

INCORPORAÇÃO DE MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA EM TERMOPLÁSTICOS PARA A PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

G. H. A BARBALHO

Instituto Federal do Rio Grande do Norte – Campus Canguaretama
gustavo.barbalho@ifrn.edu.br

Submetido 11/06/2017 - Aceito 02/02/2018

DOI: 10.15628/holos.2018.6008

RESUMO

Nanocompósitos foram preparados utilizando argila montmorilonita organofílica, como reforço, a matriz termoplástica de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Os nanocompósitos foram preparados pelo método de mistura no estado fundido convencional, com diferentes frações do reforço (1 e 2,5%) em massa, em seguida moldados por injeção. As caracterizações de composições e estruturais da argila organofílica foram feitas por fluorescência de Raios X (FRX), difração de Raios X (DRX), termogravimetria (TG) e espectroscopia na região do

infravermelho (FTIR). A caracterização morfológica dos nanocompósitos foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedades mecânicas de tração. Por meio dos resultados mecânicos de tração, a concentração da argila, a dispersão e sua interação com a matriz, influenciam diretamente na resistência a tração dos corpos de prova. As imagens de MET revelaram as morfologias dos nanocompósitos, apresentando estruturas parcialmente esfoliadas com predominância de alguns aglomerados.

PALAVRAS-CHAVE: Nanocompósitos, termoplásticos, MMT organofílica

INCORPORATION MONTMORILLONITE ORGANOPHILIC IN THERMOPLASTIC FOR NANOCOMPOSITES PRODUCTION

ABSTRACT

Nanocomposites were prepared using organophilic montmorillonite clay as reinforcement, the thermoplastic matrix of High Density Polyethylene (HDPE). The nanocomposites were prepared by the conventional melt blending method, with different reinforcement fractions (1 and 2.5%) by mass, then injection molded. The compositions and structural characterizations of organophilic clay were made by X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and infrared spectroscopy (FTIR).

The morphological characterization of the nanocomposites was performed by transmission electron microscopy (TEM) and mechanical tensile properties. By means of the mechanical tensile results, the concentration of the clay, the dispersion and its interaction with the matrix, directly influence the tensile strength of the specimens. The TEM images revealed the morphologies of the nanocomposites, presenting partially exfoliated structures with predominance of some agglomerates.

KEYWORDS: Nanocomposites, Thermoplastic, Organophilic clay

1. INTRODUÇÃO

No início da década de 60, a literatura começou a reportar o desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos de polímero/argila. Desde então, até os dias atuais, vem-se dando muita atenção aos nanocompósitos poliméricos, especialmente os desenvolvidos com silicatos em camada, devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas aplicações, Leite (2008).

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais, são finamente dispersos dentro de uma matriz polimérica. Os híbridos orgânico/inorgânico exibem melhores propriedades quando comparados com os polímeros puros ou aos compósitos convencionais, tais como maior módulo de elasticidade e resistência à tração, maior resistência a solventes e ao fogo e boas propriedades óticas, magnéticas e elétricas. A melhora nas propriedades desses materiais é alcançada com uma fração volumétrica de carga pequena (1-10%), e devido à elevadíssima razão de aspecto da carga, ou seja, relação comprimento/diâmetro que é alto e que aumenta a interação com o polímero Leite (2008).

O surgimento de partículas com ordem de grandezas entre 1 a 100nm deu origem a uma nova classe de compósitos, os nanocompósitos poliméricos, os quais contém pequenas quantidades, em massa, variando de 1 a 5%, de nanopartículas de reforço, com ao menos uma de suas dimensões da ordem de grandeza do nanômetro, Rodolfo Jr & Mei (2009). Quanto à natureza, as partículas podem ser de escala zero-dimensional (nanopartícula), unidimensional (nanofibra) e bidimensional (nanoplaquetas), em função da quantidade de dimensões em escala nanométrica contidas na mesma.

Os nanocompósitos polímero/argila tiveram maior importância na aplicação industrial a partir do desenvolvimento por um grupo de pesquisadores da Toyota. Eles obtiveram nanocompósitos de nylon-6/argila organofílica por meio do processo de polimerização *in situ* da ϵ -caprolactona. O resultado foi uma significativa melhoria nas propriedades quando comparadas às do polímero puro, Ray e Okamoto (2003).

Dois métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos: polimerização *in situ*, em solução e intercalação por fusão. Dentre eles, o método de intercalação por fusão tem sido o mais empregado, pois é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custos. Além disso, é possível utilizar equipamentos já disponíveis para mistura e processamento de polímeros, como extrusoras e injetoras, Botelho (2006).

As argilas bentoníticas formadas basicamente por silicatos como argilomineral, montmorilonita, têm recebido grande atenção nas últimas décadas como materiais de cargas para polímeros, devido suas características físico-químicas e à possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do silicato na matriz polimérica. A principal característica desses argilominerais está na presença da sua camada estrutural, tipicamente com 1 nm de espessura, que, se apropriadamente esfoliada, pode levar a produção de um nanocompósito com grande número de partículas finamente dispersas (aproximadamente 1 μm de dimensões

laterais). Geralmente, para permitir uma melhor interação da argila inorgânica com polímeros orgânicos, a mesma deve ser transformada em organofílica.

As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas, Carastan (2007).

Nessas dispersões aquosas, as partículas elementares ou lamelas devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. Portanto, quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Desta forma, melhorias nas propriedades dos nanocompósitos como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Yong têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma argila; e as interações interfaciais polímero-argila, Ramdani et al. (2015).

Atualmente existem poucos estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de matrizes poliméricas com argilas esmectíticas montmorilonita (MMT) provenientes das jazidas brasileiras, portanto, visamos realizar um estudo e a produção nanocompósitos com argila proveniente dessas jazidas, especificamente no estado da Paraíba. O estado da Paraíba concentra a maior parte dessas jazidas, com aproximadamente 88,5% das reservas nacional. O beneficiamento das bentonitas brasileiras, em especial a bentonita da Paraíba, passa pelo estágio de desintegração, adição de 2,5 a 3% em peso de barrilha, homogeneização, laminação ou extrudagem, cura (2 a 10 dias), secagem, moagem, classificação pneumática e ensacamento para obtenção da bentonita sódica, Mineral, Mont'Alverne, Derze, de Moraes e Barreto (1998).

As matrizes poliméricas foram selecionadas baseadas na sua importância em termos de volume de material produzido, diversidade de aplicações, disponibilidade e preços competitivos no mercado, além da fácil processabilidade. Estudos desenvolvidos pelo Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte mostram excelentes resultados quando utilizado matriz de polipropileno e cargas de diatomita para formação de compósitos polímeros/argila. A escolha do sal quaternário de amônio, já vem sendo empregado em vários estudos desenvolvidos para formação de nanocompósitos poliméricos contendo montmorilonita, apresentando resultados satisfatórios.

Para preparação dos nanocompósitos foi utilizado extrusora de dupla rosca co-rotacional e em seguida os corpos de prova foram moldados por injeção. A partir da formação dos nanocompósitos foi realizado caracterizações através de ensaios mecânicos de tração e microscopia eletrônica de transmissão (MET), para o estudo das morfologias bem como o grau de esfoliação dos nanocompósitos desenvolvidos.

A partir desse cenário, apresentamos como objetivo a obtenção de nanocompósitos com matriz de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), contendo montmorilonita organofílica. Nesse sentido, teremos como objetivos específicos, incorporar a argila organofílica nas matriz de PEAD através do método no estado fundido; desenvolver nanocompósitos e caracterizá-los a partir de análises mecânicas e microestruturais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, vem ocorrendo um interesse crescente no desenvolvimento de materiais poliméricos à base de matérias-primas de fonte renováveis, materiais sustentáveis, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos. Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica, no qual consistirá em rever os trabalhos de investigação realizados até o momento nesta área.

Li et al.(2010) preparam nanocompósitos, por extrusão, com percentuais de reforço de 1%, 2%, 4% de montmorilonita em massa. Nesta investigação, foi estudado o processo de tratamento de argila nanométrica do tipo montmorilonita (MMT) e o efeito da sua adição na propagação de chamas da resina estervinílica. Resultados mostraram que a adição de montmorilonita aos nanocompósitos provocou uma redução de até 53% na velocidade de propagação da chama, e 11,3% da velocidade de queima, essa eficiência atingiu seu ponto máximo em nanocompósitos com 2% de reforço, sendo considerado um valor ótimo de concentração de reforço para esta propriedade.

Fukushima et al. (2012) preparam nanocompósitos de PLA e argila comercial com uma notável melhoria nas propriedades de permeabilidade ao O_2 em decorrência do aumento do teor de argila. Com adição de 4 % de argila, a permeabilidade do nanocompósito foi reduzida em cerca de 40%, o que foi ainda mais reduzida até cerca de metade com 6%. Este fenômeno pode ser explicado pelo aumento dos comprimentos dos caminhos tortuosos em nanocompósitos na presença de alto teor de argila.

Nanocompósitos de blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com polietileno linear de baixa densidade (PEBD) e argila montmorilonita organofílica (OMMT) foram preparados pelo método fundido, utilizando PE-g-MA como agente compatibilizante. Os nanocompósitos foram caracterizados através das propriedades térmicas, óticas e de transporte de gases O_2 e CO_2 , em função das misturas PEAD/PEBD. Nos casos dos gases O_2 e CO_2 observam dois comportamentos distintos, conforme mostra Figura 1, quanto maior o teor da nanocarga utilizado, maior a permeabilidade do sistema ao dióxido de carbono, porém, por outro lado, menor para o oxigênio, Passador et al. (2013).

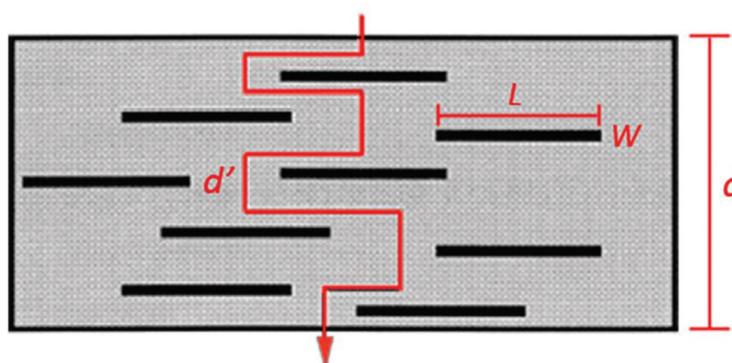


Figura 01: Modelo do caminho difusional de um penetrante através de um nanocompósito, Passador et al. (2013).

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e montmorilonitas modificadas quimicamente foram preparados pelo método de mistura de fundido. Na preparação dos nanocompósitos foi adicionado um agente compatibilizante, o polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) para melhorar a adesão argila-matriz polimérica. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados e estudados suas propriedades mecânicas e morfológicas. Os resultados por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão indicaram a obtenção de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas e/ou intercaladas que conduziram ao aumento do módulo de elasticidade dos nanocompósitos. Os nanocompósitos contendo o agente compatibilizante (PE-g-MA) promoveram melhorias na estabilidade térmica e foram formados nanocompósitos esfoliados, quando comparados à matriz polimérica. O polietileno enxertado com anidrido maleico não promoveu apenas a esfoliação da argila, mas também facilitou a adesão carga-matriz, Bertuoli et al. (2014).

Nanocompósitos poliméricos de blenda de poliamida 6/AES e nanoargilas de montmorilonitas modificadas quimicamente foram preparadas a partir da mistura no estado fundido. Foram utilizadas para preparação dos nanocompósitos duas argilas comerciais modificadas organicamente (cloisite®30B e cloisite®20A). Os resultados mostraram que a modificação da nanocarga afeta simultaneamente o grau de reforço da matriz, dispersão das lamelas de argila na blenda e tamanho da fase dispersa. Os resultados de propriedades mecânicas mostraram um aumento mais significativo do módulo de elasticidade e tensão no escoamento para os sistemas com cloisite®30B, um aumento do espaçamento basal desta nanocarga e da presença de nanocompósitos esfoliados. As análises termo-mecânicas mostraram que todas as nanocargas aumentam o módulo de armazenamento da blenda, sendo este efeito mais pronunciado para as misturas ternárias com cloisite®30B. Isto foi atribuído à melhor dispersão desta nanocarga na matriz polimérica bem como à melhor interação da com a PA6, Oliveira et al. (2015).

Nanocompósitos resultantes da mistura de Montmorilonita Organofílica (OMMT), cloisite®3B, Amido Termoplástico (TPS) e Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleico (PP-g-MA), foram preparados pelo estado fundido, e foram investigados seus efeitos da adição de OMMT, sobre a morfologia e suas propriedades físicas.

Resultados das análises de MEV e DMA demonstraram uma boa dispersão do mineral argila na matriz polimérica, e um aumento nas propriedades mecânicas e biodegradabilidade em relação aos compósitos sem a adição de OMMT, Abreu, Oliveira e Machado (2015).

Nanocompósitos de EVA e montmorilonita organofílica comercial foram preparados no fundido a fim de investigar a influência da polaridade do EVA, da concentração da argila e das condições de processamento nas características dos nanocompósitos. Foram avaliadas a estrutura da argila, a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas e de barreira dos nanocompósitos. Resultados mostraram que o aumento da polaridade do EVA aumentou a permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água dos materiais; o teor de argila não modificou a estabilidade térmica dos nanocompósitos e a estrutura da argila; o aumento da concentração da argila aumentou o módulo elástico, reduziu a deformação de ruptura e reduziu significativamente o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água, Vieira et al. (2014).

Filmes em multicamadas de polietileno de alta densidade (PEAD) e argila montmorilonita organofílica foram preparados, por coextrusão, utilizando o polietileno anidrido maleico (PE-g-MA) como agente compatibilizante. Foram estudadas propriedades de barreira e o coeficiente de permeabilidade a gás O₂. Resultados indicam que o aumento da concentração de argila nas camadas dos nanocompósitos provoca formação aglomerados e também contribuiu para crescimento das dimensões das partículas de argila na matriz polimérica e causa uma diminuição significativa da permeabilidade ao oxigênio e conseqüentemente redução à permeabilidade geral dos filmes de multicamadas, Decker et al. (2015).

3. METODOLOGIA

Polietileno de Alta Densidade IH 57 (PEAD), copolímero de buteno-1 de distribuição de massa molecular estreita, produzida pela técnica em solução, para moldagem por injeção apresenta excelente resistência ao impacto e resistência à quebra sobtensão ambiental, associada ao bom processamento. Ambos os polímeros são produzidos pela BRASKEM. Foram produzidos nanocompósitos poliméricos com concentrações de 1% e 2,5% em massa de Argila Montmorilonita Organofílica (OMMT).

Para preparação dos nanocompósitos foi utilizado extrusora de dupla rosca co-rotacional e em seguida os corpos de prova foram moldados por injeção.

A partir da formação dos nanocompósitos foi realizado caracterizações através de ensaios mecânicos de tração, onde, os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios SHIMADZU, AG-X, 300KN, a uma velocidade de deformação de 50 mm/min. Os corpos de provas foram preparados com as seguintes especificações: Comprimento (D) = 65mm; Largura (WO) = 13mm; espessura (W) = 3mm.

A análise da morfologia e confirmação de estrutura intercalada/esfoliada dos nanocompósitos foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), com equipamento modelo Morgagni – 268. As amostras foram preparadas através da redução de área, pelo procedimento do “trimming”.

Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrótopo, Morgagni-268, 80 Kv, usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45º, com velocidade de corte de 2 mm/s e espessura entre 35 a 90µm.

Para favorecer uma melhor dispersão na extrusora, foram preparados dois concentrados (polímero/argila) em um homogeneizador, modelo MH-50. De acordo com orientações do fabricante a capacidade de homogeneização, é de aproximadamente 50g de concentrado/batelada. A proporção em massa dos sistemas PEAD/OMMT foi de 90: 10.

De acordo com as proporções definidas, foram realizadas duas bateladas com os concentrados C₁(900g/100g), e cinco bateladas com o concentrado C₂(750g/250g), de PEAD e MMT, respectivamente para ambos os sistemas.

A Tabela 1 mostra as concentrações em peso e as proporções dos concentrados dos sistemas PEAD/OMMT.

Tabela 1: Concentrações em peso e as proporções dos concentrados dos sistemas Polipropileno/argila e Polipropileno/argila organofílica.

Sistemas	Misturas	Frações w(%)
1	PEAD/OMTT	1,0
2	PEAD/OMTT	2,5

3.1. Processamento de Extrusão em Duplo Fuso.

Os concentrados obtidos foram incorporados às matrizes de polietileno de alta densidade utilizando uma extrusora de duplo fuso, interpenetrante, co-rotacional, modelo ZSK 18 ($D = 18\text{mm}$ e $L/D = 39$). A Figura 2 representa a disposição do extrusor e os locais de amostragem, que são capazes de remover rapidamente cerca de 3 g de amostras do interior da extrusora. Foram empregadas duas taxas de fluxo (6 e 10 kg / h) e duas temperaturas uniformes do barril (190 e 200 °C) para uma velocidade de parafuso constante de 150 rpm.

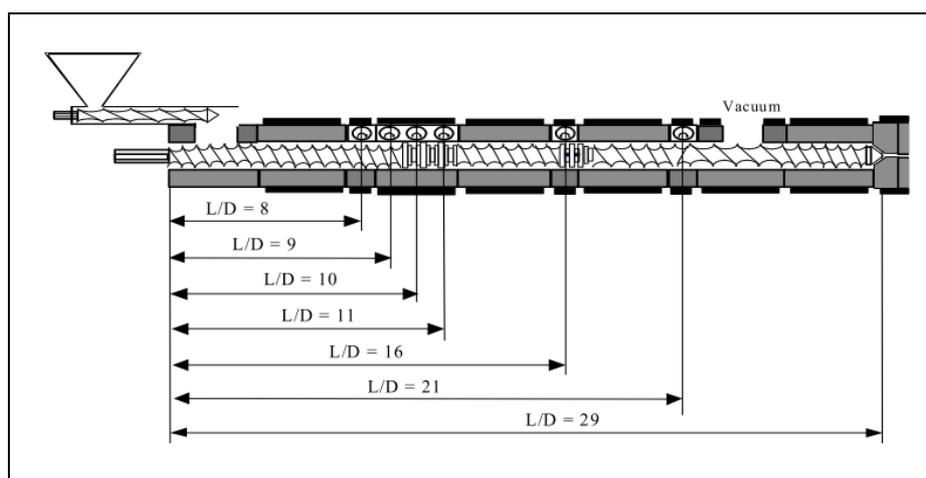


Figura 2: Disposição do extrusor e locais de amostragens

3.2. Processamento por Injeção

Após o processo de extrusão o material foi submetido ao processamento de Injeção para determinação dos corpos de prova para em seguida serem submetidos as caracterizações a partir de análises mecânicas e microestruturais.

As concentrações dos nanocompósitos utilizadas nos sistemas de PEAD/OMMT foram preparadas nas proporções de 90% de Polipropileno e 10% de carga, para uma porção de 50g de concentrado de cada matriz e as condições de processamento: pressão de injeção 50%, fluxo de injeção 25%, carga 66,7, Temperatura de injeção das zonas 1 e zona 2 de 200 °C, tempo de

injeção de 3min, tempo de resfriamento do molde 25 min. O modelo do equipamento de injeção, está representado na Figura 3.



Figura 3: – Modelo de Injetora Fluidmec H30-40

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000 utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3 a 80 graus.

Pela análise dos difratogramas de raios-X das amostras, a argila pura, e a argila organofílica. Pode verificar a eficiência do processo de organofilização através do aumento do espaçamento interplanar basal (d_{001}) das argilas tratadas em relação à argila pura.

Os resultados de DRX apresentam picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como caulita e quartzo, no intervalo de $19,5 - 28^\circ$, e também uma banda em $5-8^\circ$ indicando uma distância interplanar basal d_{001} de $13,12\text{Å}$, que é característico dos grupos esmectíticas presentes nas bentonitas sódicas. Ao analisar os difratogramas das argilas tratadas como sal Cetrimide®, é possível observar o deslocamento da banda $5-8^\circ$ para ângulos menores e, conseqüentemente a expansão do espaçamento basal d_{001} para $19,48\text{Å}$, devido à penetração das cadeias carbônicas associadas ao sal quaternário de amônio, o que favorece à intercalação eletrostática com a matriz, e também favorece a incorporação do polímero.

Estudos realizados por Araujo (2007) mostram através de Difração de Raios X, que argila quando modificada quimicamente, organofílica, apresentou espaçamentos basais de $12,60\text{Å}$, possivelmente devido a alguma quantidade de argila não intercalada e as distâncias de $36,78\text{Å}$ e $18,78\text{Å}$, correspondentes às reflexões basais d_{001} e d_{002} respectivamente.

Os resultados mostram a intercalação dos íons de amônio do sal estudado dentro das camadas de silicato e expansão do espaçamento basal d_{001} , isto é, a argila em estudo apresenta deslocamentos do ângulo de 2θ para ângulos menores, indicando que a argila foi organofilizada, modificada conforme Figura 04.

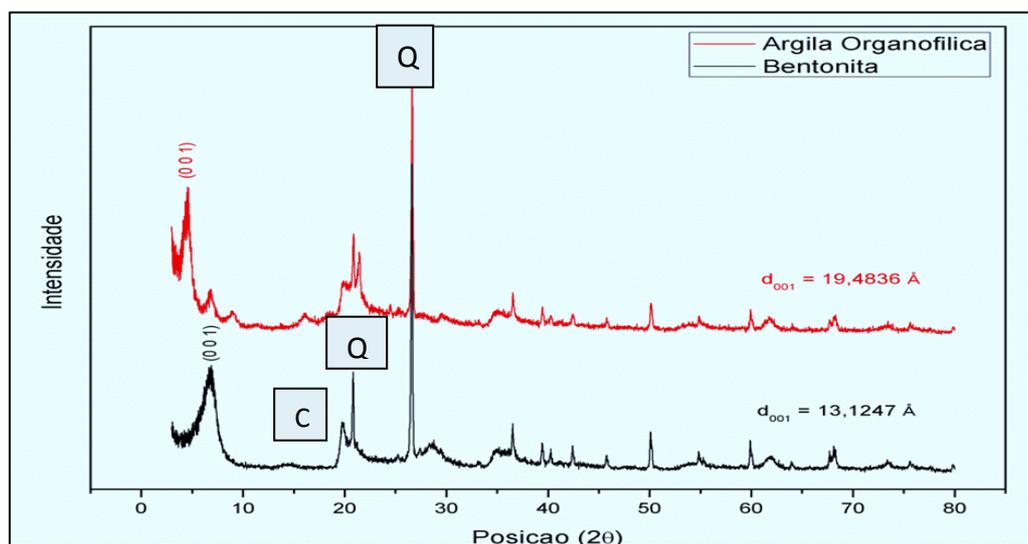


Figura 4: Difratograma das Argilas Organofílicas

4.2. Espectroscopia na Região do Infra Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Para Silva et al. (2002) através da difração de Raios X foi possível identificar as fases presentes tanto na argila bentonítica, natural quanto na modificada com o tratamento com cloreto de sódio, bem como mostrou que não houve perda de estrutura com o tratamento, havendo apenas uma diminuição na intensidade dos picos característicos da argila bentonítica.

Na Figura 05, observa-se a presença da hidroxila em 3.600 cm^{-1} . Em 1.650 cm^{-1} , banda característica da água adsorvida; em 900 cm^{-1} , banda característica de ligações Si-O-Si e em 600 cm^{-1} , banda característica da camada octaédrica para as argila sem tratamento e organofílica (com tratamento). Podem ser observadas novas bandas características do sal utilizado quando se comparam a argila sem tratamento e organofílica. Para a argila organofílica, pode-se observar uma nova banda característica do sal na faixa de aproximadamente 2922 cm^{-1} que corresponde à vibração do estiramento assimétrico do grupo (-CH₂-); em 2846 cm^{-1} , correspondente à vibração do estiramento simétrico do grupo (-CH₂-) e, em 1487 cm^{-1} indica a vibração de flexão do grupo (-CH₃). Por meio dessa análise fica evidenciada a presença do sal na argila modificada.

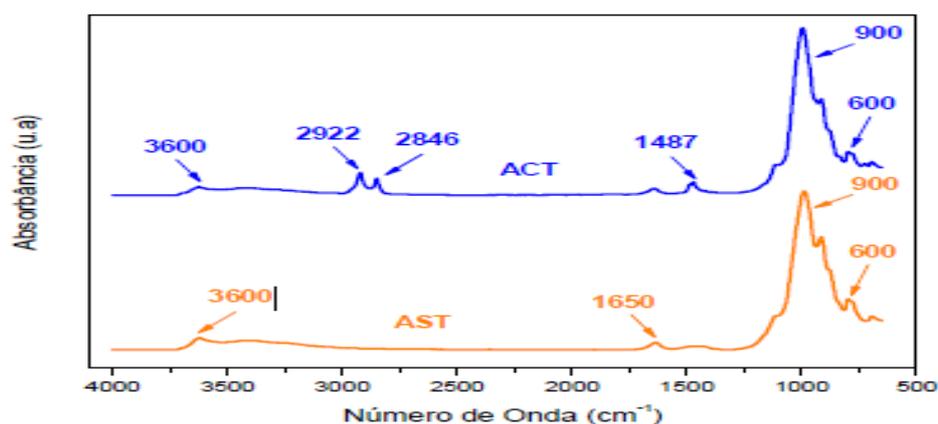


Figura 5: Espectro de FTIR para Argila Sem Tratamento (AST) e com Tratamento (ACT).

4.3. Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas realizadas na amostra pura e organofílica, com o sal quaternário de amônio, estão apresentadas na Figura 06.

Na amostra de argila natural apresenta basicamente duas perdas de massa da temperatura ambiente até 900°C. A primeira, de 200°C é referente à água superficial e adsorvida na estrutura da argila, enquanto que a segunda é devido ao material orgânico ainda presente na mesma. Quando comparados os resultados entre as amostras tratada e não tratada, é possível perceber a diferença na faixa de temperatura entre 200 e 300°C, onde há uma maior perda de água para a amostra modificada.

Estudos desenvolvidos por Zhao et al. (2003) observaram em nanocompósitos de PE/argila, que a argila organofílica tem duas funções antagônicas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra é o efeito catalítico da argila que pode provocar a degradação da matriz polimérica diminuindo a estabilidade térmica do nanocompósito.

Os nanocompósitos contendo o agente compatibilizante (PE-g-MA) promoveram melhorias na estabilidade térmica e foram formados nanocompósitos esfoliados, quando comparados à matriz polimérica. O polietileno enxertado com anidrido maléico não promoveu apenas a esfoliação da argila, mas também facilitou a adesão carga-matriz (Bertuoli, Piazza, Scienza, & Zattera, 2014).

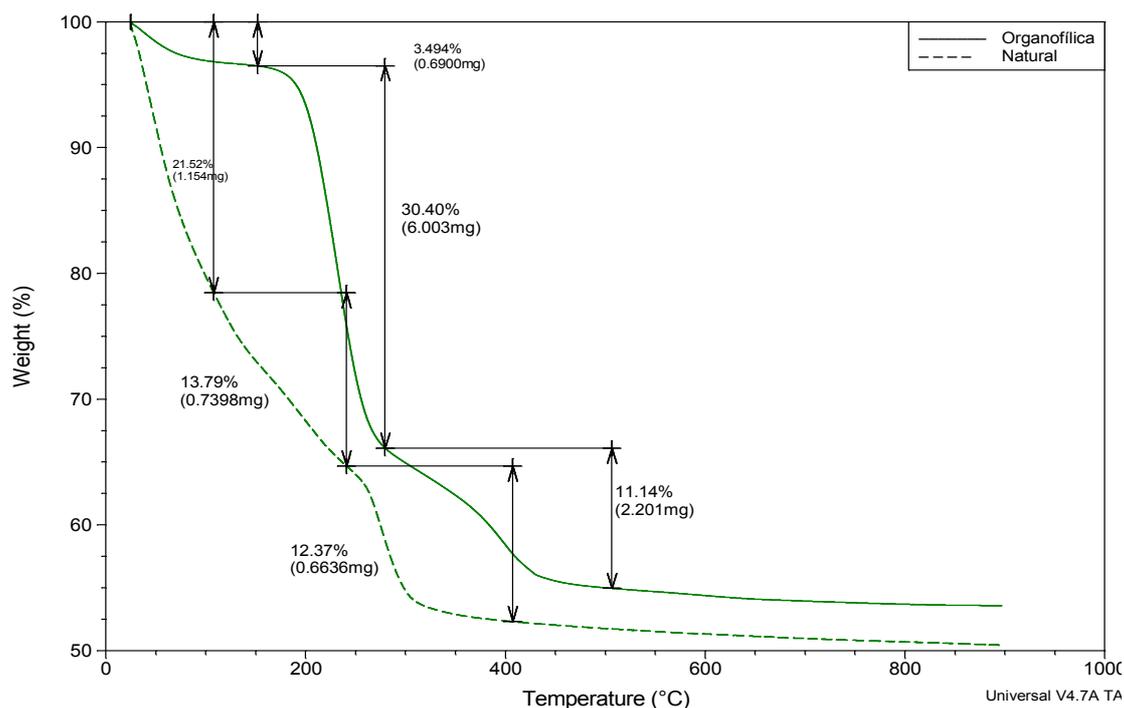


Figura 6: Termogravimetria das argilas pura e organofílica.

4.4. Propriedade Mecânica (Análise de tração)

Observam-se na Figura 07 os resultados dos ensaios mecânicos de tração para PEAD/PURO e dos sistemas PEAD/ORG. Pode observar um pequeno aumento da resistência à tração, para os sistemas PE/ORG – 1% e 2,5% em relação à matriz de PEAD/PURO.

Resultados mostram que houve um aumento no módulo de elasticidade nos nanocompósitos PEAD/OMMT, quando comparado à matriz de PEAD puro, resultando em melhores propriedades mecânicas dos compósitos. Consideramos que o processamento tenha favorecido a ambos os sistemas, devido uma maior dispersão nos sistemas com concentração de 1% em peso de argila organofílica. Porém, a intensidade deste aumento é influenciada pela concentração de argila, nível de dispersão da argila e sua interação com a matriz, além do alinhamento das lamelas em relação à sollicitação, Fornes e Paul (2002).

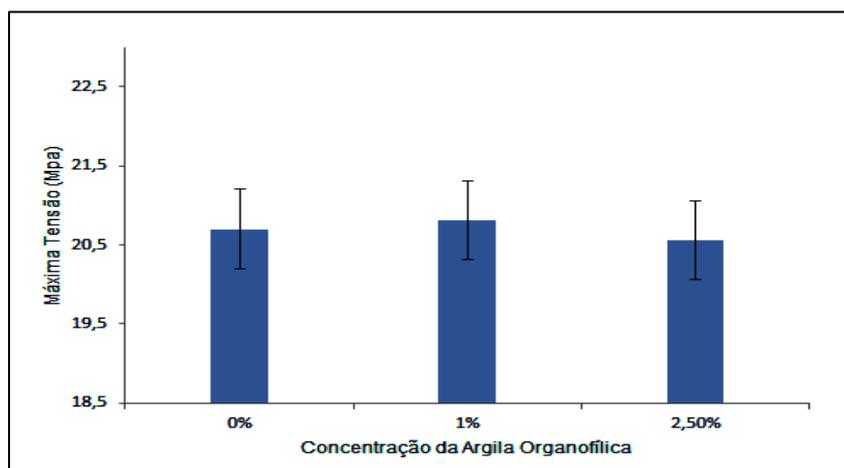


Figura 7: Resistência à Tração da Matriz e dos Sistemas PEAD/ORG

4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias eletrônicas de transmissão mostram as diferentes morfologias existentes nos nanocompósitos. As micrografias dos sistemas PEAD/OMMT, com teor de 1,0% de peso em massa de argila organofílica, apresentados nas Figuras 7a e 7b, apresentam algumas esfoliações, mas uma grande presença de aglomerados, havendo uma evidência maior devido ao aumento da concentração de argila. Não houve afinidade entre a matriz, o reforço e as condições de processamento, o que pode ser comprovado pela formação de aglomerados.

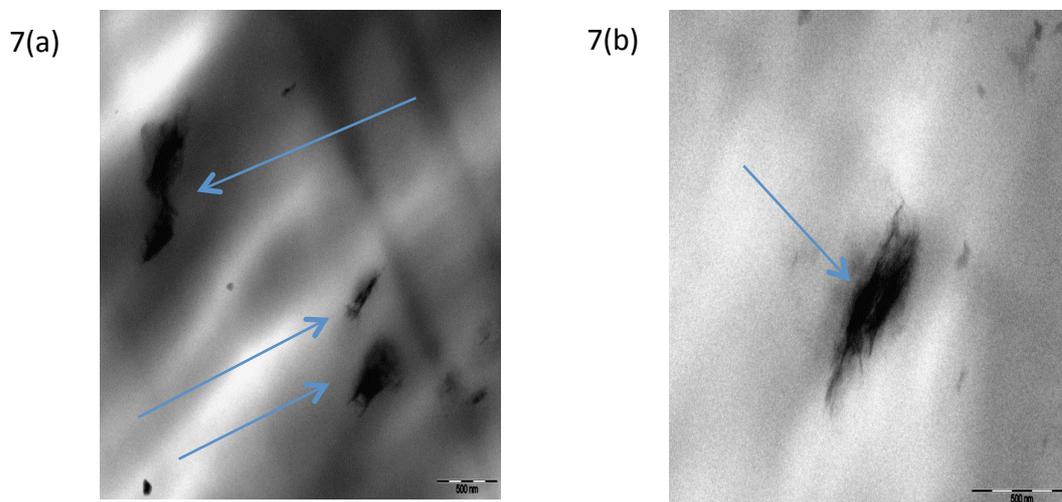


Figura 8: Fotosmicrografias de MET do Sistema PEAD/ORG – 1,0%: Apresentam algumas esfoliações, com a grande presença de aglomerados onde são apresentadas por meio de setas.

As micrografias dos sistemas PEAD/ORG, com teor de 2,5% de peso em massa de argila organofílica, apresentam algumas esfoliações, resultado de uma maior dispersão na matriz polimérica como também influenciado pela maior concentração do reforço, conforme apresenta as Figuras 8a e 8b.

Os resultados através de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão indicaram a obtenção de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas e/ou

intercaladas que conduziram ao aumento do módulo de elasticidade dos nanocompósitos, Bertuoli et al. (2014).

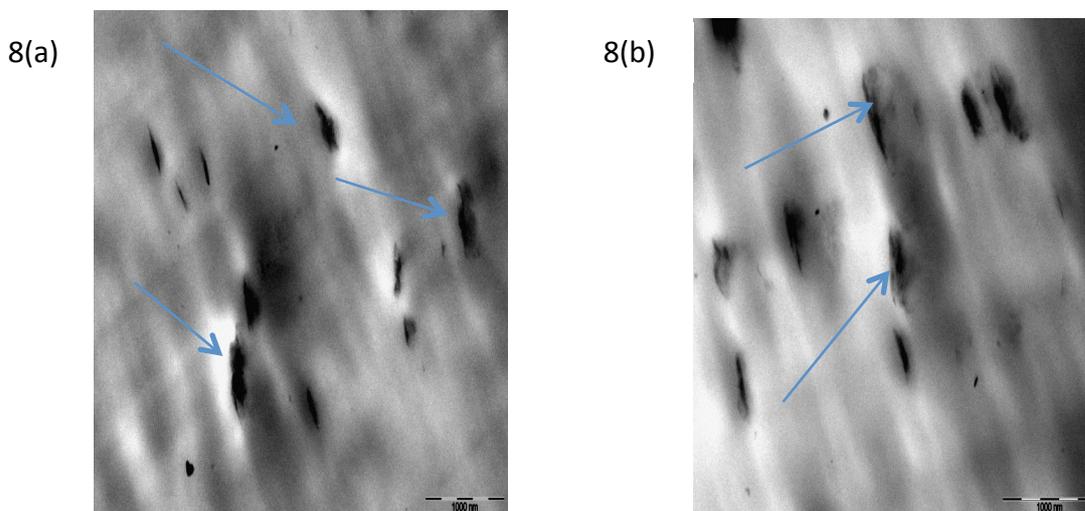


Figura 9: Fotosmicrografias de MET do Sistema PEAD/ORG – 2,5%: Apresentam algumas esfoliações, com a grande presença de aglomerados onde são apresentadas por meio das setas.

5. CONCLUSÕES

- ✚ Os resultados de DRX das argilas pura e organofílica evidenciou a troca catiônica dos íons sódio pelos cátions orgânicos do sal, observado pelo aumento da distância interplanar basal da argila organofílica em relação à argila pura.
- ✚ Por meio dos resultados da análise de FTIR, pode-se observar uma nova banda característica das moléculas do sal quaternário de amônio evidenciando a organofilização da argila.
- ✚ Por meio de TGA foi verificado que nas temperaturas iniciais há uma pequena perda de massa. A partir das temperaturas mais elevadas ocorre uma perda mais significativa para a argila pura em relação à argila organofílica, caracterizando a completa absorção dos cátions do sal na superfície da argila.
- ✚ Através dos resultados mecânicos de tração, a concentração da argila, a dispersão e sua interação com a matriz, influenciam diretamente na força de tração dos corpos de prova. Portanto, os sistemas com menor concentração de argila organofílica possui maior força de tração em relação as matrizes de polímeros puros.
- ✚ As micrografias dos nanocompósitos do sistema **PEAD/ORG-1%**, apresenta pequenas esfoliações com formação de aglomerados.
- ✚ As micrografias dos nanocompósitos do sistema **PEAD/ORG-2,5%**, também apresenta algumas esfoliações com a presença de aglomerados, conclui-se que o processamento não foi possível cisalhar e distribuir bem as nanocargas na matriz, devido à concentração do sistema.

6. REFERÊNCIAS

- Abreu, A. S., Oliveira, M., & Machado, A. V. (2015). Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends. *Applied Clay Science*, 104, 277-285. doi: 10.1016/j.clay.2014.12.006
- Bertuoli, P. T., Piazza, D., Scienza, L. C., & Zattera, A. J. (2014). Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Applied Clay Science*, 87, 46-51. doi: 10.1016/j.clay.2013.11.020
- Botelho, K. T. (2006). Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização in situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno.
- Carastan, D. J. (2007). *Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos*. Universidade de São Paulo.
- Decker, J. J., Meyers, K. P., Paul, D. R., Schiraldi, D. A., Hiltner, A., & Nazarenko, S. (2015). Polyethylene-based nanocomposites containing organoclay: A new approach to enhance gas barrier via multilayer coextrusion and interdiffusion. *Polymer*, 61, 42-54.
- Fornes, T.D.; Yoon, P. J.; Hunter, D. L.; Keskkula, H and Paul, D.R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, 43, 5915, 2002.
- Fukushima, K., Fina, A., Geobaldo, F., Venturello, A., & Camino, G. (2012). Properties of poly (lactic acid) nanocomposites based on montmorillonite, sepiolite and zirconium phosphonate. *Express Polym Lett*, 6(11), 914-926.
- Leite, A. (2008). *Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Li, Y.-C., Schulz, J., Mannen, S., Delhom, C., Condon, B., Chang, S., . . . Grunlan, J. C. (2010). Flame retardant behavior of polyelectrolyte– clay thin film assemblies on cotton fabric. *Acs Nano*, 4(6), 3325-3337.
- Mineral, B. D. N. d. P., Mont'Alverne, A. A. F., Derze, G. R., de Moraes, E. N., & Barreto, A. M. (1998). *Mapa geológico do estado do Rio Grande do Norte*: Departamento Nacional de Produção Mineral.
- Oliveira, A. D. d., Castro, L. D. C. d., Jung, M. K., & Pessan, L. A. (2015). Influence of nanoclay modification on the mechanical, thermo-mechanical and morphological properties of polyamide 6/Acrylonitrile-EPDM-Styrene blend-based nanocomposites. *Polímeros*, 25(2), 219-228.
- Passador, F. R., Backes, E. H., Travain, D. R., Ruvolo Filho, A., & Pessan, L. A. (2013). Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT–Parte I: Avaliação das Propriedades Termo-mecânicas e da Resistência ao Intemperismo. *Polímeros*, 23(4), 521-530.
- Ramdani, N., Derradji, M., Feng, T.-t., Tong, Z., Wang, J., Mokhnache, E.-O., & Liu, W.-b. (2015). Preparation and characterization of thermally-conductive silane-treated silicon nitride filled polybenzoxazine nanocomposites. *Materials Letters*, 155, 34-37.
- Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539-1641.
- Rodolfo Jr, A., & Mei, L. H. (2009). Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. *Polímeros*.
- Vieira, A., Morales, A., Souza, P., CIGDL, S., Bertucci, J., & De Queiroz, D. (2014). Influence Of Processing And Content Of Vinyl Acetate On The Properties Of Eva/organophilic Montmorillonite Nanocomposites [influência Das Condições De Mistura E Dos Teores De Acetato De Vinila E De Argila Nas Propriedades De Eva/montmorilonita Organofílica]. *Polímeros*.