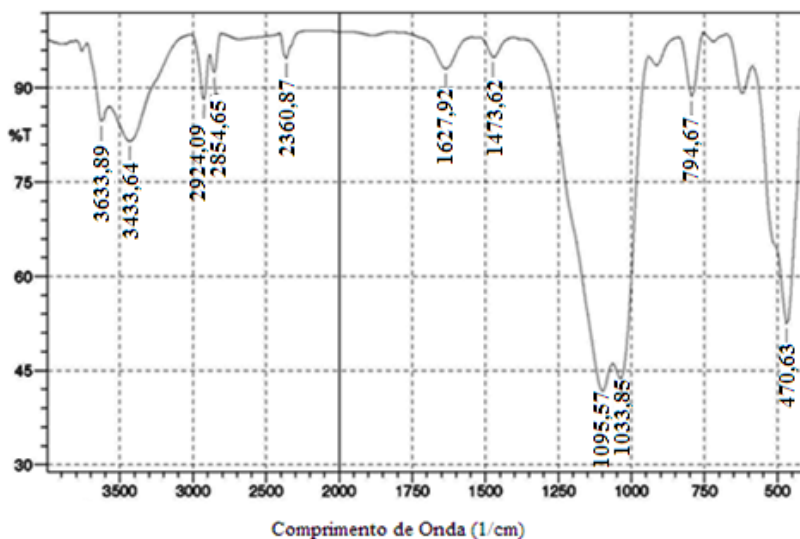


Figura 39: Espectro de infravermelho da bentonita CB50.



Conforme dito anteriormente, todas as bandas que ocorrem na argila BN estão presentes nas argilas modificadas, mostrando claramente o mantimento da estrutura inicial da bentonita, mesmo após a modificação com os sais. Por conta disso, a análise das bandas que ocorrem nas argilas organofílicas será feita sem incluir as da BN.

**Figura 40: Espectro de infravermelho da bentonita BC80.**



As faixas de absorção do comprimento de onda, independentes do sal utilizado, são as mesmas, com o surgimento das faixas 2900 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  para as duas argilas tratadas, referentes à presença do grupo  $\text{CH}_2$ . A banda presente em aproximadamente 1474  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a deformação angular assimétrica de grupos  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ , provenientes dos sais quaternários de amônio intercalados.

A presença das bandas devido aos grupos  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  e  $\text{CH}_2$  no espectro de IV das argilas organofílicas evidencia a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares das argilas. Entretanto, olhando para os picos associados aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  observa-se que a argila tratada com cloreto de benzalcônio quando comparada com a tratada com brometo de cetrimônio apresenta bandas de menor intensidade. Esta diferença de intensidade dos picos, ainda que pequena, sugere dizer que a argila tratada com cloreto de

benzalcônio apresentou uma menor adsorção do cátion do sal de alquilamônio em comparação com a argila tratada com brometo de cetrimônio, o que vem corroborar mais uma vez com as observações feitas no item anterior e que são detalhadamente abordadas no item a seguir. Na Tabela 15 são apresentadas as principais freqüências de absorção identificadas no espectro FT-IR para as amostras BN, CB50 e BC80.

**Tabela 15: Principais freqüências de absorção identificadas no espectro FT-IR.**

Argila	Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos (ligação)
BN	3618 e 1636	OH livre
	3418	H <sub>2</sub> O (estiramento HOH)
	1636	H <sub>2</sub> O (deformação HOH)
	1034; 1096	SiO
	795; 617	Camadas Octaédricas
CB50 e BC80	463	Si-O-Si
	2900 e 2800	CH <sub>2</sub>
	1474	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>

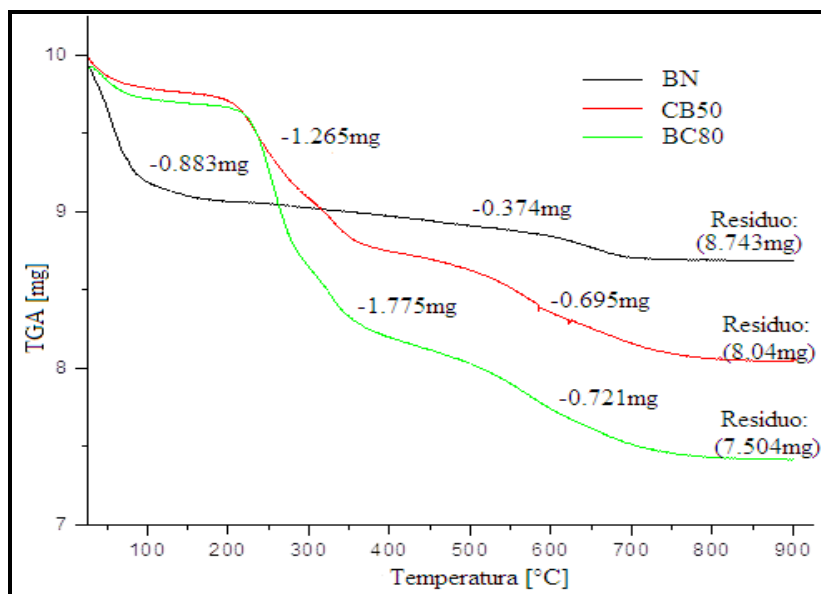
#### 5.2.4. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

As curvas de TGA e DTA da BN e das argilas organofílicas CB50 e BC80 estão representadas nas Figuras 41 e 42 respectivamente. Para BN uma perda de massa inicial entre 20°C e aproximadamente 300°C é observada, característico das esmectitas, sendo observadas igualmente duas bandas endo-exotérmicas (vide curvas de DTA) das quais a primeira banda, endotérmica com um máximo em 61.47°C é devido à água residual e a segunda banda, exotérmica com um máximo em 199.65 °C que pode estar relacionada com a decomposição inicial da matéria orgânica que provavelmente possa estar presente na BN. Os efeitos exotérmicos causados pela pirólise e combustão da matéria orgânica (húmus) de argila são freqüentemente tão pronunciados de modo a reduzir ou mesmo eliminar algum efeito endotérmico que ocorra simultaneamente (SOUSA SANTOS, 1975, p. 282).

No intervalo de 400 e aproximadamente 750°C houve igualmente uma perda de massa com uma banda endotérmica bastante alargada

(vide curvas de DTA) que pode estar associada à desidroxilação de aluminossilicatos. Em montmorilonitas com excesso de ferro a banda endotérmica ocorre a cerca de  $500^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$  (SOUZA SANTOS, 1975, p. 287), pois também existe a perda das hidroxilas do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , fato que não ocorreu na análise térmica da bentonita ora em estudo que possui em sua composição baixo teor de ferro, segundo resultados da análise química efetuada por FRX (Tabela 12).

**Figura 41: Curvas de TGA das argilas BN, CB50 e BC80.**

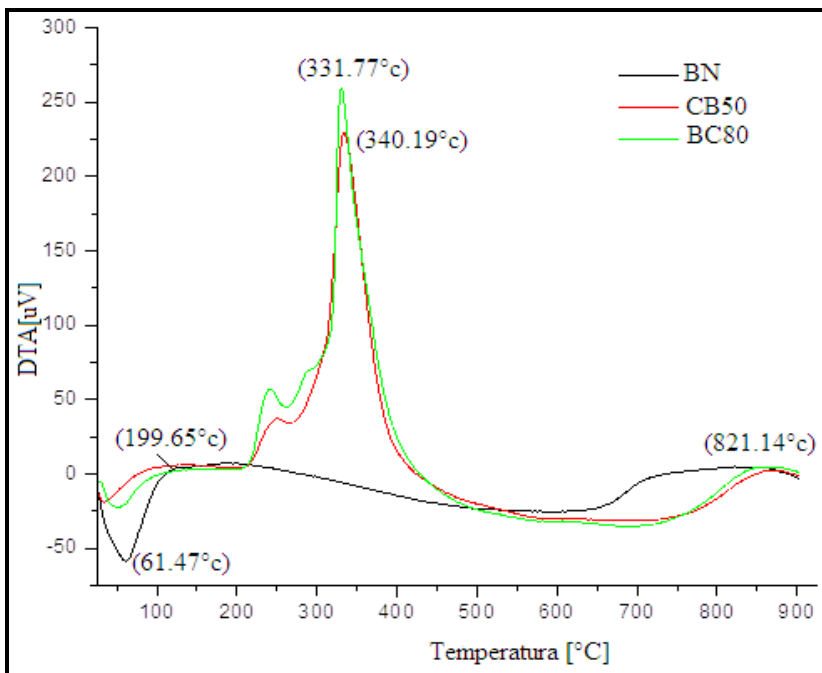


Acima de  $750^{\circ}\text{C}$  observa-se uma banda exotérmica (vide curvas de DTA) cujo máximo está em  $821.14^{\circ}\text{C}$ , banda essa que pode estar associada à destruição do reticulado cristalino (formação de novas fases cristalinas da argila).

Olhando para as curvas de TGA e DTA das argilas CB50 e BC80 (Figuras 41 e 42) nota-se que as duas argilas têm comportamentos térmicos bastante semelhantes. No entanto, comparativamente com a BN, mais duas perdas de massa são verificadas nas duas argilas organomodificadas, perdas essas que são atribuídas à decomposição dos respectivos sais. A primeira perda de massa para as duas argilas é

observada entre 170 e aproximadamente 430°C com máximo em 340.19 °C para CB50 e 331.77 °C para BC80 (vide curvas de DTA), correspondendo à decomposição inicial respectivamente do cloreto de benzalcônio e brometo de cetrimônio. Uma segunda perda de massa é observada entre 450 e aproximadamente 850°C, associada à decomposição final dos sais.

**Figura 42: Curvas de DTA das argilas BN, CB50 e BC80.**



O comportamento térmico apresentado por essas duas argilas foi estudado por XIE *et al.* (2001), que sugeriu que as montmorilonitas agem como catalisadores para a degradação de sais orgânicos, com uma redução de 15 e 25°C em suas temperaturas de decomposição. Os autores argumentaram que na argila organofílica a natureza básica de superfície dos aluminossilicatos promove uma nucleação  $S_N2$  ou uma reação de eliminação de *Hoffman*, formando moléculas como alcanos, alcenos e aminas terciárias. Esta decomposição ocorre quando as moléculas do sal estão localizadas no exterior ou na região interlamelar

e em temperaturas abaixo da temperatura de decomposição do sal quaternário puro. A pequena quantidade de sal orgânico não confinado na região interlamelar, associada à superfície de aluminossilicatos, é liberada em primeiro lugar, levando a uma perda de massa em 170 e 400°C. As moléculas de alto peso molecular, produtos de decomposição do sal orgânico, são retidas na região interlamelar. A presença de oxigênio e íons metálicos na estrutura de minerais de argila pode levar a reações catalíticas para cisão oxidativa adicional de alcenos, com perdas de massa a altas temperaturas situadas entre 450 e 850°C (RAMOS FILHO et al., 2005).

Outro fator que pode estar por trás da degradação dos sais a temperaturas menores pode estar associado à utilização de uma atmosfera dinâmica de ar durante a análise térmica. Este comportamento é sempre esperado visto que o oxigênio acelera o processo de degradação térmica (BARBOSA et al., 2010).

O conteúdo real de sal orgânico incorporado a cada argila foi determinado com base na diferença entre a perda de massa total ocorrida na faixa de 170 e 850°C para as argilas organofílicas e a perda de massa para argila BN em 400 e 750 °C. O teor de água também foi calculado e os resultados são apresentados na Tabela 16. O teor de água para BN foi muito superior que para as amostras organomodificadas CB50 e BC80, devido a uma redução na natureza hidrofílica e conseqüentemente o aumento do caráter hidrofóbico da argila após o tratamento químico. O teor de sal com o tratamento foi de cerca de 13% para CB50 e cerca de 19% para BC80, valores considerados como bons, e portanto, confirmando a eficácia do procedimento, como já observado por FT-IR e DRX.

**Tabela 16: Conteúdo de água da BN e das amostras CB50 e BC80**

<b>Amostra</b>	<b>Conteúdo de água (%)</b>	<b>Conteúdo de sal (%)</b>
BN	8.876	-
CB50	2.549	13.28
BC80	2.186	19.20

O baixo conteúdo de sal intercalado na bentonita tratada por cloreto de benzalcônio quando comparado com o da bentonita tratada por brometo de cetrimônio pode estar associado ao fato de o sal cloreto

de benzalcônio possuir uma estrutura molecular indefinida, podendo contar com cadeias de 8 a 18 carbonos, predominando moléculas com 12 e 14 nas formas mais puras do reagente. Este fato mais a presença do anel benzênico em sua parte polar fazem com que as moléculas do sal tenham maior dificuldade em se acomodarem no espaço interlamelar do argilomineral (XUE et al., 2004).

Entretanto, visando um posterior uso destas argilas organofílicas em nanocompósitos poliméricos onde a temperatura de processamento é de aproximadamente 200°C, aparentemente os dois sais podem ser usados para a organofilização da argila e conseqüentemente a sua aplicação em sistemas de nanocompósitos

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

#### 5.3.1. Ensaio Mecânicos

A avaliação da significância estatística de parâmetros com recurso a tabelas ANOVA ou de efeitos estimados gerados pelo *Software STATISTICA* tem-se mostrado ser uma ferramenta importante, pois, permite explorar a contribuição dos fatores que afetam diretamente na resposta. A estratégia dessa ferramenta é extrair aquelas variações que cada fator causa relativamente à variação total nos resultados. No presente trabalho a análise estatística foi levada a cabo usando o *Software STATISTICA* 8.

As tendências em que as propriedades mecânicas avaliadas nesse trabalho são influenciadas quando os fatores são variados nos seus respectivos níveis são discutidas a seguir.

##### 5.3.1.1. Efeitos dos Fatores sobre as Propriedades Mecânicas de nanocompósitos série NBCx

Os resultados do planejamento experimental composto pelas variáveis percentual da argila e velocidade de rotação da rosca da extrusora para nanocompósitos série NBCx estão apresentados na Tabela 17. Para efeitos de comparação, a tabela do planejamento inclui os resultados do polipropileno virgem.



**Tabela 17: Resultados dos ensaios de tração de polipropileno e de nanocompósitos série NBCx**

<b>Designação</b>	<b>Tensão Máxima (MPa)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Def. Ruptura (%)</b>
PP	31.40±0.06	1016.46±12.40	7.35±1.18
NBC5/60RPM	33.85±0.62	783.38±16.62	5.75±0.60
NBC10/60RPM	31.08±1.20	719.44±18.23	7.23±0.75
NBC5/120RPM	34.83±1.45	806.25±22.44	5.18±1.17
NBC10/120RPM	34.49±1.65	798.56±12.75	5.47±1.12
NBC7.5/90RPM*	32.64±0.77	756.57±15.46	6.01±0.94

\* Realizado em triplicata

Pode-se observar nessa tabela que a resistência à tração dos materiais nanocompósitos registrou ligeiro aumento em todas as formulações quando comparado com o polímero virgem, com exceção, porém, da formulação NBC10/60RPM, pois a sua resistência registrou um ligeiro decréscimo. O aumento na resistência pode indicar a possível formação de estrutura de nanocompósitos intercalada/esfoliada como posteriormente será comprovado com recurso aos ensaios de DRX (item 5.3.2) e MET (item 5.3.3).

**Tabela 18: Tabela dos efeitos estimados para nanocompósitos série NBCx do planejamento experimental.**

Respos-ta	Fatores	Efeitos	Desvio Padrão	Teste <i>t</i>	Teste <i>p</i>	-95	+95
$\sigma_{\text{máx.}}$	Independente*	33.167	0.2771	119.694	0.0000	32.285	34.049
	% Argila	-1.5550	0.7331	-2.1210	0.1241	-3.888	0.7782
	Rotação	2.1950	0.7331	0.0579	0.0579	-0.1382	4.5282
	% argila / Rotação	1.2150	0.7331	0.1960	0.1960	-1.1182	3.5482
E	Independente*	768.19	6.2431	123.05	0.0000	748.32	788.19
	% Argila	-35.815	16.517	-2.1683	0.1186	-88.381	16.751
	Rotação	50.995	16.517	3.0873	0.0538	-1.5712	103.56
	% argila / Rotação	28.125	16.517	1.7027	0.1872	-24.441	80.691
$\varepsilon$	Independente*	5.9529	0.0363	164.00	0.0000	5.8373	6.0684
	% Argila*	0.8850	0.0960	9.2154	0.0027	0.5794	1.1906
	Rotação*	-1.1650	0.0960	-12.131	0.0012	-1.4706	-0.8594
	% argila / Rotação*	-0.5950	0.0960	-6.1957	0.0085	-0.9006	-0.2894

\* Valores significativos estatisticamente

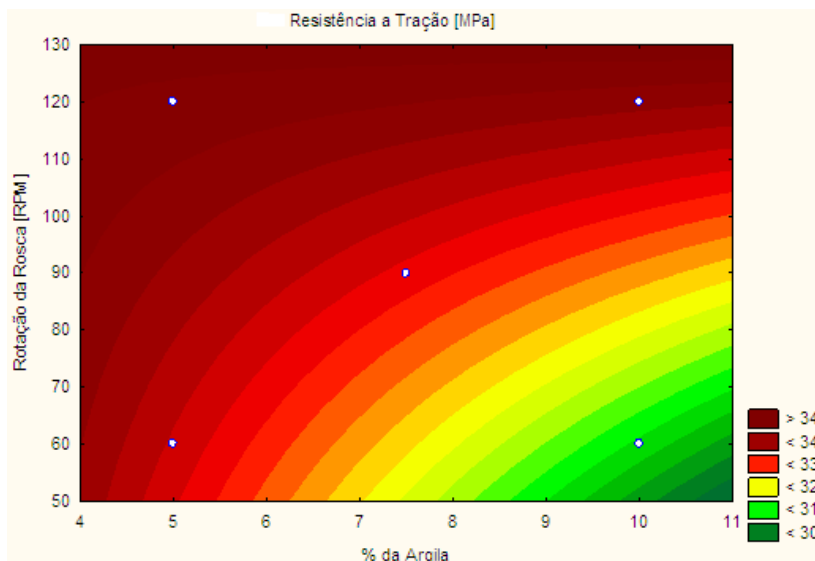
Uma avaliação pormenorizada dos resultados da Tabela 17 faz-nos concluir que o aumento do percentual da argila a pequenas velocidades de rotação acarreta uma redução na resistência à tração enquanto que o aumento do percentual da argila acompanhado de um aumento na velocidade acarreta um aumento na resistência. Este comportamento sugere-nos dizer que a combinação dos dois fatores é de extrema importância e que deve ser levada em conta para a formação de sistemas com maiores respostas a esta propriedade.

As conclusões tiradas acima são comprovadas pelos resultados dos efeitos estimados apresentados na Tabela 18. Conforme se pode ver nessa tabela, um aumento na quantidade da argila resulta num decréscimo da resistência em cerca de 1.6 MPa, o aumento da

velocidade proporciona um incremento de cerca de 2.2 MPa e finalmente o efeito cruzado destes dois fatores a resultar também num incremento na resistência em cerca de 1.2 Mpa. O resultado positivo do efeito cruzado dá-nos uma indicação clara de que embora os dois fatores não sejam estatisticamente significativos, porém existe um forte sinergismo entre eles sobre a resistência dos materiais.

A Figura 43 mostra as curvas de nível para a resistência à tração do planeamento experimental de nanocompósitos série NBCx geradas pelo STATISTICA.

**Figura 43: Curvas de nível para a resistência à tração do planeamento experimental de nanocompósitos série NBCx.**



A curvatura apresentada pelas linhas dessa figura prova mais uma vez o que foi discutido anteriormente, ou seja, a interação dos dois fatores, embora não significativos estatisticamente para os níveis estudados é importante e que materiais com melhores respostas em relação à resistência poderão ser produzidos com velocidade de 120 rpm para um percentual de argila de 5%.

O efeito positivo na resistência proporcionado pelo aumento da velocidade de rotação não é surpreendente, pois, muitos autores

defendem que a alta velocidade produz altas tensões de cisalhamento, facilitando o rompimento das partículas da argila agregada em pequenos tactóides, ou seja, alta velocidade provocará alta energia para as folhas do silicato, facilitando o rompimento dos empilhamentos da argila, que por sua vez aumenta a extensão da dispersão das camadas da argila (BHATTACHARYA et al., 2008, p. 245).

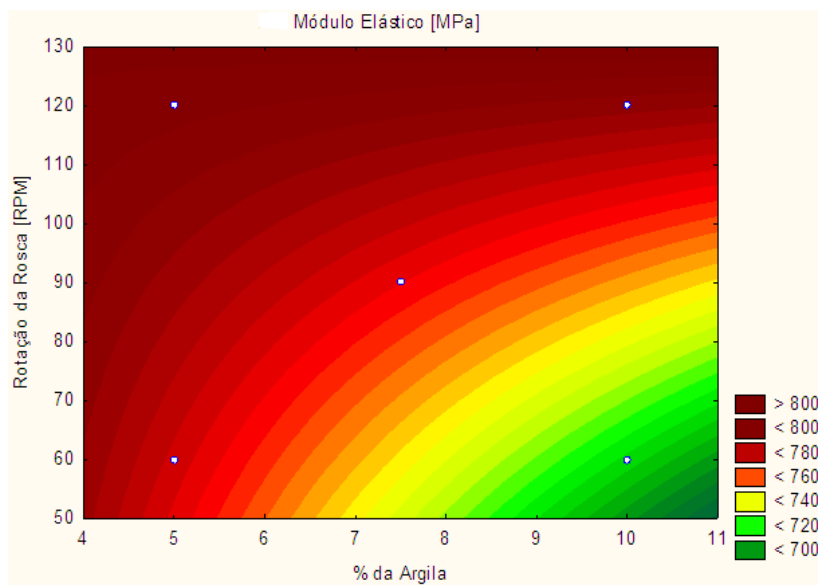
Entretanto, se por um lado a incorporação da argila na matriz polimérica nas condições acima mencionadas ocasionou ligeiro aumento na resistência quando comparado ao material virgem, o mesmo não se verificou em relação ao módulo de elasticidade, pois, esta propriedade registrou uma drástica queda, atingindo até valores na ordem de 29% de redução comparativamente ao polipropileno virgem (Tabela 17). Vários autores têm relatado que uma boa dispersão das camadas da argila dentro da matriz polimérica geralmente resulta em aumento significativo no módulo de elasticidade (TJONG, 2006), porém, contrariamente a esta tendência, quando uma simples estrutura intercalada (sem nenhuma esfoliação) de nanocompósitos poliméricos/montmorilonita sódica é obtida, o aumento em módulo é tão baixo que até chega a cair abaixo do valor do material virgem, uma demonstração clara de que a estrutura intercalada não é suficientemente eficiente para aumentar a dureza do nanocompósito ora formado (ALEXANDRE, 2000).

Este comportamento em relação ao módulo, porém, vem mais uma vez reforçar a conclusão preliminar tirada acima de que provavelmente não terá sido produzido nanocompósito de estruturas esfoliadas, mas sim de estruturas intercaladas ou mesmo uma mistura de estruturas intercalada/esfoliada.

Fazendo um estudo comparativo dos nanocompósitos entre si (vide Tabela 17 do planejamento experimental), observa-se que os resultados dos efeitos estimados (Tabela 18) em relação ao módulo mostram um comportamento idêntico ao apresentado em relação à resistência à tração. Ou seja, um aumento na quantidade de argila acarreta uma redução no módulo de elasticidade, o incremento na velocidade de rotação da rosca eleva o módulo e finalmente, o efeito da interação dos fatores também a ocasionar em aumento para esta propriedade. Mais uma vez aqui também, os resultados a indicarem que ambos os fatores não são significativos estatisticamente. A semelhança do que se verificou para a resistência, na Figura 44 pode se ver que para os níveis estudados, materiais com melhores respostas em relação ao módulo poderão ser produzidos com velocidades de 120 rpm para um percentual de argila de 5%.

No que tange à deformação na ruptura os resultados (vide Tabela 17) mostram que os valores dessa propriedade foram relativamente baixos quando comparados aos da matriz virgem e que para uma mesma velocidade de rotação os mesmos cresceram com o aumento do percentual da argila. Fazendo um comparativo de nanocompósitos entre si (vide Tabela 17 do planejamento experimental) os resultados dos efeitos estimados (Tabela 18) indicam que ambos os fatores são estatisticamente significativos para esta propriedade e que a interação desses deve ser considerada, segundo documenta a Figura 45. Esses resultados comprovam o que dissemos acima, ou seja, um aumento do percentual da argila resulta no incremento da deformação na ruptura, um aumento na velocidade de rotação e o efeito da interação entre os dois fatores acarretam decréscimos para a deformação.

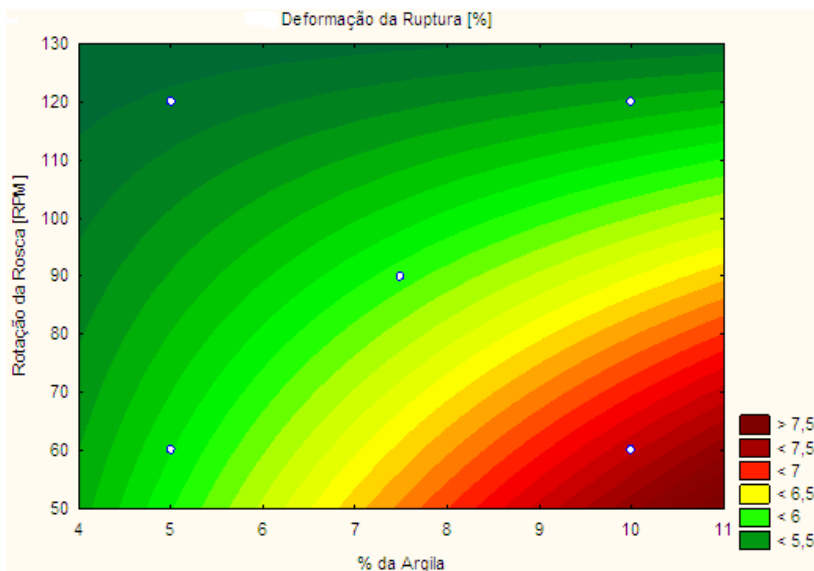
**Figura 44: Curvas de nível para o módulo de elasticidade do planejamento experimental de nanocompósitos série NBCx.**



No entanto, a partir dos resultados acima podemos concluir que as melhores respostas dos materiais para a resistência à tração e o módulo de elasticidade são obtidas a 120 rpm e teores de argila de 5% do que propriamente com 10%. Uma explicação para este fato é que

provavelmente as camadas da argila se dispersam melhor a teores muito baixos permitindo obter materiais intercalados, pois, o efeito do reforço é baixo para nanocompósitos com teores muito altos devido presumivelmente à dispersão parcial e descontínua e empilhamento das camadas da argila (TJONG, 2006). A redução na deformação na ruptura quando comparado com o polipropileno virgem leva-nos a concluir que a incorporação da argila na matriz polimérica terá eventualmente fragilizado o material pelas razões acima citadas, ou seja, a suposta presença da fase parcialmente dispersa e descontínua na estrutura terá provocado uma ruptura precoce dos corpos de prova.

**Figura 45: Curvas de nível para a deformação na ruptura do planeamento experimental de nanocompósitos série NBCx.**



### 5.3.1.2. Efeitos dos Fatores sobre as Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos série NCBy

Os resultados do planeamento experimental composto pelas variáveis percentual da argila e velocidade de rotação para nanocompósitos série NCBy incluindo valores da amostra de referência estão apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19: Resultados dos ensaios de tração do polipropileno e de nanocompósitos série NCBy**

<b>Designação</b>	<b>Tensão Máxima (MPa)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Deformação (%)</b>
PP	31.40±0.06	1016.46±12.40	7.35±1.18
NCB5/60RPM	26.57±0.75	425.65±11.87	6.59±1.65
NCB10/60RPM	27.04±0.95	504.40±12.66	5.39±0.87
NCB5/120RPM	27.81±1.19	406.22±14.66	6.87±1.37
NCB10/120RPM	28.60±1.63	471.18±17.24	6.25±1.47
NCB7.5/90RPM*	26.25±1.35	464.60±18.92	5.70±0.85

\* Realizado em triplicata

Contrariamente ao que aconteceu com as formulações da série NBCx, a resistência à tração de todos nanocompósitos da série NCBy registrou uma grande redução em até 16% quando comparado com o polipropileno virgem. O mesmo comportamento também foi observado para as demais propriedades, nomeadamente o módulo de elasticidade e a deformação. O decréscimo nas propriedades mecânicas dos materiais ora produzidos pode indicar que provavelmente não houve a formação de estruturas de nanocompósitos intercaladas e muito menos esfoliadas como posteriormente será mostrado nos resultados de DRX (item 5.3.2) e MET (5.3.3). Ou seja, a incorporação da argila CB50 presumivelmente não terá favorecido a dispersão completa e nem parcial das lamelas da argila dentro da matriz do polímero, mas sim a dispersão de tactóides.

Um dos motivos que pode ter concorrido para que não houvesse dispersão das lamelas dentro da matriz pode estar relacionado com as condições de extrusão usadas neste trabalho, ou seja, o processo de extrusão monorosca pode não ter promovido uma taxa de cisalhamento suficientemente elavada para romper os empilhamentos das lamelas da argila (tactóides). A baixa polaridade do polipropileno aliada a baixa compatibilidade entre o sal cloreto de benzalcônio e a bentonita usada neste trabalho também podem ser outros fatores que contribuíram para a obtenção de estruturas não intercaladas/esfoliadas. Importa, porém, lembrar que quando se discutiu sobre os resultados de TGA e DTA (vide item 5.2.4) dissemos que a presença do anel benzênico dentro das moléculas do cloreto de benzalcônio faz com que as moléculas do sal

tenham maior dificuldade em se acomodarem no espaço interlamelar do argilomineral. Aliás, a quantidade do sal realmente intercalado na argila, cerca de 13% (Tabela 15), é prova da dificuldade de penetração deste sal no interior das lamelas da argila e isso faz com que o espaçamento basal seja reduzido e conseqüentemente a dificuldade de penetração das moléculas do polímero entre as lamelas.

No entanto, apesar de registrar decréscimo nas propriedades mecânicas em comparação com a matriz virgem é importante, porém, fazer um estudo comparativo dos efeitos estimados para as formulações constantes do planejamento experimental para esta série de nanocompósitos. Da tabela dos efeitos estimados (Tabela 20) pode-se ver que um aumento na quantidade da argila e da velocidade resulta num incremento da resistência à tração. O aumento do percentual da argila acarreta aumento sobre o módulo de elasticidade e o aumento da velocidade e o efeito da interação entre os fatores a gerarem diminuição no módulo.



**Tabela 20: Tabela dos efeitos estimados para nanocompósitos série NCB do planejamento experimental.**

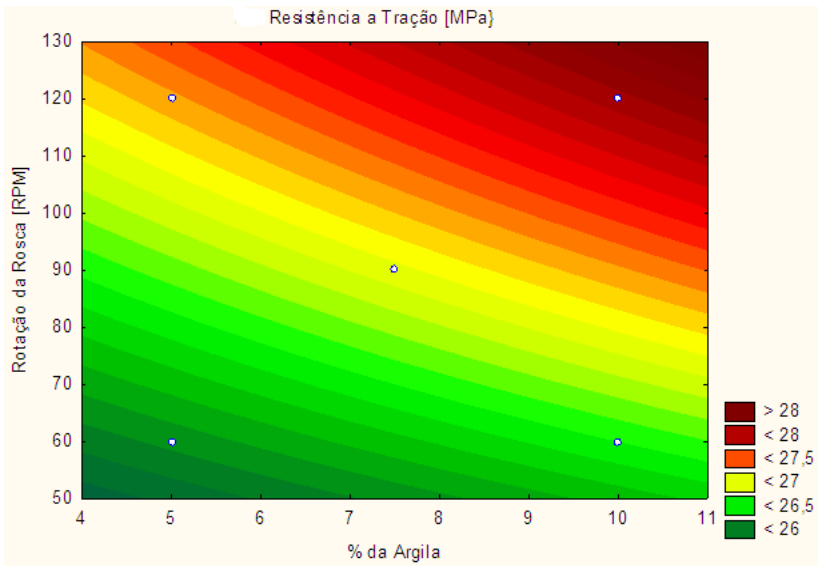
Respos- ta	Fatores	Efeitos	Desvio Padrão	Teste <i>t</i>	Teste <i>p</i>	-95	+95
$\sigma_{\text{máx.}}$	Independente*	26.967	0.3797	71.015	0.0000	25.759	28.176
	% Argila	0.6300	1.0047	0.6271	0.5751	-2.5674	3.8274
	Rotação	1.4000	1.0047	1.3935	0.2578	-1.7974	4.5974
	% Argila / Rotação	0.1600	1.0047	0.1593	0.8836	-3.0374	3.3574
E	Independente*	457.32	15.723	29.087	0.0000	407.28	507.36
	% Argila	71.865	41.598	1.7276	0.1825	-60.520	204.25
	Rotação	-26.335	41.598	-0.6331	0.5716	-158.72	106.05
	% Argila / Rotação	-6.8850	41.598	-0.1655	0.8791	-139.27	125.50
$\varepsilon$	Independente*	6.0286	0.2737	22.027	0.0000	5.1576	6.8996
	% Argila	-0.9100	0.7241	-1.2567	0.2978	-3.2144	1.3944
	Rotação	0.5700	0.7241	0.7872	0.4886	-1.7344	2.8744
	% Argila / Rotação	0.2900	0.7241	0.4005	0.7156	-2.0144	2.5944

\* Valores significativos estatisticamente

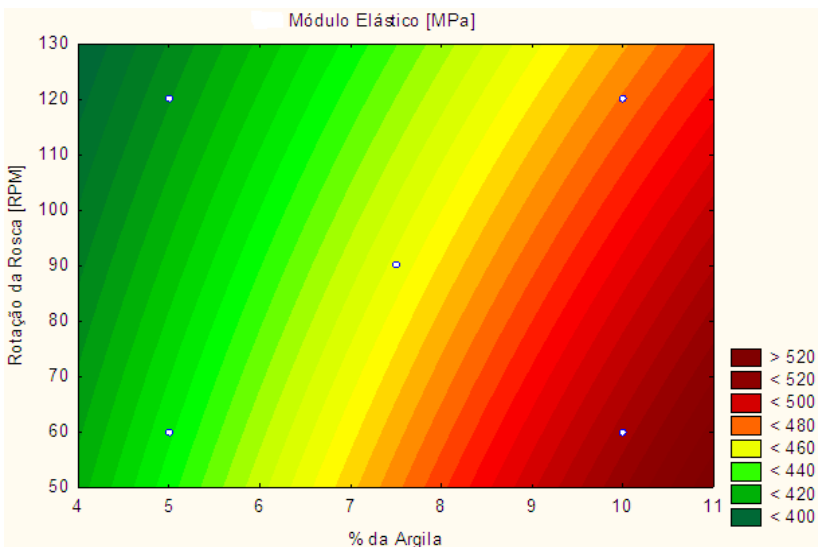
Quanto à deformação os resultados dos efeitos estimados (Tabela 20) mostram que o aumento do percentual resulta num decréscimo dessa propriedade enquanto que um aumento na velocidade a interação entre os dois fatores acarreta aumento da deformação.

Para os níveis estudados os efeitos cruzados dos dois fatores não significativos para todas as propriedades mecânicas avaliadas não foram importantes para a resistência e para o módulo de elasticidade, pois as linhas de nível das respectivas figuras (Figuras 46 e 47) são praticamente paralelas.

**Figura 46:** Curvas de nível para a resistência à tração do planejamento experimental de nanocompósitos série NCBY.

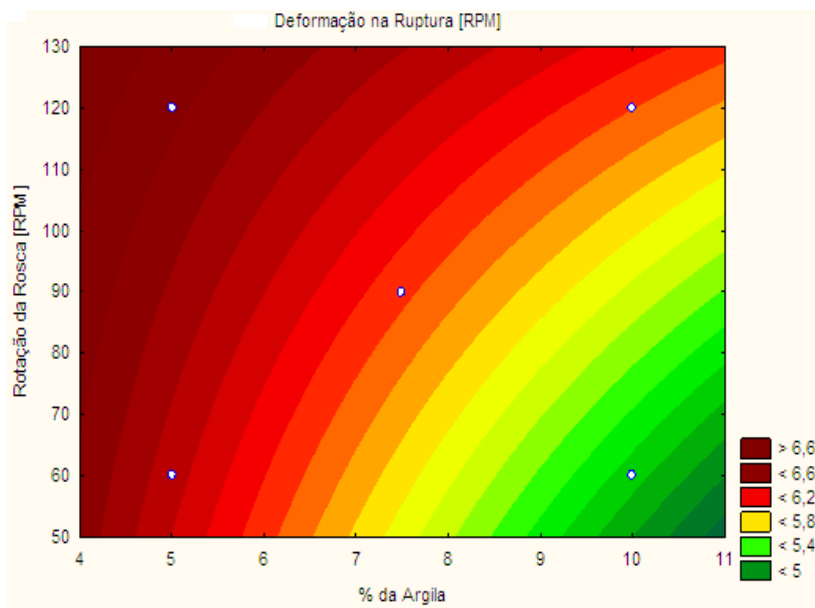


**Figura 47:** Curvas de nível para o módulo de elasticidade do planejamento experimental de nanocompósitos série NCBY



Cenário diferente foi verificado para a deformação, onde o efeito de interação se mostrou importante conforme documenta a Figura 48. A partir dessas figuras pode se concluir que materiais com propriedades incrementadas poderão ser produzidos com formulações contendo 10% de argila, porém, a 120 rpm para a resistência e 60 rpm para o módulo de elasticidade.

**Figura 48: Curvas de nível para a deformação na ruptura do planeamento experimental de nanocompósitos série NCBY.**



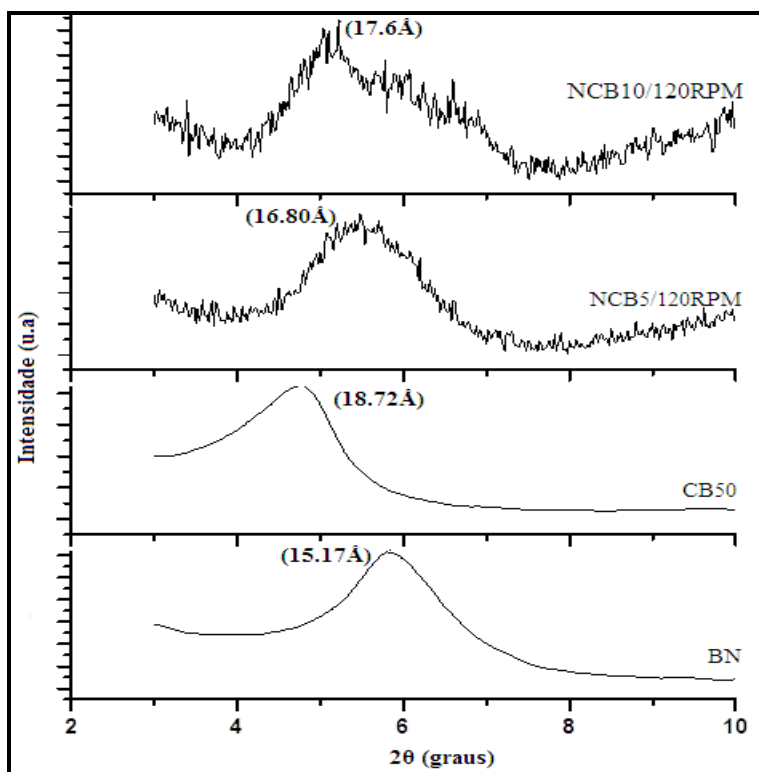
De acordo com os resultados apresentados pelos dois planejamentos experimentais e com o propósito de dar prosseguimento com os ensaios de caracterização, nomeadamente os ensaios de DRX, DSC e MET optou-se por escolher os sistemas NBC5/120RPM e NBC10/120RPM por apresentarem melhor desempenho em termos de propriedades mecânicas quando comparado com o polipropileno virgem. Exceção, porém, se faz aos ensaios de queima vertical UL-94, onde os mesmos foram submetidos a todos os sistemas de nanocompósitos produzidos, incluindo a matriz hospedeira virgem. No

entanto, como forma de sustentar as discussões feitas na secção anterior no que tange as propriedades mecânicas dos materiais nanocompósitos série NCB<sub>y</sub> foram igualmente escolhidos os sistemas NCB5/120RPM e NCB10/120RPM para os ensaios de DRX, pois, com este ensaio é possível ter uma ideia sobre a estrutura dos compósitos através de uma comparação dos espaçamentos interlamelares ou intensidade dos picos desses materiais e da argila.

### **5.3.2. Caracterização por Difração de Raios-X**

A Figura 49 apresenta os difratogramas da BN, da argila CB50 e dos respectivos sistemas NCB5/120RPM e NCB10/120RPM. Dessa figura observam-se picos de difração de  $2\theta$  em  $5.30^\circ$  para o sistema NCB5/120RPM e em  $5.02^\circ$  para o sistema NCB10/120RPM correspondendo respectivamente aos espaçamentos interlamelares de  $16.80\text{\AA}$  e  $17.6\text{\AA}$ . Quando comparado com o difratograma de CB50, isso corresponde respectivamente a uma redução no espaçamento interlamelar de  $1.92\text{\AA}$  (cerca de 10%) e  $1.12\text{\AA}$  (cerca de 6%). A redução no espaçamento basal surge na sequência do ligeiro deslocamento dos respectivos picos para a direita, isto é, para ângulos de  $2\theta$  maiores.

Figura 49: Difratogramas da argila sem tratamento (BN), com tratamento e dos respectivos sistemas NCB5/120RPM e NCB10/120RPM.

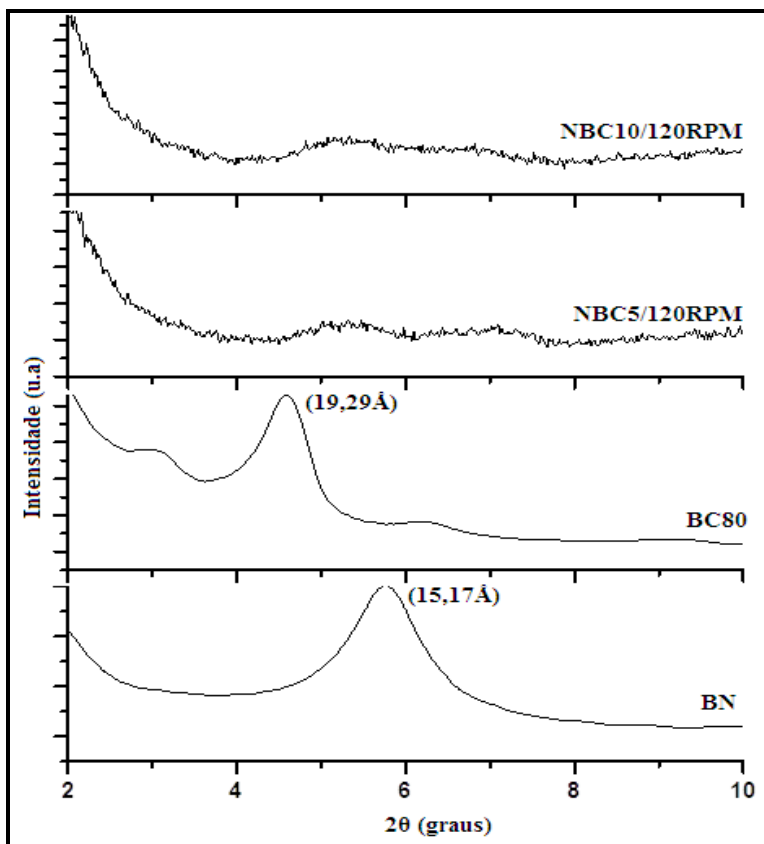


Dessa figura nota-se igualmente um grande alargamento dos picos para os dois sistemas e a conseqüente diminuição das respectivas intensidades. A redução na intensidade dos picos sugere dizer que terá havido uma possível penetração das cadeias poliméricas dentro das lamelas da argila, porém, penetração insuficiente para a formação de uma estrutura de nanocompósitos intercalada. Ou seja, este comportamento sugere-nos dizer que não houve formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas/esfoliadas, a redução da intensidade ocasionada pelo alargamento dos seus picos pode estar relacionada com a diminuição do tamanho dos tactóides, ou seja, os tactóides ainda se encontram dispersos dentro da matriz do polímero,

mas em tamanhos reduzidos. Estes resultados vêm de alguma forma confirmar com os que anteriormente foram discutidos para estas formulações, aonde se chegou à conclusão de que a degradação das propriedades mecânicas para essas formulações resulta pelo fato de não ter havido a formação de nanocompósitos de estrutura intercalada e muito menos esfoliada.

A Figura 50 apresenta os difratogramas da BN, da argila BC80 e dos respectivos sistemas NBC5/120RPM e NBC10/120RPM.

**Figura 50: Difratogramas da argila sem tratamento (BN), com tratamento e dos respectivos sistemas NBC5/120RPM e NBC10/120RPM.**



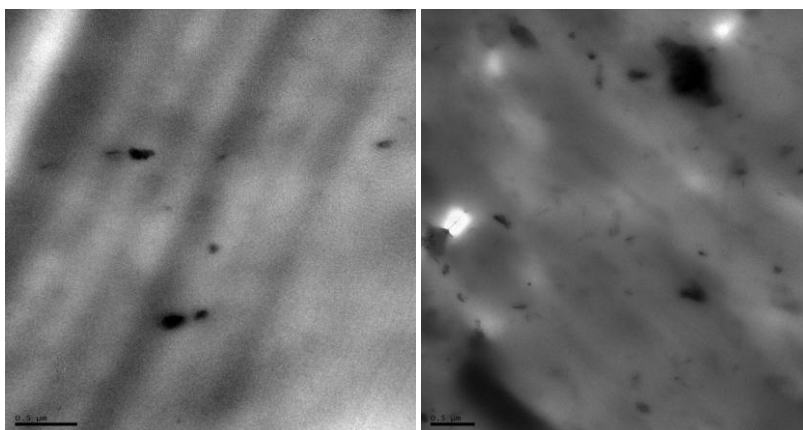
Quando comparado com os sistemas acima discutidos, são observados nessa figura picos de difração muito mais alargados e muito menos intensos na mesma faixa do ângulo de reflexão  $2\theta$  ( $4.5^\circ$  a  $8^\circ$ ), evidenciando uma eventual formação de nanocompósitos, porém, ainda muito longe de se obter estruturas completamente esfoliadas, pois, apesar da grande redução na intensidade dos picos dos sistemas ora em estudo, o surgimento das “barriguinhas” na faixa do ângulo acima indicada sugere a formação de sistemas mistos de estruturas intercalada desordenada e esfoliada.

Conforme dito anteriormente, geralmente, DRX dá-nos uma primeira imagem sobre a distribuição das camadas da argila dentro da matriz do polímero. Em nanocompósitos intercalados, por exemplo, o tamanho e a distribuição de tactóides podem ser muito variáveis e, portanto, as conclusões sobre a formação ou não de nanocompósitos de estruturas intercaladas/esfoliadas serão tiradas através de fotomicrografias obtidas por MET que a seguir são discutidas.

### 5.3.3. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 51 apresenta as fotomicrografias dos sistemas: (a) NBC5/120RPM e (b) NBC10/120RPM obtidas por MET.

**Figura 51: Fotomicrografias de MET com tamanhos de  $0.5\mu\text{m}$  dos sistemas (a) NBC5/120RPM e (b) NBC10/120RPM.**



(a)

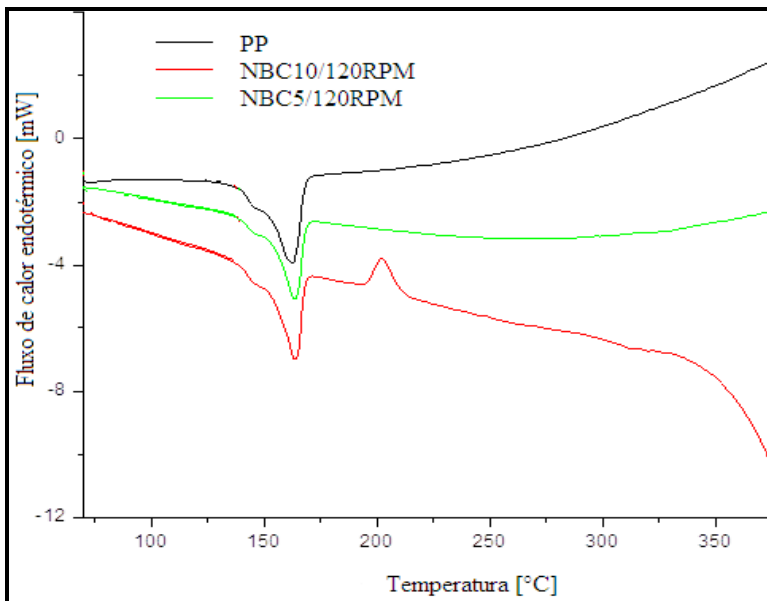
(b)

Nessas imagens ficou evidente a presença de algumas partículas dispersas do aluminossilicato e a formação de tactóides espalhadas por quase toda a matriz polimérica, principalmente para o sistema NBC10/120RPM. Os tactóides são constituídos por regiões escuras representando partículas da argila empilhadas e as partículas dispersas são constituídas pelas regiões claras representando a matriz polimérica intercalado/esfoliado. Nota-se, porém, que com o aumento do conteúdo da argila (de 5 para 10% em peso da argila) as plaquetas da argila tendem a glomerarem-se mais (Figura 51 (b)). As duas micrografias justificam bem as conclusões parciais tiradas no item 5.3.1.1 segundo as quais as melhores respostas dos materiais para a resistência à tração e para o módulo são obtidas a 120 rpm e teores de argila de 5% do que propriamente com 10%.

#### 5.3.4. Caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura

A Figura 52 apresenta os resultados de DSC para o polipropileno puro e dos respectivos sistemas de nanocompósitos. Somente os valores da temperatura de fusão ( $T_f$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) foram registrados.

**Figura 52: Termogramas de DSC de PP-virgem e dos sistemas NBC5/120RPM e NBC10/120RPM.**





A temperatura de fusão encontrada para o polímero puro foi de aproximadamente 162°C, que cai dentro do intervalo de temperaturas de fusão de polipropileno [150 – 175°C] (ASHBY, 2009, p. 298). Da Tabela 21 observa-se que a incorporação da argila organofílica não surtiu nenhum efeito significativo na temperatura de fusão ( $T_f$ ), pois, causou pequeníssimos incrementos, indicando que, nas condições estudadas, a presença da argila não influencia na  $T_f$  da matriz polimérica, devido muito provavelmente da pouca interação entre argila e a matriz. No entanto, se a incorporação da argila não teve nenhum efeito significativo na  $T_f$  o mesmo já não se pode dizer em relação ao grau de cristalinidade ( $\gamma_c$ ), pois, este sofreu uma tremenda redução (devido naturalmente à redução da entalpia de fusão), passando de 59% para o PP puro para 42 e 38% respectivamente para os sistemas NBC5/120RPM e NBC10/120RPM (Tabela 21), dando uma indicação clara de que quanto maior for à quantidade da nanocarga empregada menor será o grau de cristalinidade do polímero e consequentemente, a resistência mecânica da matriz diminuirá.

A interferência redutiva na cristalinidade dos sistemas de nanocompósitos devido ao aumento da quantidade da nanocarga quando comparado com o material puro pode ser atribuída a possível formação de uma camada carbonácea na interface matriz (SETSUO et al., 2008, *apud* NUNES, 2012). Uma outra suposta razão que pode estar concorrendo no decréscimo do grau de cristalinidade com o aumento da nanocarga pode estar relacionada com a presença excessiva do número de partículas da argila, presença essa que pode de alguma forma retardar o movimento de segmentos da cadeia polimérica, retardando desta feita, o crescimento dos cristais (KONTOU & NIAOUNAKIS, 2006).

**Tabela 21: Dados extraídos das curvas de DSC do polipropileno e dos respectivos sistemas de nanocompósitos.**

Amostra	$T_f$ [°C]	$\Delta H_f$ [J/g]	$\gamma_c$ (%)
PP	162.40	112.01	59
NBC5/120RPM	163.04	79.76	42
NBC10/120RPM	163.19	72.64	38

Di Maio et al. (2004) estudando a cristalização isotérmica em nanocompósitos de policaprolatona/argila reportaram reduções no grau de cristalinidade e no grau de perfeição dos cristais com o aumento do teor da argila. As reduções em causa foram atribuídas ao confinamento das cadeias e dos segmentos do polímero devido a presença da argila, retardando o rearranjo dos segmentos durante a cristalização e restringindo desta feita a formação de cristais perfeitos na matriz polimérica (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Estes resultados, porém, sugerem-nos dizer que o ligeiro aumento nas propriedades mecânicas para os sistemas NBC<sub>x</sub> discutida anteriormente pode ser devida muito presumivelmente ao reforço nanométrico proporcionado pela argila e não propriamente pelo aumento da cristalinidade resultante da nucleação pela argila (SHI et al., 2009).

A complexidade dos dados de DSC obtidos não permite de forma fácil tirar conclusões confiáveis sobre o mecanismo da degradação térmica e a sua implicação para com as propriedades do fogo dos materiais em estudo, no entanto, olhando para os resultados ora em discussão, podemos de forma superficial dizer que os sistemas nanocompósitos desenvolvidos no presente trabalho apresentam um comportamento débil em relação à flamabilidade, como veremos logo a seguir no teste de queima vertical UL-94, lembrando mais uma vez que o teste de queima vertical também não é conclusivo, pois, o mesmo é apenas classificatório.

### **5.3.5. Teste de Queima Vertical UL-94: Classificações V-0, V-1 e V-2**

Nas Tabelas 22 e 23 são apresentados os resultados do teste de queima vertical UL-94 para os sistemas em estudo.

Conforme se pode ver nessas tabelas, todos os materiais nanocompósitos produzidos usando os dois sais não tiveram classificação segundo a norma UL-94, pois, para além das gotas incandescentes terem incendiado o algodão as chamas da queima dos corpos de prova atingiram o suporte de fixação, sugerindo concluir que a incorporação das duas argilas organofílicas em polipropileno não alterou praticamente nada no que diz respeito ao comportamento de retardância de chama, devido muito provavelmente à pobre interação polímero-argila. Estes resultados vêm de alguma forma corroborar os do DSC segundo os quais a presença da argila dentro da matriz polimérica não alterou de forma alguma o comportamento de flamabilidade dos materiais produzidos.

**Tabela 22: Resultados do teste de queima vertical UL-94 para nanocompósitos série NBCx**

<b>Designação</b>	<b>Teor de argila (%)</b>	<b>VRR da extrusora (rpm)</b>	<b>Classificação UL-94</b>	<b>Duração da Chama (s)</b>
PP	0	-	Ncl	470
NBC5.0/60RPM	5	60	Ncl	290
NBC10/60RPM	10	60	Ncl	310
NBC5.0/120RPM	5	120	Ncl	302
NBC10/120RPM	10	120	Ncl	323
NBC7.5/90RPM*	7.5	90	Ncl	326

Ncl – Material não classificado conforme a norma UL-94

\* Realizado em triplicata.

**Tabela 23: Resultados do teste de queima vertical UL-94 para nanocompósitos séries NCBx.**

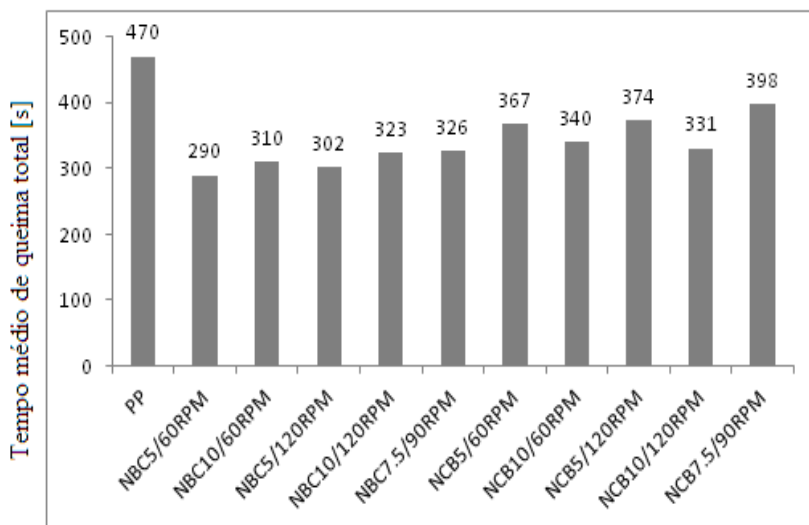
<b>Designação</b>	<b>Teor de argila (%)</b>	<b>VRR da extrusora (rpm)</b>	<b>Classificação UL-94</b>	<b>Duração da Chama (s)</b>
PP	0	-	Ncl	470
NCB5.0/60RPM	5	60	Ncl	367
NCB10/60RPM	10	60	Ncl	340
NCB5.0/120RPM	5	120	Ncl	374
NCB10/120RPM	10	120	Ncl	331
NCB7.5/90RPM*	7.5	90	Ncl	398

Ncl – Material não classificado conforme a norma UL-94

\* Realizado em triplicata

No entanto, um ponto importante que deve ser retido é que, comparado ao polímero virgem, o tempo médio de queima total dos materiais nanocompósitos foi significativamente reduzido, pois, os nanocompósitos incendiaram mais rápido que o polipropileno virgem e que, como o polímero virgem, os nanocompósitos queimaram completamente. Essa redução no tempo médio de queima total foi bastante expressiva para as formulações PP/PP-g-AM/BC80 (Figura 53), onde se atingiu uma redução de cerca de 38% em relação ao polímero puro.

**Figura 53: Tempo médio de queima total (s) do PP puro e seus nanocompósitos.**



A queima precoce de materiais nanocompósitos quando comparados com os seus polímeros virgens é sempre esperada, pois, na literatura é relatado que os valores do tempo de queima desses materiais são bem menores em comparação com os valores observados para o polímero puro devido ao desenvolvimento de uma estrutura de várias camadas de silicatos carbonáceos sobre a superfície do nanocompósito durante a combustão (KUMAR et al., 2009). Mais especificamente, a transferência de calor a partir de uma fonte externa ou de uma chama promove a decomposição térmica da argila e do polímero. Isso resulta

numa acumulação e remontagem de plaquetas da argila na superfície do material de combustão. Na verdade, é exatamente a sua própria estrutura do nanocompósito que permite que o resíduo formado atue como uma barreira física protetora, reduzindo a transferência de calor e massa entre a chama e o polímero. Ou seja, a cinza residual isola o polímero basilar do calor e também retarda a absorção de oxigênio e o escape de gases voláteis inflamáveis produzidos pela degradação do polímero. Ambas as ações interferem com o ciclo de combustão, reduzindo desta feita a quantidade de combustível disponível para queima. Acredita-se que o excesso dos sais quaternários de amônio utilizados para a dispersão das argilas, também aumenta a probabilidade de ignição precoce (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).



## 6. CONCLUSÕES

A bentonita usada no presente trabalho pode ser considerada como uma bentonita de excelente qualidade, tendo em conta que, sem nenhum tratamento prévio como ativação alcalina com íons de  $\text{Na}^+$  apresentou uma capacidade de troca catiônica total de 67,53meq/100g de argila, um índice de inchamento médio em água de 7.0mL/g de argila e uma perda ao fogo total na ordem de 10.41% segundo resultados respectivamente de espectrometria de absorção atômica, inchamento e de FRX relatados por SILVA (2010). Estes valores justificam a não ativação alcalina desta argila, economizando desta feita recursos e tempo.

A análise mineralógica por DRX da BN revelou o caráter predominante do argilomineral esmectítico.

Os resultados de inchamento em meios não aquosos das argilas organofílicas, o aumento no espaçamento interlamelar apresentado pelos padrões de DRX quando comparado à argila não organomodificada e a presença das bandas devido aos grupos  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  e  $\text{CH}_2$  nos espectros de IV de todas as argilas organofílicas evidenciam a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nos espaços interlamelares das argilas. O alto conteúdo de sal intercalado na argila BC80 quando comparado com a argila CB50, calculado a partir das curvas de TGA e a presença de bandas de maior intensidade associadas aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  para BC80 evidenciam a forte afinidade entre o sal brometo de cetrimônio e a argila em estudo.

Análises de DRX e observações de MET para os sistemas nanocompósitos NBC5/120RPM e NBC10/120RPM sugerem a formação de nanocompósitos de estrutura mista de esfoliada e intercalada com predominância desta última e a formação de camadas da argila empilhadas. A tendência de formação de empilhamentos é acentuada com a adição de 10% de argila, mostrando que o excesso da argila nas condições usadas tem um efeito desfavorável no que diz respeito ao desenvolvimento de materiais com melhores estruturas de nanocompósitos. Análises de DRX para os sistemas selecionados (NBC5/120RPM e NBC10/120RPM) não revelaram a formação de nenhuma estrutura de nanocompósitos. A resistência à tração dos sistemas NBCx em geral revelou ligeiro aumento quando comparado com o polímero virgem, aumento esse que pode ser atribuído a dispersão parcial das camadas da argila e a ligeira interação entre a BC80 e a matriz do polipropileno. Não houve, porém, aumento em

propriedades mecânicas para os sistemas NCBY chegando mesmo a comprometer as propriedades iniciais do polipropileno virgem devido aos motivos discutidos nos itens anteriores. Análises de DSC dos sistemas NBC5/120RPM e NBC10/120RPM não revelaram melhorias na estabilidade térmica quando comparado ao polímero virgem. A pobre estabilidade térmica desses materiais é atribuída à degradação rápida do sal orgânico usado no processo de organofilização. Resultados do teste de queima vertical UL-94 revelaram que todos os materiais nanocompósitos produzidos não tiveram classificação segundo a norma UL-94 como era de esperar, pois usando apenas argilas organofílicas, sem sistemas antichama reativos ou aditivos seria muito difícil desenvolver materiais com alto desempenho em relação ao fogo.

Os resultados dos efeitos estimados para os planejamentos experimentais mostram que no geral para os níveis estudados para os dois fatores as propriedades mecânicas não são influenciadas nem pelo percentual da argila e muito menos pela velocidade de rotação da rosca, pois apesar dos efeitos isolados e combinados serem positivos em alguns casos os dois fatores não são estatisticamente significativos. Esses resultados, porém sugerem-nos afirmar que a obtenção de materiais com melhor desempenho não está intimamente ligada à quantidade da argila organofílica a ser adicionada ao polipropileno e nem das condições de processamento (velocidade de rotação da rosca da extrusora). Ou seja, a simples modificação da argila e as condições de processamento não são suficientes para proporcionar uma dispersão nanométrica adequada e homogênea das camadas da argila dentro da matriz do polímero. Isso pode ser devido a várias questões relacionadas com interações termodinâmicas dentro dos sistemas polipropileno/PP-g-AM/argila organofílica.

## 6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para estudos futuros a volta deste trabalho/tema sugere-se o seguinte:

- ✓ Efetuar uma ativação alcalina com íons de sódio da argila com o propósito de aumentar a capacidade de troca catiônica da mesma e conseqüentemente proporcionar uma melhor substituição catiônica pelas moléculas do sal orgânico aumentando assim o espaçamento entre as lamelas da argila;



- ✓ Pesquisar outros tipos de sais orgânicos que melhor interajam com esta argila ou então tentar encontrar outra matriz polimérica que melhor combine com a argila;
- ✓ Explorar maiores velocidades de rotação da rosca do que as usadas no presente trabalho para que se garantam maiores tensões de cisalhamento;
- ✓ Explorar extrusoras de dupla rosca e tentar pesquisar tempos de residência maiores no interior da extrusora.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28 (2000) 1-63.

ANNABI-BERGAYA, F. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 141–148.

ARAÚJO, S. S., PAIVA, G. P., CARVALHO, L. H., SILVA, M. L. Nanocompósitos PP/Betonita Empregando uma Bentonita de Wyoming Tratada com três Diferentes Tipos de Sais Quaternários de Amônio. *Revista Matéria*, v. 9, n. 4, pp. 426 – 436, 2004.

ARDAKANI K. M. & NAZARI, B. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 70 (2010) 1557–1563.

ASHBY, M. F. *Materials and the Environment; Eco-informed Material Choice*. Canada, 2009.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* 42 (2009) 1240–1253.

BAKER A.-M. M., MEAD, J. *Modern Plastics Handbook – Modern plastics and Charles A. Harper*. Mc Graw-Hill Handbooks, 1087p.

BANIASADI, H., RAMAZANI, A., NIKKHAH, S. J. Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method. *Materials and Design* 31 (2010) 76–84.

BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., DE OLIVEIRA, A. D., DE MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional (*Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of national bentonite clay*) *Cerâmica* 52 (2006) 264-268.

BENTONITE, PYROPHYLLITE AND TALC IN THE REPUBLIC OF SOUTH AFRICA 2004. *Mineral Economics* - REPORT R46/2005. Disponível em: <http://www.dme.gov.za>.

BHATTACHARYA, S. N., KAMAL, M. R., GUPTA, R. K. Polimeric Nanocomposites, *Theory and Practice*. Munich: Hanser Verlag, 2008, 383p.

BOKHARI, W. Polymer-Clay Nano-composite materials for Thermal/Radiation shielding and Load Bearing Structural Applications in Aerospace/Defence. *Quantum Insight* (© CANEUS Organization).

BOTELHO, K. T. Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização *in situ* para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Polistireno. *Dissertação de Mestrado* – Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

CALLISTER Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução*, 7ª Edição. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2008, 705p.

COELHO, A. C. V. & DE SOUSA SANTOS, P. Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades. *Química Nova*, Vol. 30, No. 1, 146-152, 2007.

COELHO, C. P. D. Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Polistireno e Argilas Esmecticas. *Dissertação de Mestrado* – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

DEKA, B. K., MAJI, T. K. Effect of coupling agent and nanoclay on properties of HDPE, LDPE, PP, PVC blend and Phargamites karka nanocomposite. *Composites Science and Technology* 70 (2010) 1755–1761.

EUROPEAN BENTONITE PRODUCERS ASSOCIATION (EUBA). Bentonite: a mineral for one thousand uses. Disponível em: <<http://www.ima-eu.org/fileadmin/euba/uses.htm>>.

FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R., FERREIRA, MARTINS, A. B., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. *Cerâmica* 54 (2008) 77-85.

GARCÍA-LÓPEZ, D., PICAZO, O., MERINO, J. C., PASTOR, J. M. Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal* 39 (2003) 945–950.

GORGA, C. J. P. Cargas em Poliolefinas: Um estudo comparativo. *Dissertação de Mestrado* – Pós-Graduação em Química. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Instituto de Química), 2007.

GRAND, A. F., WLKIE, C. H. *Fire Retardancy for Polimeric Materials*, Marcel Dekker, Inc. New York (NY). Basel, 2000, 572p.

HORROCKS, R., PRICE, D. *Fire retardant materials*. Cambridge, England. Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2001, 429p.

Industrial Minerals Association – North America (IMA-NA). *There's more to industrial minerals than you think* (2009). Disponível em: <http://www.ima-na.org/About-Industrial-Minerals>.

INGLETHORPE, S. D. J., MORGAN, D. J., HIGHLEY, D. E., BLOODWORTH, A. J. *Industrial Minerals Laboratory Manual – Bentonite*. Technical Report WG/93/20, Mineralogy and Petrology Series – British Geological Survey.

KAYA, E. D., Development of Layered Silicate/Epoxy Nanocomposites - Thesis *for the Degree of Master of Science in Materials Science and Engineering*. Graduate School of Engineering and Science of Izmir Institute of Technology. Izmir, Turkey 2

KHAN, A., SHAMSI, M. H., CHOI, TAE-SUN. Correlating dynamical mechanical properties with temperature and clay composition of polymer-clay nanocomposites. *Computational Materials Science* 45 (2009) 257–265.

KILIARIS, P. & PAPASPYRIDES, C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 902–958.

KONTOU, E. & NIAOUNAKIS, M. Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Polymer* 47 (2006) 1267–1280.

KUMAR, A. P., DEPA, D., TOMER, N. S., SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization. Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 479–515.

LAOUTID, F., BONNAUD, L., ALEXANDRE, M., LOPEZ-CUESTA, J.-M., DUBOIS Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R* 63 (2009) 100–125.

LE BRAS, M., WILKIE C. A., BOURBIGOT, S., DUQUESNE, S., JAMA, C. *Fire Retardancy of Polymers - New Applications of Mineral Fillers*. Cambridge CB4 0WF, UK. The Royal Society of Chemistry, 2005, 416p.

LESZCZYNSKA, A., NJUNGUNA, J., PIELICHOWSKI, K., BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties - Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochimica Acta* 454 (2007) 1–22.

LIMA, A. B. T. Aplicações de Cargas Minerais em Polímeros. *Dissertação de Mestrado* – Pós-Graduação em Engenharia Mineral. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

MADALENO, L., SCHJODT-THOMSEN, J., PINTO, J. C. Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding. *Composites Science and Technology* 70 (2010) 804–814.

MENEZES, R. R., ÁVILA JÚNIOR, M. M., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba (*Expansion behavior of organophilic bentonite clays from the State of Paraíba*). *Cerâmica* 54 (2008) 152-159.

MONDRAGON, M., HERNANDEZ, E. M., RIVERA-ARMENTA, J. L., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, F. J. Injection molded thermoplastic starch/natural rubber/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* 77 (2009) 80–86.

MOTAUNG, T.E., LUYT, A. S. Effect of maleic anhydride grafting and the presence of oxidized wax on the thermal and mechanical behaviour of LDPE/silica nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 761–768.

MOURITZ, A. P., GIBSON, A. G. Fire Properties of Polymer Composite Materials. *Solid Mechanics and its Applications, Volume 143*. Canada. Series Editor: G.M.L. GLADWELL, Department of Civil Engineering University of Waterloo - Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1 - 2006 Springer, 394p.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals* (1999) 34, 39 - 49).

NETO, B. de B.; SCARMÍNIO, L. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 2ª Edição. Campinas (SP). EDITORA UNICAMP, 1995, 299p.

NUNES, S. A. Retardantes a chama halogenados e não halogenados aplicados em poliolefinas. *Dissertação de Mestrado* – Pós-Graduação em Engenharia de Química. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

OLIVEIRA, C. F. P. Melhoria da resistência no estado fundido de polipropileno através da adição de nanoargilas. *Dissertação de Mestrado* – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

OLIVEIRA, M. F. D. Estudo da Modificação de Bentonita para a Remoção de Fenol em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo. ***Dissertação de Mestrado*** – Pós-Graduação em Química. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

PADILHA, A. F. ***Materiais de Engenharia, Microestrutura e Propriedades***. Hemus SA, 2000, 349p.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DIAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. ***Applied Clay Science*** 42 (2008) 8–24.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização (*Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques*). ***Cerâmica*** 54 (2008) 213-226.

PAVLIDOU, S. & PAPANAYIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. ***Progress in Polymer Science*** 33 (2008) 1119–1198.

PIRINGER, O. G., BANER, A. L. ***Plastic Packaging, Interactions with Food and Pharmaceuticals: Second, Completely Revised Edition***. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 614p.

POJANAVARAPHAN, T., MAGARAPHAN, R. Prevulcanized natural rubber latex/clay aerogel nanocomposites. ***European Polymer Journal***, v. 44, p. 1968-1977, (2008).

RAMOS FILHO, F. G., MÉLO, T. J. A., RABELLO, M. S., SILVA, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. ***Polymer Degradation and Stability*** 89 (2005) 383 – 392.

RAMSAROOP, A., KANNY, K., MOHAN, T. P. Fracture Toughness Studies of Polypropylene - Clay Nanocomposites and Glass Fibre, Reinforced Polypropylene Composites. ***Materials Sciences and Applications***, 2010, 1, 301-309.



RODRIGUES, A. W., BRASILEIRO, M. I., ARAÚJO, W. D., ARAÚJO, E. M., NEVES, G. M., DE MELO, T. J. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia, Associação Brasileira de Polímeros*, v. 17, n. 003, p. 219-227, (2007).

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* 44 (2008) 2749 – 2760.

SADI, R. K. Estudo da compatibilização e da degradação de blendas de PP/Poli(3-idroxibutirato) (PP/PHB), *Tese de Doutorado - Pós-Graduação em Engenharia de Materiais*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

SHI, Y., KASHIWAGI, T., WALTERS, R. N., GILMAN, J. W., LYON, R. E., SOGAH, D. Y. Ethylene vinyl acetate/layered silicate nanocomposites prepared by a surfactantfree method: Enhanced flame retardant and mechanical properties. *Polymer* 50 (2009) 3478–3487.

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 (2008) 26-35.

SILVA, L. A. Desenvolvimento do Processo de Obtenção da Bentonita Organofílica de Moçambique: Síntese e Caracterização. *Dissertação de Mestrado* – Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

SILVA, R. P. Estudos das Propriedades de Nanocompósitos de PVC em função das Variáveis de Processamento por Injeção. *Dissertação de Mestrado* – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7ª edição. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2007, 490p.

SINGH, B., SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation (Review article). *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 561-584.

SOUSA, M. A., PESSAN, L. A., RODOLFO Jr., A. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. *Polímeros* vol.16 n°.4, São Carlos 2006.

SOUSA SANTOS, P. TECNOLOGIA DE ARGILAS, aplicadas às argilas brasileiras - *vol.1 Fundamentos*. São Paulo, Edgard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo 1975, 340p.

STERKY, K., HJERTBERG, T., JACOBSEN, HARALD. Effect of montmorillonite treatment on the thermal stability of poly(vinyl chloride) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1564–1570.

TEIXEIRA-NETO, E. & TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação Química de Argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, Vol. 32, No. 3, 809-817, 2009.

TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering* R 53 (2006) 73–197.

VAN VLACK. L. H. *Princípios de Ciência dos Materiais. 13ª reimpressão-2000*. São Paulo. Editora Edgard Blucher Ltda., 1970, 427p.

VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição (revista por MENDHAM *et al.*). Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2002, 462p.

WASCHBURGER, M. R. Compósito de polipropileno com nanocarga. *Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Escola de Engenharia), 2006.

XUE, Y., HIEDA, Y., KIMURA, K., TAKAYAMA, K., FIJUHARA, J., TSUJINO, Y., Kinetic characteristics and toxic effects of benzalkonium chloride following intravascular and oral administration in rats. **Journal of Chromatography B**, v. 811, p. 53-58, 2004.

YALCIN, B., CAKMAK, B. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. *Polymer* 45 (2004) 6623–6638.

ZHANG, S., HORROCKS, A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress Polymer Science* 28 (2003) 1517–1538.



## ANEXOS

## ANEXO A

## Principais propriedades de PP (FONTE: ASHBY, 2009, p. 298).

Propriedade	Valor
<b>Propriedades Gerais</b>	
Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]	890 - 910
Preço [USD/kg]	2.1 - 2.35
<b>Propriedades Mecânicas</b>	
Módulo de Young [GPa]	0.9 - 1.55
Limite Elástico [MPa]	21 - 37
Resistência à Tração [MPa]	28 - 41
Elongação [%]	100 - 600
Dureza [HV = Hardness-Vickers]	6.2 - 11
Resistência à Fadiga a 10 <sup>7</sup> ciclos [MPa]	11 - 17
Tenacidade à Fratura [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	3 - 4.5
<b>Propriedades Térmicas</b>	
Ponto de Fusão [°C]	150 - 175
Temperatura Máxima de Serviço [°C]	100 - 115
Condutividade Térmica [W/m.K]	0.11 - 0.17
Capacidade de Calor Específico [J/kg.K]	1870 - 1960
Coefficiente de Expansão Térmica [ $\mu$ tensão/°C]	122 - 180
<b>Propriedades Elétricas</b>	
Resistividade Elétrica [ $\mu$ ohm.cm]	3.3 x 10 <sup>22</sup> - 3 x 10 <sup>23</sup>
Constante Dielétrica	2.1 - 2.3
Fator de Dissipação	3 x 10 <sup>-4</sup> - 7 x 10 <sup>-4</sup>
Resistência Dielétrica [V/m]	22.7 - 24.6 x 10 <sup>6</sup>



## ANEXO B

**Resumo de alguns trabalhos importantes desenvolvidos para a produção e caracterização de NC de PP/Argila envolvendo ou não PP-g-AM reportados na literatura (continua).**

<b>Título do Trabalho</b>	<b>Revista/Jornal de Publicação</b>	<b>Ano de Publicação</b>	<b>Autores</b>
Fracture Toughness Studies of Polypropylene - Clay Nanocomposites and Glass Fibre Reinforced Polypropylene Composites	Materials Sciences and Applications	2010	A. Ramsaroop, K. Kanny, T. P. Mohan
Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method	Materials and Design	2010	H. Baniasadi, A. Ramazani S.A., S. Javan Nikkhah
Flame retardant mechanism of organo-bentonite in polypropylene	Applied Clay Science	2009	Baoxian Du, Zhenghong Guo, Ping'an Song, Hui Liu, Zhengping Fang, Yu Wu
Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites	European Polymer Journal	2008	Cora O. Rohlmann, María Fernanda Horst, Lidia M. Quinzani, Marcelo D. Failla
Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonítica Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência dos Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas	Polímeros: Ciência e Tecnologia (Associação Brasileira de Polímeros)	2007	André W. Rodrigues, Maria I. Brasileiro, Williane D. Araújo, Edcleide M. Araújo, Gelmires A. Neves, Tomás J. A. de Melo.

**Resumo de alguns trabalhos importantes desenvolvidos para a produção e caracterização de NC de PP/Argila envolvendo ou não PP-g-AM reportados na literatura (continuação).**

<b>Título do Trabalho</b>	<b>Revista/Jornal de Publicação</b>	<b>Ano de Publicação</b>	<b>Autores</b>
Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite	Polymer Degradation and Stability	2005	Florêncio G. Ramos Filho, Tomás Jeferson A. Mélo, Marcelo S. Rabello, Suédina M.L. Silva
Nanocompósitos PP/Betonita Empregando uma Bentonita de Wyoming Tratada com três Diferentes Tipos de Sais Quaternários de Amônio	Revista Matéria	2004	S.S. Araújo, G.P. Paiva, L.H. Carvalho, S.M.L. Silva
Polypropylene/montmorillonite and nanocomposites and intumescent, flameretardant montmorillonite synergism in polypropylene nanocomposites	J Polym Sci Polym Chem	2004	Tang Y, Hu Y, Li B, Liu L, Wang Z, Chen Z, et al.
A review of flame retardant polypropylene fibres	Progress in Polymer. Science.	2003	Sheng Zhang, A. Richard Horrocks
Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion	European Polymer Journal	2003	D. García-López, O. Picazo, J.C. Merino, J.M. Pastor
Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of propylene/clay nanocomposites.	Macromolecules	2002	Maiti P, Nam PH, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A.



**Resumo de alguns trabalhos importantes desenvolvidos para a produção e caracterização de NC de PP/Argila envolvendo ou não PP-g-AM reportados na literatura (conclusão).**

<b>Título do Trabalho</b>	<b>Revista/Jornal de Publicação</b>	<b>Ano de Publicação</b>	<b>Autores</b>
The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites	Progress in Polymer Science	2002	Maiti P, Nam PH, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A.
Biaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam.	Nano Lett	2001	Okamoto M, Nam PH, Maiti P, Kotaka T, Nakayama T, Takada M, et al.
Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites.	Polymer	2001	Wang KH, Choi MH, Koo CM, Choi CM, Chung IJ.
Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids	Macromolecules	1997	Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, Usuki A, Okada A.



## ANEXO C

### Propriedades e especificações de PP H500N<sup>1</sup> (usado no presente trabalho).

Propriedades típicas do PP (PP HP500N)	Método (ASTM)	Valores
Densidade (23°C) (g/cm <sup>3</sup> )	D 792	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1% (GPa)	D 790	1,5
Resistência à Tração no Escoamento (MPa)	D 638	36
Alongamento no Escoamento (%)	D 638	9
Dureza Shore D	D 2240	73
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C (J/m)	D 256	30
Temperatura de Deflexão Térmica a 455kPa (°C)	D 648	88
Temperatura de Amolecimento Vicat – 10 N (°C)	D 1525	153
Índice de Fluidez (230° C/2,16kg) (g/10 min)	D 1238	11

<sup>1</sup> Ensaios em corpo de prova moldado por injeção de acordo com a classificação ASTM D-4101



**ANEXO D****Propriedades Físico-Químicas Do Anidrido Maleico**

<b>Especificações</b>	<b>Valores</b>
Teor em anidrido Maleico (% peso)	99,50% mín.
Ponto de solidificação (°C)	52,3 mín.
Acidez livre, como ácido maleico (% peso)	0,6% Max.
Peso molecular	98
Fórmula química	$C_4H_2O_3$
Ponto de fulgor (°C)	110