



COMPROMETIDA COM A PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA ENGENHARIA E DAS CIÊNCIAS MECÂNICAS

**VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING**  
**18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil**  
**August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil**

## **AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA EM NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA**

**Renata Barbosa, [rrenatabarbosa@yahoo.com](mailto:rrenatabarbosa@yahoo.com)<sup>1</sup>**  
**Dayanne Diniz de Souza, [dayannediniz@hotmail.com](mailto:dayannediniz@hotmail.com)<sup>2</sup>**  
**Edcleide Maria Araújo, [edcleide@dema.ufcg.edu.br](mailto:edcleide@dema.ufcg.edu.br)<sup>2</sup>**  
**Tomás Jeferson Alves de Mélo, [thomas@dema.ufcg.edu.br](mailto:thomas@dema.ufcg.edu.br)<sup>2</sup>**  
**Edson Noriyuki Ito, [ito@ufrnet.br](mailto:ito@ufrnet.br)<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Piauí – UFPI, Centro de Tecnologia, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Bairro Ininga, Cep: 64.049-550, Teresina – PI.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Cep: 58.109-970, Campina Grande – PB.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Centro de Tecnologia, Avenida Salgado Filho, S/N, Lagoa Nova, Cep:59078-970, Natal – RN.

**Resumo:** *No setor de plásticos um dos focos da nanotecnologia é a obtenção de nanocompósitos. Esta classe de materiais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros. Os nanocompósitos poliméricos representam uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz do polímero encontram-se dispersas em dimensões nanométricas. Dependendo da matriz polimérica e do desenvolvimento na obtenção dos nanocompósitos, tem-se observado que, mesmo em pequenas quantidades a presença destas cargas promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas dos polímeros, em comparação aos polímeros puros e aos tradicionais compósitos poliméricos. As cargas mais utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos são as argilas bentoníticas por apresentarem características que fornecem a obtenção de partículas em escala nanométrica. Neste trabalho foram utilizados três teores de sais de amônio (100, 125 e 150 % baseados na CTC da argila) para a organofilização. Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional e após a extrusão, os corpos de prova dos nanocompósitos extrudados foram moldados por injeção. As técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para caracterizar a morfologia e analisar o grau de expansão das argilas preparadas, bem como o grau de esfoliação dos nanocompósitos desenvolvidos.*

**Palavras-chave:** *Nanocompósitos, argilas bentoníticas, morfologia.*

### **1. INTRODUÇÃO**

A nanotecnologia tem como objetivo criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na capacidade crescente da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas. Um dos focos da nanotecnologia é a obtenção de nanocompósitos. Esta classe de materiais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros (Nam, 2001).

Nanocompósitos são materiais nos quais a fase dispersa encontra-se em pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica (Boesel, 2001). Esses materiais podem apresentar melhorias em propriedades quando comparados à matriz polimérica pura e/ou aos compósitos convencionais, sendo que concentrações baixas (<10%) de nanocargas misturadas à matriz podem proporcionar maiores vantagens quando comparados aos compósitos com cargas convencionais (Wang, 2001, Usuki et al, 2005; Paz, 2008; Barbosa, 2009). As nanocargas mais utilizadas são as argilas organofílicas, obtidas geralmente a partir da modificação química de argilas bentoníticas sódicas (Beall et al., 2004; Coelho et al., 2007; Paiva et al., 2008). As reações comumente empregadas para modificação das argilas bentoníticas que são naturalmente polares, para torná-las compatíveis com polímeros apolares, são as reações de troca iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário (Valenzuela-Díaz, 1999; Heinz et al. 2007).

A preparação de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada por intercalação a partir do estado fundido, devido à viabilidade do processo, uma vez que não é requerido o uso de solvente e os equipamentos utilizados para tal

(extrusoras, etc) são aqueles que já se encontram disponíveis em linhas de produção industrial (Alexandre e Dubois, 2000). Dependendo do grau de penetração do polímero no interior da argila podem-se formar três tipos principais de estruturas: com separação de fases, intercalada ou esfoliada (delaminada) (Faria et al. 2007).

O polietileno (PE) é um dos polímeros mais usados para nanocompósitos devido às suas excelentes propriedades tais como: baixo peso, baixo custo e boa processabilidade. Contudo, este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com os grupos polares existentes na superfície das partículas da argila usadas como cargas, dificultando a interação e a dispersão no PE. O caminho para resolver essa diferença de polaridade é a adição de pequenas quantidades de poliolefinas funcionalizadas com o anidrido maléico nos sistemas nanocompósitos que irá agir como compatibilizantes entre a matriz e a carga promovendo uma maior afinidade com a argila (Hotta e Paul, 2004; Lu et al. 2005).

Foram utilizados neste estudo três teores de sais de amônio (100, 125 e 150 % baseados na CTC da argila) para a organofilização. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional e após a extrusão, os corpos de prova dos nanocompósitos extrudados foram moldados por injeção. As técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para caracterizar a morfologia e analisar o grau de expansão das argilas preparadas, bem como o grau de esfoliação dos nanocompósitos desenvolvidos.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais

- ü A argila bentonítica sódica (1346), fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A capacidade de troca do cátion (CTC) é de aproximadamente 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno);
- ü O sal quaternário sal quaternário de amônio: PRA (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido no estado de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%, sendo fabricado pela Clariant-PE;
- ü A matriz utilizada foi Polietileno de alta densidade PEAD (JV-060U), fornecido pela Braskem (Camaçari/Ba);
- ü O compatibilizante polar Polybond 3009 (PE-g-MA), MFI= 5 g/10min, com percentual de funcionalidade de 1%, fornecido pela Crompton – Aditivos para Olefínicos e Estirênicos – São Paulo/SP.

### 2.2. Métodos

A organofilização da argila foi realizada através da troca dos íons de sódio presentes entre as lamelas da argila por íons de amônio para produzir a argila organofílica. Foram variados os percentuais de sal de amônio (100%, 125% e 150%) de acordo com a capacidade de troca de cátions da argila, conforme descrito por Barbosa (2009).

A preparação dos sistemas PEAD/argila organofílica/compatibilizante polar, foi inicialmente realizada com um concentrado de (PE-g-MA/argila) em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque da Haake Blüchler. O concentrado após ser triturado foi incorporado ao polietileno de alta densidade em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional, acoplada a um Reômetro de Torque da Haake Blüchler. As condições de processamento na extrusora foram de: 170 °C na 1ª zona e 200 °C nas demais zonas e inicialmente a velocidade de 60 rpm. O material extrudado foi granulado e moldado por injeção a 200 °C em uma Injetora, modelo Fluidmec. A concentração utilizada foi na proporção de 91: 6: 3 (PE: PE-g-MA: argila). A preparação dos sistemas foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais-UFCG.

Foram realizadas caracterizações aos sistemas por análises de difração de raios-X (DRX), conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de 1,5 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. Esta análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCCT/UFCG. A difração de raios-X foi utilizada para determinar a ocorrência da intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação ao polímero, visando-se identificar o tipo de nanocompósito formado. Assim como foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o objetivo de avaliar a morfologia dos nanocompósitos desenvolvidos, em microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS CM 120, operando-se a uma voltagem de aceleração de 120kV. As amostras foram retiradas do centro dos corpos de prova de impacto e preparadas através da redução de área. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC, modelo MT-7000, usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, com uma temperatura de corte de -80°C. Esta análise foi realizada no DEMa/UFSCar.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Difração de raios-X

As curvas de DRX da argila 1346 após organofilização com os diferentes percentuais de sal orgânico, apresentados na Fig. (1a). Os difratogramas da Fig. (1b) ilustram os nanocompósitos PEAD/argila organofílica com diferentes teores de sal/PE-g-MA (PE 3009 100, PE 3009 125 e PE 3009 150).

Em todos os sistemas de nanocompósitos com variações no percentual de sal, observam-se aumentos na distância interplanar basal  $d_{001}$ , indicando a formação de estruturas intercaladas das moléculas de polietileno entre as camadas da

argila organofílica e também a presença de dois ombros, provavelmente às distâncias basais  $d_{002}$  e  $d_{003}$ , respectivamente, que pode indicar que uma pequena parte das camadas da argila foi intercalada pelas moléculas do polímero. Essas estruturas também foram observadas por Paiva et al. (2006). Verifica-se também que o sistema com 100% do teor de sal apresenta maior variação da  $d_{001}$  de aproximadamente 6,07Å, indicando que provavelmente a capacidade de intercalação tem certo limite, não sendo necessário o emprego do surfactante acima de uma concentração ótima. Logo, fica evidente a expansão das camadas da argila, o que provavelmente influenciará na morfologia dos sistemas e nas propriedades finais dos nanocompósitos resultantes.

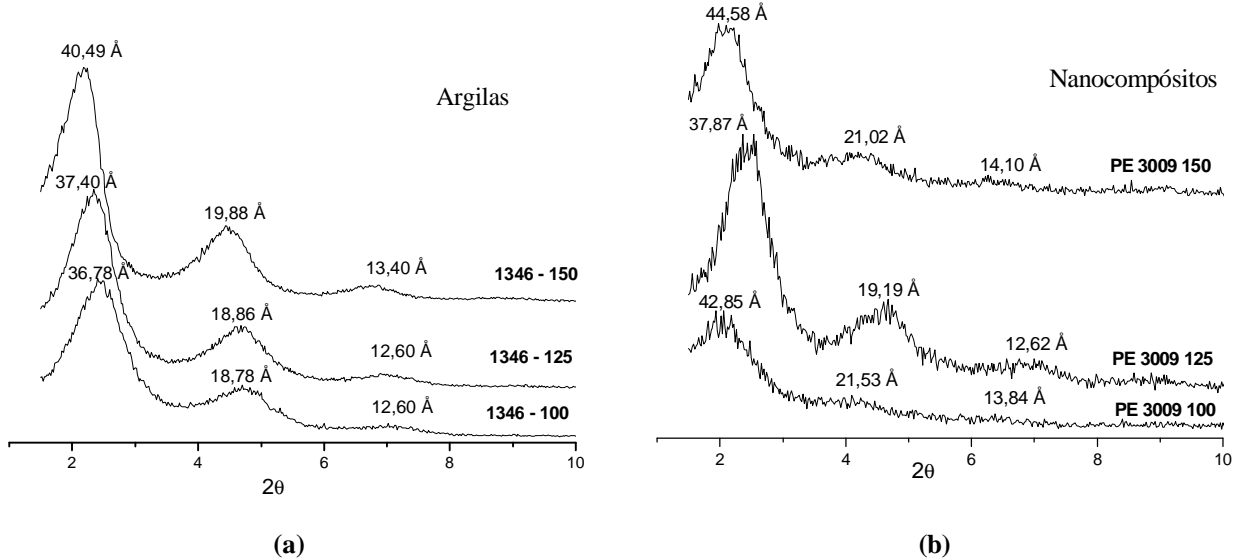


Figura 1. Difratogramas da argila 1346 após organofilização com variações nos percentuais de sal e dos sistemas de nanocompósitos na presença do PE-g-MA

O sistema PE 3009 125 apresentou pequena variação da distância interplanar basal  $d_{001}$  em relação à distância  $d_{001}$  da argila organofílica, correspondendo a uma diferença de 0,47Å. Esse comportamento deve ser atribuído a influências durante o processamento, pois foram mantidos constantes a argila, o tipo de sal quaternário de amônio e o compatibilizante polar.

### 3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As fotomicrografias de MET dos sistemas polietileno/PE-g-MA/argila sem modificação (PE 3009 NA) estão apresentadas na Fig. (2). Observam-se grandes aglomerados de argila e praticamente ausência de estruturas intercaladas e esfoliadas. Este comportamento está relacionado à fraca afinidade da argila sem modificação com a matriz polimérica e/ou compatibilizante.

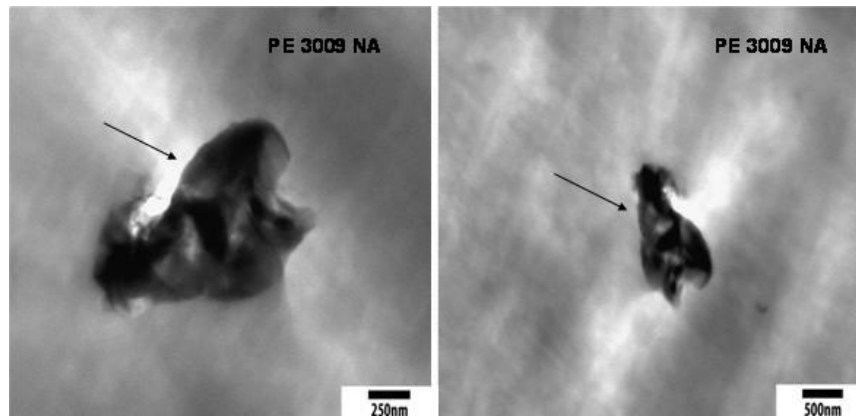


Figura 2. Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 NA: Regiões de agregados

As Figuras (3), (4) e (5) representam as fotomicrografias dos sistemas de polietileno de alta densidade/PE-g-MA/argilas modificadas com os diferentes percentuais de soluções de sal de amônio (100%, 125% e 150%), nas quais os detalhes de pequenas partículas de regiões intercaladas e presença de regiões de esfoliação são mostrados por meio das setas. Observa-se que com o aumento do teor de sal e a presença do compatibilizante polar houve um favorecido à dispersão da argila na matriz polimérica, com a presença de regiões intercaladas e parcialmente esfoliadas, conforme

também observado por DRX. Esse comportamento foi observado em outros estudos (Wang et al., 2001; Zhai et al., 2004), uma vez que a presença do PE-g-MA e da argila organofílica promoveu a esfoliação quando comparado ao sistema sem agente compatibilizante. Uma melhor dispersão da argila na matriz polietileno pode ter sido causada por uma forte interação entre o PE-g-MA e as camadas de silicato (Minkova et al., 2009).

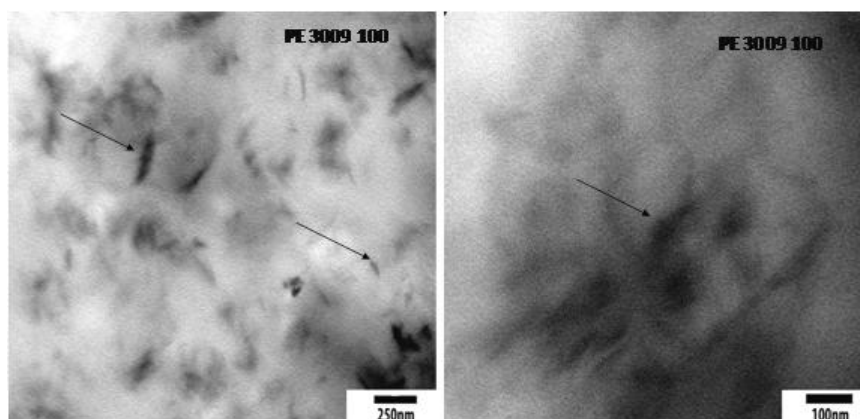


Figura 3. Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 100

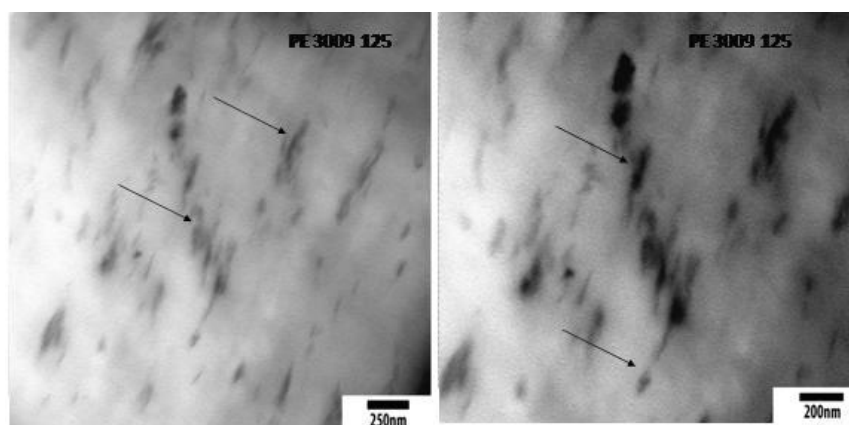


Figura 4. Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 125

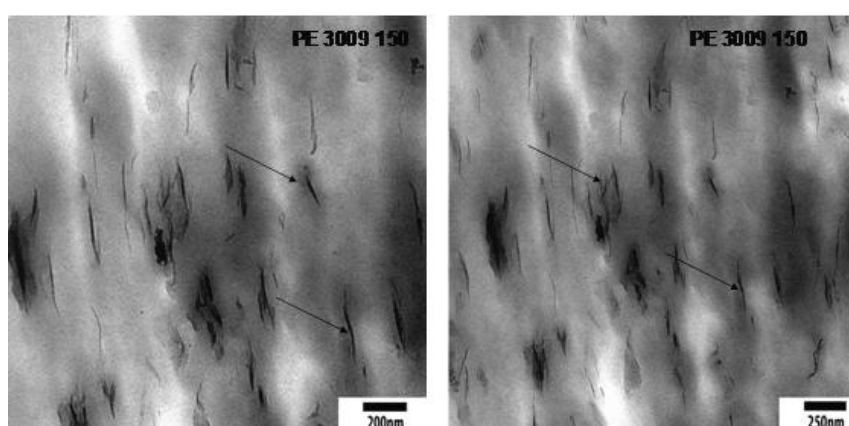


Figura 5. Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 150

Os resultados observados demonstram que a argila ficou bem dispersa na matriz o que pode contribuir para as propriedades gerais dos nanocompósitos obtidos.

#### 4. CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho as seguintes conclusões foram obtidas:

- Nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila organofílica foram obtidos por meio da técnica de intercalação por fusão;
- Para todos os sistemas, observaram-se aumentos dos espaçamentos  $d_{001}$ , indicando a formação de estruturas intercaladas;
- Por meio das imagens de MET, observou-se que o aumento do teor de sal e a presença do compatibilizante polar favoreceram a dispersão da argila na matriz polimérica, com a presença de regiões intercaladas e parcialmente esfoliadas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

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

#### 6. REFERÊNCIAS

- Alexandre, M., Dubois, P., 2000, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-36.
- Barbosa R., 2009, "Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.
- Beall, G.W., Goss, M., 2004, "Self-assembly of organic molecules on montmorillonite", *Applied Clay Science*, v.27, p. 179-186.
- Boesel, L.F., 2001, "Nanocompósitos de Poli (tereftalato de etileno) e argila", Dissertação (Mestrado Em Ciência e Engenharia de Materiais)- UFSCar, São Carlos.
- Coelho, A.C.V., Souza Santos, P., Santos, H.S., 2007, "Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão". *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282-1294.
- Faria, T.D.M., Bartoli, J.R., Ito, E.N., Nunes, C.C., 2007, *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campina Grande, Brasil, vol. 1.
- Heinz, H. et al., 2007, "Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, lead group structure, and cation exchange capacity", *Chem. Mater.*, 19: 59.
- Hotta, S and Paul, D.R., 2004, *Polymer*, 45, 7639.
- Lu, H., Hu, Y., Xiao J.; Kong Q., Chen, Z., Fan, W., 2005, "The influence of irradiation on morphology evolution and flammability properties of maleated polyethylene/clay nanocomposite", *Mater Lett*, 59(6):648–51.
- Minkova, L., Peneva, Y., Tashev, E., Filippi, S., Pracella, M., Magagnini, P., 2009, "Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes", *Polymer Testing*, Article in Press.
- Nam, P.H. et al., 2001, "A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/ clay nanocomposites", *Polymer*, v. 42, p. 9633-9640.
- Paiva, L.B., Morales, A.R., Guimarães, T.R., 2006, "Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, nº 2, p. 136-140.
- Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela-Díaz, F.R., 2008, "Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização", *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226.
- Paz, R.A., 2008, "Efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos", Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Brasil.
- Valenzuela-Díaz, F.R., 1999, "Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de argilas Esmectita e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75", *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)*, Florianópolis-SC, p. 43201-43213.
- Usuki, A., Hasegawa, N., Kato, M., 2005, "Polymer-clay nanocomposites", Toyota central R and D Labs. Inc., Nagakute, Aichi, Japan, *Advances in Polymer Science*.
- Wang, K.H et al., 2001, "Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites", *Polymer*, v. 42, p. 9819-9826.
- Zhai, H., Xu, W., Guo, H., Zhou, Z., Shen, S., Song, Q., 2004, "Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites", *Eur Polym J.*, 40:2539–45.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

### EVALUATION OF MORPHOLOGY IN POLYETHYLENE/ORGANOCLAYS NANOCOMPOSITES

Renata Barbosa, [rrenatabarbossa@yahoo.com](mailto:rrenatabarbossa@yahoo.com)<sup>1</sup>

Dayanne Diniz de Souza, [dayannediniz@hotmail.com](mailto:dayannediniz@hotmail.com)<sup>2</sup>

Edcleide Maria Araújo, [edcleide@dema.ufcg.edu.br](mailto:edcleide@dema.ufcg.edu.br)<sup>2</sup>

Tomás Jeférson Alves de Mélo, [thomas@dema.ufcg.edu.br](mailto:thomas@dema.ufcg.edu.br)<sup>2</sup>

Edson Noriyuki Ito, [ito@ufrnet.br](mailto:ito@ufrnet.br)<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Piauí – UFPI, Centro de Tecnologia, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Bairro Ininga, Cep: 64.049-550, Teresina – PI.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Cep: 58.109-970, Campina Grande – PB.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Centro de Tecnologia, Avenida Salgado Filho, S/N, Lagoa Nova, Cep:59078-970, Natal – RN.

**Abstract:** *In the plastics industry a focus of nanotechnology is to obtain nanocomposites. This class of materials represents one of the last steps in the revolutionary polymer technology. Polymeric nanocomposites represent a class of composites in which the charges of the matrix polymer are dispersed in nano dimensions. Depending on the polymer matrix and development to obtain the nanocomposites has been observed that even in the presence of small amounts of these charges promotes improvements in mechanical properties, thermal and physical-chemical properties of polymers, as compared to pure polymers and traditional polymer composites. Loads more used in the development of polymeric nanocomposites are bentonite clays because they had characteristics that provide getting particles in the nanometer scale. In this study we used three levels of ammonium salts (100, 125 and 150% based on the CEC of clay) for the organophilization. In aqueous dispersion of sodium bentonite, the organic cation salt substitute the cations of sodium bentonite, passing it from hydrophilic to organophilic. The nanocomposites were prepared in a twin-screw extruder contrarrotacional and after extrusion, the specimens of the extruded composites were injection molded. The diffraction of X-ray and transmission electron microscopy were used to characterize the morphology and analyze the degree of expansion of the clays prepared, and the degree of exfoliation of nanocomposites developed.*

**Keywords:** *Nanocomposites, organoclays, morphology.*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.