



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

Instituto de Química

---

## **Tese de Doutorado**

“Obtenção de Nanocompósitos Polipropileno-  
Argila Compatibilizados com Organossilanos”

---

**Doutorando**

Adair Rangel de Oliveira Júnior

**Co-orientadora**

Profa. Inez Valéria Pagotto Yoshida

**Orientadora**

Profa. Maria do Carmo Gonçalves

Campinas/SP  
08/2002 a 10/2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

O14o Oliveira Junior, Adair Rangel de.  
Obtenção de nanocompósito polipropileno-argila compatibilizado com organossilano / Adair Rangel de Oliveira Junior. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientadora: Maria do Carmo Gonçalves.

Co-orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanocompósito. 2. Polipropileno. 3. Argila.  
I. Gonçalves, Maria do Carmo. II. Yoshida, Inez Valéria Pagotto. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

**Título em inglês:** Preparation of polypropylene/clay nanocomposites compatibilized with organosilane modified-clay

**Palavras-chaves em inglês:** Nanocomposite, Polypropylene, Clay

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Maria do Carmo Gonçalves (orientadora), Inez Valéria Pagotto Yoshida (co-orientadora), Raquel Santos Mauler (IQ-UFRGS), Elias Hage Júnior (DEMA-UFSCar), Ana Flávia Nogueira (IQ-UNICAMP), Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 06/10/2006

## *Agradecimentos*

*À FAPESP, pela bolsa de estudos recebida durante o período de doutorado e pelo apoio para manter um sistema de capacitação de pessoal e de incentivo à pesquisa científica*

*Às pessoas mais importantes da minha vida, Meus Pais, Adair e Maria, e Minha Noiva Aline para os quais não existem palavras que possam descrever o sentimento que tenho por eles e o que fizeram por mim para alcançar mais um sucesso em minha vida.*

*Finalmente, a Deus por ter concedido, além da beleza da vida, que conhecesse todas essas grandes pessoas, e também de ser um dos poucos brasileiros a estar em uma das melhores universidades deste país.*

# Currículo

## 1. Dados Pessoais

Nome: Adair Rangel de Oliveira Junior

Endereço: Gonçalves Crespo nº 90, apto 26, Vila Valparaíso, Santo André – São Paulo

CEP: 09060-370

Tel: (11) 4432-0672

e-mail: [adair.rangel@uol.com.br](mailto:adair.rangel@uol.com.br)

Nacionalidade: Brasileiro

## 2. Formação Acadêmica

- 2000 a 2002 - Mestrado em Química pela Unicamp.
- 1995 a 1999 - Bacharel em Química pela Universidade Federal de Viçosa.
- 1990 a 1993 - Técnico em Química pelo Colégio Americano Batista de Vitória.

## 3. Patentes Depositadas

OLIVEIRA JR, A. R.; YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Método de obtenção de argila expandida com uso de aminoalquilsilanos e argila expandida com uso de aminoalquilsinalos. **PI 0601384-8**.

## 4. Artigos Publicados em Periódicos

OLIVEIRA JR, A. R. YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Organosilane Modified-Clay Assay To Obtain Polypropylene/Clay Nanocomposites. **Active Report/Brazilian Synchrotron Light Laboratory**. 2004. CD-ROM.

OLIVEIRA JR, A. R. YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Polypropylene/Clay Nanocomposites Compatibilized with Organosilane. **Acta Microscopica**. Supplement A, vol 12, p. 123, 2003.

QUENTAL, A. C. M.; OLIVEIRA JR, A.R.; FELISBERTI, M. I. PHB/PETG Blend Morphologies: Influence of Processing Parameters. **Acta Microscopica**. Supplement A, vol 12, p. 141, 2003.

OLIVEIRA JR, A. R.; YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Silicon Microanalysis of Organosilane-Modified Polymer. **Acta Microscopica**. Supplement A, vol 10, p. 289, 2001.

LOPES, C. M.; OLIVEIRA JR, A.R.; Gonçalves, M. C.; FELISBERTI, M. I. Surface Analysis of PET/LDPE/Aluminum Composites By FE-SEM. **Acta Microscopica**. Supplement A, vol 10, p. 349, 2001.

## 5. Trabalhos Publicados em Anais de Eventos

OLIVEIRA JR, A. R. Tendências e inovações em polipropileno com uso da nanotecnologia. In: FEIRA E CONGRESSO PLASTSHOW, 2006, São Paulo. **Anais da Feira e Congresso Plastshow**, São Paulo: Aranda Eventos, 2006. CD-ROM.

OLIVEIRA JR, A. R.; YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Efeitos das condições de processamento nas propriedades de nanocompósitos baseados em polipropileno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 8, 2005, Águas de Lindóia. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Carlos: ABPOL, 2005. p. 957-958. CD-ROM

OLIVEIRA JR, A. R. YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Influence of Twin-Screw Extruder Configuration on Polypropylene-Clay Nanocomposite Morphology. In: INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 10, 2005, Gramado. **Proceedings of the X International Macromolecular Colloquium**. São Carlos: 2005. CD-ROM.

ANTUNES, M. C. M.; OLIVEIRA JR, A.R.; FELISBERTI, M. I. Characterization of Poly(3-hydroxybutirate) and poly(4-dioxanone) blends obtained by melting mixture. In: CONGRESS PROCEEDINGS OF WORLD POLYMER CONGRESS MACRO, 2004, Paris. **Proceedings of the Congress Proceedings of World Polymer Congress Macro**. Paris: 2004. p. 4.3.5.

OLIVEIRA JR, A. R. YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Organosilane-Modified Clay. In: SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS, 9, CONGRESO IBEROAMERICANO DE POLÍMEROS, 7, 2004, Valencia. **Resúmenes del IX Simposio Latinoamericano de Polímeros e VII Congreso Ibero Americano de Polímeros**. Valencia: Instituto de Ciência Y Tecnologia de Polímeros (CSIC), 2004. p. C-1-27.

OLIVEIRA JR, A. R. YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Compatibilização de Nanocompósitos Polipropileno-Argila com Organossilanos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 7, 2003, Belo Horizonte. **Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo: ABPOL, 2005. p. 1138-1139. CD-ROM.

OLIVEIRA JR, A. R. YOSHIDA, I. V. P.; GOÇALVES, M. C. Polypropylene/Clay Nanocomposites Compatibilized with Organosilane. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, 29, 2003, Caxambu. **Proceedings of the XIX Congress of the Brazilian Society of Microscopy and Microanalysis**, Rio de Janeiro: SBMM, 2003. p. M0305-003. CD-ROM.

QUENTAL, A. C. M.; OLIVEIRA JR, A.R.; FELISBERTI, M. I. PHB/PETG Blend Morphologies: Influence of Processing Parameters. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, 29, 2003, Caxambu. **Proceedings of the XIX Congress of the Brazilian Society of Microscopy and Microanalysis**, Rio de Janeiro: SBMM, 2003. p. M0306-004. CD-ROM.

## **6. Cursos Extra-Curriculares**

- Extrusão de Poliolefinas: Degradação e Tempo de Residência – 3 hs – Associação Brasileira de Polímeros.
- Como Elaborar Projetos e Desenvolver Pesquisas com Sucesso – 15 hs – Centro de Ensino de Extensão da Universidade Federal de Viçosa.

## **7. Informática**

Bons conhecimentos em Windows 98, Office 2000, Origin e Corel Draw.

## **8. Idiomas**

Inglês Intermediário

# Resumo

## **Obtenção de Nanocompósitos Polipropileno-Argila Compatibilizados com Organossilanos**

**Autor:** Adair Rangel de Oliveira Junior

**Co-Orientadora:** Inez Valéria Pagotto Yoshida

**Orientadora:** Maria do Carmo Gonçalves

**Palavras Chaves:** Nanocompósito, Polipropileno, Argila e Organossilano

Este trabalho teve como foco principal a obtenção de argilas expandidas por meio da modificação de argila natural com organossilanos, e depois sua incorporação em uma resina de polipropileno em extrusora de rosca dupla para a obtenção de nanocompósitos. As argilas usadas neste estudo foram as argilas montmoriloníticas sódicas Polenita e GelMax, bem como a argila organofílica Viscogel. Os organossilanos empregados no tratamento químico das argilas naturais foram o aminopropiltrimetoxissilano, glicidoxipropiltrióxissilano e o metacriloxipropiltrióxissilano. A obtenção da argila expandida foi fortemente influenciada pelas condições reacionais, como tipo e concentração do silano, solvente e pH do meio. As análises de difração de raios X revelaram que os melhores resultados de expansão da argila foram alcançados ao usar o silano aminopropiltrimetoxissilano em meio aquoso na faixa de pH entre 8 e 10. Segundo os dados de análise térmica, esta argila apresentou uma estabilidade térmica bem superior às tradicionais argilas organofílicas. Antes da incorporação da argila à

matriz de polipropileno, primeiramente fez-se um estudo de otimização das condições de mistura, usando-se para isto a argila organofílica Viscogel, de elevado espaçamento basal. Desenvolveu-se um perfil de rosca com alta taxa de cisalhamento, no qual foi obtido um nanocompósito com dispersão de tamanho das lamelas da argila entre 5 a 15 nm. Tal dispersão resultou em ganho nas propriedades mecânicas em torno de 30 % em relação ao polipropileno puro. Este perfil de rosca foi, portanto, utilizado para realizar o processamento do polipropileno com a nova argila expandida. A partir dos resultados de difração de raios X e de microscopia eletrônica de transmissão, concluiu-se que não foi possível delaminar totalmente esta argila no polímero, como observado para a argila organofílica. Porém, os resultados relativos às propriedades mecânicas dos materiais obtidos mostraram que a argila modificada com aminopropiltrimetoxissilano apresentou propriedades semelhantes às da argila organofílica, indicando que apesar do menor grau de dispersão, estas propriedades foram favorecidas pela maior interação entre a argila modificada e a matriz polimérica.

# Abstract

## Obtaining of Polypropylene-Clay Nanocomposites Compatibilized with Organosilanes

**Author:** Adair Rangel de Oliveira Junior

**Co-Adviser:** Inez Valéria Pagotto Yoshida

**Adviser:** Maria do Carmo Gonçalves

**Keywords:** Nanocomposite, Polypropylene, Clay and Organosilane

The purpose of this work was to obtain expanded clay by modifying clay with organosilane, and its incorporation into polypropylene resin to prepare a polypropylene-clay nanocomposite. Natural sodium montmorillonite (GelMax, Polenita) as well as organophylic clay (Viscogel ED) were used for this purpose. Three types of silanes were used to modify the clay: Aminopropyltrimethoxysilane (APS), glycidoxypropyltriethoxysilane (GPS) and methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS). The expanded clay was strongly affected by reaction conditions, such as silane type and concentration, solvent and pH. According to XRD analysis, the higher basal distance was achieved in aqueous dispersion (pH 8-10) using the APS as a modifier. Modified clay showed superior thermal stability in comparison to organophylic clay, using thermogravimetric analysis. Besides the clay modification process, the screw profile influence on nanocomposite properties was also evaluated. An organophylic clay (Viscogel) was used to optimize the extrusion conditions, in this study. The composite processing was carried out in a twin screw extruder with

higher shear screw profile. In this way, an exfoliated nanocomposite was obtained, where the clay layer thickness was between 5 and 15 nm. The flexural modulus of such nanocomposite was 30% higher than virgin polypropylene. This higher shear screw profile was used to extrude the polypropylene/aminopropylsilane-modified clay. Based on the X-ray diffraction and transmission electron microscopy results, a satisfactory exfoliation degree for silane-modified clay was not achieved, as observed for organophylic clay. In spite of the low exfoliation level of silane-modified clay, the mechanical properties of its composite were similar to the organophylic clay based nanocomposite. This fact was attributed to better adhesion between polypropylene-silane modified clay than the polypropylene-organophylic clay system.

# Prefácio

O século XX se caracterizou por ser o mais rico em mudanças em toda a história da humanidade. No final deste século, o uso intensivo da informação como ferramenta de estratégia tem alterado completamente os padrões de competitividade, tanto das empresas quanto das nações.

Um dos segmentos industriais em que a competitividade fica mais evidente, pelo dinamismo, escala de produção e pelo processo de reestruturação por que vem passando, é o setor de termoplásticos. Com fenômenos da globalização, flexibilização dos mercados regionais e internacionalização das economias, o fator inovação tem-se mostrado, mais do que nunca, fundamental para a manutenção das empresas numa situação economicamente viável em um ambiente de hipercompetitividade. Um dos exemplos mais recentes do fator inovação é a nanotecnologia.

A nanociência pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de sistemas de materiais em escala nanométrica, como átomos e moléculas. Já a nanotecnologia é definida como a utilização dos conhecimentos da nanociência para aplicação em um determinado ramo de atividade, geralmente com fins comerciais. Para compreendê-la é necessário o entendimento da escala em que atua, um nanômetro. Para se ter uma base de comparação, o diâmetro de um fio de cabelo humano é 100.000 vezes maior que um nanômetro. Apresentada como uma das áreas mais promissoras deste século, a nanociência e nanotecnologia confirmam esta percepção pelo número de publicações de alcance internacional.

Do universo complexo de oportunidades, destacamos os materiais nanoestruturados, que são todos materiais que apresentam, pelo menos em uma

dimensão, o tamanho na ordem de nanômetros. Citam-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos e nanocompósitos. O grande diferencial dos materiais nanoestruturados é potencializar as propriedades físicas e químicas dos materiais convencionais, e isto proporciona um imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas.

No setor de plásticos, um dos focos da nanociência e nanotecnologia é a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Esta nova classe de materiais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros. Apesar de já se ter muitas pesquisas sobre nanocompósitos, estes se encontram principalmente em fase de pesquisas acadêmicas. O uso destes materiais como produto comercial ainda necessita de um maior entendimento dos fatores que determinam as propriedades dos mesmos.

O propósito de ampliar o conhecimento teórico, prático e de buscar novas estratégias para este novo ramo de desenvolvimento em polímeros, nos impulsionou a desenvolver esta tese de doutorado. A apresentação que segue foi dividida em cinco partes. O capítulo 1 aborda os aspectos teóricos sobre os nanocompósitos. No capítulo 2 são descritos os objetivos específicos do trabalho; enquanto que no capítulo 3 é apresentado um novo método de modificação química de argilas. Já o capítulo 4 apresenta o estudo efetuado da otimização das condições de processamento da mistura polipropileno-argila. Por último, o capítulo 5 descreve a extrusão do polipropileno com a argila modificada com alcoxissilano, empregando as melhores condições de processamento e de tratamento químico da argila.

# Índice

Índice de Figuras.....	xix
Índice de Tabelas.....	xxiii
Abreviaturas.....	xxv
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 ARGILAS E ARGILOMINERAIS .....	5
1.1.1 <i>A Família dos Filossilicatos</i> .....	6
1.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	9
1.2.1 <i>Modificação Química da Argila</i> .....	9
1.2.2 <i>Métodos de Obtenção de Nanocompósitos</i> .....	11
1.2.3 <i>Estrutura dos Nanocompósitos</i> .....	12
1.2.4 <i>Intercalação no Estado Fundido</i> .....	14
1.3 POLIPROPILENO .....	16
1.3.1 <i>Propriedades</i> .....	16
1.3.2 <i>Nanocompósitos PP/Argila</i> .....	20
1.3.2.1 <i>Mercado de Nanocompósitos em PP</i> .....	23
1.4 LIMITAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS.....	24
1.5 ORGANOSSILANOS .....	27
<b>CAPÍTULO 2 JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 3 TRATAMENTO QUÍMICO DAS ARGILAS.....</b>	<b>37</b>
3.1 EXPERIMENTAL .....	37
3.1.1 <i>Materiais</i> .....	37
3.1.2 <i>Modificação da Argila com os Alcoxissilanos</i> .....	38
3.1.3 <i>Pré-Tratamento Ácido da Argila</i> .....	39
3.1.4 <i>Caracterização</i> .....	39
3.1.4.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	39
3.1.4.2 <i>Espectroscopia Infravermelho (FTIR)</i> .....	39
3.1.4.3 <i>Área Superficial</i> .....	40
3.1.4.4 <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i> .....	40
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
3.2.1 <i>Caracterização das Argilas Polenita e GelMax</i> .....	40
3.2.2 <i>Caracterização dos Alcoxissilanos</i> .....	43
3.2.3 <i>Modificação das Argilas pelos Alcoxissilanos</i> .....	50

3.2.3.1	Reação em Meio Alcoólico.....	53
3.2.3.2	Reação em Meio Aquoso.....	58
3.2.3.3	Propriedades Térmicas das Argilas Modificadas.....	74
3.2.3.4	Efeito da Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	79
3.2.4	<i>Pré-Tratamento Ácido da Argila</i> .....	82
3.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	88
<b>CAPÍTULO 4 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO .....</b>		<b>89</b>
4.1	EXPERIMENTAL.....	90
4.1.1	<i>Materiais</i> .....	90
4.1.2	<i>Condições de Processamento</i> .....	90
4.1.3	<i>Condições de Injeção</i> .....	91
4.1.4	<i>Caracterização dos Nanocompósitos PP/Argila</i> .....	92
4.1.4.1	Difração de Raios X.....	92
4.1.4.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	92
4.1.4.3	Análise Termogravimétrica (TG).....	92
4.1.4.4	Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	93
4.1.4.5	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	93
4.1.4.6	Ensaio Mecânicos.....	93
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
4.2.1	<i>Propriedades Morfológicas dos Compósitos</i> .....	96
4.2.2	<i>Propriedades Térmicas</i> .....	110
Perfil 3.....		112
4.2.3	<i>Propriedades Mecânicas</i> .....	123
4.3	CONCLUSÃO PARCIAL.....	128
<b>CAPÍTULO 5 EXTRUSÃO DO PP COM AS ARGILAS MODIFICADAS COM SILANOS.....</b>		<b>129</b>
5.1	EXPERIMENTAL.....	129
5.1.1	<i>Materiais</i> .....	129
5.1.2	<i>Processamento e Injeção</i> .....	130
5.1.3	<i>Caracterização</i> .....	130
5.1.3.1	Ensaio de resistência sob impacto.....	130
5.1.3.2	Índice de Fluidez no Fundido (MFI).....	130
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	131
5.2.1	<i>Propriedades Morfológicas</i> .....	131
5.2.2	<i>Propriedades Térmicas</i> .....	134
5.2.3	<i>Propriedades Mecânicas</i> .....	140
5.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	145
<b>CONCLUSÃO FINAL.....</b>		<b>147</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>		<b>149</b>

# Índice de Figuras

Figura 1.1 – Diagrama ilustrativo: (a) octaedro de Al isolado e (b) estrutura em camada da unidade octaédrica. ....	7
Figura 1.2 – Diagrama ilustrativo: (a) tetraedro SiO <sub>4</sub> isolado e (b) estrutura em camada dos tetraedros.....	7
Figura 1.3 – Diagrama ilustrativo de estrutura dos filossilicatos, contendo uma camada octaédrica situada entre duas camadas tetraédricas de silicato. ....	8
Figura 1.4 – Conformações possíveis da cadeia do alquilamônio intercalado entre as lamelas da argila: (a) monocamada lateral, (b) bicamada lateral, (c) monocamada estendida e (d) bicamada estendida.....	11
Figura 1.5 – Morfologias possíveis para uma mistura polímero-argila [Ref. 7] .....	13
Figura 1.6 – Representação de estruturas organizadas das cadeias do PP: (a) em lamelas e (b) em esferulito. ....	18
Figura 1.7 – Exemplos de estruturas de sais de amônio empregados no tratamento químico de argilas. ....	25
Figura 1.8 – Eliminação de Hoffman para argilas organofílicas (Ref 32). ....	26
Figura 1.9 – Esquema da reação entre um organossilano e hidroxilas superficiais de um mineral, com subsequente adesão do polímero ao mineral modificado. ....	29
Figura 1.10 – Esquema dos subprodutos gerados por reações de hidrólise e condensação de organossilano. ....	31
Figura 3.1 – Difractogramas das argilas: ( — ) GelMax e ( — ) Polenita. ....	41
Figura 3.2 – Espectros infravermelho das argilas: ( — ) GelMax e ( — ) Polenita. ....	42
Figura 3.3 – Curvas termogravimétricas das argilas: (a) GelMax e (b) Polenita. ....	43
Figura 3.4 – Espectros infravermelho dos alcoxissilanos puros APS, GPS e MPS. ....	44
Figura 3.5 – Curvas termogravimétricas dos alcoxissilanos APS, GPS, e MPS reticulados.....	48
Figura 3.6 – Difractogramas resultantes após modificação da argila Polenita em álcool com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS nas concentrações de 10 e 50%. Argilas modificadas em pH natural dos alcoxissilanos (a, b, c) e em pH acidificado (d, e, f). ....	54
Figura 3.7 – Espectros FTIR de amostras da argila Polenita após tratamento químico em álcool com os alcoxissilanos APS, GPS e MP: (a) em pH natural (b) em pH acidificado. ....	57
Figura 3.8 – Difractogramas resultantes após modificação da argila Polenita em água com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS nas concentrações de 10 e 50%. Argilas modificadas em pH natural (a, b, c) e em pH acidificado (d, e, f). ....	59
Figura 3.9 – Espectros FTIR de amostras da argila Polenita após tratamento químico em água com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS: (a) pH natural de suas soluções (b) pH acidificado.....	62
Figura 3.10 – Hidrólise e condensação de alcoxissilano. O termo YR representa um grupo alquilfuncional do alcoxissilano. ....	64
Figura 3.11 – Processo de adsorção de um silano à superfície hidroxilada de um mineral. ....	65

Figura 3.12 – Hidrólise do alcoxissilano em álcool seguido pela reação de reesterificação. O termo YR representa o grupo organofuncional, enquanto que R* simboliza o elemento marcado. ...	66
Figura 3.13 – Ilustração da argila recoberta por uma camada de silano, e assim impedindo a eliminação da água intercalada entre as lamelas por aquecimento. ....	67
Figura 3.14 – Disposição possível dos alcoxissilanos GPS e MPS enxertados à argila (Ref. 65)...	68
Figura 3.15 – Esquema proposto para a reação entre o aminoalquilsilano e a argila. O termo Y representa os grupos funcionais NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ou NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> . O índice n representa uma cadeia -Si-O-Si- de tamanho indefinido.....	71
Figura 3.16 - Esquema de ligações de hidrogênio intercadeias que possam surgir em aminoalquilsilanos em solução aquosa (Ref. 49).....	74
Figura 3.17 – Curvas termogravimétricas das argilas pura e modificada com alcoxissilanos em água na condição de pH natural: (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa.....	76
Figura 3.18 – Curvas termogravimétricas das argilas pura e modificada com alcoxissilanos em água na condição de pH ácido: (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa. ....	76
Figura 3.19 – Efeito da CTC no grau de intercalação e de enxertia do aminopropilsilano em argilas montmoriloníticas. (a) difratogramas e (b) curvas termogravimétricas. (—) Polenita, 62 meq/100 g e (—) GelMax, 106 meq/100 g. ....	81
Figura 3.20 – Difratogramas da argila Polenita tratada com solução 0,5, 1,0 ou 2,0 mol/L de HCl, por 4 h a 100 °C.....	83
Figura 3.21 – Polenita modificada em água com 50% de APS: (a) difratogramas e (b) curvas termogravimétricas. (—) P50A, argila sem o pré-tratamento ácido e (—) PH50A, argila pré tratada com HCl 2,0 M.....	85
Figura 3.22 – Efeito do tratamento ácido na área superficial da argila: (a) sem o pré-tratamento, menor área superficial e (b) com o pré-tratamento, maior área superficial. ....	87
Figura 4.1 – Configurações das roscas empregadas para a obtenção dos nanocompósitos na extrusora dupla rosca. O fluxo do fundido é da direita para esquerda. ....	91
Figura 4.2 – Influência do perfil de rosca no espaçamento basal da argila Viscogel ED nos compósitos extrudados e injetados. A resina base empregada foi PP H301 (MI = 10,0 g/ 10 min.).....	97
Figura 4.3 – Efeito do perfil de rosca nos picos de difração do PP na resina pura, na blenda PP/PPAM, e no compósito PP/PPAM/Viscogel após extrusão e injeção em corpos de prova. (a) perfil 1, (b) perfil 2 e (c) perfil 3. A resina base empregada foi PP H301 (MI = 10,0 g/ 10 min.).....	98
Figura 4.4 – Imagens de TEM dos compósitos PP/PPAM/Viscogel injetados mostrando o efeito do perfil de rosca no grau de delaminação da argila: perfil 1 (a) baixa e (b) alta ampliação; perfil 2 (c) baixa e (d) alta ampliação; perfil 3 (e) baixa e (f) alta ampliação. A resina base empregada foi PP H301 (MI = 10,0 g/ 10 min.).....	100
Figura 4.5 – Histogramas dos compostos PP H301 e argila Viscogel processados nos diferentes perfis de rosca em seguida injetados em corpos de prova: (a) perfil 1 (b) perfil 2 e (c) perfil 3. ....	102
Figura 4.6 – Difratogramas do PP puro, PP/PPAM e PP/PPAM/Viscogel processado em extrusora de rosca dupla com perfil de rosca 3 e em seguida injetados em corpos de prova: (a) reflexão dos planos da argila Viscogel ED em pó e incorporada no compósito, e (b) reflexões dos planos característicos do polipropileno. A resina base empregada foi PP H503 (MI = 3,5 g/10 min.).....	103
Figura 4.7 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do PP/PPAM/Viscogel obtido a partir do PP H503 (IF = 3,5 g/10 min) em extrusora de rosca dupla no perfil de rosca 3 e em seguida injetado em corpos de prova: (a) baixa e (b) alta ampliação.....	104

Figura 4.8 – Histograma para o nanocompósito obtido a partir do PP H503 (IF = 3,5 g/10 min) com o perfil de rosca 3. ....	105
Figura 4.9 – Mecanismos propostos para a obtenção de nanocompósitos durante o processamento. Três casos envolvendo o efeito da compatibilidade entre o polímero e a carga no grau de delaminação da argila (Ref. 17). ....	106
Figura 4.10 - Sais de amônio usados para a obtenção das argilas organofílicas: (a) argila Cloisite 30B e (b) argila Cloisite 15A (Ref. 17). ....	106
Figura 4.11 - Esquema ilustrativo do mecanismo de delaminação da argila (Ref. 17). ....	107
Figura 4.12 – Mecanismo proposto para a delaminação da argila em matriz polimérica no estado fundido. ....	108
Figura 4.13 – Complemento ao modelo ilustrativo proposto por Dennis e colaboradores, mostrando a possibilidade de obter um nanocompósito via processamento na ausência de compatibilidade química entre os seus constituintes. ....	109
Figura 4.14 – Curvas termogravimétricas do PP H301 puro e dos compósitos PP/PPAM/Viscogel obtidos a partir do PP H301 em extrusora de rosca dupla nos diferentes perfis de rosca. Perda de massa: (a) perfil 1, (c) perfil 2 e (e) perfil 3. Derivada da perda de massa: (b) perfil 1, (d) perfil 2 e (f) perfil 3. ....	111
Figura 4.15 – Curvas de DSC do PP puro, da blenda PP/PPAM e do compósito PP/PPAM/Viscogel obtidos a partir da resina PP H301 em extrusora de rosca dupla nos diferentes perfis de rosca: (a) perfil 1, (b) perfil 2 e (c) perfil 3. As 3 curvas inferiores se referem à etapa de aquecimento do polímero, enquanto que as 3 superiores são relativas à etapa de resfriamento do mesmo. ....	114
Figura 4.16 – Curvas de DMA para os compósitos de PP/PPAM/Viscogel obtidas a partir do PP H301 nos diferentes perfis de rosca: (a) perfil 1, (b) perfil 2 e (c) perfil 3. ....	117
Figura 4.17 – Curvas termogravimétricas dos materiais obtidos por extrusão com o perfil de rosca 3 a partir do PP H503. ....	119
Figura 4.18 – Curvas de DSC para os compostos obtidos por extrusão com o perfil de rosca 3 par a resina PP H503. As 3 curvas inferiores se referem a etapa de aquecimento do polímero, enquanto que as 3 superiores correspondem à etapa de resfriamento do mesmo. ....	120
Figura 4.19 - Curvas de DMA para os compósitos de PP/PPAM/Viscogel obtidas a partir do PP H503 com o perfil de rosca 3. ....	122
Figura 4.20 – Propriedades mecânicas dos materiais compósitos obtidos a partir do PP H301/Viscogel em função do perfil de rosca empregado no processamento: (a) tensão máxima, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento máximo e (d) tensão na ruptura. ....	124
Figura 4.21 – Comportamento mecânico dos compostos obtidos a partir do PP H503/Viscogel na extrusora de rosca dupla com o perfil de rosca 3: (a) tensão máxima, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento máximo e (d) tensão na ruptura. ....	127
Figura 5.1 – Difrátogramas do PP puro, da blenda PP/PPAM e dos compósitos com argila pura e modificada pelo silano APS: (a) difração do plano (001) da argila, (b) difração dos planos característicos do polipropileno. As legendas das curvas encontram-se no canto superior da figura à direita. ....	131
Figura 5.2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos compósitos obtidos a partir da extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificada com silano APS: (a) PP/PPAM/Polenita, (b) PP/PPAM/PH, (c) PP/PPAM/P50A e (d) PP/PPAM/PH50A. ....	133
Figura 5.3 – Esquema proposto para a ligação química que pode surgir entre o compatibilizante PPAM e a argila modificada com APS. ....	134

- Figura 5.4 – Comportamento térmico dos compósitos obtidos a partir da extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) perda relativa de massa e (b) derivada da perda de massa. .... 135
- Figura 5.5 – Curvas de DSC dos compósitos obtidos a partir da extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) processo de cristalização (b) processo de fusão. 136
- Figura 5.6 – Comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos obtidos a partir da extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) Polenita, (b) P50A, (c) PH50A e (d) comparação com a argila Viscogel..... 139
- Figura 5.7 – Comportamento sob ensaio de tração dos compósitos obtidos via extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) tensão máxima, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento máximo e (d) tensão na ruptura. Os índices numéricos significam: (1) PP, (2) PP/PPAM, (3) PP/PPAM/Polenita, (4) PP/PPAM/P50A, (5) PP/PPAM/PH50A e (6) PP/PPAM/Viscogel. .... 141
- Figura 5.8 – Comportamento sob ensaio de flexão dos compósitos obtidos via extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) tensão máxima, (b) módulo de elasticidade. Os índices numéricos significam: (1) PP, (2) PP/PPAM, (3) PP/PPAM/Polenita, (4) PP/PPAM/P50A, (5) PP/PPAM/PH50A e (6) PP/PPAM/Viscogel. .... 143
- Figura 5.9 – Influência do tipo de argila e do compatibilizante no comportamento mecânico sob impacto do PP H503. Os índices numéricos significam: (1) PP, (2) PP/PPAM, (3) PP/PPAM/Polenita, (4) PP/PPAM/P50A, (5) PP/PPAM/PH50A e (6) PP/PPAM/Viscogel... 144

# Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Lista de alguns fornecedores de Nanocompósitos (Ref. 8).....	3
Tabela 1.2 – Exemplos de precursores lamelares susceptíveis de serem intercalados por polímeros (Ref 7).....	4
Tabela 1.3 – Propriedades do polipropileno isotático, sindiotático e atático. ....	17
Tabela 1.4 – Exemplos de alguns organossilanos comerciais (Ref. 37).....	28
Tabela 3.1 – Alcoxissilanos empregados no tratamento químico das argilas.....	38
Tabela 3.2 – Modos vibracionais para as transmissões no infravermelho das argilas montmoriloníticas GelMax 400 e Polenita.....	42
Tabela 3.3 – Modos vibracionais para as transmissões no infravermelho dos alcoxissilanos APS, GPS e MPS.....	45
Tabela 3.5 – pH natural das soluções aquosas dos alcoxissilanos.....	46
Tabela 3.6 – Frações relativas de perda de massa nas faixas de temperaturas correspondentes à eliminação de voláteis e à decomposição da parte orgânica e inorgânica dos silanos APS, GPS e MPS.....	49
Tabela 3.7 – Área de molhabilidade dos silanos empregados no tratamento químico das argilas (Ref. ).....	50
Tabela 3.8 – Quantidade calculada para recobrimento da superfície da argila por uma monocamada de silano.....	50
Tabela 3.9 – Distância basal em função da concentração e do tipo de alcoxissilano empregado na modificação química da argila Polenita em meio alcoólico.....	55
Tabela 3.10 – Área superficial resultante após modificação da argila Polenita em álcool com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS na concentração de 50% em massa.....	58
Tabela 3.12 – Distância basal em função da concentração e do tipo de alcoxissilano empregado na modificação química da argila Polenita em água.....	60
Tabela 3.13 – Área superficial resultante após modificação das argila Polenita em água com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS nas concentração de 50% em massa.....	63
Tabela 3.15 – Valores de perda de massa por termogravimetria das argilas modificadas pelos alcoxissilanos.....	77
Tabela 3.16 – Normalização dos valores de perda de massa entre 200 e 500 °C das argilas modificadas.....	78
Tabela 3.17 – Temperaturas de decomposição inicial ( $T_i$ ) e máxima ( $T_{max}$ ) determinadas pelo método da segunda derivada da curva de perda de massa das argilas modificadas com os alcoxissilanos.....	79
Tabela 3.18 – Valores de distância basal em função da CTC para argilas modificadas com 50% em massa de APS.....	81
Tabela 3.19 – Efeito da CTC no grau de enxertia das argilas modificadas com 50% de APS em água.....	82

Tabela 3.20 – Área superficial da argila Polenita tratada com solução 0,5, 1,0 ou 2,0 mol/L de HCl. ....	83
Tabela 3.21 – Efeito do pré-tratamento ácido no comportamento térmico da Polenita com 50% de APS.....	86
Tabela 3.22 – Área superficial das argilas modificadas com aminopropilsilano, sem (P50A) e com o pré-tratamento ácido (PH50A).....	87
Tabela 4.1 – Valores de temperatura de perda de 5% em massa ( $T_{5\%}$ ) e de resíduo gerado após a completa degradação da matriz polimérica dos compósitos obtidos a partir do PP H301 nos diferentes perfís de rosca .....	112
Tabela 4.2 – Valores de temperaturas e entalpias de fusão e cristalização, assim como o grau de cristalinidade dos compostos obtidos a partir da resina PP H301 por extrusão nos diferentes perfís de rosca. O índice 1 significa a primeira corrida no DSC, enquanto que o 2 a segunda corrida .....	115
Tabela 4.3 – Valores da temperatura de perda de 5% em massa ( $T_{5\%}$ ) e do resíduo gerado após a completa degradação da matriz polimérica dos compostos obtidos a partir do PP H503 em extrusora de rosca dupla com perfil de rosca 3 .....	119
Tabela 4.4 – Valores das temperaturas e entalpias de fusão e de cristalização, assim como o grau de cristalinidade dos compostos obtidos a partir da resina PP H503 com perfil de rosca 3. O índice 1 corresponde à primeira corrida no DSC, enquanto que o 2 à segunda. ....	120
Tabela 4.5 – Valores dos módulo de $E'$ nas diferentes temperaturas para os compostos obtidos a partir do PP H503 e perfil de rosca 3 .....	122
Tabela 4.6 – Valores tensão máxima, módulo de elasticidade, alongamento máximo e tensão na ruptura referentes aos ensaios de tração para os compósitos obtidos a partir do PP H301/Viscogel nos diferente perfís de rosca da extrusora de rosca dupla .....	125
Tabela 4.7 – Valores tensão máxima, módulo de elasticidade, alongamento máximo e tensão na ruptura referentes ao ensaio de tração dos materiais obtidos a partir do PP H503/Viscogel na extrusora de rosca dupla com o perfís de rosca 3 .....	127
Tabela 5.1 – Espaçamento basal das argilas antes e após o processamento com o PP H503 na extrusora de rosca dupla utilizando o perfil de rosca 3 .....	132
Tabela 5.2 – Valores da temperatura de perda de 5% em massa ( $T_{5\%}$ ) e de resíduo gerado após a completa degradação da matriz polimérica dos compósitos obtidos a partir do PP H503 com o perfil de rosca 3 .....	135
Tabela 5.3 – Valores das temperaturas e das entalpias de fusão e de cristalização, e o grau de cristalinidade dos materiais obtidos por extrusão a partir do PP H503. O índice 1 indica os resultados da primeira corrida no DSC, enquanto que o 2 corresponde aos da segunda ....	137
Tabela 5.4 – Valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em várias temperaturas para os compósito obtidos a partir da mistura do PP H503 com as argilas pura ou modificadas com aminossilano .....	140
Tabela 5.5 – Valores das propriedades mecânicas referentes aos ensaios de tração dos materiais obtidos a partir do PP H503 e das argilas Polenita, PH, P50A e PH50A na extrusora de rosca dupla com o perfil de rosca 3 .....	142
Tabela 5.6 – Valores das propriedades mecânicas referentes ao ensaio de flexão dos materiais obtidos a partir do PP H503 das argilas Polenita, PH, P50A e PH50A na extrusora de rosca dupla com o perfil de rosca 3 .....	143

# Abreviaturas

APS – aminopropiltrimetoxissilano  
CTC – capacidade de troca de cátions  
DMA – análise dinâmico-mecânica  
DSC – calorimetria diferencial de varredura  
FTIR – espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier  
G50A – argila GelMax modificada com 50% de aminopropilsilano  
GPS – glicidoxipropiltrióxissilano  
MPS – metacriloxipropiltrióxissilano  
P10A – argila Polenita modificada com 10% de aminopropilsilano  
P10Act – argila Polenita modificada com 10% de aminopropilsilano em pH 3  
P10G – argila Polenita modificada com 10% de glicidoxipropilsilano  
P10Gct – argila Polenita modificada com 10% de glicidoxipropilsilano em pH 3  
P10M – argila Polenita modificada com 10% de metacriloxipropilsilano  
P10Mct – argila Polenita modificada com 10% de metacriloxipropilsilano em pH 3  
P50A – argila Polenita modificada com 10% de aminopropilsilano  
P50Act – argila Polenita modificada com 50% de aminopropilsilano em pH 3  
P50G – argila Polenita modificada com 10% de glicidoxipropilsilano  
P50Gct – argila Polenita modificada com 10% de glicidoxipropilsilano em pH 3  
P50M – argila Polenita modificada com 50% de metacriloxipropilsilano  
P50Mct – argila Polenita modificada com 50% de metacriloxipropilsilano em pH 3  
PH – argila Polenita tratada com solução ácida  
PH50A – argila Polenita tratada previamente com solução ácida e depois com 50% de aminopropilsilano  
PP H301 – polipropileno homopolímero com índice fluidez 10 g/ 10 min  
PP H503 – polipropileno homopolímero com índice de fluidez 3,5 g/10 min  
PPAM – polipropileno enxertado com anidrido maleico  
TEM – microscopia eletrônica de transmissão  
TG – análise termogravimétrica  
Viscogel – argila modificada com sal de amônio quaternário

# Capítulo 1

## Introdução

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70, os materiais poliméricos atingiram preços exorbitantes. Para reduzir os custos de fabricação, os produtores de peças adotaram um procedimento antigo como meio de viabilização econômica: o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins de enchimento<sup>1</sup>. A necessidade despertou interesse maior pelo uso técnico das cargas. Com a evolução dos estudos nesta área, verificou-se que muitas cargas atuavam também como agente de reforço aos polímeros, e que outras alterações nas propriedades dos materiais poderiam ser alcançadas, caso fossem selecionadas adequadamente e em concentrações apropriadas<sup>1</sup>.

A incorporação de carga em um polímero pode resultar no aumento da rigidez e da temperatura de deflexão, melhorar a estabilidade dimensional e a aparência do material. Devido à possibilidade de redução da capacidade calorífica e do aumento da condutividade térmica, a produtividade pode ser aumentada em muitos tipos de processamentos. As cargas são muitas vezes adicionadas para conferir também ao polímero novas propriedades funcionais, tais como retardante de chamas ou condutividade, não possuídas anteriormente pela matriz polimérica<sup>1,2</sup>.

Esta combinação entre polímero e carga dá origem a uma classe de materiais denominada compósitos poliméricos. A microestrutura destes materiais é caracterizada por apresentar duas ou mais fases de composições químicas distintas, separadas fisicamente entre si por uma interface.

As propriedades apresentadas pelos compósitos poliméricos permitem que estes materiais sejam amplamente utilizados em diversos setores, tais como automotivo, doméstico, eletrônico, aviação e outros.

Contudo, a obtenção de compósitos poliméricos tradicionais envolve uma alta quantidade de carga (20-50% em massa) para alcançar as propriedades de interesse. Este alto conteúdo pode levar a algumas características não desejáveis, como, por exemplo, aumento na densidade do produto final, desenvolvimento de opacidade, perda da tenacidade devido à incompatibilidade interfacial entre o polímero e a carga, além de perda da processabilidade devido ao alto nível de torque requerido para a mistura<sup>3</sup>.

Recentemente, o desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos têm sido objeto de muitas pesquisas<sup>4</sup>. Esta nova classe de materiais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros<sup>5</sup>. Os nanocompósitos poliméricos constituem uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz do polímero encontram-se dispersas em dimensões nanométricas. Nesta escala, mesmo em pequenas quantidades (inferior a 5% em massa), a presença destas cargas promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, e físico-químicas dos polímeros, em comparação aos polímeros puros e a alguns compósitos poliméricos tradicionais<sup>6</sup>.

Os nanocompósitos apresentam outras vantagens sobre os compósitos tradicionais. Devido ao baixo conteúdo de carga, não há perda da processabilidade e nem aumento da densidade do polímero, também reduz-se o efeito abrasivo em equipamentos de processamento. A dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre a carga e a matriz polimérica (interface), melhorando a interação entre as mesmas. Além do mais, devido a carga ter dimensões tão reduzidas, a adição destas não altera a transparência ótica de alguns materiais poliméricos<sup>7</sup>.

A maioria dos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento (P&D) envolvendo nanocompósitos está focada no setor automobilístico e de embalagens. As propriedades de interesse são o aumento do módulo sob flexão e tração, porém

sem perda significativa da resistência sob impacto, maior temperatura de deflexão térmica, e diminuição da permeabilidade a gases, a umidade e hidrocarbonetos, e aumento da resistência à chama. Nanocompósitos baseados em poliamida foram os primeiros desenvolvidos como materiais comerciais; atualmente há uma gama de atividades visando termoplásticos convencionais (commodities), tais como polipropileno, polietileno e poli(tereftalato de etileno)<sup>8</sup>.

O otimismo em torno desses materiais tem aumentado nos últimos anos, em que os mesmos ganharam destaque nas indústrias. Assim, muitos esforços em explorar nanocompósitos tem sido intensificados em consequência do potencial de aplicação desses materiais (Tabela 1.1).

**Tabela 1.1** – Lista de alguns fornecedores de Nanocompósitos (Ref. 8)

<b>Fornecedores</b>	<b>Resina</b>	<b>Carga</b>	<b>Aplicação</b>
Bayer AG (Durethan LPDU)	PA 6	argila	filmes
Clariant	PP	argila	filmes e frascos
Creanova (Vestamid)	PA 12	nanotubos de carbono	condutores elétricos
GE Plastics (Noryl GTX)	PPO/PA	nanotubos de carbono	peças para automóveis
Honeywell (Aegis)	PA 6	argila	filmes e garrafas
Hyperion	PETG, PBT PPS, PC, PP	nanotubos de carbono	condutores elétricos
Kabelwerk Eupen of Belgium	EVA	argila	fios e cabos
Nanocor	PA 6	argila	diversos
	PP	argila	peças injetadas e filmes
RTP	PA 6, PP	argila	diversos condutores elétricos
Showa Denko (Systemer)	PA 6	argila, mica	retardante de chama
	Acetal	argila, mica	multiuso

Nanocompósitos podem ser classificados em três tipos, dependendo do tipo de partícula incorporada ao polímero. Quando a partícula possui três dimensões em escala nanométrica, o sistema em questão é constituído por partículas isodimensionais, tais como em nanopartículas esféricas de sílica, metais ou óxido metálicos. Se a partícula apresenta duas dimensões nanométricas, formando uma estrutura alongada, a mesma pode ser nanotubos ou monocristais fibrilares como, por exemplo, nanotubos de carbono ou nanofibras de celulose. O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por apresentar partículas com apenas uma dimensão na ordem de nanômetros. Neste caso, a mesma está presente na forma de lamelas (ou camadas) de poucos nanômetros de espessura e comprimentos de centenas ou milhares de nanômetros. Estes materiais podem ser quase exclusivamente obtidos pela intercalação do polímero entre as lamelas de precursores lamelares (Tabela 1.2)<sup>7</sup>.

**Tabela 1.2** – Exemplos de precursores lamelares susceptíveis de serem intercalados por polímeros (Ref 7)

Natureza Química	Exemplos
Elementar	Grafita
Sulfetos metálicos	(PbS) <sub>1,18</sub> (TiS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
Fosfatos metálicos	Zr(HPO <sub>4</sub> )
Silicatos lamelares	Montmorilonita, hectorita, saponita, fluoromica, fluorohectorita, vermiculita e etc.
Hidróxidos de camada dupla	M <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O; M = Mg, Zn

Entre todos os precursores para obtenção de nanocompósitos, os mais amplamente investigados são baseados em silicatos lamelares sintéticos, ou naturais como os argilominerais, devido à facilidade de obtenção e pelas potencialidades que a química de intercalação anunciam para estes materiais<sup>7</sup>.

## 1.1 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

Argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matérias orgânicas e outras impurezas. Os argilominerais são geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio e magnésio hidratados, podendo ainda conter outros elementos, como ferro, sódio, potássio, lítio e etc<sup>9</sup>.

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais, distribuições granulométricas das partículas, teor em eletrólitos dos íons trocáveis e sais solúveis, natureza e teor da matéria orgânica, e textura.

Variações na natureza química e estrutural entre as argilas proporcionam aplicações destes materiais em diversos campos. As aplicações mais comuns e importantes industrialmente estão nas indústrias de papel, plástico e borrachas. Além do seu uso como aditivos em plásticos e borrachas, as argilas têm sido utilizadas por suas propriedades catalíticas e por sua habilidade de absorver gorduras e outras matérias orgânicas<sup>10</sup>. As características de intumescimento e adsorção, bem como as propriedades coloidais e reológicas podem ser otimizadas e ajustadas para atender a aplicações de interesse<sup>11</sup>.

Há vários meios de se modificar um argilomineral, são eles: adsorção, reação de troca catiônica, recobrimento com íons inorgânicos e orgânicos, enxertia de compostos orgânicos, reações com ácidos, polimerização interlamelar e intrapartícula, delaminação e reagregação das partículas da argila, e tratamentos físicos como liofilização, ultrasom e plasma<sup>11</sup>.

Os argilominerais cristalinos podem ser divididos em duas classes gerais:

**Com estrutura lamelar** ⇒ também denominados silicatos em folha ou filosilicatos; que ainda podem ser sub-divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos; b) camadas 2:1 ou trifórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:1 se deve ao número de camadas de tetraedro de óxido de silício (SiO<sub>4</sub>) e de octaedros

de óxido de alumínio, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral.

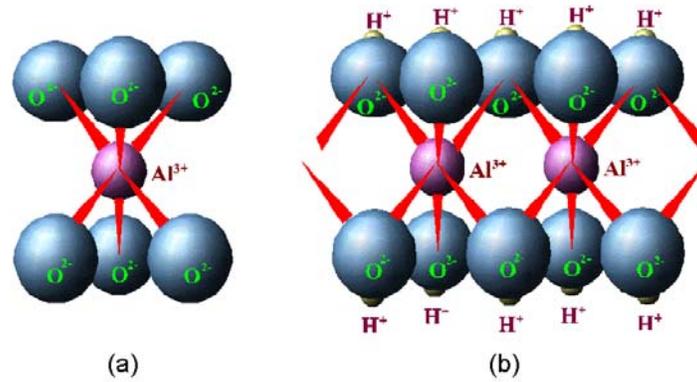
**Com estrutura fibrosa**  $\Rightarrow$  que são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorskita, este último também chamado atapulgita.

A maioria dos argilominerais apresenta estrutura lamelar e as subdivisões são feitas em função de suas propriedades estruturais, tais como:

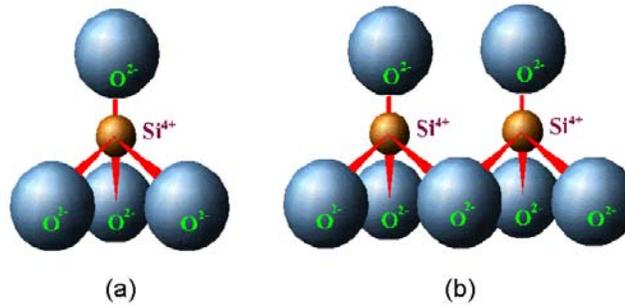
- i. na distância interplanar basal de 0,7 nm nos argilominerais 1:1 (caulinita); de 1 nm nos argilominerais 2:1 na forma anidra; e de 1,4 nm nos argilominerais na forma hidratada;
- ii. no grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária;
- iii. na possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância interplanar basal;
- iv. no tipo de arranjo cristalográfico ao longo dos eixos, que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

### 1.1.1 A Família dos Filossilicatos

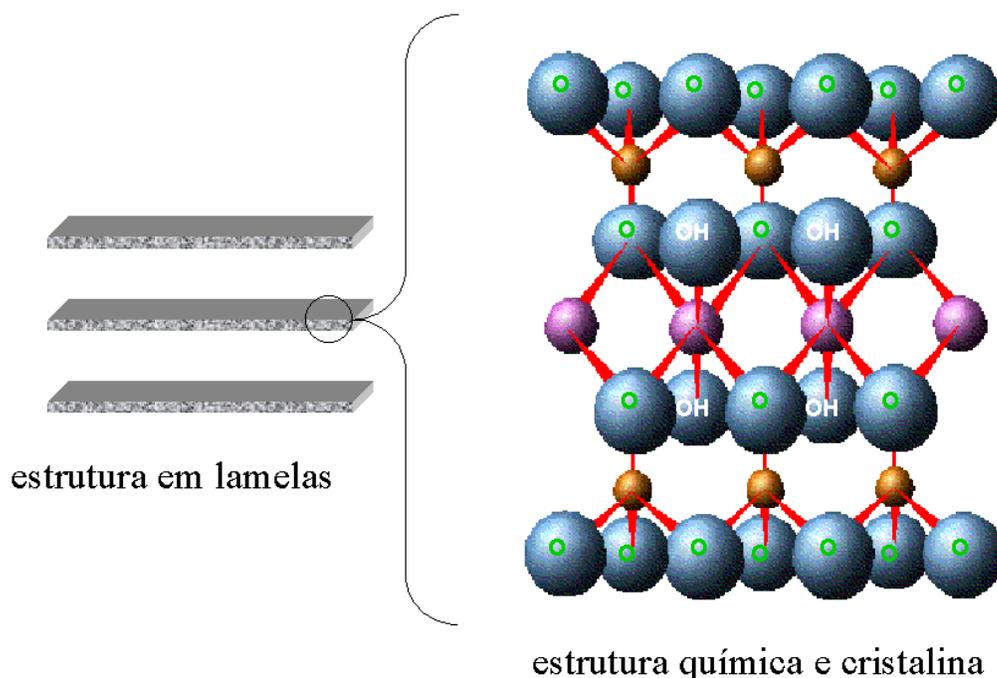
O principal grupo de silicatos lamelares são os minerais argilosos denominados filossilicatos (phyllos em grego significa folha). São formados por camadas constituídas por tetraedros de sílica e octaedros de óxido de alumínio ou de outro metal (Figuras 1.2 a 1.4). A espessura das lamelas está em torno de 1 nm, e as dimensões laterais destas variam de nanômetros a várias micra. As lamelas encontram-se empilhadas, e as forças que mantêm esta estrutura são relativamente fracas, sendo possível a intercalação de pequenas moléculas entre elas.



**Figura 1.1** – Diagrama ilustrativo: (a) octaedro de Al isolado e (b) estrutura em camada da unidade octaédrica.



**Figura 1.2** – Diagrama ilustrativo: (a) tetraedro SiO<sub>4</sub> isolado e (b) estrutura em camada dos tetraedros.



**Figura 1.3** – Diagrama ilustrativo de estrutura dos filossilicatos, contendo uma camada octaédrica situada entre duas camadas tetraédricas de silicato.

Nas posições tetraédricas pode haver substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , e nas posições octaédricas o cátion  $\text{Al}^{3+}$  pode ser substituído por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou outro. Quaisquer que sejam os cátions, as camadas podem estar desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas.

Os grupos Si-OH presentes nas bordas das lamelas podem atuar como ácidos de Bronsted. Sítios com caráter ácido de Lewis também podem se originar das bordas das lamelas, mas estão localizados em átomos metálicos coordenados, como  $\text{Al}^{3+}$ , ou ao longo da superfície do silicato em função da substituição isomórfica do  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , ou ainda por defeitos na estrutura cristalina. Estes últimos sítios podem se coordenar a radicais orgânicos ou abstrair elétrons de grupos vinílicos.

Os argilominerais do grupo da montmorilonita apresentam a fórmula geral  $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , e são constituídos por duas lamelas de silicato tetraédricas, com uma lamela central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As lamelas são contínuas nas direções do plano e estão empilhadas umas sobre as outras. Quando argilominerais montmoriloníticos anidro são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, aumentando o espaçamento basal. Nessas condições os cátions adsorvidos na superfície são susceptíveis de serem trocados por outros cátions por reações químicas estequiométricas.

A ligação fraca entre as lamelas e o elevado grau de substituição isomórfica tornam fácil a delaminação em meio líquido das partículas de argilominerais montmoriloníticos. Desses fatos, resulta que as partículas de montmorilonita em geral são de pequeno diâmetro e extremamente finas. A distribuição granulométrica das partículas depende da concentração da fase dispersa e do eletrólito dispersante, que promove a separação ou agregação das camadas estruturais.

Argilas constituídas por argilominerais do grupo da montmorilonita possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem ser atribuídas à variação na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais.

## **1.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS**

### **1.2.1 Modificação Química da Argila**

Em sistemas multifásicos, que correspondem tipicamente aos compósitos poliméricos, uma interação inadequada entre seus constituintes resulta em baixas propriedades mecânicas, físicas e térmicas. Por outro lado, quando há interações adequadas entre os mesmos, ocorre uma maior dispersão da carga e maior adesão com a matriz polimérica e, portanto, melhorias nestas propriedades<sup>12</sup>.

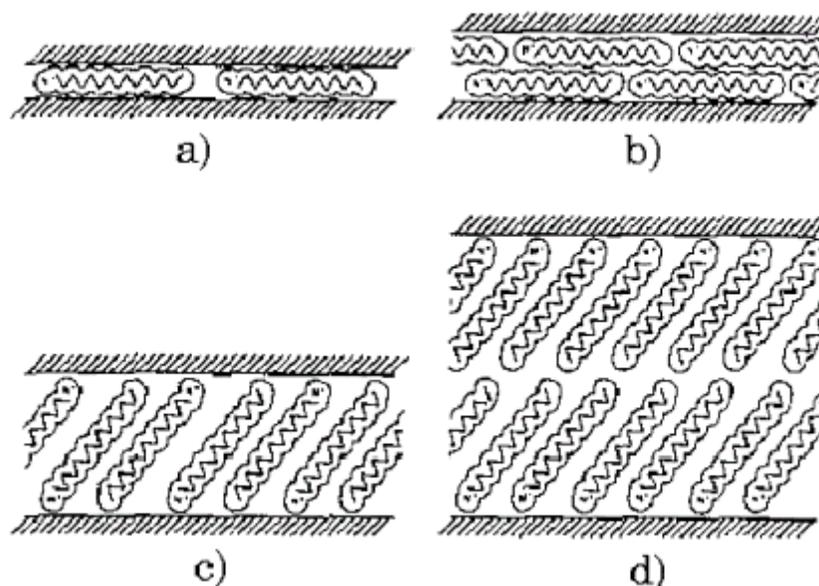
As argilas em seu estado natural apresentam em sua superfície um elevado caráter polar. Obviamente, são compatíveis com polímeros hidrofílicos como, por exemplo, poliamidas, poli(óxido de etileno) e poli(álcool vinílico)<sup>12</sup>. Para alcançar uma melhor compatibilidade com matrizes poliméricas apolares, é comum o tratamento químico das argilas. Na literatura, o método mais usado é o de troca iônica entre cátions (tipicamente sódio) presentes na superfície das lamelas dos argilominerais e surfactantes catiônicos, tais como alquilamônio e alquilfosfônio<sup>7,12</sup>. As reações a seguir ilustram a reação de troca catiônica entre uma argila natural sódica e um alquilamônio.



Esta modificação introduz um caráter hidrofóbico à argila, reduzindo sua tensão superficial e, conseqüentemente, melhorando a compatibilidade com matrizes poliméricas. Além disso, este tipo de modificação aumenta o espaçamento interlamelar da argila e reduz as interações lamela-lamela, facilitando a intercalação do polímero e, assim, a delaminação da argila.

A cinética de expansão da argila com alquilamônio está relacionada com a densidade de carga e com o tamanho das partículas do argilomineral<sup>13</sup>. Ruehlicke e Kohler<sup>14</sup> demonstraram que a concentração da solução do sal de amônio também é importante. Segundo os autores, há uma concentração ótima, que depende da estrutura do surfactante empregado.

Por outro lado, o arranjo das cadeias do sal de amônio intercalado é função da densidade de empacotamento, temperatura e comprimento de sua cadeia. O sal de amônio pode se dispor paralelo às lamelas, formando mono ou bicamadas, ou estendido ao longo da lamela, formando arranjos mono ou bicamadas (Figura 1.4).



**Figura 1.4** – Conformações possíveis da cadeia do alquilamônio intercalado entre as lamelas da argila: (a) monocamada lateral, (b) bicamada lateral, (c) monocamada estendida e (d) bicamada estendida.

### 1.2.2 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos

Vários processos têm sido usados na preparação de nanocompósitos. Os quatro principais são:

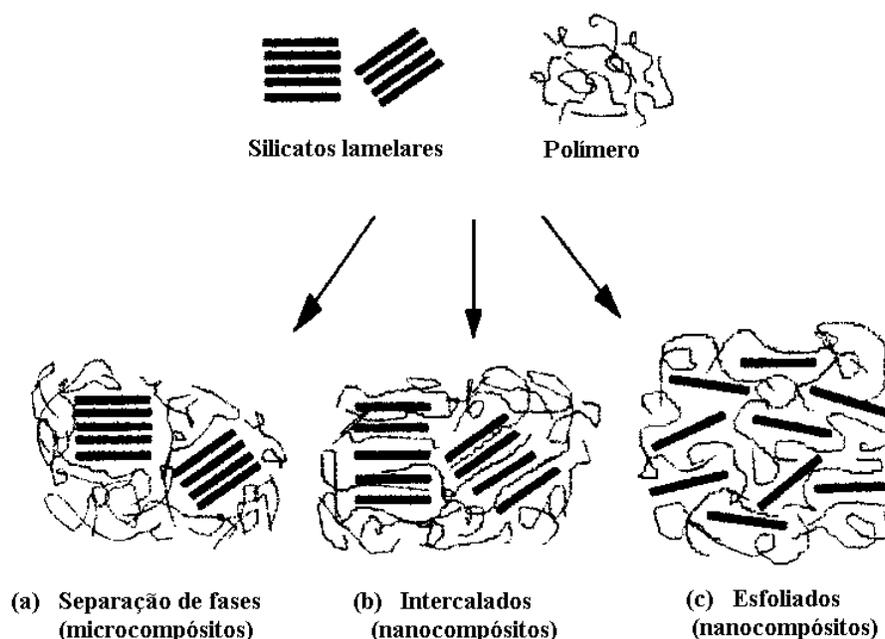
- i. Esfoliação-adsorção. O argilomineral é delaminado usando um solvente em que o polímero (ou pré-polímero no caso de polímeros insolúveis) é solúvel. O polímero então adsorve sobre as lamelas delaminadas, e quando o solvente é evaporado as lamelas se reajustam, formando uma estrutura de multicamadas.
- ii. Intercalação por polimerização *in situ*. Nesta técnica, o argilomineral é intumescido com o monômero e a formação do polímero ocorre entre as lamelas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada ou por aquecimento ou por irradiação, através da difusão de um iniciador apropriado, um iniciador

orgânico ou por um catalisador fixado através de troca catiônica entre as camadas, antes da etapa de intumescimento pelo monômero.

- iii. Intercalação no estado fundido. O argilomineral é misturado ao polímero fundido. Sob estas condições, quando a superfície das lamelas é suficientemente compatível com o polímero escolhido, este pode penetrar nos espaços interlamelares e formar um nanocompósito intercalado ou delaminado. Esta técnica não requer o uso de solvente.
- iv. Síntese em matriz polimérica. A carga é sintetizada *in situ* a partir de seus precursores em uma solução aquosa contendo o polímero que age como base (ou molde) para a formação das lamelas.

### 1.2.3 Estrutura dos Nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação, três tipos de estrutura podem surgir no sistema polímero/argila. Quando o polímero é incapaz de intercalar entre as camadas dos argilominerais, a estrutura original da argila é mantida e os materiais assim formados apresentam propriedades semelhantes às dos tradicionais microcompósitos (Fig. 2a). Os nanocompósitos, por sua vez, são caracterizados por apresentarem estrutura intercalada e/ou delaminada: a intercalada (Fig. 2b) consiste em multicamadas ordenada, com alternância de camadas poliméricas e inorgânicas; a estrutura delaminada (Fig. 2c) ocorre quando há a dispersão uniforme das lamelas dos argilomineral na matriz polimérica<sup>7</sup>.



**Figura 1.5** – Morfologias possíveis para uma mistura polímero-argila [Ref. 7]

As técnicas mais importantes na caracterização estrutural e morfológica de nanocompósitos são a difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. A difração de raios-X é usada principalmente para identificar estruturas intercaladas. Em nanocompósitos intercalados, a estrutura multicamada é bem preservada, o que permite determinar os espaçamentos interlamelares. A intercalação do polímero aumenta esses espaçamentos, deslocando o pico de difração para ângulos mais baixos.

Em nanocompósitos que apresentam estrutura delaminada não é observado o pico de difração característico do plano (001) da argila. Neste caso, o valor correspondente à distância basal pode ser elevado, ou os planos (001) da argila não apresentam nenhuma ordem estrutural. Em tais sistemas, a microscopia eletrônica de transmissão é especialmente útil para a caracterização morfológica destes nanocompósitos.

### 1.2.4 Intercalação no Estado Fundido

Os processos convencionais de obtenção de nanocompósitos poliméricos envolvem a intercalação por monômeros apropriados com subsequente polimerização (intercalação por polimerização *in situ*), ou intercalação via solução (delaminação-adsorção). Em muitos polímeros importantes tecnologicamente, esses caminhos convencionais são limitados, uma vez que a obtenção de monômeros apropriados ou de sistemas polímero-solvente-carga compatíveis não é simples.

Desde a possibilidade demonstrada primeiramente por Giannelis e colaboradores de se obter nanocompósitos diretamente por intercalação no estado fundido, este método se tornou o principal meio de obtenção destes materiais, por ser a alternativa mais eficiente, simples e econômica<sup>5,15</sup>. Além do mais, é uma técnica ambientalmente apropriada e compatível com processos industriais, por não utilizar solventes.

O polímero fundido é misturado com a carga de forma a permitir a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila. Dependendo do grau de penetração do polímero entre as lamelas, os nanocompósitos são obtidos com estruturas variando de intercalada à delaminada. Materiais poliméricos resultantes da expansão finita das lamelas produzem nanocompósitos intercalados.

Quando a penetração das cadeias poliméricas é suficiente para aumentar a distância interlamelar, a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as mesmas, obtém-se um nanocompósito delaminado, no qual as lamelas passam a se comportar como entidades individuais dispersas na matriz polimérica.

A termodinâmica que governa a intercalação do polímero entre as lamelas da argila organofílica foi proposta por Vaia e Giannelis<sup>15</sup>. Os autores constataram que, em geral, o processo de intercalação do polímero é determinado principalmente por fatores entálpicos, isto é, pelas interações químicas que possam ocorrer entre o polímero e a argila organofílica. Nesse caso, as interações possíveis são: (a) interações apolares - que surgem da interação entre polímero e cadeias alifáticas do surfactante, presente na superfície da argila organofílica e (b) intera-

ções polares - que podem surgir de interações ácido-base de Lewis entre o polímero e grupos polares na superfície da argila\*. Segundo os autores, as interações do tipo apolares não favorecem o processo de intercalação, porém, as interações polares já favorecem.

A obtenção de nanocompósitos poliméricos no estado fundido requer o uso de extrusoras ou outro dispositivo de mistura. Neste processo, características reológicas dos materiais, bem como as condições de processamento, podem afetar o grau de delaminação e as propriedades finais do produto<sup>16</sup>.

Cho e colaboradores<sup>16</sup> obtiveram nanocompósitos de poliamida 6 (por processamento) com montmorilonita tratada com alquilamônio. As propriedades mecânicas e morfológicas destes materiais foram determinadas e comparadas com materiais similares obtidos por polimerização *in situ*. Uma estrutura delaminada foi observada na matriz polimérica quando o produto foi preparado em extrusora de rosca dupla; contudo, o processo não foi efetivo em extrusora de rosca simples. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram melhoradas significativamente em relação à poliamida pura.

Dennis e colaboradores<sup>17</sup> estudaram o efeito das condições de processamento no grau de esfoliação da argila em poliamida 6. Os autores demonstraram que o grau de delaminação e dispersão das lamelas do argilomineral não dependem somente do tratamento químico da carga, mas também do tipo de extrusora e sua configuração de rosca. A extrusora de rosca dupla não interpenetrante foi a que apresentou melhor delaminação da argila. Porém, resultados satisfatórios também podem ser alcançados em extrusoras do tipo interpenetrante, desde que a configuração da rosca esteja otimizada.

Liu e colaboradores<sup>18</sup> também prepararam nanocompósitos baseados em uma mistura de Poliamida 6 com argila organofílica em extrusora de rosca dupla. Uma estrutura intercalada foi observada por difração de raios-X para compósitos contendo uma proporção em massa de carga acima de 10%. Quando o conteúdo

---

\* Intende-se como grupos que não estão recobertos pelo sal de amônio e são passível de interagirem com as cadeias de um determinado polímero.

de carga foi menor que 10%, não foi possível determinar por XRD as distâncias interlamelares, porém foi observada uma estrutura esfoliada por microscopia eletrônica de transmissão, indicando que neste caso a esfoliação depende do conteúdo empregado de carga.

Em resumo, o grau de delaminação é governado pela viscosidade da matriz polimérica, conteúdo e tratamento superficial da carga, taxa média de cisalhamento, tempo de residência no processo de mistura, configuração do dispositivo de mistura (ou rosca) e velocidade de rotação.

Vários aspectos de obtenção de nanocompósitos poliméricos no estado fundido continuam a ser investigados: estrutura interlamelar das argilas modificadas, evolução estrutural durante a intercalação, mobilidade das cadeias poliméricas, efeitos do comprimento das cadeias e do número de grupos alquila do modificador e polaridade da matriz polimérica, assim como otimização das condições de processamento em equipamentos de mistura.

## 1.3 POLIPROPILENO

### 1.3.1 Propriedades

O polipropileno isotático foi primeiramente sintetizado por Giulio Natta em 1954 pelo emprego de catalisadores estereoespecíficos desenvolvidos por Ziegler. A aceitação deste polímero foi tanta que já em 1957 houve sua primeira produção industrial<sup>19,20</sup>. Atualmente é um dos termoplásticos comercialmente mais importantes, e seu consumo continua em crescimento, esta situação tende a se permanecer no futuro em função das propriedades que o polipropileno apresenta, sendo elas:

- Elevada relação resistência/peso
- Ótimo balanço entre rigidez e tenacidade
- Boa resistência ao fissuramento (*stress cracking*)

- Resistência a altas temperaturas
- Boa transparência e brilho
- Menor densidade entre termoplásticos comuns
- Não higroscópico (não absorve água)
- Baixo custo e fácil processabilidade

O polipropileno é um termoplástico semicristalino pertencente ao grupo das poliolefinas, e suas propriedades dependem do tamanho e da ordem configuracional de suas cadeias poliméricas<sup>20</sup>. Por exemplo, uma distribuição de massa molar larga resulta em um material com maior rigidez, alta resistência a tração e resistência no fundido, porém mais quebradiço e com maior contração. Por outro lado, com distribuição de massa molar estreita, o polipropileno é mais estável no processamento, possui melhores propriedades óticas, e proporciona peça mais uniforme.

Em função da configuração dos grupos metilas na cadeia do polipropileno, o polímero pode ser obtido com diferentes taticidades e, conseqüentemente, com características específicas, conforme mostrado na Tabela 1.3<sup>21</sup>.

**Tabela 1.3** – Propriedades do polipropileno isotático, sindiotático e atático.

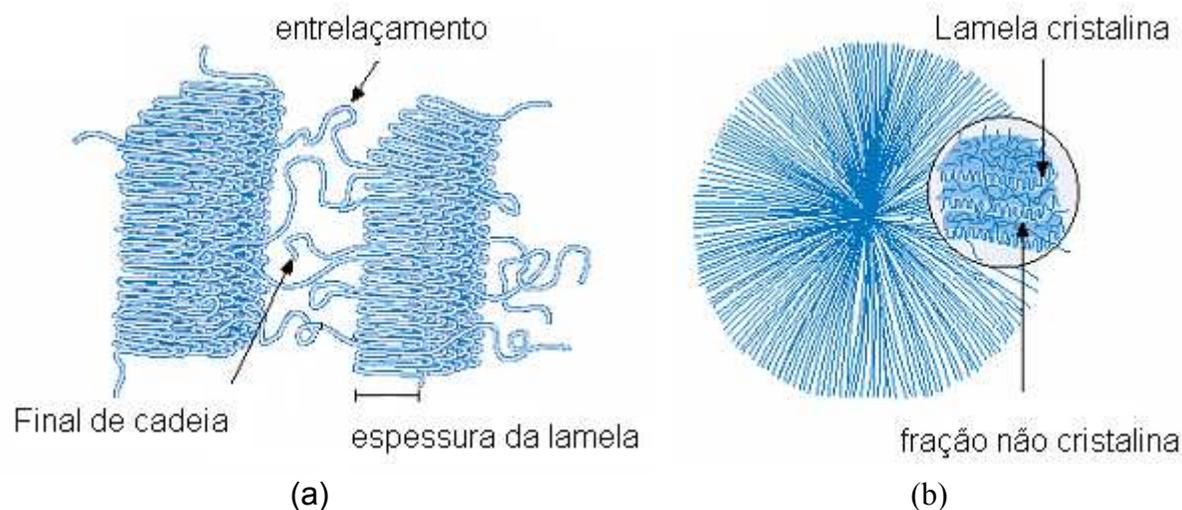
<b>Propriedades</b>	<b>Isotático</b>	<b>Sindiotático</b>	<b>Atático</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,92-0,94	0,89-0,91	0,85-0,90
Fusão (°C)	165	135	-
Solubilidade em hidrocarbonetos	nenhuma	media	alta
Resistência a tração	alta	média	muito baixa

As interações espaciais das estruturas regulares da cadeia isotática e da sindiotática, ou o empacotamento de diferentes segmentos de suas macromoléculas, criam uma ordem tridimensional conhecida como retículo cristalino<sup>20</sup>. A célula unitária do polipropileno isotático é monoclinica, e contém 12 unidades mo-

noméricas e densidade cristalográfica de  $0,94 \text{ g/cm}^3$ . O sindiotático possui a célula unitária na forma ortorrômbica, contendo 48 monômeros e densidade cristalográfica de  $0,91 \text{ g/cm}^3$ .

A principal forma cristalina do polipropileno isotático é a forma  $\alpha$ , outras formas como  $\beta$ ,  $\gamma$ , e esmectita também existem. A forma esmectita é obtida por um resfriamento rápido do polímero fundido em baixas temperaturas, consistindo de uma estrutura helicoidal com baixa extensão da estrutura cristalina. A forma  $\beta$  pode ser obtida pelo rápido resfriamento entre  $100$  e  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Já uso de alta pressão na cristalização resulta na forma  $\gamma$ . Sob influência de aquecimento pode ocorrer a conversão tanto da  $\beta$  como da  $\gamma$  para a forma  $\alpha$ <sup>19</sup>.

As macromoléculas do PP empacotam-se repetidamente em uma ordem tridimensional, formando lamelas (Figura 1.6a), cujo tamanho (entre  $10$  e  $50 \text{ nm}$ ) depende das condições de cristalização. Estas ainda alcançam maiores graus de organização com a formação de agregados cristalinos, conhecidos por esferulitos (Figura 1.6b)<sup>20</sup>.



**Figura 1.6** – Representação de estruturas organizadas das cadeias do PP: (a) em lamelas e (b) em esferulito.

Dependendo das condições de cristalização, as dimensões dos esferulitos podem variar de poucos micra até 100 micra. Como as propriedades óticas e mecânicas dependem das dimensões e do número de esferulitos, estas podem ser modificadas pela adição de nucleantes, que agem como centros de cristalização do polímero.

A maioria dos polipropilenos utilizados comercialmente é isotático. Os três tipos mais comuns são: homopolímero, copolímero randômico e copolímero heterofásico. Os dois últimos são obtidos pela introdução de comonômeros, que promovem a modificação da estrutura do polímero alcançando uma ampla faixa de propriedades físicas. Cada um deles com aplicações específicas<sup>19</sup>.

Os copolímeros randômicos são obtidos pela adição de comonômeros de eteno durante a polimerização. O etileno é usado para modificar a cristalinidade do polipropileno de forma controlada, introduzindo irregularidades na cadeia polimérica. Neste caso, ocorre a redução da rigidez e da temperatura de fusão, mas, por outro lado, há o aumento da transparência e da resistência ao impacto do produto.

Os copolímeros heterofásicos são produzidos em dois reatores em série. No primeiro é polimerizado somente o propeno, isto é, obtendo-se o homopolímero. No segundo reator é polimerizado, na presença do homopolímero obtido no primeiro reator, uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Por apresentar estas duas fases, os copolímeros heterofásicos perdem transparência, porém, devido à presença da fase elastomérica, apresentam elevada resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas.

Devido às suas características no estado fundido, o polipropileno pode ser moldado pelos mais diferentes processos de transformação de termoplásticos, dentre os quais podem ser destacados:

**Moldagem por injeção.** Este processo envolve a fusão do material, junto com a adição de corantes ou aditivos, e a transferência sob pressão para dentro de um molde. Este molde é refrigerado, o material se solidifica e o artigo final é extraído. Este método é usado para obter muitos tipos de artigos, como por exem-

plo potes, tampas, móveis plásticos, corpos de eletrodomésticos, utilidades domésticas e peças automobilísticas.

**Moldagem por Sopro.** É usado para a produção de frascos, garrafas, reservatórios para veículos, etc. Um tubo de material fundido é soprado dentro de um molde e adquire a forma da cavidade. Quando o material é resfriado, o molde é aberto e o artigo extraído.

**Filmes.** São largamente empregados na embalagem de alimentos e de outros artigos. São produzidos por extrusão, que força a passagem do material fundido através de uma matriz tubular ou plana. O filme produzido desta forma pode ser orientado posteriormente, para melhorar sua resistência mecânica.

**Extrusão.** Por processo podem ser obtidos inúmeros artigos contínuos, que incluem tubos, chapas, rafia, etc. As chapas de polipropileno são feitas pela passagem do material fundido através de uma matriz plana, e resfriado em cilindros paralelos. As chapas podem ser usadas para a produção de diversos artigos através de corte e vinco, ou termoformadas para a produção de recipientes, copos, etc. As rafia são produzidas pelo corte e posterior estiramento de uma chapa, para serem usadas em teares para a produção de tecidos, sacaria, etc.

**Fibras.** São usadas na produção de carpetes, tapetes e cordas, entre outros. O material fundido é fundido em uma extrusora e forçado através de uma matriz com inúmeros orifícios de abertura bem estreita, formando as fibras. De modo semelhante, são produzidos os não-tecidos de polipropileno, que são largamente usados em descartáveis higiênicos e roupas protetoras, que se devida à tenacidade e flexibilidade desses materiais.

### 1.3.2 Nanocompósitos PP/Argila

As propriedades dos polipropilenos disponíveis comercialmente têm tornado este polímero competitivo com alguns termoplásticos de engenharia. Algumas propriedades ainda podem ser melhoradas para expandir sua aplicação, tornando

o polipropileno ainda mais competitivo<sup>2</sup>. Uma das estratégias para isto é incorporação de cargas apropriadas ao PP.

A dispersão de cargas com dimensões nanométricas em polipropileno tem demonstrado alcançar melhorias acentuadas em suas propriedades. Entre estas, o que mais chama a atenção é o aumento do módulo em baixo conteúdo de carga, algumas vezes tão baixo quanto 1%. Propriedades de estabilidade térmica e de retardamento de chamas promovidas pela adição de cargas têm sido exploradas, assim como as de barreira à permeação de gás e vapor d'água. Finalmente, estas cargas podem desenvolver interessantes propriedades de condutividade iônica bem como agir no controle da expansão térmica do material polimérico.

A preparação de nanocompósitos poliméricos requer intensa delaminação da argila e sua completa dispersão pela matriz polimérica<sup>22</sup>. Para isto, devem existir interações interfaciais fortes de modo a promover a intercalação do polímero entre as lamelas da argila, e sua posterior delaminação. Isto é geralmente alcançado em polímeros que possuem alta tensão superficial como as poliamidas, no qual a polaridade de sua superfície e as ligações de hidrogênio são capazes de estabelecer uma adesão significativa entre o polímero e a argila<sup>22</sup>. Contudo, polímeros de baixa tensão superficial, como as poliolefinas, interagem fracamente com superfícies de minerais, o que compromete a obtenção de nanocompósito a partir desses polímeros<sup>6,22,23</sup>.

As argilas são comumente modificadas com sais de amônio para favorecer a mistura polímero/argila. Mesmo assim, é conhecido que nanopartículas modificadas organicamente não dispersam adequadamente em polipropileno e polietileno<sup>6</sup>. Jeon e colaboradores<sup>24</sup>, por exemplo, descreveram que uma estrutura delaminada foi observada somente quando os nanocompósitos em PE foram obtidos por polimerização *in situ*. Tal processo de delaminação não ocorreu ao misturar a argila organofílica e PE via processamento.

Para resolver este tipo de problema, um terceiro componente é utilizado para melhorar a adesão entre a superfície da argila e a matriz de poliolefinas, os compatibilizantes. Estes são compostos normalmente baseados em poliolefinas

modificadas por anidrido maleico (PPAM, PEAM) ou ácido acrílico (PPAA, PEAA)<sup>6,22,23</sup>. Os compatibilizantes podem ser um dos componentes da formulação, ou simplesmente gerados *in situ* pela adição direta do anidrido maleico, ou ácido acrílico, a mistura polímero/argila.

Neste sentido, Kawasumi e colaboradores<sup>25</sup> prepararam nanocompósitos polipropileno-argila organofílica por extrusão em extrusora de rosca dupla. O maior grau de delaminação da argila foi alcançada quando o conteúdo em massa do compatibilizante PPAM no nanocompósito ficou em torno de 22%.

Um outro estudo sobre o efeito do compatibilizante foi realizado por Kaempfer e colaboradores<sup>21</sup>. Os autores estudaram a influência do teor e da massa molar do compatibilizante PPAM na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos. Esses foram obtidos a partir da mistura de polipropileno *sin-*diotático e argila fluorohectorita em extrusora de rosca dupla. Nesse trabalho foi mostrado que tanto o aumento do espaçamento basal como do módulo sob flexão estiveram diretamente relacionados com a concentração e massa molar do compatibilizante. Os maiores valores desses parâmetros foram alcançados ao empregar 20% em massa de PPAM com massa molar de 7500 g/mol.

Porém, algumas patentes de nanocompósitos em polipropileno descrevem o emprego de compatibilizantes em quantidade bem inferiores. Conforme as patentes US 6,407,155 e US 6,462,122, pode-se obter um nanocompósito em polipropileno, com alto grau de delaminação da argila e conseqüentemente boas propriedades mecânicas e físicas, empregando de 1 a 6% em massa de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico<sup>26,27</sup>.

Um outro método de obtenção de nanocompósitos polipropileno/argila foi avaliado por Rong e colaboradores<sup>28</sup>. As nanopartículas foram primeiramente modificadas por enxertia por meio de polimerização *in situ* iniciada por irradiação de monômeros de estireno, metacrilato de metila, acrilato de butila, etc. Em seguida estas nanopartículas modificadas foram misturadas mecanicamente ao polipropileno. Segundo os autores, uma melhora na interação carga/matriz foi devido à presença de polímeros enxertados às nanopartículas. As propriedades de de-

formação, o módulo e o alongamento na ruptura foram melhorados com a adição das nanopartículas modificadas.

### *1.3.2.1 Mercado de Nanocompósitos em PP*

O desenvolvimento de nanocompósitos de poliolefinas na indústria automobilística é uma das áreas de grande interesse atualmente. As empresas Montell North América, General Motors R&D e Southern Clay, trabalhando em parceria, anunciaram em 2005 o primeiro nanocompósito comercial baseado em poliolefinas<sup>8</sup>. De acordo com Jim Keeler, gerente da Montell's Automotive Business Group, as empresas envolvidas nessa parceria têm testado vários nanocompósitos de poliolefinas em aplicações externas e internas. O foco inicial é no exterior de portas e em partes traseiras de painéis. Embora estes nanocompósitos sejam obtidos por extrusão, a Montell vem buscando alternativas em produzir esses materiais diretamente em reatores de poliolefinas, com objetivo de simplificar o processo de mistura entre a carga e o polímero<sup>8</sup>.

Resultados prévios com nanocompósitos de PP têm mostrado apenas 10 a 15% de delaminação da argila na matriz polimérica, enquanto que trabalhos mais recentes alcançaram um grau de delaminação superior, e conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas. Também foi possível obter materiais com estabilidade dimensional superior ao PP puro e comparável aos compósitos de PP/talco.

Trabalhos com nanocompósitos também estão sob foco da Ford Motor Co., segundo Jeff Helms, diretor de pesquisas e ciências de materiais. A empresa tem explorado diferentes métodos de produção de nanocompósitos em PP. O objetivo principal é em acabamentos de painéis, painéis de portas, e consoles. O desafio principal é maximizar o acoplamento entre os silicatos lamelares e a matriz polimérica. Jeff Helms comenta que tal propósito pode ser alcançado mais facilmente com o tratamento superficial de argilas sintéticas. Com argilas naturais é necessário o tratamento da superfície do mineral, bem como o emprego de um compatibili-

zante. Ele informa também que seu grupo alcançou bons resultados em termos de balanço entre rigidez e tenacidade<sup>8</sup>.

Laboratórios de pesquisa e desenvolvimento da Toyota produziram nanocompósitos baseados em polipropileno em extrusora de rosca dupla usando 5% de argila e anidrido maleico como compatibilizante. De acordo com a Toyota, o nanocompósito obtido apresentou rigidez bem superior quando comparado a compósito com talco ou fibra de vidro na mesma concentração de carga.

A empresa Volvo Corp. anunciou a produção de nanocompósitos com 5% de argila, baseados em resinas poliolefinicas modificadas com anidrido maleico, fornecidas pela Basell. Foi obtido um ganho de 32 a 50% na rigidez do material contra 20% para compósitos PP/talco. A resistência ao impacto do nanocompósito em PP foi menor que do PP puro, porém maior que a do PP/talco<sup>8</sup>.

O objetivo de longo prazo da Dow Plastics está na obtenção de nanocompósitos de PP em um reator usando as argilas como suporte catalítico para a polimerização in-situ de homopolímeros de PP. A meta é obter nanocompósitos com 10% de carga para aplicações automotivas<sup>8</sup>.

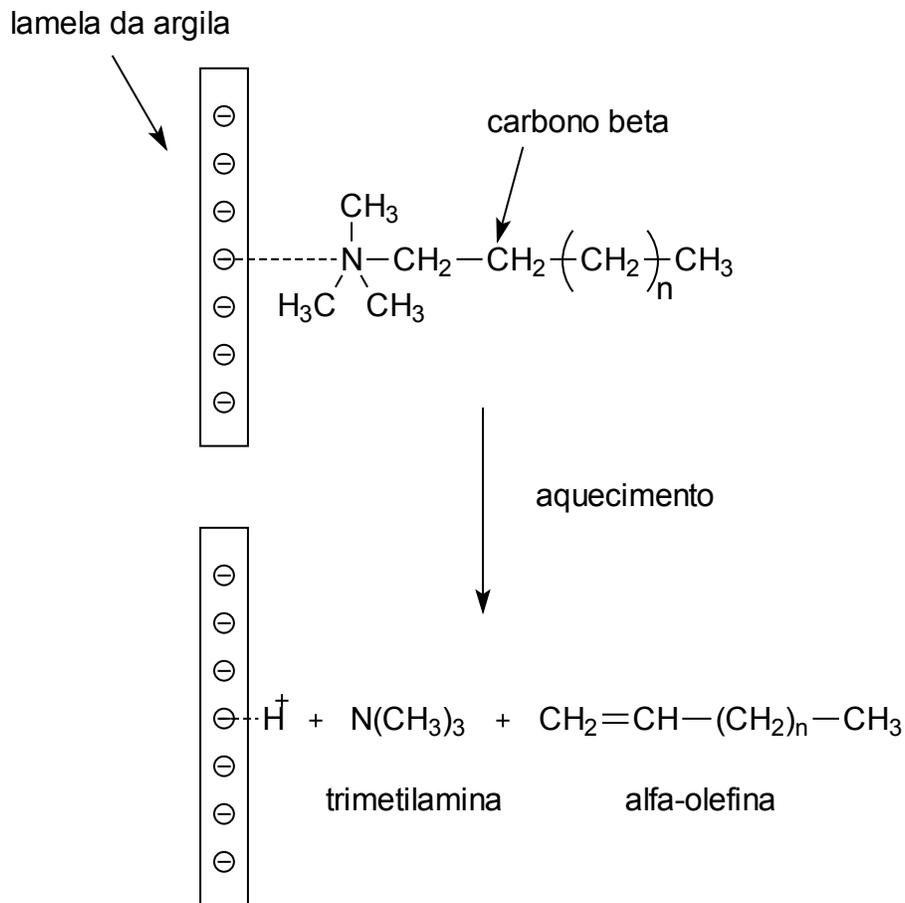
## 1.4 LIMITAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS

As argilas organofílicas são atualmente um dos principais precursores para a obtenção de nanocompósitos. Porém, estas apresentam algumas limitações frente às exigências na área de materiais compósitos.

É conhecido que as propriedades de materiais compósitos estão fortemente relacionadas com o grau de dispersão da partícula inorgânica, assim como do grau de interação da matriz polimérica com a mesma. A argila ao ser tratada com sais de amônio, por exemplo, apresenta fraca interação lamela-lamela e partícula-partícula, e esta condição favorece sua delaminação e, portanto, a dispersão da na matriz polimérica. Por outro lado, este tratamento químico também resulta em uma fraca interação na interface polímero-carga. Em consequência disto, é rela-



Um outro fator importante reside na baixa estabilidade térmica dos sais de amônio<sup>31</sup>. Conforme já descrito, o principal método de obtenção do nanocompósitos é via intercalação do polímero fundido. Neste método, a mistura do polímero com a argila é realizada em equipamentos como extrusoras, misturadores internos, entre outros. A mistura polímero/argila é submetida a altas temperaturas e altas taxas de cisalhamento. Os sais de amônio não são suficientemente estáveis nestas condições, sofrendo degradações via eliminação de Hoffman<sup>32</sup>, como apresentado esquematicamente na Figura 1.8.



**Figura 1.8** – Eliminação de Hoffman para argilas organofílicas (Ref 32).

As argilas organofílicas se decompõem produzindo  $\alpha$ -olefinas e aminas, entre outras espécies orgânicas, conforme o mecanismo de eliminação de

Hofmann. No entanto, a eliminação de compostos  $\alpha$ -olefínicos, ou seus intermediários, não é desejada, uma vez que estes podem iniciar a degradação do polímero.

Análises termogravimétricas revelaram que a degradação dos sais de amônio ocorre em temperaturas próximas a 180 °C, sob atmosfera não-oxidante. Como muitos polímeros são processados em temperaturas próximas ou superiores a 180 °C, os produtos oriundos da degradação dos sais de amônio podem atuar como pró-degradantes da matriz polimérica, induzindo o aparecimento de cor e comprometendo a estabilidade térmica e propriedades do produto final<sup>32, 33</sup>.

VanderHart e colaboradores<sup>34</sup> estimaram por medidas de RMN que uma fração considerável do sal de amônio volatiliza durante processamento de poliamida 6 com argila organofílica. Os autores concluíram que a causa da degradação é resultado da combinação da temperatura e do cisalhamento impostos durante o processamento. Matabaya e Turner<sup>35</sup> observaram uma degradação significativa da matriz polimérica durante a obtenção de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno). Yoon e colaboradores<sup>33</sup> observaram o mesmo efeito em nanocompósitos de policarbonato com argila organofílica.

Em vista das limitações mencionadas acima, há a necessidade de se desenvolver outros processos de modificação química da argila que venham a substituir os tradicionais sais de amônio quaternário, com o objetivo de atender os requisitos de melhorar a estabilidade térmica, capacidade de intumescimento do mineral, bem como o de promover o acoplamento entre o mineral e o polímero.

## 1.5 ORGANOSSILANOS

Os compostos organossilanos foram inicialmente preparados no início da década de 40. O potencial de utilização destes compostos foi prontamente reconhecido e no ano de 1949 ocorreu a primeira aplicação industrial destes compostos no tratamento de fibras de vidro. O resultado obtido foi um excelente desempenho destas fibras como material de reforço para resinas orgânicas. Em 1962, o

termo agente de acoplamento foi adotado, e o uso destes agentes foi estendido para outros sistemas poliméricos reforçados por cargas inorgânicas.

O maior progresso no campo de aplicação dos agentes de ligação foi alcançado no início dos anos 70, quando certos derivados de silano mostraram-se extremamente efetivos como agentes de ligação em artigos de borracha. Desde então, outras aplicações para os silanos nos campos da modificação superficial foram desenvolvidas. Como resultado, grande variedade silanos organofuncionalizados são produzidos atualmente em escala comercial, e suas aplicações são determinadas pela reatividade de seus grupos funcionais<sup>36</sup>.

Exemplos de organossilanos comerciais estão listados na Tabela 1.4, todos apresentando eficiência comprovada como promotores de adesão em diversos tipos de compósitos.

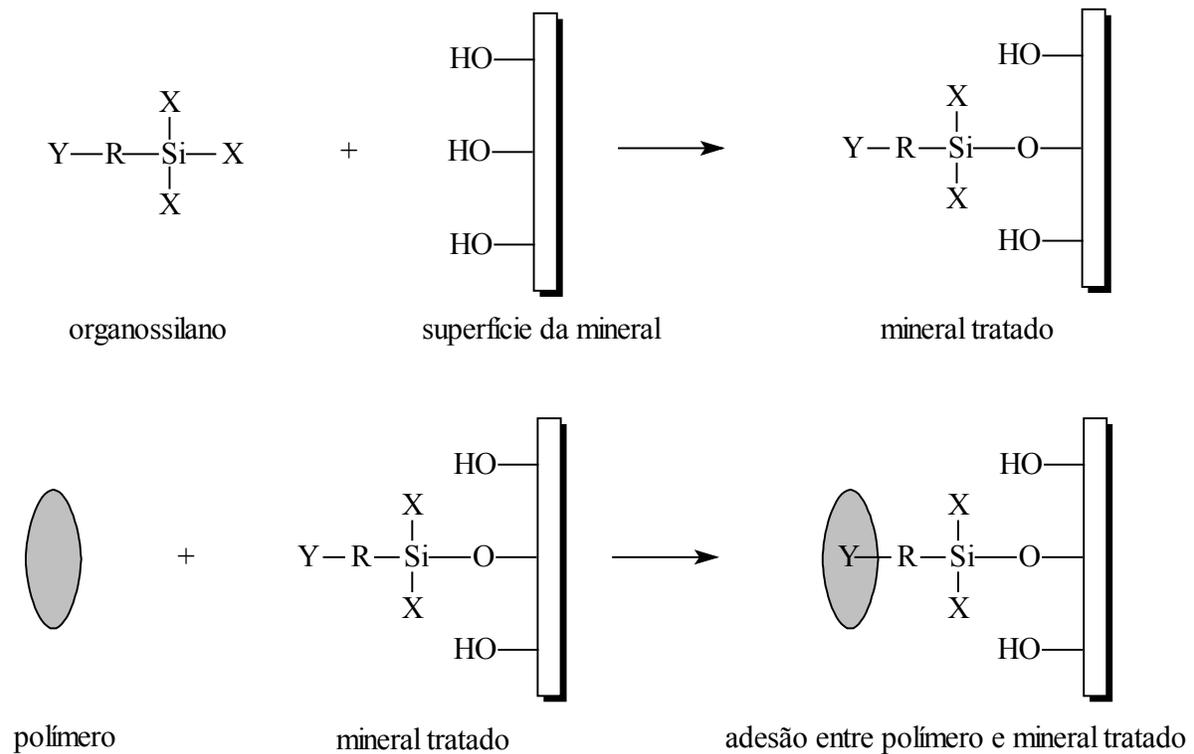
**Tabela 1.4** – Exemplos de alguns organossilanos comerciais (Ref. 37)

Grupo Funcional	Estrutura
amina primária	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
diamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
epóxi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} \end{array} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
metacrilato	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} \end{array} \text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
vinila	$\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$

Esses materiais são utilizados também como modificadores de superfície, agentes reticulantes, reforço mecânico e precursores para síntese de polímeros de grande aplicação industrial, como por exemplo: resinas, elastômeros, fluidos, sur-

factantes, entre outros<sup>37,38</sup>. Os principais intermediários para a obtenção desses polímeros são: silanóis, alcóxidos, arilóxidos, e acilóxidos silanos.

A ampla região de aplicação dos organossilanos é baseada em sua bifuncionalidade. Suas estruturas químicas apresentam grupos silano-funcional (X) hidrolisáveis (Cl, OH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OAr, e etc) e grupos organofuncionais (YR) com estabilidade hidrolítica na estrutura YRSiX<sub>3</sub>. De um lado, uma ligação química pode ser estabelecida em um material inorgânico por meio dos grupos alcóxidos; do outro, o grupo organofuncional permite uma interação com o polímero (Figura 1.9).



**Figura 1.9** – Esquema da reação entre um organossilano e hidroxilas superficiais de um mineral, com subsequente adesão do polímero ao mineral modificado.

Os silanos quando formulados em soluções, devem ser estáveis em solventes apropriados até sua utilização. Após a aplicação dessa solução a uma

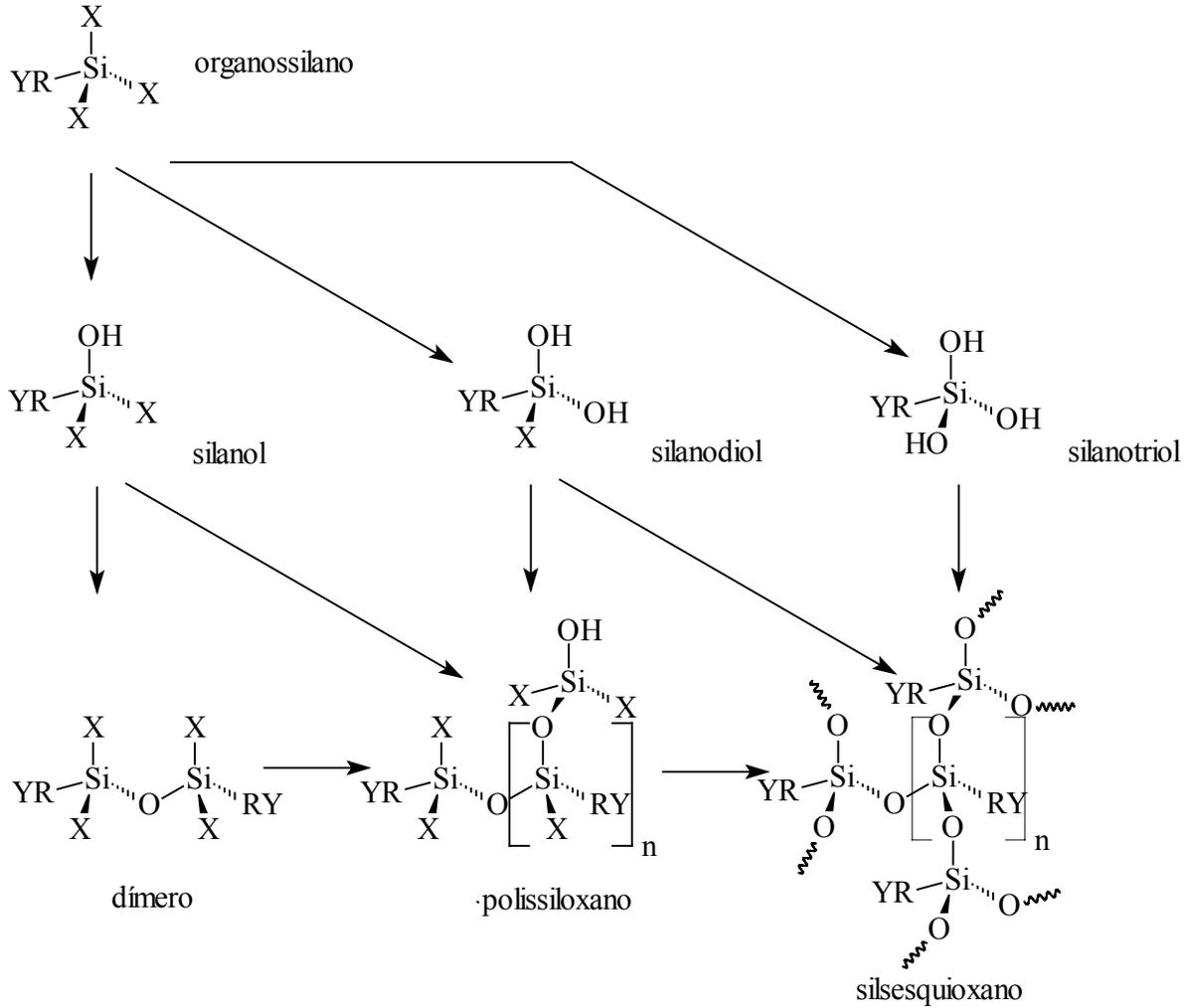
carga, o filme formado deve ser compatível com a matriz polimérica e contribuir no estabelecimento de ligações na interface.

Na prática, os organossilanos são aplicados como soluções alcoólicas, aquosas, ou mistura de ambas<sup>37</sup>. Como resultado, reações secundárias podem ocorrer na presença de água, conforme ilustrado na Figura 1.10. Grupos alcóxido são transformados em grupos hidroxila por reações de hidrólise, levando à formação de silanóis, que podem sofrer reações de condensação gerando oligômeros ou polímeros, mais especificamente, polissiloxanos e silsesquioxanos.

A reatividade do grupo silanol (Si-OH) permite ligação entre o organossilano e material inorgânico com superfície hidroxila, como os silicatos. Assim, a disponibilidade de grupos silanóis influencia significativamente a reatividade do organossilano. Esta reatividade diminui com a condensação, e, conseqüentemente com a formação de compostos reticulados (silsesquioxanos), que podem ser insolúveis, precipitando-se na superfície da carga mineral sem promover uma adesão adequada.

O mecanismo de acoplamento de um organossilano depende do grupo funcional e dos grupos hidrolisáveis. O grupo funcional é escolhido em função da sua reatividade e da compatibilidade com o polímero, enquanto que o grupo hidrolisável é meramente um intermediário na formação de grupos silanol. A velocidade de hidrólise e de condensação é influenciada por vários fatores, como a natureza do grupo hidrolisável e do grupo organofuncional ligado ao silício, pH, temperatura, concentração e presença de catalisador<sup>37</sup>.

Embora os organossilanos possam desempenhar várias funções na interface de um material compósito, primeiramente se espera que este melhore a adesão entre a matriz polimérica e a carga, e conseqüentemente as propriedades do material final. Porém, as propriedades alcançadas com o uso do silano devem ser mantidas mesmo na presença de umidade.



**Figura 1.10** – Esquema dos subprodutos gerados por reações de hidrólise e condensação de organossilano.

Muitas cargas minerais têm melhorado as propriedades mecânicas de polímeros após o seu tratamento com silanos. O tratamento de fibras de vidro com silano, antes de sua incorporação em resinas poliméricas, constitui uma das suas maiores aplicações. A escolha apropriada do silano depende do tipo da resina polimérica a ser reforçada.

Wang e Jones<sup>39</sup> avaliaram a interação entre fibras de vidro contendo silanos em sua superfície e matrizes de resinas epoxi. A adesão entre as fibras e a resina epoxi apresentam um papel essencial na eficiência do reforço de uma ma-

triz. Para a obtenção de tal reforço, o silano utilizado promoveu a formação de ligações covalentes entre grupos amino contidos no silano e grupos epóxido da resina epoxi, além da ligação entre grupos alcóxidos do silano e grupos silanóis da superfície da fibra de vidro.

Hong e Boerio<sup>40</sup> avaliaram o efeito da presença de silanos com grupamentos amino na composição interfacial de adesivos à base de resina epoxi em substratos metálicos. Foi verificado que a presença de silanos promove a ligação entre o adesivo e os substratos metálicos.

Certos organossilanos funcionais podem atuar também como agente de acoplamento em polímeros que não apresentam nenhum grupo funcional em sua cadeia, como as poliolefinas. Demjém e colaboradores<sup>41</sup> estudaram os mecanismos de interação entre polipropileno e carbonato de cálcio modificado com silano. Nesse trabalho foram usados três tipos de silanos, aminopropiltrimetoxissilano (AMPTES), metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTMS) e cloreto de N-(4-vinilbenzil)-N'-(3-trimetoxisililpropil)enediamina (CVBS). Os autores constataram que o silano AMPTES reagiu rapidamente com grupos carboxilas do PP, formados pela oxidação do polímero durante seu processamento, estabelecendo uma forte interação na interface polímero-carga. O silano CVBS também foi capaz de reagir rapidamente com os grupos carboxila do PP, atuando efetivamente com um agente de acoplamento. No caso do silano MPTES, esse não foi ineficiente em estabelecer uma adesão entre o PP e o CaCO<sub>3</sub>, devido à baixa velocidade de reação entre a dupla ligação desse silano com a matriz do polímero, como esperado.

Outras aplicações de compostos organossilanos ainda são observadas. Esmalte dentário e outros materiais baseados em polímeros acrílicos reforçados contêm silanos funcionalizados na composição, pois estes promovem a adesão entre o polímero orgânico e o material natural do dente<sup>36</sup>.

A silanização de fibras têxteis constitui uma das grandes aplicações dos organossilanos, diminuindo a formação de cargas estáticas nos fios e, podendo conferir características de repelência a água aos tecidos<sup>36</sup>.

Os silanos também são importantes em cromatografia na preparação de sílica gel modificada, utilizada como fase estacionária nas cromatografias a gás e líquida<sup>36</sup>.

Os alcoxissilanos têm sido utilizados na produção de biomateriais recobrindo materiais à base de cerâmica ou polímero orgânico, para diminuir efeitos colaterais da falta de compatibilidade destes com organismos vivos. Uma possibilidade de resolver este problema está na síntese e produção de materiais que combinem as propriedades dos constituintes (polímeros orgânicos e cerâmicas). Uma grande oportunidade para novos materiais é a obtenção de materiais híbridos, nos quais os silanos apresentam uma participação efetiva<sup>42</sup>.

## Capítulo 2

# Justificativas e Objetivos

A obtenção de nanocompósitos polímero-argila tem recebido interesse científico e tecnológico porque pequenas quantidades de cargas nanométricas podem promover melhorias significativas nas propriedades físicas e térmicas do polímero sem prejudicar sua processabilidade.

Vários polímeros têm sido empregados na obtenção de nanocompósitos com argila, sendo as poliolefinas os mais utilizados, principalmente devido a possibilidade de substituir termoplásticos de engenharia.

Com relação à modificação das estruturas lamelares dos argilominerais, o principal método empregado é a utilização de sais de aquilamônio, porém esses compostos apresentam baixa estabilidade térmica, sofrendo degradação durante a obtenção dos nanocompósitos por processamento e, conseqüentemente, acelerando a degradação da matriz polimérica. Outros problemas apresentados pelos sais de amônio são a baixa adesão com o polímero, custos elevados e toxicidade.

Além dos sais de amônio, um grupo de compostos que apresenta eficiência na modificação de cargas inorgânicas são os organossilanos. Em função dos grupos reativos presentes nestes compostos pode-se alcançar uma boa compatibilidade entre a carga e o polímero. Além disso, os organossilanos apresentam maior estabilidade térmica e custos inferiores aos sais de amônio.

Desse modo, tendo em vista as potencialidades apresentadas pelos organossilanos e as oportunidades oferecidas pelos nanocompósitos poliolefina-argila, este trabalho teve por objetivo principal estudar um novo método de compatibilização entre polipropileno e argila montmorilonita com o uso de organossilanos.

A primeira parte do trabalho foi o estudo da modificação química da argila por organossilanos. Nesta parte avaliou-se a influência dos diferentes silanos empregados no tratamento químico, assim como do solvente utilizado como meio reacional, e do catalisador.

A segunda parte do trabalho teve como escopo a otimização das condições de processamento em extrusora de rosca dupla. Esta etapa foi conduzida com resinas de polipropileno com diferentes índices de fluidez e uma argila organofílica comercial. A extrusão dos materiais foi realizada com 3 tipos de perfis de rosca, especialmente desenvolvidas para este fim.

Já a última parte do trabalho esteve relacionada com o processamento do polipropileno com a argila modificada com organossilano, empregando as melhores condições alcançadas de tratamento químico e de processamento.

## Capítulo 3

# Tratamento Químico das Argilas

Este capítulo se refere ao processo de modificação química da argila montmorilonita com os agentes químicos alcoxissilanos, sendo o objetivo central a obtenção de uma argila expandida com o maior espaçamento basal possível. Para tal propósito, procurou-se realizar uma investigação bem detalhada sobre o processo de modificação química, o que envolveu diversas variáveis a serem estudadas, como tipo e concentração do alcoxissilano, solvente e pH do meio reacional.

Foram avaliadas também as influências das características intrínsecas da argila base sobre o processo de expansão da mesma, tais como sua capacidade de troca de cátions e sua área superficial.

Por fim, a argila natural ainda foi submetida a tratamentos em soluções ácidas de diferentes concentrações, com o propósito de aumentar sua área superficial. A argila tratada sob estas condições foi posteriormente modificada quimicamente pelo alcoxissilano que melhor se intercalou entre as lamelas da argila, isto é, o que promoveu o maior aumento do espaçamento basal.

### 3.1 EXPERIMENTAL

#### 3.1.1 Materiais

As argilas utilizadas foram a montmorilonita sódica branca micronizada GelMax, com capacidade de troca de cátions (CTC) de 106 meq/100 g, e a montmorilonita sódica branca Polenita, com CTC de 62 meq/100 g. Ambas argilas pos-

suem densidade aparente de 1,00 g/cm<sup>3</sup> e densidade real de 2,47 g/cm<sup>3</sup>, e foram fornecidas pela Eduardo Vasconcelos Representações LTDA (Rio Grande do Sul).

Os alcoxissilanos empregados no tratamento das argilas foram fornecidos pela Dow Corning e encontram-se listados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Alcoxissilanos empregados no tratamento químico das argilas

Nome	Estrutura	Abreviação
aminopropiltrióxissilano	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	APS
glicidoxipropiltrimetoxissilano	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} \end{array} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	GPS
metacriloxipropiltrimetoxissilano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} \end{array} \text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	MPS

### 3.1.2 Modificação da Argila com os Alcoxissilanos

Dois tipos de solventes foram empregados para a modificação química da argila, sendo eles água ou álcool. A relação entre a quantidade de argila e de solvente foi de 1:50 (massa/volume). As concentrações utilizadas dos alcoxissilanos foram de 10 e 50% em massa, em relação a massa da argila pura. O procedimento experimental realizado para modificação é descrito a seguir.

O solvente foi transferido para um balão de duas bocas acoplado a um condensador de refluxo, e a temperatura foi ajustada em função do solvente empregado (60 °C para álcool e 100 °C para água). Logo em seguida, o alcoxissilano foi adicionado ao balão e agitado por 5 min. para a sua homogeneização. Após este período, a argila previamente pesada foi acrescentada à solução, e a dispersão assim formada foi mantida sob agitação por 24 h. Depois do término da reação, as argilas modificadas foram filtradas e lavadas várias vezes com THF (para remoção

da fração de alcoxissilano não incorporado à argila), sendo em seguida secas em estufa à vácuo por 24 h a 100 °C

Adotou-se também uma outra rota de modificação da argila. Neste caso, antes da transferência da argila, o pH do meio foi ajustado para 3 com uso de ácido clorídrico. Após isto, o procedimento seguiu as mesmas etapas descritas no parágrafo anterior.

### **3.1.3 Pré-Tratamento Ácido da Argila**

O tratamento ácido foi realizado em um balão de duas bocas acoplado a um condensador de refluxo. A argila virgem foi adicionada lentamente às soluções de HCl de concentrações de 0,5, 1,0 ou 2,0 M, previamente aquecidas a 100 °C, e mantida sob agitação constante por 4 h. A dispersão da argila na solução ácida foi preparada na concentração de 30 g/L. Após o período de tratamento em solução de HCl, estas foram filtradas, lavadas até a completa remoção do resíduo de HCl e depois secas em uma estufa a vácuo por 24 h a 100 °C.

### **3.1.4 Caracterização**

#### *3.1.4.1 Difração de Raios X (DRX)*

A difração de raios X foi realizada à temperatura ambiente em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 no intervalo de  $2\theta = 1,5$  a  $80^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . O equipamento foi operado utilizando a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 0,15406$  nm), com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. As análises foram realizadas sobre amostras das argilas em pó.

#### *3.1.4.2 Espectroscopia Infravermelho (FTIR)*

Os espectros de transmitância foram obtidos na região compreendida entre 4000 e  $400\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se um espectrômetro BOMEM Michelson MB Series

com 16 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas dispersando-se 2 mg das mesmas em 200 mg de KBr. As pastilhas, obtidas por prensagem, foram secas em uma estufa a vácuo a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.

### 3.1.4.3 Área Superficial

A área superficial específica foi obtida pela técnica de adsorção de nitrogênio (BET). As amostras de argila em pó foram confinadas em um porta amostra (recipiente de vidro apropriado para o equipamento). Para o cálculo da área superficial, admitiu-se que a sessão transversal da molécula de nitrogênio é de  $0,162 \text{ nm}^2$ .

### 3.1.4.4 Análise Termogravimétrica (TG)

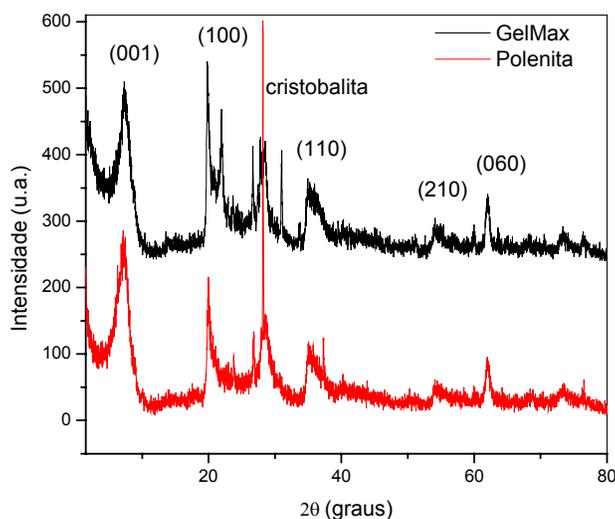
As análises das amostras foram realizadas sob fluxo constante de argônio em uma faixa de temperatura de 30 a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para este ensaio foram pesadas aproximadamente 10 mg da amostra. Foi utilizada uma termobalança TG modelo 2950, da TA Instruments. Para o caso das amostras de PP e seus compósitos, estas foram retiradas da parte central dos corpos de prova.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.2.1 Caracterização das Argilas Polenita e GelMax

Na Figura 3.1 encontram-se os difratogramas das argilas sódicas GelMax e Polenita. Em ambos foi possível observar as reflexões dos planos (001), (100), (110), (210) e (060), características da montmorilonita, situadas respectivamente em  $2\theta = 7,4^\circ$ ,  $19,9^\circ$ ,  $35,2^\circ$ ,  $54,1^\circ$  e  $61,9^\circ$ . Observaram-se também picos característicos da cristobalita ( $2\theta = 21,9^\circ$ ) na GelMax, e do quartzo ( $2\theta = 28,2^\circ$ ) na Polenita,

indicando que estas argilas apresentam outros minerais, provavelmente como contaminantes<sup>43</sup>.

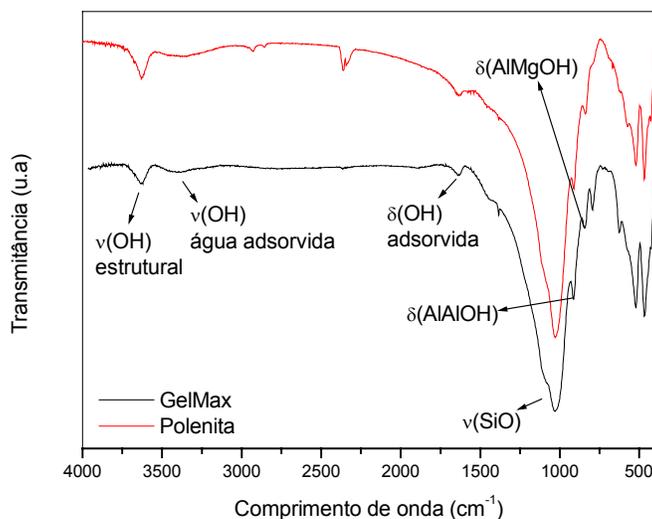


**Figura 3.1** – Difratogramas das argilas: ( — ) GelMax e ( — ) Polenita.

Espectroscopia infravermelho é o método mais antigo utilizado nos estudos de argilominerais, e ao mesmo tempo, complementar à difração de raios-X na elucidação da estrutura destes materiais<sup>44</sup>. As argilas de ocorrência natural são encontradas na forma de pó ou sólidos, que podem ser facilmente triturados; assim a técnica de pastilhas de KBr é freqüentemente utilizada no preparado de amostras para as análises de FTIR. Para reduzir o efeito da água adsorvida tanto no KBr como nas argilas, as pastilhas preparadas foram secas a vácuo a 100 °C por 24 h. Porém, neste tipo de preparo de amostra pode haver mudanças no espectro em função da troca de cátions entre o potássio do sal e cátions adsorvidos entre as lamelas da argila<sup>44</sup>.

Os espectros de FTIR das argilas montmoriloníticas Polenita e GelMax podem ser visualizados na Figura 3.2 e suas atribuições encontradas na Tabela 3.2. A absorção em  $3630\text{ cm}^{-1}$  é típica para esmectitas com alto teor de alumínio, sendo a mesma referente a  $\nu\text{OH}$  estruturais localizados entre as camadas octaéd-

dricas e tetraédricas<sup>44</sup>. As bandas em 3407 e 1635  $\text{cm}^{-1}$  se referem a  $\nu\text{OH}$  e  $\delta\text{OH}$  da água, respectivamente. Uma banda intensa em 1030  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a  $\nu\text{Si-O}$ , e as bandas em 520 e 470  $\text{cm}^{-1}$  se referem a  $\delta\text{Si-O-Al}$  (Al octaédrico) e  $\delta\text{Si-O-Si}$ , respectivamente. Bandas de  $\delta\text{OH}$  em 915 ( $\text{Al}_2\text{OH}$ ) e 840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{AlMgOH}$ ) refletem a substituição parcial do Al octaédrico por Mg. Já a banda em 670  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada  $\delta\text{Fe-O}$ <sup>44</sup>.

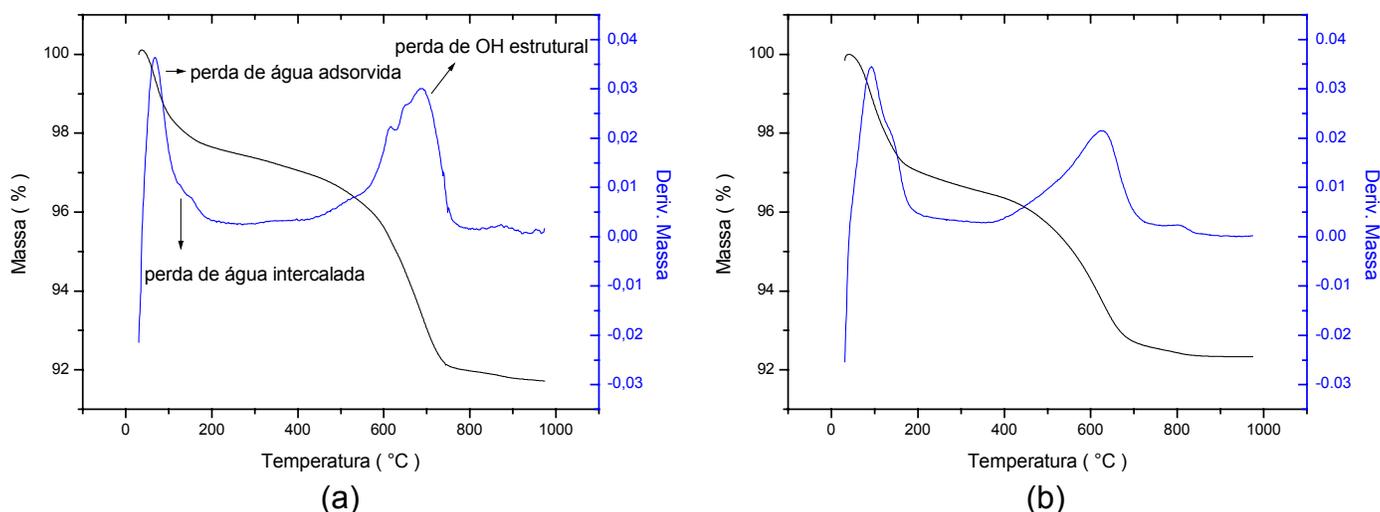


**Figura 3.2** – Espectros infravermelho das argilas: ( — ) GelMax e ( — ) Polenita.

**Tabela 3.2** – Modos vibracionais para as transmissões no infravermelho das argilas montmoriloníticas GelMax 400 e Polenita

Comprimento de Ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3630	$\nu(\text{O-H})$ de hidroxila estruturais
3407	$\nu(\text{O-H})$ de água adsorvida
1635	$\delta(\text{O-H})$ de água adsorvida
1030	$\nu(\text{Si-O})$
915	$\delta(\text{AlAlOH})$
840	$\delta(\text{AlMgOH})$
670	$\delta(\text{Fe-O})$
520	$\delta(\text{Al-O-Si})$
470	$\delta(\text{Si-O-Si})$

Já as transformações térmicas das argilas GelMax e da Polenita, analisadas por TGA, podem ser observadas na Figura 3.3. Entre 60 °C e 200 °C, houve um processo relacionado à perda de água, sendo de maior intensidade em 90 °C. Na curva de derivada da massa observa-se um evento discreto, de menor intensidade e pouco acima de 100 °C, o que reflete os diferentes ambientes da água na argila montmorilonita. Estes ambientes podem ser a água adsorvida na superfície externa, que ocorre em temperaturas menores, e intercalada entre as camadas da argila, isto é, coordenada aos cátions trocáveis, e que ocorre em temperaturas maiores<sup>45</sup>. Na faixa de temperatura de 400 °C a 800 °C ocorreu a perda de hidroxilas estruturais das argilas.



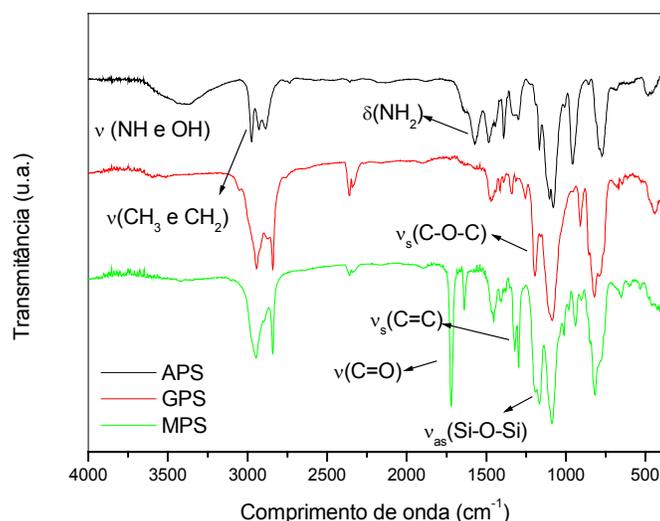
**Figura 3.3** – Curvas termogravimétricas das argilas: (a) GelMax e (b) Polenita.

### 3.2.2 Caracterização dos Alcoxissilanos

Os alcoxissilanos como modificadores de superfície geralmente causam mudanças nas propriedades estruturais, físicas, e térmicas de um material inorgânico ou orgânico. Estas, por sua vez, dependem da estrutura química do alcoxissilano, assim como das condições utilizadas durante o tratamento químico do mineral. Neste contexto, foi necessário investigar algumas características dos alco-

xissilanos utilizados, e posteriormente avaliar como estas puderam influenciar o processo de modificação química e as propriedades da argila final.

A primeira foi conhecer suas características estruturais, e para isto utilizou-se da espectroscopia infravermelho. Por meio desta técnica obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 3.4, e as atribuições das bandas características dos alcoxissilanos em questão encontram-se descritas na Tabela 3.3.



**Figura 3.4** – Espectros infravermelho dos alcoxissilanos puros APS, GPS e MPS.

Os alcoxissilanos APS, GPS e MPS apresentaram algumas bandas de transmissão semelhantes entre si como resultado dos modos vibracionais do grupo Si-O-C presente nestes silanos (veja Tabela 3.1 na pág. 38). Estas ocorreram primeiramente entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao estiramento das ligações C-H; e em na região entre 1070 - 1100  $\text{cm}^{-1}$ , decorrentes do estiramento e da deformação da ligação Si-O<sup>46,47,48</sup>.

**Tabela 3.3** – Modos vibracionais para as transmissões no infravermelho dos alcoxissilanos APS, GPS e MPS

Ondas (cm <sup>-1</sup> )	APS	GPS	MPS
3391	$\nu_{as}(\text{O-H})$ e $\nu_{as}(\text{N-H})$		
2974	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		
2946		$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2928	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$		
2886	$\nu_s(\text{CH}_3)$		
2841		$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1721			$\nu_s(\text{C=O})$
1638			$\nu_s(\text{C=C})$
1573	$\delta_s(\text{NH}_2)$		
1485	$\delta_s(\text{CH}_2)$		
1443	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		
1390	$\delta_s(\text{CH}_3)$		
1295	$\omega(\text{CH}_2)$		
1200		$\nu_s(\text{C-O-C})$	
1167	$\rho(\text{O-C}_2\text{H}_5)$		
1100	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$		
1080	$\delta_{as}(\text{Si-O-C})$	$\delta_{as}(\text{Si-O-C})$	$\delta_{as}(\text{Si-O-C})$
958	$\nu_s(\text{Si-O-C})$		
910		$\nu_{as}(\text{C-O-C})$	
820	$\delta_s(\text{Si-O-C})$	$\delta_s(\text{Si-O-C})$	$\delta_s(\text{Si-O-C})$

Abreviações: *as*, assimétrica; *s*, simétrica;  $\nu$ , estiramento;  $\delta$ , deformação;  $\omega$ , “wagging”.

Ainda nos espectros infravermelho, foram observadas bandas específicas de cada alcoxissilano. No caso do alcoxissilano APS, a banda em torno de 1573 cm<sup>-1</sup> está relacionada à deformação do grupo NH<sub>2</sub>; e a banda em 3392 cm<sup>-1</sup> se deve à presença de umidade residual, estando alargada e intensificada pelas absorções do  $\nu\text{NH}_2$  e de  $\delta\text{Si-OH}$  <sup>46, 47, 49, 50</sup>. Com relação ao alcoxissilano GPS, o grupo epóxido presente na estrutura deste alcoxissilano resultou em absorções

em 1200 e 910  $\text{cm}^{-1}$ , que são decorrentes dos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-O do grupo éter  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ <sup>48,49</sup>. Para o alcoxissilano MPS, houve uma banda em 1630  $\text{cm}^{-1}$  referente ao  $\nu\text{C}=\text{C}$ , outra em 1720  $\text{cm}^{-1}$  devido a do  $\nu\text{C}=\text{O}$ , e, outra em torno de 1200  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ <sup>48,51</sup>.

Além dos aspectos estruturais, a segunda característica de grande importância foi o comportamento dos alcoxissilanos em solução. É conhecido que a eficiência de enxertia de um silano a uma carga mineral é influenciada pelo pH do meio. Assim preparou-se soluções aquosas dos silanos APS, GPS, e MPS nas concentrações em massa/volume de 0,2 e 1%. Estas concentrações de silanos foram escolhidas com base na concentração final do modificador presente na dispersão formada para a modificação da argila. Por exemplo, para modificar 1g de argila com 50% em massa de silano, baseando-se na massa do mineral; é necessário 0,5 g do modificador químico. Como a razão argila/solvente é de 1:50 (g/mL), a quantidade utilizada de solvente é de 50 mL. Então, dividindo-se 0,5 g de silano por 50 mL da solução, a concentração final do modificador em solução será de 1%.

O pH das soluções foi medido com uso do papel indicador, e os valores observados estão na Tabela 3.4. Para este procedimento evitou-se o uso do pHmetro porque o silano pode reagir com o eletrodo de vidro e comprometer sua operação.

**Tabela 3.4** – pH natural das soluções aquosas dos alcoxissilanos.

Organossilano	Concentração (%)	pH
—	0,0	5
APS	0,2	9-10
	1,0	10
GPS	0,2	5
	1,0	4
MPS	0,2	5
	1,0	4

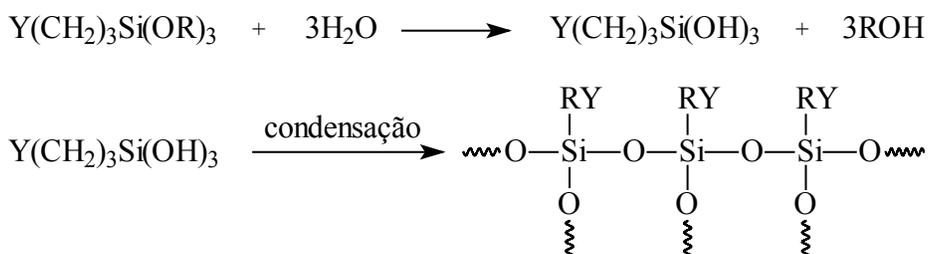
Foi observado que a adição dos alcoxissilanos GPS e MPS ocasionou uma ligeira redução do pH quando presentes na solução em concentração de 1%. Tal fato se deve provavelmente à presença suficiente de grupos Si-OH (de caráter levemente ácido), formado pela seguinte reação de hidrólise:



No entanto, foi observado que a adição do APS aumentou consideravelmente o pH do meio, sendo este aumento função da concentração do modificador. Este comportamento foi resultado da basicidade intrínseca do grupo NH<sub>2</sub>, que será explicado mais detalhadamente em seções posteriores.

Por último, analisou-se a estabilidade dos alcoxissilanos em função da temperatura por TG. As curvas termogravimétricas destes compostos podem ser visualizadas na Figura 3.5, e a interpretação dos resultados estão nos parágrafos que seguem.

Os alcoxissilanos depositam-se sobre superfície de uma carga mineral na forma de um composto polimérico reticulado, conhecido por polissilssesquioxano. Este composto é oriundo da hidrólise e condensação dos precursores monoméricos, e sua estrutura química é constituída de ligações cruzadas:

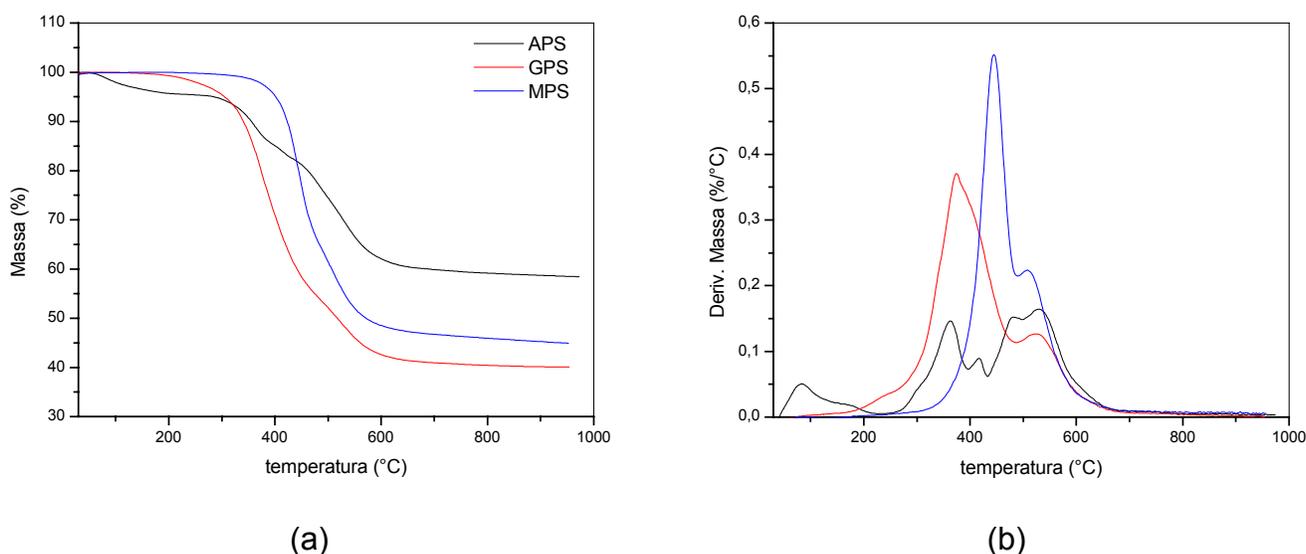


No tratamento químico da argila, os silanos APS, GPS e MPS devem recobrir a superfície da carga também sob a mesma forma. Uma vez que o comportamento térmico do alcoxissilano reticulado pode se mostrar bem diferente ao da

forma monomérica, foi necessário obter compostos reticulados destes silanos antes de realizar esta análise.

O silano APS, na sua forma reticulada, apresentou um processo característico de perda de voláteis na região entre 50 e 190 °C, podendo ser H<sub>2</sub>O, álcool e, eventualmente, monômeros não incorporados ao polímero. Entre 320 e 430 °C, ocorreram duas etapas de perda de massa, que foram associadas à degradação da fração orgânica do silano, isto é, do substituinte organofuncional NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Acima de 500 °C, acredita-se que houve a degradação da fração inorgânica, com o rompimento da ligação Si-O-Si.

Já os silanos GPS e MPS, ambos também reticulados, não tiveram perda de massa abaixo de 200 °C. Com relação à decomposição do substituinte orgânico, para o GPS esta foi entre 310 e 420 °C, enquanto que no MPS ocorreu entre 390 e 480 °C. Ambos silanos apresentaram o início da decomposição da fração inorgânica em torno de 500 °C.



**Figura 3.5** – Curvas termogravimétricas dos alcoxissilanos APS, GPS, e MPS reticulados.

Na Tabela 3.5 são mostradas as frações relativas de perda de massa para cada alcoxissilano. Apesar do silano APS ter apresentado mais etapas de decomposição, sua perda total foi a menor dentre os silanos analisados, em torno de 41%, sendo apenas 13% referente ao substituinte orgânico. No caso do GPS, houve a maior perda de sua massa inicial, que foi de 61%. Já a fração orgânica foi responsável por 47%. O MPS também apresentou uma perda total relativamente alta, de 57%, próxima ao GPS, sendo 38% deste total devido à fração orgânica. Estes resultados indicam que a perda total de massa dos alcoxissilanos reticulados foi fortemente influenciada pela sua fração orgânica.

**Tabela 3.5** – Frações relativas de perda de massa nas faixas de temperaturas correspondentes à eliminação de voláteis e à decomposição da parte orgânica e inorgânica dos silanos APS, GPS e MPS

Silano	Voláteis		Orgânica		Inorgânica		Total
	$t_i - t_f$ (°C)	% perda	$t_i - t_f$ (°C)	% perda	$t_i - t_f$ (°C)	% perda	% perda
APS	50 - 190	4	320 - 430	13	500 - 610	24	41
GPS	-	-	310 - 420	47	500 - 600	14	61
MPS	-	-	390 - 480	38	500 - 600	19	57

Um outro resultado significativo está relacionado à temperatura inicial ( $t_i$ ) de degradação dos organossilanos. Desprezando a etapa de decomposição ocorrida abaixo de 200 °C para o APS, uma vez que corresponde apenas à perda de voláteis (água, etanol e etc.), os alcoxissilanos reticulados apresentaram uma  $t_i$  de degradação da estrutura química acima de 300 °C. Esta estabilidade térmica é importante quando se considera a etapa de processamento em extrusora. No caso dos materiais utilizados neste trabalho será conduzida em uma faixa de temperatura entre 180 e 210 °C.

### 3.2.3 Modificação das Argilas pelos Alcoxissilanos

Em teoria, apenas uma monocamada de silano recobrir toda a superfície da carga seria necessária para promover uma ótima adesão ao polímero. Nesse caso, se a área superficial da carga e a área de molhabilidade do silano são conhecidas, a quantidade para se obter uma monocamada pode ser calculada. A Tabela 3.6 lista a área de molhabilidade dos alcoxissilanos empregados neste trabalho.

**Tabela 3.6** – Área de molhabilidade dos silanos empregados no tratamento químico das argilas (Ref. <sup>52</sup>)

<b>Organossilano</b>	<b>Área de Molhabilidade (m<sup>2</sup>/g)</b>
APS	353
GPS	330
MPS	314

A porcentagem em massa de silano pode ser calculada pela seguinte relação:

$$\% \text{ de silano} = \frac{\text{área superficial da argila}}{\text{área de molhabilidade do silano}} \times 100$$

Pela análise de BET, as argilas GelMax e Polenita apresentaram área superficial de 16,6 m<sup>2</sup>/g e 33,6 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Com base nestes valores, a quantidade requerida de cada silano foi calculada para obter uma monocamada sobre a superfície da argila, e os valores seguem apresentados na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7** – Quantidade calculada para recobrimento da superfície da argila por uma monocamada de silano.

<b>Argilas</b>	<b>Alcoxissilanos (% em massa)</b>		
	<b>APS</b>	<b>GPS</b>	<b>MPS</b>
GelMax	4,7	5,0	5,3
Polenita	9,5	10,2	10,7

Conforme descrito, as argilas empregadas no presente trabalho apresentaram diferentes valores de área superficial e capacidade de troca (CTC) de cátions. Estas características podem influenciar a modificação da argila com os alcoxissilanos. Portanto, para observar mais claramente os efeitos da área superficial e o da CTC foi necessário utilizar as mesmas concentrações dos modificadores em ambas argilas.

Um outro ponto importante é que o processo de expansão da argila é dependente da quantidade utilizada de agentes intercalantes. Deste modo, optou-se em realizar a modificação química da argila fixando-se duas quantidades em massa dos alcoxissilanos: 10 e 50%, esta última como a quantidade de grande excesso.

Uma vez escolhida as concentrações dos modificadores, ainda restava determinar quais solventes seriam os mais apropriados para realizar a modificação química da argila. Segundo Pludeman<sup>37</sup>, a modificação de carga inorgânicas pelos alcoxissilanos pode ser efetuada com sucesso em diversos tipos de solvente como, por exemplo, tetrahidrofurano, etanol, propanol, água, tolueno e etc. Contudo, Choi e colaboradores<sup>53</sup> mostraram que em meio líquido uma melhor dispersão e expansão da argila são alcançadas quando os solventes empregados são polares e também capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com superfície da argila. Fundamentando-se nas informações fornecidas por Pluddemann e Choi, optou-se em empregar o etanol e a água como solventes para a modificação das argilas.

O uso do etanol tem vantagem sobre a água pelo fato de se prevenir (não totalmente) a formação de compostos reticulados (silsesquioxanos), que são insolúveis e conseqüentemente não promovem adesão adequada à argila. Por outro lado, quando a água é usada como meio dispersante de argilominerais montmorilonítics, os cátions trocáveis se hidratam de tal forma que o espaçamento basal alcança distâncias interplanares superiores a 4 nm; nessas condições, as argilas ficam mais susceptíveis de serem intercaladas por espécies químicas<sup>9</sup>.

Além das variáveis comentadas nos parágrafos anteriores, o desempenho do alcoxissilanos como modificadores de superfícies minerais é fortemente dependente do pH da sua solução<sup>37</sup>. Artigos especializados sobre o assunto, assim como fichas técnicas de fornecedores de silanos, recomendam a acidificação do meio dispersante para alcançar um melhor desempenho na modificação de um determinado mineral. Normalmente utiliza-se uma faixa de pH entre 3 e 4.

Para se ter um estudo mais amplo sobre a modificação química da argila pelos silanos APS, GPS e MPS, avaliou-se também o efeito do pH sobre o processo. Assim, para o processo de modificação em meio aquoso as reações foram conduzidas tanto no pH natural de cada dispersão formada, bem como em pH 3 (ajustado com uso de HCl). Este tipo de procedimento é comum para reações em meio aquoso, pois o seu pH pode ser facilmente medido com uso de papel indicador ou de pHmetro. Já em meio alcoólico, a avaliação do pH deve ser feita com aparatos específicos. Então, na falta de um sistema apropriado para medir o pH das reações em meio alcoólico, resolveu-se apenas adotar as mesmas quantidades de HCl empregada para ajustar o pH do meio aquoso.

Em função das variáveis a serem estudadas neste trabalho: tipo do silano, concentração, solvente e pH, têm-se 24 sistemas diferentes, que foram agrupados em função do solvente empregado.

Para facilitar a descrição dos resultados a seguir, foi adotada uma nomenclatura constituída de quatro campos. A letra do primeiro campo representa qual tipo de argila, sendo o índice *P* para a argila Polenita, enquanto que o *G* é para a argila GelMax. Os índices numéricos no segundo campo (10 ou 50) são as quantidades utilizadas de silano, em porcentagem de massa. Já as letras no penúltimo campo podem ser *A*, *G* ou *M*, e representam os silanos APS, GPS e MPS, respectivamente. No último campo, o termo *ac* indica que a argila foi modificada com silano em meio acidificado. No caso de não haver o quarto campo, significa que a argila foi tratada quimicamente sob condições de pH natural da dispersão formada entre seus constituintes. Alguns exemplos são mostrados abaixo:

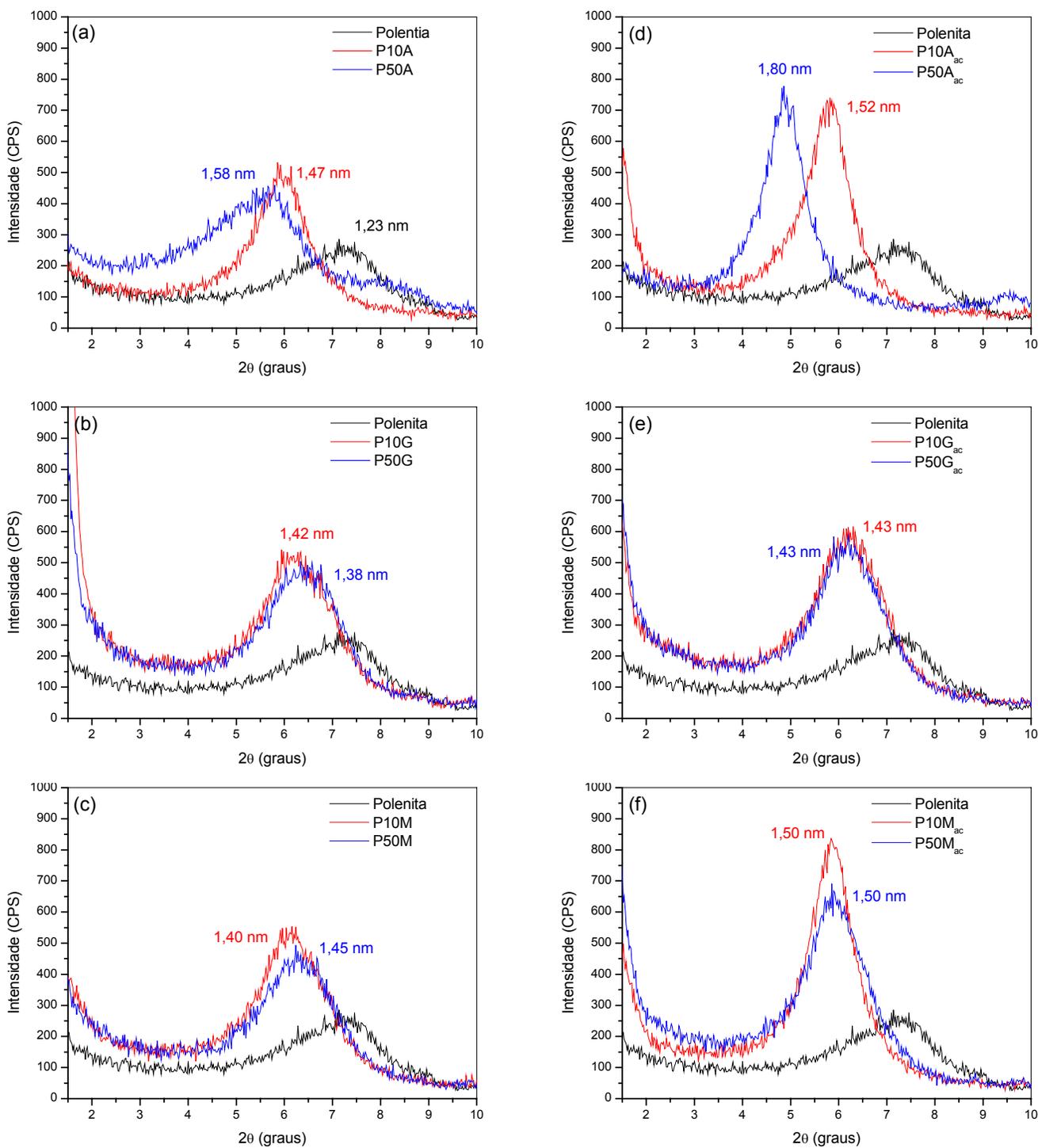
- G10A – argila GelMax modificada com 10% de aminopropiltrimetoxissilano em pH natural.
- P50G – argila Polenita modificada com 50% de glicidoxipropiltriétoxissilano em pH natural.
- P10M<sub>ac</sub> – argila Polenita modificada com 10% de metacriloxipropiltriétoxissilano em meio acidificado.

É importante esclarecer previamente algumas definições que possam dificultar a compreensão do texto. Até o momento acredita-se que os alcoxissilanos podem se incorporar à argila tanto na superfície externa como intercalar entre as lamelas da argila. Logo, o termo *enxertia* (ou *grau de enxertia* ou *enxertado*) se refere ao silano total incorporado à argila, não fazendo distinção no modo como o agente modificador se incorporou ao mineral. Já o termo intercalado diz respeito apenas ao silano presente entre as lamelas da argila.

### 3.2.3.1 Reação em Meio Alcoólico

A capacidade dos alcoxissilanos APS, GPS e MPS de atuarem como agente de expansão de argila foi avaliada por medidas de difração de raios-X, e os resultados obtidos por esta técnica podem ser visualizados na Figura 3.6.

Em comparação à argila Polenita pura (representado pelas linhas pretas na Figura 3.6) foi visto uma mudança do perfil e da posição do pico de reflexão do plano (001) nas argilas modificadas pelos alcoxissilanos. De um modo geral, a intensificação e o estreitamento deste pico sugerem uma maior organização dos planos (001), sendo que seu deslocamento para menores valores de  $2\theta$  é um indício do processo de expansão da argila, devido à intercalação do alcoxissilano entre as lamelas do mineral.



**Figura 3.6** – Difratogramas resultantes após modificação da argila Polenita em álcool com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS nas concentrações de 10 e 50%. Argilas modificadas em pH natural dos alcoxissilanos (a, b, c) e em pH acidificado (d, e, f).

A distância basal de cada argila foi determinada usando a equação de Bragg:

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

em que  $d_{001}$  é a distância entre os planos (001),  $\theta$  é a posição do pico de difração, e  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios X. Os valores calculados para a distância basal encontram-se na Tabela 3.8.

**Tabela 3.8** – Distância basal em função da concentração e do tipo de alcoxissilano empregado na modificação química da argila Polenita em meio alcoólico

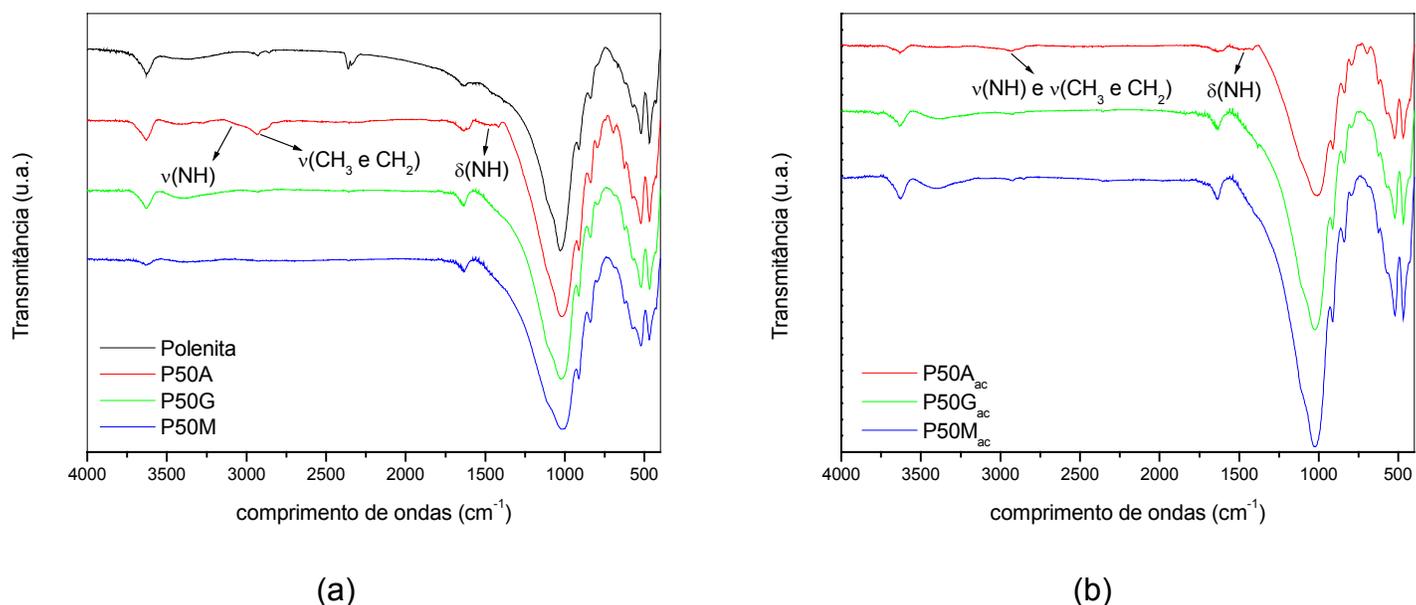
Argilas	2 $\theta$ (graus)	$d_{001}$ (nm)
Polenita	7,2	1,23
P10A	6,0	1,47
P50A	5,6	1,58
P10 <sub>ac</sub>	5,8	1,52
P50A <sub>ac</sub>	4,9	1,80
P10G	6,2	1,42
P50G	6,4	1,38
P10G <sub>ac</sub>	6,2	1,43
P50G <sub>ac</sub>	6,2	1,43
P10M	6,1	1,45
P50M	6,3	1,40
P10M <sub>ac</sub>	5,9	1,50
P50M <sub>ac</sub>	5,9	1,50

Em relação às argilas modificadas em pH natural foi observado um leve aumento do espaçamento basal. No caso das argilas modificadas com o silano APS, este aumento mostrou-se ligeiramente relacionado com a concentração do

modificador; ao empregar 10% em massa do silano, o espaçamento basal passou de 1,23 nm (argila pura) para 1,47 nm, enquanto que ao utilizar 50% do APS o valor de  $d_{001}$  foi para 1,58 nm. Já para as argilas modificadas com GPS e MPS, o espaçamento basal não apresentou dependência com a concentração destes modificadores.

Agora, ao analisar os resultados das argilas modificadas em pH acidificado, notou-se um comportamento diferenciado ao empregar o silano APS. O maior espaçamento basal na argila modificada por este silano indicou que houve uma intercalação significativa deste modificador entre na estrutura lamelar, e que este processo foi mais nitidamente influenciado pela concentração do silano APS. Os valores de  $d_{001}$  foram de 1,52 nm e 1,80 nm para 10 e 50% em massa do amino-propilsilano, respectivamente. Todavia, não houve um feito considerável no processo de intercalação ao empregar os silanos GPS e MPS, o espaçamento basal máximo para estes foi semelhante aos das argilas obtidas com os mesmos silanos em pH natural.

Na seção 3.2.1, a técnica de infravermelho foi utilizada para avaliar as bandas de transmissão características de cada silano puro. De fato, esta técnica pode ser um método útil para detectar a presença dos mesmos na argila. Assim, as argilas modificadas em meio alcoólico foram submetidas a análises de FTIR, sendo seus espectros apresentados na Figura 3.7.



**Figura 3.7** – Espectros FTIR de amostras da argila Polenita após tratamento químico em álcool com os alcoxissilanos APS, GPS e MP: (a) em pH natural (b) em pH acidificado.

Os resultados de FTIR revelaram que a maioria das bandas de transmitância referente aos silanos está sobreposta às bandas de absorção da argila Polenita; tal fato se deve à semelhança entre grupamentos químicos existentes no modificador e no mineral, dificultando deste modo a identificação do agente modificador. Todavia, no caso da argila modificada com APS, tanto sob pH natural quanto em meio ácido, foi possível visualizar as bandas de absorção relacionadas aos modos de estiramento ( $3278\text{ cm}^{-1}$ ) e de deformação (entre  $1550$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$ ) da ligação N-H, confirmando a enxertia deste modificador à argila.

Uma outra forma de comprovar a incorporação do silano a argila foi pelo monitoramento das mudanças na área superficial das argilas. Por este motivo, foram realizadas medidas desta propriedade pela técnica de BET. Deve-se enfatizar que a medida da área superficial por BET para a montmorilonita indica somente mudanças das superfícies externas da argila, uma vez que as superfícies interlamelares são inacessíveis às moléculas de nitrogênio<sup>54</sup>.

Os resultados de BET (Tabela 3.9) indicam o recobrimento da argila pelos alcoxissilanos, uma vez que ocorreu uma redução da área superficial do mineral após o tratamento químico. Segundo estes dados, o processo de enxertia foi mais favorável para os silanos APS e GPS.

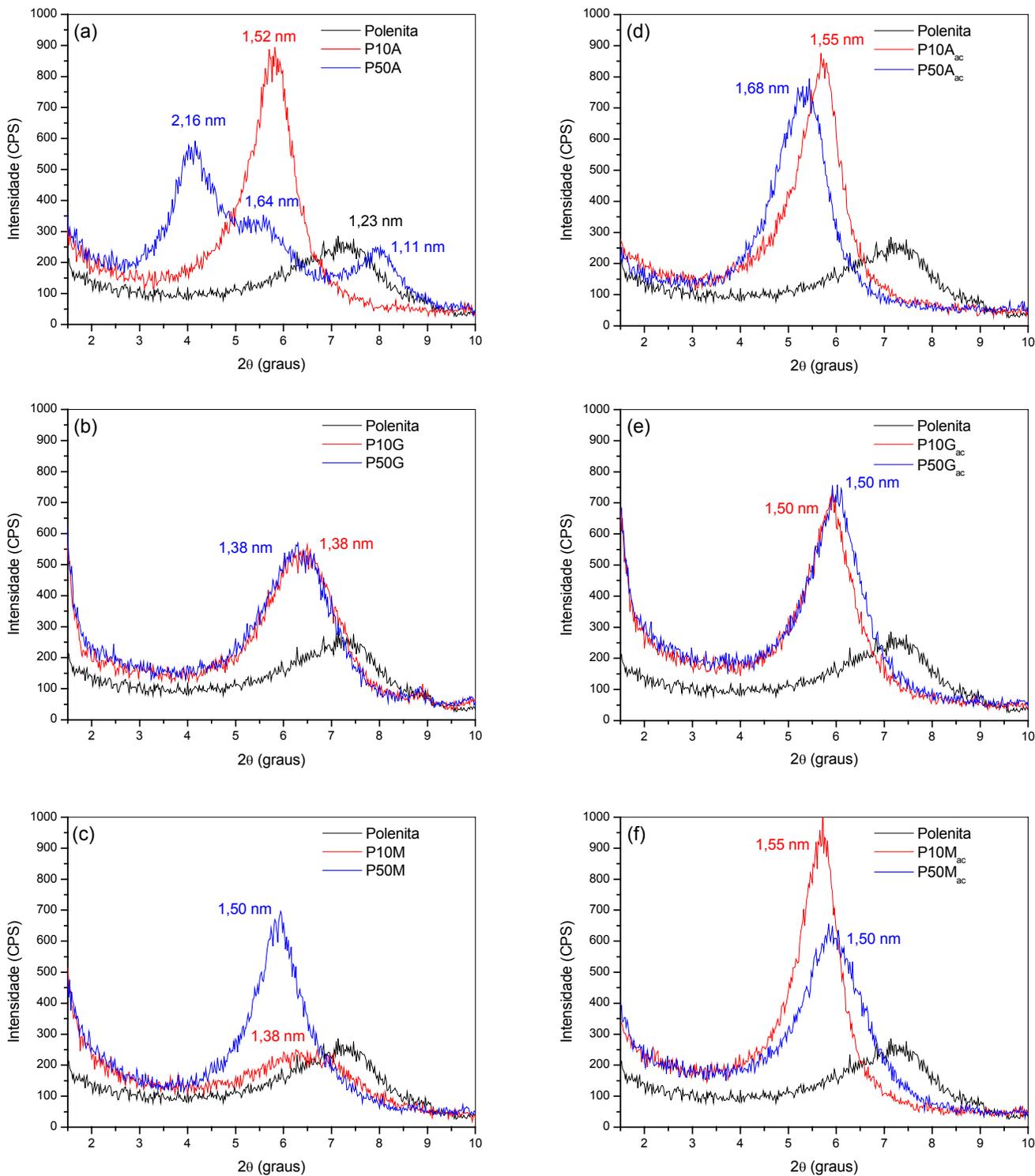
**Tabela 3.9** – Área superficial resultante após modificação da argila Polenita em álcool com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS na concentração de 50% em massa

Argilas	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
Polenita	34,1 ± 0,8
P50A	9,0 ± 0,2
P50A <sub>ac</sub>	9,5 ± 0,1
P50G	9,6 ± 0,3
P50G <sub>ac</sub>	9,6 ± 0,3
P50M	18,0 ± 1,0
P50M <sub>ac</sub>	17,0 ± 1,0

### 3.2.3.2 Reação em Meio Aquoso

Nesta seção estão descritos os resultados referentes às argilas modificadas quimicamente em meio aquoso, tanto em pH natural como em pH acidificado.

A primeira característica avaliada, por medidas de DRX, foi o processo de expansão das argilas pelos alcoxissilanos. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 3.8, enquanto que os valores das distâncias basais encontram-se na Tabela 3.10.



**Figura 3.8** – Difractogramas resultantes após modificação da argila Polenita em água com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS nas concentrações de 10 e 50%. Argilas modificadas em pH natural (a, b, c) e em pH acidificado (d, e, f).

**Tabela 3.10** – Distância basal em função da concentração e do tipo de alcóxissilano empregado na modificação química da argila Polenita em água

Argila	2 $\theta$ (graus)	d <sub>001</sub> (nm)
Polenita	7,2	1,23
P10A	5,8	1,52
P50A	4,1 – 5,4 – 8,0	2,16 – 1,64 – 1,11
P10A <sub>ac</sub>	5,7	1,55
P50A <sub>ac</sub>	5,3	1,68
P10G	6,4	1,38
P50G	6,4	1,38
P10G <sub>ac</sub>	5,9	1,50
P50G <sub>ac</sub>	6,0	1,50
P10M	6,4	1,38
P50M	5,9	1,50
P10M <sub>ac</sub>	5,7	1,55
P50M <sub>ac</sub>	5,9	1,50

Ao conduzir a modificação da argila com o silano APS e em pH natural (entre 9-10), o perfil e o deslocamento do pico de difração do plano (001) da argila estiveram fortemente relacionados com a concentração deste silano (Figura 3.8a). Ao empregar 50% em massa de APS, houve o aparecimento de picos de difração em  $2\theta = 4,1^\circ$ ;  $5,4^\circ$  e  $8,0^\circ$ , que correspondem às distâncias basais de 2,16, 1,64 e 1,11 nm, respectivamente. O primeiro e o último pico apresentam-se aproximadamente como múltiplos entre si, indicando o surgimento de uma série homóloga (001, 002, ...) em função das reflexões do plano (001) de uma mesma população de argila. O pico situado em  $5,4^\circ$ , não sendo múltiplo dos outros picos mencionados, pode estar relacionado a uma outra população de argila, de menor espaçamento basal. Ainda para o mesmo silano, a acidificação do meio para pH 3 limitou o processo de intercalação do APS entre as lamelas da argila, uma vez que o espaçamento basal máximo foi de 1,68 nm (Figura 3.8d).

No caso do silano GPS, não houve efeito da concentração deste silano no espaçamento basal da argila. Porém, o pH do meio reacional teve um leve efeito sobre este. Ao realizar a reação no pH natural do silano (em torno de 5) o valor obtido foi de apenas 1,38 nm (Figura 3.8b), enquanto que em pH 3, a distância basal foi de 1,50 nm (Figura 3.8e).

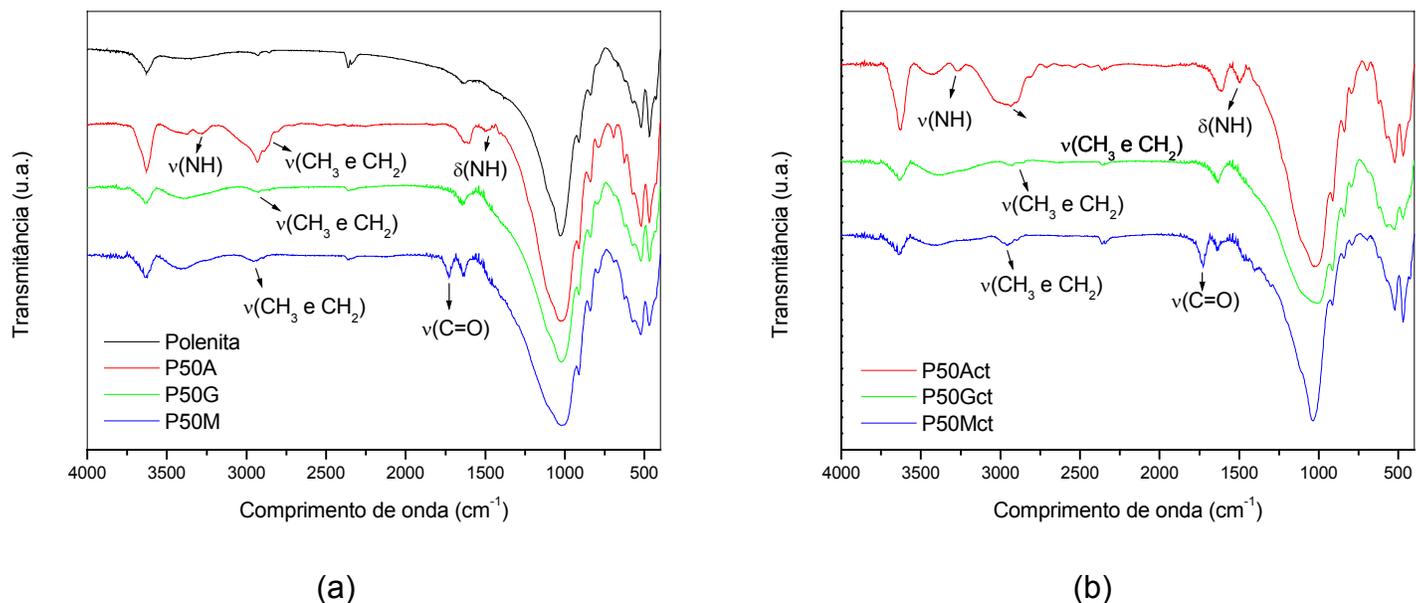
Em relação à modificação com o silano MPS, a distância basal foi influenciada pela concentração do silano quando a reação foi conduzida no seu pH natural, sendo os valores de 1,38 e 1,50 nm para 10 e 50% em massa de silano, respectivamente. Para o outro caso (pH 3), não houve efeito significativo da concentração do silano; as distâncias basais apresentaram valores em torno de 1,50 nm em ambas as concentrações (Figura 3.8f).

Com o mesmo objetivo de confirmar a enxertia do silano à argila em meio aquoso, utilizou-se da análise de FTIR e de área superficial. Os resultados estão apresentados na Figura 3.9 e na Tabela 3.11, respectivamente.

As argilas modificadas com o silano APS (P50A e P50Act) apresentaram bandas de absorção características do aminopropiltriétoxissilano mais intensas que o observado em meio alcoólico, o que sugere um maior grau de enxertia deste silano à argila quando em meio aquoso. Estas bandas, em 3386 a 3280  $\text{cm}^{-1}$  e 1600 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , estão relacionadas aos modos de estiramento e de deformação da ligação N-H, respectivamente, e em 2975 a 2930  $\text{cm}^{-1}$  devido a estiramentos da ligação C-H.

Com relação às argilas modificadas com MPS, foi observada uma banda de absorção de intensidade muito baixa em 2961  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada aos estiramentos da ligação C-H. Além desta banda, pode ser observada uma absorção em 1730  $\text{cm}^{-1}$  resultante do estiramento da ligação C=O. Estas bandas características do silano indicam que neste caso a argila está funcionalizada pelo metacriloxipropiltrimetoxissilano.

Já para as argilas modificadas com GPS, não foi possível observar nitidamente bandas características deste silano, apenas uma banda de baixa intensidade em 2928  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente devido a estiramentos da ligação C-H.



**Figura 3.9** – Espectros FTIR de amostras da argila Polenita após tratamento químico em água com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS: (a) pH natural de suas soluções (b) pH acidificado.

As medidas de área superficial, efetuadas pela técnica de BET (Tabela 3.11), indicaram uma redução dos valores das áreas para as argilas modificadas. Alguns autores argumentam que esta redução se deve ao recobrimento externo da superfície argilas pelos silanos<sup>65</sup>. Os menores valores foram encontrados nas argilas P50G e P50Mct, sugerindo um recobrimento mais efetivo pelo silano para estes casos.

Observou-se também que o processo de recobrimento da argila pelo silano provocou maiores alterações na estrutura da argila em meio aquoso do que em meio alcoólico, uma vez que os valores de área superficial para o primeiro caso são relativamente inferiores aos do segundo (Tabela 3.9, na página 58).

**Tabela 3.11** – Área superficial resultante após modificação das argila Polenita em água com os alcoxissilanos APS, GPS e MPS nas concentração de 50% em massa

<b>Argilas</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Polenita	34,7 ± 0,8
P50A	7,9 ± 0,1
P50A <sub>ac</sub>	8,4 ± 0,4
P50G	3,8 ± 0,2
P50G <sub>ac</sub>	34,2 ± 0,1
P50M	6,4 ± 0,1
P50M <sub>ac</sub>	4,0 ± 0,2

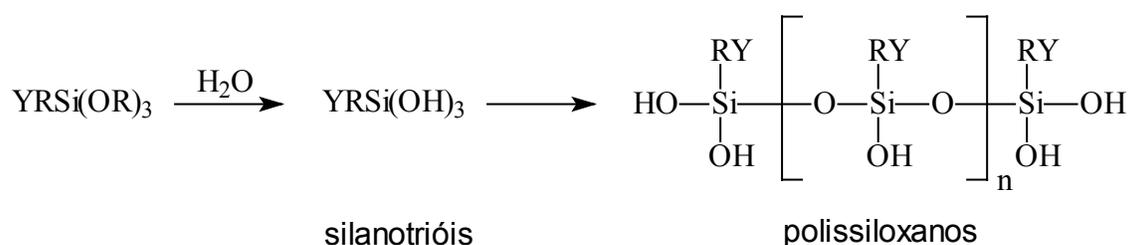
Com base nos resultados observados para o processo de modificação química da argila, tanto em meio alcoólico como em meio aquoso, verificou-se que este foi influenciado pelos seguintes fatores:

- i. **Tipo e concentração do alcoxissilano.** O processo de intercalação da argila pelo silano foi mais efetivo nas reações conduzidas com o aminopropiltrióxissilano (APS). Neste caso, foi constatada também uma relação direta entre o espaçamento basal da argila e a concentração do silano.
- ii. **Solvente.** A água desempenhou um melhor papel como solvente em relação ao álcool para a modificação química da argila.
- iii. **pH.** Os resultados indicaram uma maior enxertia dos alcoxissilanos metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS) e glicidoxipropiltrimetoxissilano à argila nas reações realizadas em pH acidificado. Todavia, com o aminopropiltrióxissilano, o processo de intercalação da argila foi dependente do solvente empregado. Em meio alcoólico, o maior espaçamento basal foi alcançado em pH ácido; entretanto, em meio aquoso, o mesmo ocorreu em pH natural<sup>†</sup>.

<sup>†</sup> O pH natural da dispersão aquosa formada esteve entre 9 e 10. Neste caso, deve-se se lembrar que o pH básico se deve a presença do aminopropilsilano.

Como destacado em parágrafos anteriores, a eficiência dos alcoxissilano em recobrir a superfície de um mineral depende da natureza do grupo organofuncional, solvente e etc.

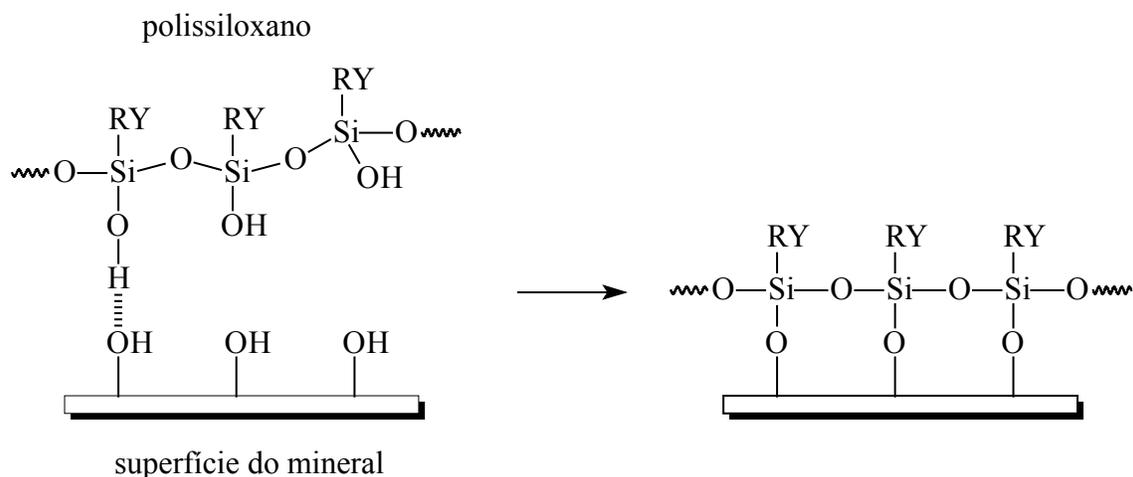
Em contato com água, os alcoxissilanos utilizados na modificação da argila sofrem reações de hidrólise e condensação, conforme ilustrado abaixo. A água pode ser o próprio solvente, ou estar presente como resíduo em solventes orgânicos, ou ainda adsorvida numa superfície hidroxilada.



**Figura 3.10** – Hidrólise e condensação de alcoxissilano. O termo YR representa um grupo alquilfuncional do alcoxissilano.

Em pH ácido, os alcoxissilanos hidrolisam mais rapidamente formando silanotrióis, que posteriormente condensam-se a polissiloxanos. Nessas condições, a reação de hidrólise é governada pelo mecanismo de substituição bimolecular do tipo  $S_N2$ , em que ocorre protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água para formar um intermediário penta-coordenado. Assim, há formação de oligômeros reativos e solúveis, tendo em sua estrutura grupos silanol residuais<sup>37</sup>.

Esses silanois, gerados pela hidrólise do alcoxissilano, podem formar fortes ligações de hidrogênio com hidroxilas superficiais de um mineral, e posteriormente estabelecer ligações covalentes por reações de condensação<sup>37</sup>. Na Figura 3.11 é apresentado um esquema ilustrativo desse processo.

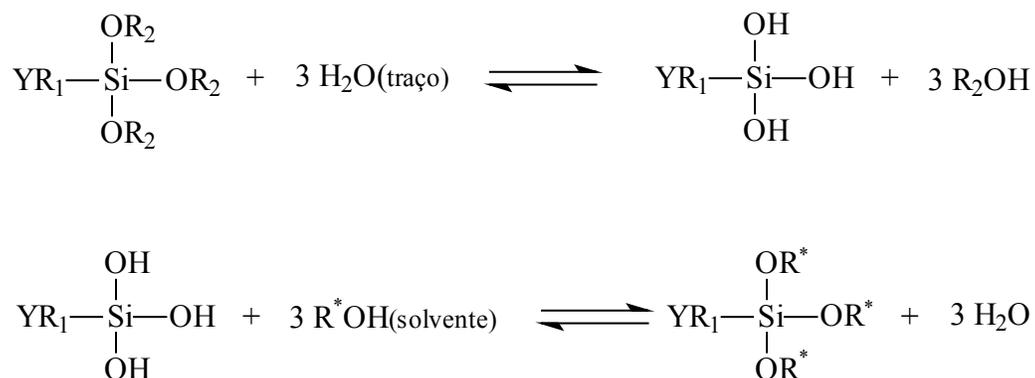


**Figura 3.11** – Processo de adsorção de um silano à superfície hidroxilada de um mineral.

Uma vez que a reação entre o alcoxissilano e a superfície de um mineral depende da formação de grupos silanol, o processo de modificação química da carga inorgânica é, portanto, mais favorável sob condições de pH ácido do que neutro. Este fato foi observado no presente trabalho com relação à modificação química da argila com os silanos GPS e MPS.

Além do efeito do pH, foi observado também que o solvente empregado afetou a modificação química da argila. As reações realizadas em meio alcoólico apresentaram um grau de enxertia<sup>‡</sup> do silano inferior às realizadas em meio aquoso. Este comportamento pode ser explicado com base no trabalho realizado por Pearce, Mayhan e Montle<sup>55</sup>. Esses autores estudaram a hidrólise de alcoxissilanos em meio alcoólico por cromatografia líquido-gasosa e ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Após um estágio avançado da hidrólise, foi possível detectar a substituição de grupos silanol do alcoxissilano por grupos alcóxido provenientes do etanol deuterado, sugerindo a ocorrência de reação de reesterificação. A hidrólise em álcool resultou em distribuições equivalentes dos elementos marcados (R\*) entre o alcoxissilano e o solvente, indicando uma condição de equilíbrio de hidrólise e reesterificação, como ilustrado na Figura 3.12.

<sup>‡</sup> O termo grau de enxertia significa a quantidade total de silano incorporado à argila, incluindo aqueles presentes na superfície externa como também na superfície interna (intercalado).



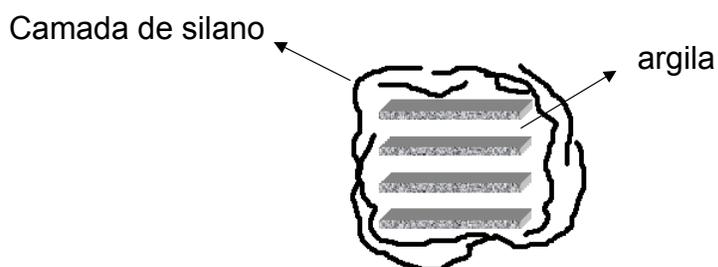
**Figura 3.12** – Hidrólise do alcoxissilano em álcool seguido pela reação de reesterificação. O termo YR representa o grupo organofuncional, enquanto que R\* simboliza o elemento marcado.

A reesterificação dos subprodutos da hidrólise do alcoxissilano reduz o número de grupos silanol, e conseqüentemente, a reatividade do mesmo frente ao processo de modificação de um mineral. Este efeito pode ser uma das causas que resultou em uma menor incorporação dos silanos GPS e MPS à argila em meio alcoólico do que em meio aquoso.

Mesmo em condições otimizadas para a modificação química da argila, isto é, empregando água como solvente e pH acidificado, observou-se por difratometria de raios X que a intercalação dos silanos GPS e MPS entre as lamelas da argila não tão foi efetiva e pouco influenciada pela concentração destes modificadores.

Reações de modificação de argila por alcoxissilano foram também investigadas por Song e colaboradores<sup>64</sup>. Segundo os autores, as superfícies de argilas possuem grupos OH somente nas bordas de suas lamelas e em quantidades relativamente baixas. Uma pequena parcela dos alcoxissilanos pode se ligar covalentemente a estes grupos. Porém, quando há excesso do modificador, estes se associam às camadas externas da argila por forças de adsorção, não contribuindo para o aumento no espaçamento interlamelar. Os autores observaram também, por medidas de raios X, que após o aquecimento a 200 °C não houve nenhuma

mudança no valor da distância interlamelar ( $d_{001}$ ) das argilas, mas depois do aquecimento a 400 °C o valor de  $d_{001}$  das argilas modificadas permaneceu inalterado enquanto que na argila pura houve um decréscimo deste parâmetro. Esse colapso no espaçamento interlamelar na argila pura foi atribuído à perda de água intercalada. No caso das argilas modificadas, foi sugerido que o silano estaria recobrendo externamente a argila (Figura 3.13), e dessa forma agindo como uma barreira à eliminação da água intercalada.

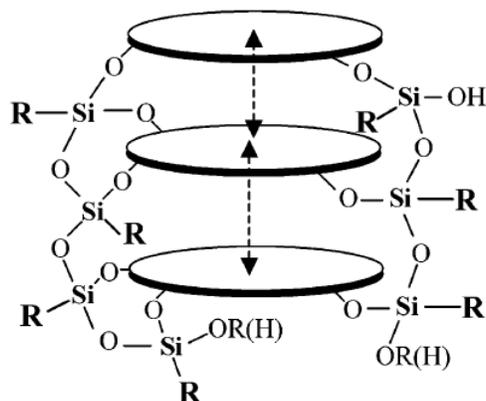


**Figura 3.13** – Ilustração da argila recoberta por uma camada de silano, e assim impedindo a eliminação da água intercalada entre as lamelas por aquecimento.

O mecanismo proposto por Song justifica os resultados obtidos no presente trabalho quanto à modificação da argila com os alcoxissilanos GPS e MPS. A ligação entre estes modificadores e o mineral pode ser estabelecida apenas por reações de condensação entre as hidroxilas da argila e grupos silanol dos organossilanos. Devido a isto, a concentração dos mesmos teve pouca influência sobre o espaçamento basal da argila.

Em função do explicado no parágrafo acima é possível propor que estes alcoxissilanos não seriam capazes de intercalar entre as lamelas da argila. Porém, os dados de raios X para as argilas modificadas pelos silanos GPS e MPS indicaram um pequeno aumento no espaçamento basal. Resultados similares a estes foram obtidos por Negrete e colaboradores<sup>56</sup> na modificação de Laponita com MPS. Segundo esse trabalho, o aumento no espaçamento basal pode ser explicado com base no modelo proposto na Figura 3.14. O alcoxissilano pré-hidrolisado formaria uma “ponte” entre as lamelas da argila durante sua modificação química.

A estrutura assim formada reduz o empacotamento das lamelas que normalmente ocorre durante um processo de secagem.



**Figura 3.14** – Disposição possível dos alcóxissilanos GPS e MPS enxertados à argila (Ref. 65).

Uma vez que os silanos podem impedir a remoção efetiva da água intercalada, pode-se propor também que o leve aumento do espaçamento basal observado nas argilas modificadas com GPS e MPS foi apenas um resultado da presença da água entre as lamelas da argila, uma vez que esta é um ótimo agente de intumescimento de argilas.

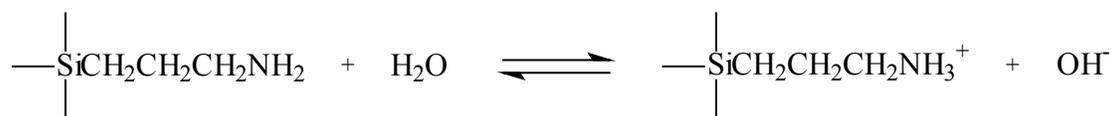
Os mecanismos propostos até o momento explicam satisfatoriamente os resultados obtidos para as argilas modificadas pelos alcóxissilanos glicidoxipropiltrióxissilano (GPS) e metacriloxipropiltrióxissilano (MPS). No entanto, estes não se aplicam adequadamente quando se trata de reações conduzidas com aminoalquilsilanos, isto é, silanos que possuem grupos amina em sua estrutura química, como no caso do aminopropiltrióxissilano.

Aminoalquilsilanos possuem comportamentos em solução e reatividade bem diferenciados dos outros tipos de silanos<sup>37</sup>. Portanto, a partir deste ponto, serão abordados os aspectos relevantes para a compreensão dos resultados referentes às argilas modificadas com o alcóxissilano APS.

A característica de grupos amina de atuarem como base influencia fortemente as reações de hidrólise e condensação de alcoxissilanos que possuem este grupo em sua estrutura química. Tanto é a influência destes grupos, que os aminoalquilsilanos apresentam comportamentos muito diferenciados dos alcoxissilanos com outros grupos funcionais<sup>37</sup>.

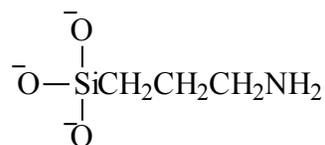
Aminoalquilsilanos em seu pH normal (básico) hidrolisam e condensam rapidamente em água até alcançar um equilíbrio de composição. Os produtos formados são oligômeros que apresentam solubilidade em água em concentrações moderadas. Soluções muito diluídas podem conter até silanotrióis monoméricos; porém, em soluções concentradas acredita-se existir um equilíbrio entre polissiloxanos de baixa massa molar com silanóis estabilizados por ligações de hidrogênio<sup>37</sup>.

O caráter básico das soluções contendo aminoalquilsilano pode advir da reação entre o grupo aminoalquil e a água<sup>37</sup>:

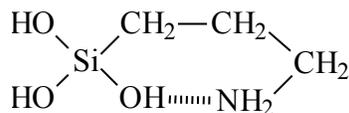


Nas reações envolvendo alcoxissilano em meio alcalino, a hidrólise ocorre em menor taxa que reações de condensação, envolvendo também a substituição nucleofílica (S<sub>N</sub>2). Sob condições básicas, o ataque nucleofílico se dá no átomo de silício, formando um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela eliminação do grupo alcóxido. O oligômero gerado em meio básico possui menor conteúdo de grupos silanol residuais que os correspondentes formados em meio ácido<sup>37</sup>.

No caso de aminoalquilsilanos em meio levemente alcalino, os grupos silanol são pouco estáveis e condensam-se rapidamente a polissiloxanos. Se o grupo aminoalquila é suficientemente hidrofílico, o polissiloxano formado mantém sua solubilidade em água. Por outro lado, em meio alcalino forte, soluções aquosas de aminoalquilsilano existem como siliconatos monoméricos<sup>37</sup>.



Aminoalquilsilanos comerciais possuem o grupo amina ligado ao terceiro carbono em relação ao átomo de silício<sup>37</sup>. Foi proposto que a solubilidade única destes silanos se deve à ocorrência de uma ciclização intracadeia, conforme proposto, na estrutura abaixo, por Chiang e colaboradores<sup>37</sup>.



O fato do grupo silanol participar de ligações de hidrogênio explica a estabilidade do silano em relação à condensação em soluções aquosas relativamente concentradas.

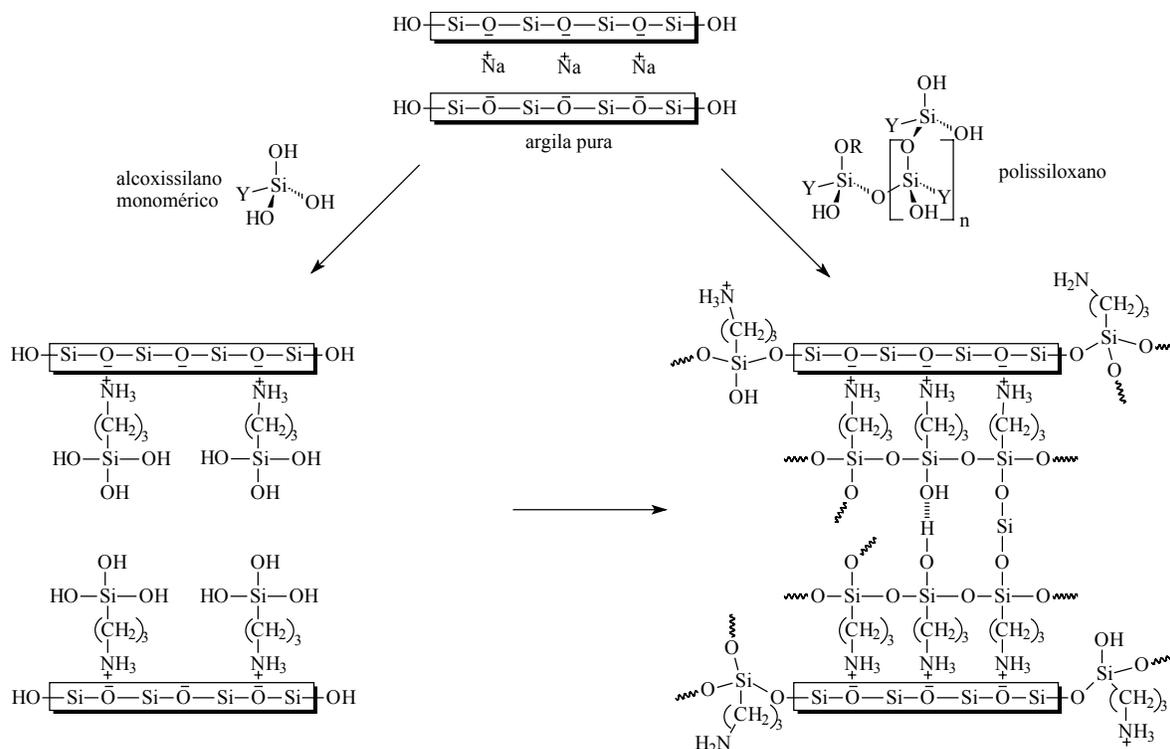
Ao acidificar uma solução aquosa de aminoalquilsilano em uma faixa de pH entre 3 e 6, o grupo amina é protonado, formando sais solúveis com estrutura química do tipo zwitteríons:



A natureza química das espécies hidrolisadas deste aminoalquilsilano não é totalmente conhecida, mas em soluções aquosas ou alcoólicas os silanóis intermediários parecem formar fortes ligações de hidrogênio com solvente e com grupos amina (intramolecular ou intermolecular)<sup>37</sup>.

Tanto em meio básico como em meio ácido há a formação do aminoalquilsilano protonado ( $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}\equiv$ ). Deste modo, uma das interações possíveis en-

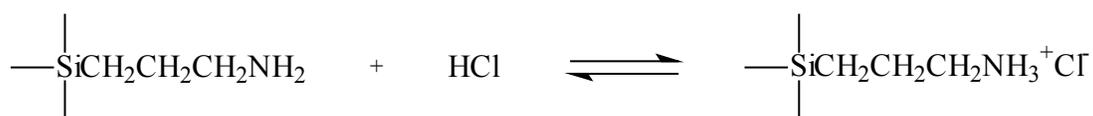
tre o APS e a argila assemelha-se ao mecanismo envolvido na intercalação de sais de amônio: o grupo amino protonado interage com a superfície interna das lamelas por troca de cátions, ocorrendo substituição do  $\text{Na}^+$  por  $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}\equiv$ . Esta troca iônica justifica a intercalação efetiva deste silano na argila, como esquematizado na Figura 3.15.



**Figura 3.15** – Esquema proposto para a reação entre o aminoalquilsilano e a argila. O termo Y representa os grupos funcionais  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ou  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ . O índice n representa uma cadeia -Si-O-Si- de tamanho indefinido.

A intercalação do aminoalquilsilano entre as lamelas da argila pode estar, portanto, fortemente relacionada com a concentração e reatividade das espécies protonadas do silano. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que a formação destas espécies ocorreu provavelmente por diferentes mecanismos em função do solvente utilizado.

Ao conduzir a reação e meio alcoólico observou-se que o processo de intercalação foi mais favorável nas reações acidificadas do que naquelas não acidificadas. Na presença de ácido, a protonação do aminoalquilsilano pode ter ocorrido segundo a reação:



Deste modo, o aumento da concentração do silano APS (de 10 para 50% em massa) ocasionou um aumento das espécies  $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}\equiv$  em solução, favorecendo a intercalação entre as lamelas da argila, e conseqüentemente, a obtenção de um maior valor de espaçamento basal ( $d_{001}$ ).

Na solução alcoólica não acidificada, a possível ocorrência de protonação do aminoalquilsilano pode ter sido originada pela transferência do hidrogênio do solvente para o grupo amino por meio de interação ácido-base.

Os álcoois, analogamente à água, são ácidos fracos<sup>57</sup>. Por este motivo, baixo caráter ácido do álcool provavelmente resultou em uma concentração reduzida de aminoalquilsilano protonado, de modo que essas espécies não foram formadas em concentrações suficientes para promover um aumento acentuado no espaçamento basal da argila, como observado em meio aquoso.

Ao comparar os resultados BET apresentados na Tabela 3.9, os valores de área superficial das argilas modificadas com o silano APS em meio alcoólico foram semelhantes entre si, tanto em meio acidificado como não acidificado. Isto significa que o grau de enxertia<sup>§</sup> do silano para estes casos foi, em princípio, o mesmo. Ao relacionar estes dados com os dados respectivos de difração de raios X (Tabela 3.8), pode-se dizer que em meio não acidificado o silano APS se incorpora ao mineral principalmente na superfície externa da argila, por meio de reações

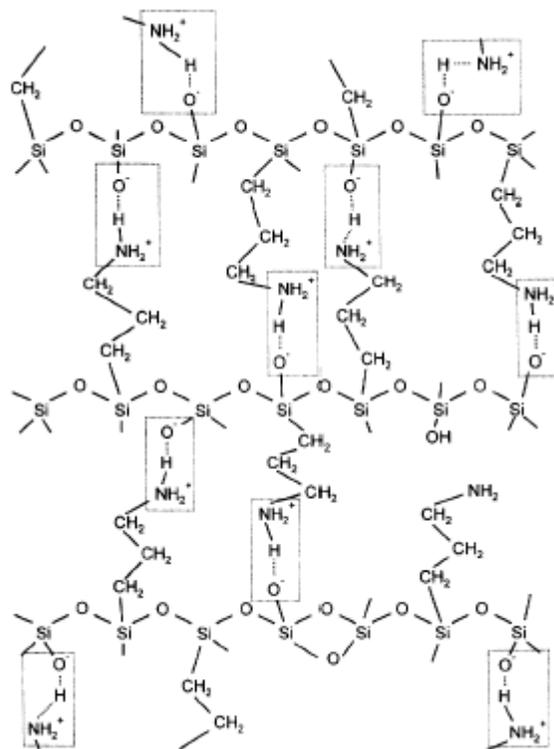
<sup>§</sup> O termo grau de enxertia significa a quantidade total de silano incorporado à argila, incluindo aqueles presentes na superfície externa, como também na superfície interna (intercalado).

com grupos hidroxilas do mineral (Figura 3.14). Por outro lado, em pH ácido o aminoalquilsilano se incorpora preferencialmente entre as lamelas da argila, via reações de troca de cátions.

Uma vez estabelecidas as condições ótimas para o tratamento químico da argila por aminoalquilsilanos em meio alcoólico, pensou-se que estes seriam os mesmos em meio aquoso. Porém, o comportamento de intercalação do aminoalquilsilano em meio aquosos foi contrário do observado em meio alcoólico. Em água, a intercalação do silano APS foi mais favorável nas reações conduzidas em pH entre básico do que em pH ácido.

Segundo Pluddemann<sup>37</sup>, os oligômeros gerados em meio aquoso acidificado são caracterizados por possuir grupos silanol residuais (não condensado) em quantidades relativamente altas. Estes grupos podem interagir com os grupos amina do silano por ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular (Figura 3.16), impedindo as interações dos grupamentos amina com a superfície interna da argila e, conseqüentemente, a intercalação do aminoalquilsilano.

Já sob condições alcalinas, os aminoalquilsilanos protonados apresentam-se como oligômeros de baixa massa molar contendo poucos grupos silanol residuais (Si-OH), deste modo os grupos amina estariam “mais livres” para interagir com a superfície interna da argila por reações de troca catiônica.



**Figura 3.16** - Esquema de ligações de hidrogênio intercadeias que possam surgir em aminoalquisilanos em solução aquosa (Ref. 49).

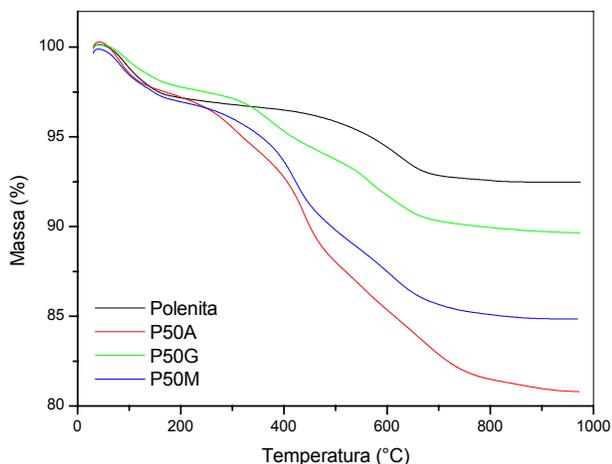
### 3.2.3.3 Propriedades Térmicas das Argilas Modificadas

Os agentes empregados na modificação da argila são escolhidos em função de sua estrutura com o objetivo de otimizar a compatibilidade entre a carga e o polímero em questão. Contudo, a natureza destes agentes modificadores determina também a estabilidade térmica das argilas modificadas. Como o processamento e a transformação de materiais poliméricos normalmente ocorrem em temperaturas elevadas (acima de 180 °C), a degradação térmica da argila não só poderá alterar a compatibilidade, como também o seu grau de delaminação e, conseqüentemente, interferir nas características físicas e mecânicas do nanocompósito final. Assim, torna-se necessário a avaliação da estabilidade térmica das argilas modificadas e, quando possível, a determinação dos produtos gerados pela decomposição térmica destas.

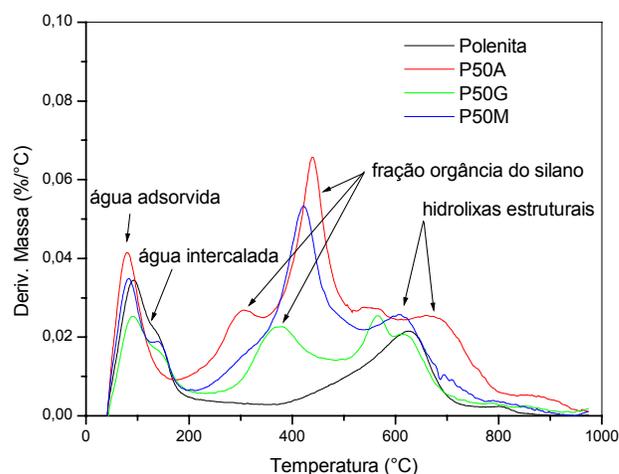
Neste trabalho, a análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica, como também a fração de perda de massa das argilas modificadas pelos alcoxissilanos. O uso da TG para estes propósitos tem-se mostrado útil em trabalhos descritos na literatura<sup>58,59</sup>.

As Figuras 3.15 e 3.16 referem-se às curvas termogravimétricas, na faixa de temperatura de 30 a 950 °C, das argilas pura e modificada com os alcoxissilanos. O comportamento térmico da argila pura já foi comentado anteriormente (seção 3.2.1). De um modo geral, as argilas modificadas apresentaram três processos de perda de massa, que podem ser mais bem visualizados nas curvas derivada da massa (DTG). Resumidamente, a região entre 30 °C e 200 °C é atribuída à perda de água adsorvida e intercalada à argila, a qual variou em função do tratamento químico. Entre 200 °C e 500 °C, os processos de perda ocorridos foram atribuídos à decomposição do organossilano. Já na faixa de 500 a 800 °C, acredita-se que os eventos em questão são relacionados à perda de hidroxilas estruturais da argila e evolução de produtos associados a resíduos carbonáceos<sup>60,61</sup>.

Para as argilas pura e modificada, a perda de massa inicial (30-200 °C) foi dominada pela volatilização da água. Na argila pura, esta perda representou um total em massa de 3,2%. Dentre as argilas modificadas pelos alcoxissilanos, apenas as P50Act e P50Mct apresentaram redução significativa deste evento, indicando a hidrofobização mais acentuada da superfície destas argilas.

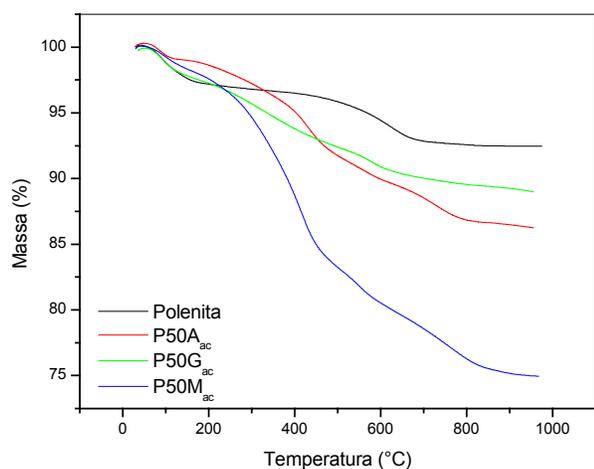


(a)

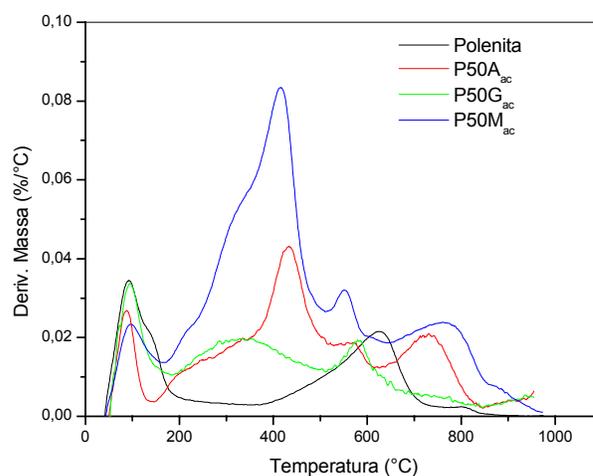


(b)

**Figura 3.17** – Curvas termogravimétricas das argilas pura e modificada com alcoxissilanos em água na condição de pH natural: (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa.



(a)



(b)

**Figura 3.18** – Curvas termogravimétricas das argilas pura e modificada com alcoxissilanos em água na condição de pH ácido: (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa.

**Tabela 3.12** – Valores de perda de massa por termogravimetria das argilas modificadas pelos alcoxissilanos

Argilas	Perda de massa (%)		
	30 – 200 °C	200 – 500 °C*	200 – 950 °C*
Polenita	3,2	-	4,5
P50A	2,6	10,1	16,3
P50G	2,4	3,7	7,9
P50M	2,8	8,2	12,3
P50A <sub>ac</sub>	1,0	7,9	12,5
P50G <sub>ac</sub>	2,3	5,3	8,2
P50M <sub>ac</sub>	1,8	15,5	23,5

\* valores recalculados tomando-se como a massa inicial da argila aquela na temperatura de 200 °C.

Em temperaturas entre 200 e 500 °C houve o processo de decomposição dos alcoxissilanos. A fração de perda de massa envolvida nesta etapa foi determinada com o propósito de avaliar o grau de enxertia dos silanos à argila. Entretanto, dois aspectos devem ser considerados para tal finalidade: uma maior perda de massa pode significar um maior grau de silano enxertado à argila ou uma menor estabilidade térmica do mesmo. Para resolver esta questão utilizou-se o seguinte raciocínio, conforme descrito abaixo:

Na seção 3.2.2 (página 43) foram apresentados os resultados de TG apenas dos silanos. Os valores determinados de perda de massa na faixa de 200 a 500 °C foram: APS = 13%, GPS = 47% e MPS = 38%. Portanto, admitindo-se que esta perda de massa tende a se manter mesmo após a enxertia dos silanos à argila, resolveu-se então utilizar estes valores para normalizar os resultados de perda de massa na faixa de 200 a 500 °C apresentados na Tabela 3.12. Os novos valores assim obtidos são mostrados na Tabela 3.13.

**Tabela 3.13** – Normalização dos valores de perda de massa entre 200 e 500 °C das argilas modificadas

Argilas	Valores normalizados de perda de massa entre 200 e 500 °C
P50A	0,78
P50G	0,08
P50M	0,22
P50A <sub>ac</sub>	0,61
P50G <sub>ac</sub>	0,11
P50M <sub>ac</sub>	0,41

Nota-se que tanto para as argilas modificadas sob condições de pH natural como nas argilas modificadas em soluções acidificadas, o silano APS foi o que apresentou os maiores valores, indicando um maior grau de enxertia deste silano à argila. Esta maior eficiência de incorporação pode ser atribuída ao grupo amina presente na estrutura química deste alcoxissilano.

Outro aspecto que deve ser considerado neste caso é a temperatura inicial de degradação das argilas modificadas. Procedimentos utilizados para avaliar este efeito normalmente baseiam-se na temperatura em que ocorre o início do processo de perda de massa, ou então na temperatura referente a taxa máxima de perda de massa (curva de derivada de massa)<sup>61</sup>. Porém, no primeiro caso, eventos sobrepostos podem introduzir certa incerteza nesse procedimento. O segundo método superestima o início de mudanças químicas, uma vez que a temperatura determinada nesse caso se refere àquela em que ocorre um processo de grande perda de massa.

Pelo método da segunda derivada da curva de perda de massa, o efeito de sobreposição dos eventos é reduzido, e define melhor a temperatura na qual ocorre o início do processo de perda de massa. A Tabela 3.14 sumariza as temperaturas inicial e máxima de perda de massa das argilas modificadas com os três alcoxissilanos. Deve-se ressaltar que não foram considerados nestes cálculos os

eventos de perda de massa em temperaturas abaixo de 200 °C, tendo em vista que nestas condições o processo predominante é o de perda de água.

**Tabela 3.14** – Temperaturas de decomposição inicial ( $T_i$ ) e máxima ( $T_{max}$ ) determinadas pelo método da segunda derivada da curva de perda de massa das argilas modificadas com os alcoxissilanos

Argilas	$T_i$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
P50A	320	460
P50G	340	400
P50M	400	440
P50A <sub>ac</sub>	415	460
P50G <sub>ac</sub>	270	410
P50M <sub>ac</sub>	280	440

Todas as argilas possuem temperatura inicial de decomposição acima das temperaturas normalmente empregadas em processamento de polímeros. Este resultado é significativo em relação à estabilidade de argilas organofílicas, que possuem  $T_i$  em torno de 130 a 180 °C<sup>61</sup>. Analisando-se os valores de  $T_i$  e de  $T_{max}$ , conclui-se que as argilas modificadas com o silano APS são mais estáveis termicamente em comparação às modificadas com os outros silanos.

#### 3.2.3.4 Efeito da Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O tipo e a concentração de cargas presentes na superfície da lamela talvez sejam os aspectos mais característicos das argilas da família dos filossilicatos. Estas cargas afetam a absorção de cátions, água, e de várias moléculas orgânicas e inorgânicas<sup>13</sup>.

A habilidade da argila de reter cátions é denominada capacidade de troca de cátions (CTC). Os cátions, devido à sua carga positiva, são atraídos pela superfície da argila carregada negativamente. Esta atração (ou absorção) é uma

conseqüência da substituição isomórfica e também da presença de grupos hidroxila localizados nas bordas das lamelas do mineral.

A capacidade de troca de cátions é, portanto, resultado de cargas negativas das estruturas octaédricas e tetraédricas, assim como de cargas provenientes das bordas das lamelas, sendo estas últimas dependentes do pH do meio<sup>13</sup>.

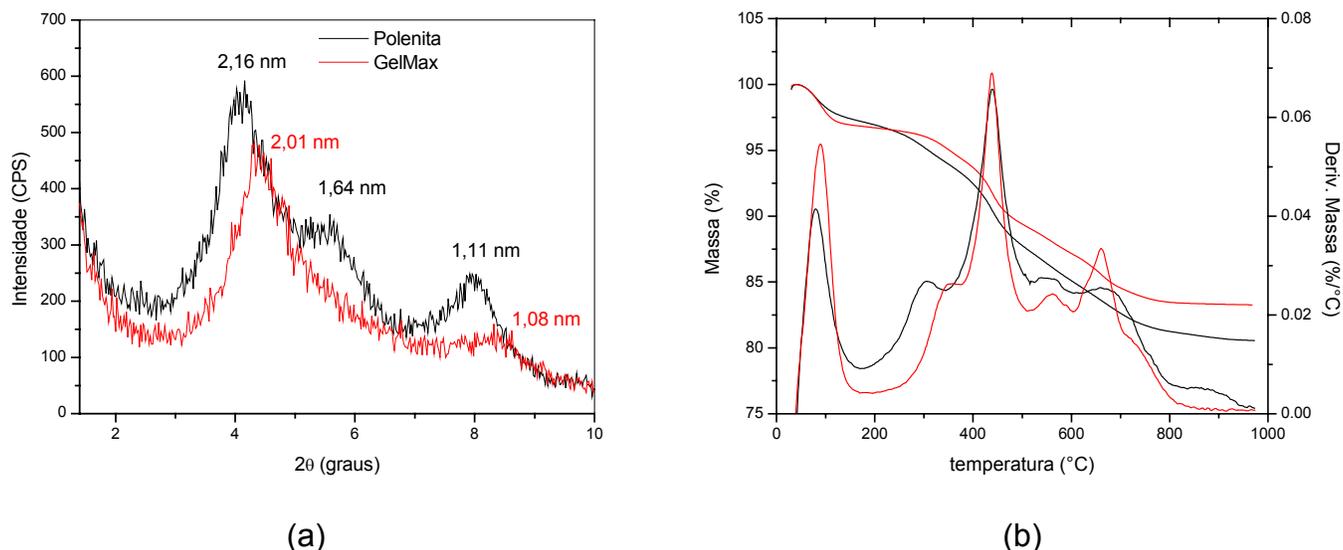
Geralmente a CTC é expressa em termos de miliequivalente por 100 g da argila. Em termos de CTC, um miliequivalente é igual à quantidade do elemento que pode ser substituído por um miliequivalente de prótons. A caolinita tem um CTC de 1 a 10 meq/100 g, a mica em torno de 20 a 40, a montmorilonita de 80 a 120, e a vermiculita de 120 a 150 meq/100 g<sup>9</sup>.

Tradicionalmente, a carga presente na superfície lamelar é calculada a partir da fórmula estrutural da argila. Com base nos locais ocupados pelos átomos das camadas octaédrica e tetraédrica, pode-se estimar a distribuição das cargas entre estas camadas. Lagaly<sup>62</sup> descreveu uma outra forma de se determinar as cargas lamelares de argilas, baseando-se na medida do espaçamento basal após uma reação de troca de cátions com sais de amônio.

Em função da capacidade de troca de cátions afetar fortemente a habilidade de retenção de moléculas orgânicas e inorgânicas, resolveu-se avaliar o efeito desta propriedade no grau de intercalação do aminopropilsilano. Um ótimo meio para observar tal propriedade é a utilização de argilas montmoriloníticas com diferentes CTC.

Deste modo, as argilas GelMax (CTC = 106 meq/100 g) e a Polenita (CTC = 62 meq/100 g) foram modificadas com 50% em massa de aminopropilsilano em meio aquoso sob condições de pH natural (entre 9 e 10), e as argilas assim obtidas foram analisadas por DRX e por TG.

Os difratogramas das argilas Polenita e GelMax modificadas com silano estão na Figura 3.19a. A partir dos valores calculados da distância basal (Tabela 3.15), o valor de  $d_{001}$  para a argila GelMax foi de 2,01 nm enquanto que para Polenita este foi de 2,16 nm. Estes resultados indicam que para tais casos a CTC não influenciou o grau de intercalação do aminopropilsilano entre as lamelas da argila.



**Figura 3.19** – Efeito da CTC no grau de intercalação e de enxertia do aminopropilsilano em argilas montmoriloníticas. (a) difratogramas e (b) curvas termogravimétricas. ( — ) Polenita, 62 meq/100 g e ( — ) GelMax, 106 meq/100 g.

**Tabela 3.15** – Valores de distância basal em função da CTC para argilas modificadas com 50% em massa de APS.

Argila	CTC (meq/g)	2θ (graus)	Distância (nm)
Polenita	62	4,1 – 5,4 – 8,0	2,16 – 1,64 – 1,11
GelMax	106	4,4 – 8,2	2,01 – 1,08

Com base nas curvas de perda de massa, obtidas por TG (Figura 3.19b), o grau de enxertia relativo foi determinado como a fração de perda de massa ocorrida na faixa de temperatura de 200 a 500 °C. Os valores numéricos referentes a estes resultados estão na Tabela 3.16.

**Tabela 3.16** – Efeito da CTC no grau de enxertia das argilas modificadas com 50% de APS em água

Argila	CTC (meq/g)	$d_{(001)}$ (nm)	200-500 (%)	Área Superficial ( $m^2/g$ )
Polenita	62	2,16	10,1	34,1
GelMax	106	2,01	7,9	16,6

Observou-se que apesar da argila Polenita ter uma menor CTC, houve uma maior enxertia do silano APS a mesma. O comportamento observado pode ser explicado com base na área superficial que estas argilas possuem. Sabe-se que quanto maior a área superficial do mineral maior é sua capacidade de adsorver um determinado composto; a argila Polenita e a GelMax apresentaram área superficial de 34,1 e 16,6  $m^2/g$ , respectivamente. Estes resultados sugerem que a área superficial foi um parâmetro predominante, em relação à CTC, no processo de enxertia total do silano APS à argila.

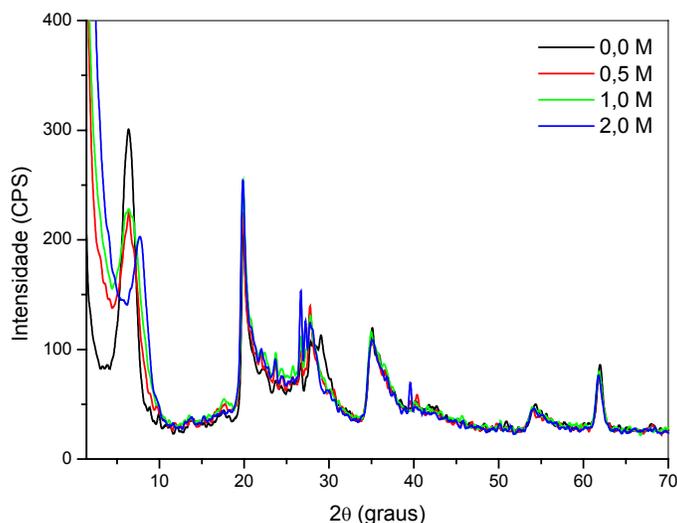
### 3.2.4 Pré-Tratamento Ácido da Argila

Geralmente as argilas, na sua forma natural, apresentam baixa atividade superficial<sup>63</sup>. Para controlar esta característica, em alguns trabalhos da literatura é indicado o tratamento das argilas com ácido clorídrico ou sulfúrico para aumentar sua área superficial, bem como aumentar o número de hidroxilas disponíveis na superfície do mineral. Este último resulta da substituição dos cátions estruturais por hidrogênio. Com o aumento do número de hidroxilas, ocorre um aumento do caráter ácido Brønsted-Lewis da superfície da argila<sup>64,65,66</sup>.

Baseando-se nestes aspectos, a argila Polenita foi tratada apenas com uma solução de ácido clorídrico em concentrações variando de 0,5 a 2,0 mol/L.

O aumento da área superficial está diretamente relacionado com o grau de delaminação da argila, que por sua vez reduz a intensidade do pico referente ao plano (001)<sup>64</sup>. Na Figura 3.20 este comportamento é evidenciado para o caso da

argila Polenita tratada com HCl. Nota-se que quanto maior a concentração do ácido, menor é a intensidade das reflexões do plano ( $2\theta = 7,2^\circ$ ).



**Figura 3.20** – Difratogramas da argila Polenita tratada com solução 0,5, 1,0 ou 2,0 mol/L de HCl, por 4 h a 100 °C.

Para confirmar o aumento do grau de delaminação da argila em função do tratamento ácido, foram feitas medidas da área superficial das amostras. Os resultados apresentados na Tabela 3.17 concordam com os resultados de raios X, em que o maior valor da área superficial foi alcançado para a tratamento com ácido na concentração de 2,0 mol/L.

**Tabela 3.17** – Área superficial da argila Polenita tratada com solução 0,5, 1,0 ou 2,0 mol/L de HCl.

Concentração de HCl (mol/L)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0,0	34,13
0,5	103,78
1,0	143,71
2,0	205,40

Como relatado na literatura por Rittler<sup>67</sup>, o ácido protona as hidroxilas presentes na argila, que em seguida se convertem em água. Íons metálicos como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  da estrutura octaédrica são removidos em certo grau, na forma de cloretos, podendo ser eliminados facilmente por lavagem. Os cátions interlamelares, tais como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  são também removidos<sup>67</sup>. Contudo, análises de microscopia eletrônica indicaram que a razão de aspecto das lamelas do argilomíneral permaneceu inalterada<sup>67</sup>.

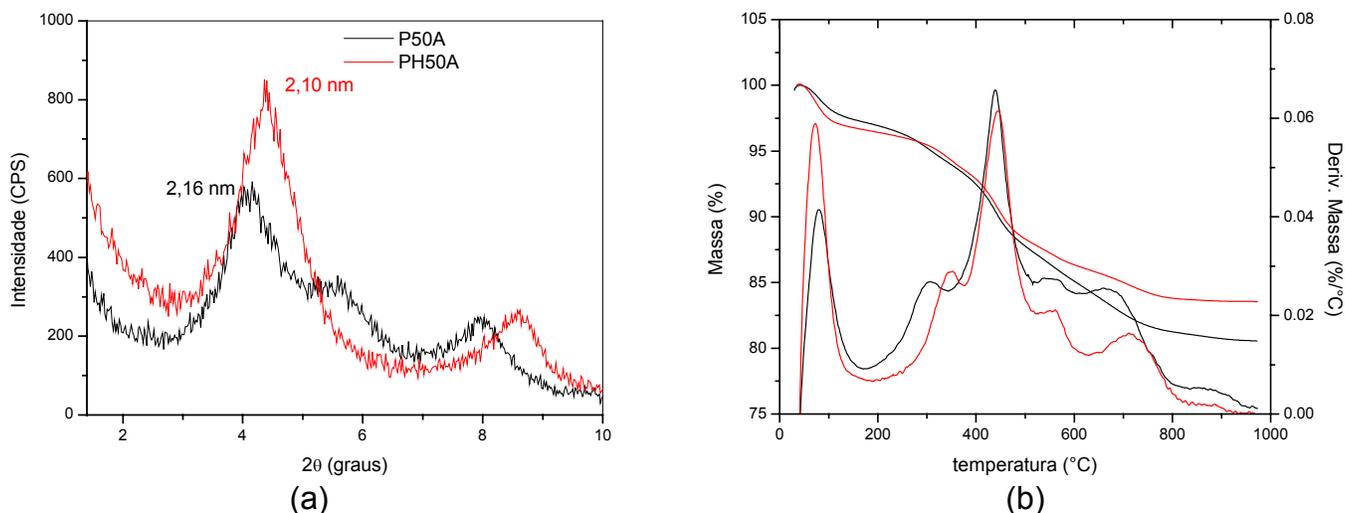
Alguns cuidados devem ser tomados ao utilizar o tratamento ácido para aumentar a área superficial das argilas. Uma alta concentração de HCl ou um tempo de reação muito longo pode causar a destruição do retículo cristalino da montmorilonita, o que levaria à perda do seu papel como material de reforço e também reduziria sua capacidade de absorção<sup>64</sup>. Esta informação pode ser obtida observando-se o perfil dos picos de difração acima de  $2\theta = 20^\circ$ .

Nota-se que as condições empregadas neste trabalho para tratamento ácido da argila não afetaram sua estrutura cristalina, uma vez que os picos de difração, na região de  $2\theta = 20-65^\circ$ , das argilas tratadas não sofreram alterações por se assemelharem aos da argila sem tratamento ácido.

A argila pode ser tratada com ácidos com o intuito de aumentar sua reatividade, assim como sua área superficial. Este último, além de facilitar a incorporação de moléculas orgânicas ou inorgânicas, pode alterar as propriedades do polímero que contém a carga mineral dispersa em sua matriz. Neste caso, quanto maior a área superficial da carga mineral, melhores são as propriedades físicas e mecânicas do compósito. Em virtude disso, resolveu-se avaliar qual o efeito do pré-tratamento ácido da argila na modificação química da mesma com aminopropilsilano.

Na seção 3.2.3.2 observou-se que o maior espaçamento interlamelar da argila foi alcançado ao utilizar 50% em massa de aminopropilsilano em água, sob pH natural. Esta mesma condição foi empregada na argila pré-tratada com HCl 2,0

mol/L. O produto resultante foi denominado PH50A, e avaliado por medidas de raios X e de TG, sendo os resultados apresentados na Figura 3.21.



**Figura 3.21** – Polenita modificada em água com 50% de APS: (a) difratogramas e (b) curvas termogravimétricas. ( — ) P50A, argila sem o pré-tratamento ácido e ( — ) PH50A, argila pré tratada com HCl 2,0 M.

Nos difratogramas das argilas modificadas com 50% de APS em água, observa-se que há uma diferença no perfil das mesmas. A argila P50A apresentou 3 picos de difração: o primeiro pico em  $2\theta = 4,1^\circ$  representa uma população de argila de maior espaçamento basal ( 2,16 nm), o segundo pico, em  $2\theta = 5,4^\circ$ , representa uma população de argila de menor espaçamento basal (1,64 nm), e o último, em  $2\theta = 8,1^\circ$ , que é a reflexão do plano (002). No caso da argila PH50A, foram observados dois picos de difração, situados em  $2\theta = 4,4^\circ$  e  $8,6^\circ$ , os quais se referem aos planos (001) e (002), respectivamente. Neste último caso não houve um pico intermediário a estes, mas uma intensificação do pico em  $2\theta = 4,4^\circ$ , sugerindo uma maior concentração de argila com maior  $d_{001}$  (2,10 nm), isto é, maior uniformidade e relação ao seu espaçamento basal.

As argilas P50A e PH50A foram comparadas entre si em relação a suas propriedades térmicas. Os resultados de TG mostraram que a estabilidade térmica ( $T_i$  e  $T_{max}$ ) destas argilas é semelhante. A perda de massa ocorrida na faixa de

temperatura de 200-500 °C também não apresentou uma diferença significativa. Em outras palavras, o grau de enxertia total do silano APS foi o mesmo, com ou sem o pré-tratamento ácido da argila.

**Tabela 3.18** – Efeito do pré-tratamento ácido no comportamento térmico da Polenita com 50% de APS.

Argilas	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de Massa em 200-500 °C(%)
P50A	320	460	17
PH50A	320	460	13

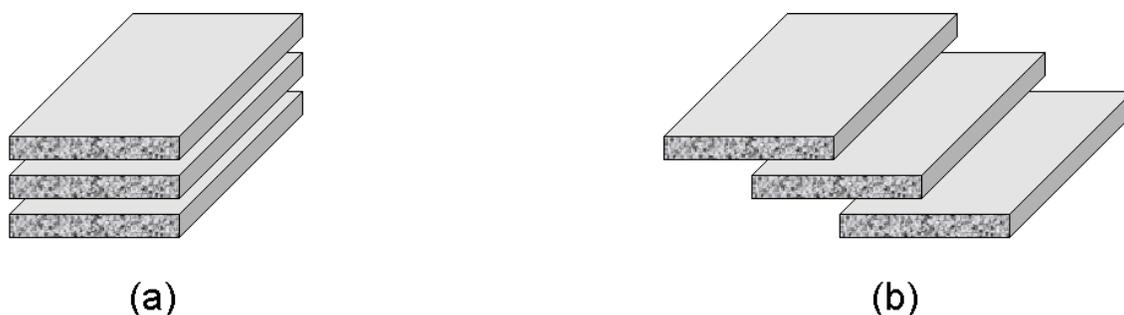
Nestes casos, os resultados de DRX e TG sugerem que o aumento da área superficial da Polenita com o pré-tratamento ácido não teve influência no espaçamento basal, como também no grau de enxertia do silano APS à argila.

No entanto, foi comentado anteriormente que a argila Polenita, por possuir uma maior área superficial, apresentou uma maior incorporação do silano em relação à argila GelMax, o que contradiz o parágrafo acima. Contudo, a diferença da área superficial entre as argilas Polenita e GelMax pode ser uma consequência da razão de aspecto (L/D) destes minerais. Acredita-se que quanto maior o L/D de uma argila maior será sua a área superficial. Assim, devido à argila Polenita ter um maior L/D em relação à GelMax, sua capacidade de absorver o silano APS foi superior ao do último caso.

Para o caso das argilas P50A e PH50A, imagina-se que o tratamento ácido não alterou a razão de aspecto destas argilas. Porém, o aumento da área superficial da argila PH50A foi devido à desorganização de suas lamelas em função do pré-tratamento ácido.

Em meio líquido, principalmente em meio aquoso, ao submeter uma argila montmorilonítica a agitação, suas lamelas podem ser totalmente separadas uma das outras. Durante o processo de remoção de água da argila (filtração e/ou secagem), estas tornam a se empilhar, quase que perfeitamente. O tratamento ácido,

por sua vez, reduz a sobreposição organizada das lamelas, resultando na estrutura conforme esquematizado na Figura 3.22. Por este fato, ao tratar a argila com ácido (em condições adequadas) há um aumento de sua área superficial devido a uma maior exposição das superfícies de suas lamelas.



**Figura 3.22** – Efeito do tratamento ácido na área superficial da argila: (a) sem o pré-tratamento, menor área superficial e (b) com o pré-tratamento, maior área superficial.

A argila PH50A possui um espaçamento basal semelhante à argila P50A, porém a vantagem da primeira é justificada pela sua área superficial, que de acordo com os dados na Tabela 3.19 é muito superior ao segundo caso (em torno de 15 vezes). Como já comentado, uma maior a área superficial da carga pode resultar em melhores propriedades do compósito polimérico.

**Tabela 3.19** – Área superficial das argilas modificadas com aminopropilsilano, sem (P50A) e com o pré-tratamento ácido (PH50A)

Argilas	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
P50A	7,90
PH50A	117,90

### 3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Na etapa de tratamento químico da argila procurou-se avaliar o efeito do tipo e concentração dos modificadores, catalisador (HCl), solvente (álcool e água), bem como da CTC e também da área superficial da argila.

Após a modificação química das argilas, os resultados revelaram um limite de intercalação dos silanos GPS e MPS, onde o espaçamento máximo das argilas modificadas com estes silanos foi em torno de 1,50 nm, contra 1,20 nm da argila pura.

Já na modificação da argila realizada com o silano APS, observou-se que o processo de intercalação deste silano esteve fortemente relacionado com sua concentração e também com o pH do meio. Neste caso, o uso de água como solvente resultou no melhor meio para se obter uma argila expandida, que ao empregar 50% em massa deste silano e pH entre 10-11 foi possível alcançar um espaçamento basal de 2,2 nm. Este resultado é muito expressivo, uma vez que para se alcançar tal espaçamento com os sais de amônio, é necessário que o mesmo tenha um grupo orgânico com pelo menos 18 átomos de carbono e concentração do alquilamônio igual ou superior à utilizada para o silano APS.

A argila virgem também foi submetida a um pré-tratamento ácido (HCl 2M), resultando em um aumento da área superficial de 34 para 205 m<sup>2</sup>/g. Este argila foi posteriormente modificada com APS em meio aquoso, nas melhores condições de pH e concentração do modificador. Segundo os dados de raios-X, a argila resultante mostrou um espaçamento basal semelhante ao obtido sem o pré-tratamento ácido, porém com maior área superficial.

Assim, em função das propriedades alcançadas nas argilas P50A e PH50A, elevado espaçamento basal, boa estabilidade térmica, e uma alta área superficial (no caso da última), estas foram selecionadas para serem incorporadas à resina de polipropileno visando a obtenção de nanocompósitos PP/Argila.

## **Capítulo 4**

# **Otimização das Condições de Extrusão**

Na obtenção de nanocompósitos via estado fundido, além do tratamento químico da argila, as condições operacionais de processamento têm um papel importante nas propriedades do produto final. Dentre estas têm-se a temperatura de processamento, taxa de alimentação, velocidade e configuração da rosca, viscosidade do polímero etc. Assim, devido à importância desta etapa, fez-se necessário avaliar o efeito de algumas destas variáveis nas propriedades de nanocompósitos polipropileno-argila.

Para atender este propósito, nesta etapa do trabalho foram utilizados dois tipos de resinas de polipropileno, o PP H301, com índice de fluidez de 10 g/10 min; e o PP H503, com índice de fluidez de 3,5 g/10 min. A argila empregada neste estudo foi uma argila comercial previamente modificada com sal de amônio quaternário. Este tipo de argila, conhecida como argila organofílica, tem sido amplamente empregada na obtenção de nanocompósitos em polipropileno, o que tende a facilitar o estudo sobre as variáveis de processamento.

Os nanocompósitos obtidos foram submetidos à caracterização morfológica, térmica e mecânica. Estes resultados permitiram determinar as condições ótimas de processamento para obtenção de nanocompósitos, e tal condição foi empregada para o processamento do polipropileno com as argilas modificadas com aminopropilsilano.

## 4.1 EXPERIMENTAL

### 4.1.1 Materiais

A argila empregada foi uma argila organofílica como nome comercial Visco-gel ED. Esta foi fornecida pela Bentec SpA, e seu tratamento químico foi baseado em sal de amônio quaternário (não revelado pelo fornecedor).

Quanto ao polipropileno, foram utilizadas as resinas H301 e H503, fornecidas pela Braskem, ambas com densidade de  $0,91 \text{ g/cm}^3$ , e índice de fluidez 10 e 3,5 g/10min, respectivamente.

Já o compatibilizante empregado foi um polipropileno enxertado com 1% de anidrido maleico (Pybond® 3200), fornecido pela Chemtura, com densidade de  $0,91 \text{ g/cm}^3$  e índice de fluidez de 110 g/10min.

### 4.1.2 Condições de Processamento

O processamento do polipropileno (PP) com argila foi conduzido em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional da APV modelo MPC/V30 DE, com velocidade de rotor de 100 rpm. A taxa de alimentação empregada foi de 20 kg/h, e o material foi dosado apenas pelo alimentador principal. A temperatura de cada zona foi de 180, 190, 200, 210 °C, a partir da alimentação até a matriz. Três perfis de rosca foram adotados para o processamento dos materiais, como mostrado na Figura 4.1.



**Figura 4.1** – Configurações das roscas empregadas para a obtenção dos nanocompósitos na extrusora dupla rosca. O fluxo do fundido é da direita para esquerda.

Os nanocompósitos foram preparados tendo a seguinte composição em massa: 75% de PP, 25% de PPAM, e 5% de argila. Os materiais extrudados foram em seguida granulados.

### 4.1.3 Condições de Injeção

Os grânulos dos materiais processados foram injetados em moldes de corpos de prova específicos para análise em ensaios mecânicos sob tração, com dimensões determinadas segundo as normas ASTM D-638. Utilizou-se uma injetora Arburg All Rounder M-250, operando nas seguintes condições: temperatura das zonas de 180 – 190 – 200 – 210 – 200 °C; pressão de injeção de 1100 bar; velocidade de Injeção 3 cm<sup>3</sup>/s; temperatura do molde de 40 °C; pressão de recalque de 650 bar; tempo de resfriamento de 10 s, e tempo de recalque de 5s.

#### **4.1.4 Caracterização dos Nanocompósitos PP/Argila**

##### *4.1.4.1 Difração de Raios X*

A difração de raios X foi realizada à temperatura ambiente em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 no intervalo de  $2\theta = 1,5$  a  $30^\circ$  com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Os ensaios foram conduzidos em corpos de prova injetados (os mesmos para o ensaio de resistência sobre tração). Neste último caso, tomou-se a cuidado de incidir o feixe de raios X na região central do corpo de prova. O equipamento foi operado utilizando a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 0,15406$  nm), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

##### *4.1.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)*

As imagens de campo claro foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902, operando a 80 keV. Uma câmera Proscan Slow Scan controlada pelo software AnalySis 3.0 foi usada para aquisição das imagens. Foram diretamente examinadas seções de 50 nm de espessura, obtidas em um crio-ultramicrotomo Leica a  $-100^\circ\text{C}$ , a partir de amostras retiradas da parte central de corpos de prova injetados.

##### *4.1.4.3 Análise Termogravimétrica (TG)*

As análises das amostras injetadas foram realizadas em uma faixa de temperatura de 30 a  $950^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo constante de argônio. Para este ensaio foram pesadas aproximadamente 10 mg da amostra em pó. Foi utilizada uma termobalança TGA modelo 2950, da TA Instruments.

#### 4.1.4.4 Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em amostras retiradas dos corpos de prova com a seguinte programação: aquecimento rápido de 30 a 200 °C, com isoterma de 5 minutos na temperatura final, resfriamento até -50 °C a 20 °C/min, com isoterma de 15 minutos, e segundo aquecimento até 200 °C a 20 °C/min. O equipamento utilizado foi um DSC modelo 2910, da TA Instruments, operando sob atmosfera de argônio.

#### 4.1.4.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas dos materiais injetados foram realizadas em frequência fixa de 1Hz, taxa de aquecimento de 2 °C/min e faixa de temperatura de -50 a 180 °C. O equipamento utilizado foi o DMTA V da Rheometric Scientific. As amostras submetidas ao ensaio (1 mm de espessura, 3 mm de largura e 20 mm de comprimento), foram obtidas a partir de cortes longitudinais do centro de corpos de prova confeccionados para ensaios de resistência sob tração.

#### 4.1.4.6 Ensaios Mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados sobre corpos de prova do tipo gravata em uma máquina universal de ensaio da EMIC, modelo DL2000, segundo a norma ASTM D-638, com taxa de deformação constante de 50 mm/min.

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com Vaia e colaboradores<sup>15</sup>, nanocompósitos podem ser obtidos diretamente por intercalação do polímero fundido, no qual as cadeias poliméricas difundem entre as lamelas que constituem a argila.

A incorporação de argilas em matrizes poliméricas por processamento é um meio promissor para a obtenção de nanocompósitos, apresentando um grande potencial de expansão desta tecnologia para aplicações comerciais. Nesta técnica, os nanocompósitos podem ser formulados diretamente em dispositivos de mistura.

Na obtenção de nanocompósitos por processamento, fatores reológicos e termodinâmicos são importantes na delaminação da argila e nas propriedades do produto final. Isto é, a dispersão da argila não depende apenas do seu tratamento químico, mas também é governada pelas condições de mistura, isto é, viscosidade da matriz polimérica, taxa média de cisalhamento e tempo de residência do fundido no misturador<sup>15,17</sup>.

Em processamentos de materiais compósitos que envolvem a incorporação de cargas fibrilares, o objetivo é maximizar a mistura distributiva e minimizar a mistura dispersiva (ou redução do tamanho da carga)<sup>68</sup>. Todavia, no caso de cargas particuladas ou laminadas como as argilas, a meta é melhorar os dois tipos de misturas, e essa condição pode ser alcançada com eficácia em misturadores como extrusoras de rosca dupla.

Extrusoras de rosca dupla possuem roscas que rotacionam no mesmo sentido (co-rotacional) ou em sentidos opostos (contra-rotacional). Dependendo da separação entre as roscas, as extrusoras são classificadas como interpenetrante e não-interpenetrante. As roscas são geralmente modulares, consistindo de elementos de transporte, mistura, passo esquerdo e outros dispositivos especiais<sup>68</sup>.

As vantagens das extrusoras de rosca dupla abrangem a capacidade de processar mais eficientemente materiais de alimentação complicada, de menor sensibilidade do fluxo à pressão, e distribuição estreita do tempo de residência, o que favorece o controle de processamentos reativos. A melhora na capacidade de mistura inerente a extrusoras de rosca dupla facilita a mistura distributiva dos componentes individuais e elimina flutuações de temperatura do fundido, que poderia ocasionar a degradação de materiais sensíveis ao calor<sup>68</sup>.

Devido aos recursos oferecidos pelas extrusoras de rosca dupla, neste trabalho, a mistura entre o polímero e a carga foi conduzida em uma extrusora de

rosca dupla co-rotacional APV – MPC/V30 DE. Em particular, esta extrusora possui elementos de rosca intercambiáveis, que permitem a elaboração de um grande número de perfis de rosca, específicos para cada necessidade. Estes elementos podem ser agrupados em dois tipos:

Elementos de transporte ou condução – possuem essencialmente caráter de carregar o material para frente. Para tanto, o passo deste tipo é relativamente grande. Além disso, esses possuem canais entre filetes parcialmente preenchidos.

Elementos de mistura – possuem passos bem menores compostos por vários discos com ângulo de defasagem entre si, produzindo fluxo na direção transversal ao canal da rosca, além de um alto grau de cisalhamento de mistura distributiva e dispersiva. O aumento do ângulo entre disco para 90°, provoca aumento no desempenho da mistura longitudinal e dispersiva, porém há perda na mistura distributiva e transporte do material<sup>17</sup>. Discos largos promovem uma boa mistura longitudinal e dispersiva, enquanto discos estreitos promovem uma melhor mistura distributiva e transporte de material. Os elementos de mistura podem ainda ser combinados de forma a forçar o material na direção contrária ao fluxo, gerando contrapressão e aumento no nível de preenchimento dos elementos imediatamente anteriores. O cisalhamento é intenso, aumentando o tempo de residência e promovendo uma mistura bem mais severa<sup>17</sup>.

Os perfis de rosca foram construídos em uma barra com L/D (razão entre comprimento e diâmetro) de 13, tendo em sua constituição elementos de transporte e de mistura. Os elementos de mistura diferiram para cada perfil de rosca utilizado, resultando em diferentes intensidades de cisalhamento. Todos os perfis apresentaram também um elemento conhecido como estrangulador, localizado sempre após a região de mistura. Este possui canais bem estreitos em sua borda, com a finalidade de reter o fundido na região de mistura, que por sua vez aumenta o tempo de residência do material.

O perfil de rosca 1 é caracterizado por possuir uma região de mistura composta de 16 discos angulados em 90°. Já o perfil de rosca 2 apresenta uma região de mistura dispersiva mais branda, composta por 5 discos angulados em 45°, uma

outra região de mistura dispersiva mais intensa composta por 11 discos angulados em  $90^\circ$ , e uma região de passo esquerdo, localizada após os elementos de mistura intensa composta por 5 discos angulados em  $-45^\circ$ . O perfil 3 apresenta duas regiões de mistura intensa, sendo a primeira composta de 10 discos angulados em  $90^\circ$  seguida por um estrangulador; a segunda composta por 6 discos angulados em  $90^\circ$ , seguida por uma região de passo esquerdo composta por 5 discos angulados em  $-45^\circ$ .

Com o propósito de realizar um estudo sobre o efeito do perfil de rosca nas propriedades dos nanocompósitos, foi necessário também escolher um tipo de argila como padrão. A argila organofílica denominada Viscogel ED é uma argila comercial quimicamente modificada com sal de amônio quaternário (o tipo de sal não é fornecido pelo fabricante). Esta argila apresenta um espaçamento basal em torno de 3,2 nm. A preparação de compósito a partir desta argila pode gerar informações sobre o efeito do perfil de rosca e do índice de fluidez da matriz polimérica na morfologia final, características importantes para serem aplicadas a outros compostos de PP/Argila.

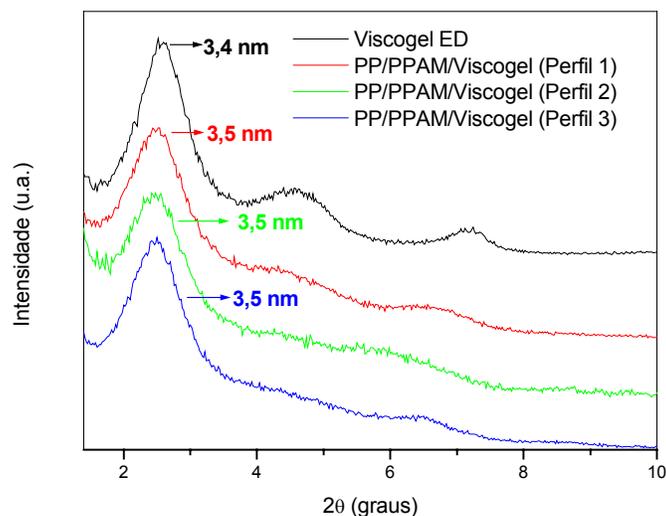
Para a realização de um trabalho comparativo, tanto o PP puro como a blenda PP/PPAM foram processados nas mesmas condições usadas para os compósitos. É importante salientar também que o termo “compósito” foi utilizado para denominar qualquer material contendo fases distintas, independentemente se seus domínios possuem dimensões nanométricas ou não.

### **4.2.1 Propriedades Morfológicas dos Compósitos**

Difração de raios X (DRX) é uma das técnicas utilizadas na caracterização estrutural e morfológica de nanocompósitos. Em nanocompósitos com morfologia intercalada, a estrutura multicamada é bem preservada, e com a intercalação do polímero há o deslocamento do pico de difração do plano 001 da argila para ângulos inferiores, significando um aumento dos espaços interlamelares, que pode ser determinado por DRX. Já em nanocompósitos que apresentam morfologia de-

laminada, o pico de difração da argila correspondente ao plano (001) não é observado no difratograma.

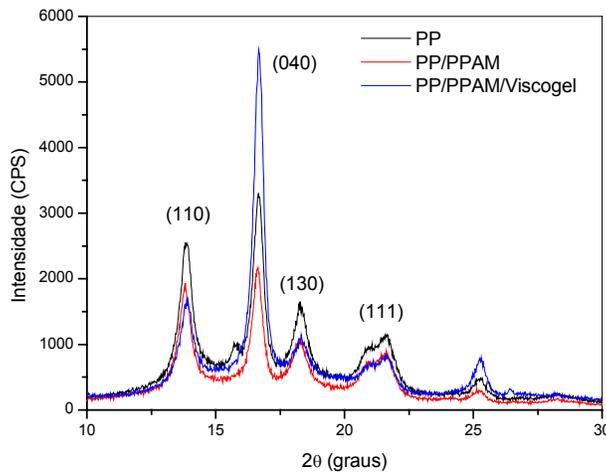
A Figura 4.2 apresenta os difratogramas dos compósitos obtidos a partir do processamento do PP H301 (IF = 10 g/10 min.) com a argila Viscogel para cada perfil de rosca e injetados em corpos de prova. A presença do pico de reflexão do plano (001) da argila em  $2\theta = 2,6^\circ$  indica que não houve completa delaminação da argila na matriz polimérica nos diferentes perfis de rosca. Além disso, observou-se que a posição do pico (001) da argila nos compósitos foi similar ao da argila não processada, sugerindo também que o polipropileno não intercalou entre as lamelas da argila. Caso tivesse ocorrido a intercalação, o pico de difração da argila teria se deslocado para ângulos inferiores.



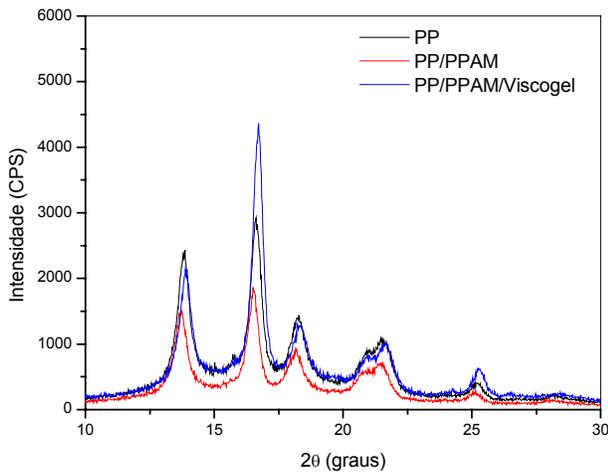
**Figura 4.2** – Influência do perfil de rosca no espaçamento basal da argila Viscogel ED nos compósitos extrudados e injetados. A resina base empregada foi PP H301 (MI = 10,0 g/ 10 min.).

Uma outra informação que pode ser obtida pela técnica de raios X é o efeito da argila na estrutura cristalina do polipropileno, como apresentado na Figura 4.3. Os picos de difração em  $2\theta = 13,9^\circ$ ;  $16,7^\circ$ ;  $18,3^\circ$ ; e  $21,6^\circ$  correspondem, respectivamente, aos planos (110), (040), (130) e (111) das fases cristalinas  $\alpha$  do polipro-

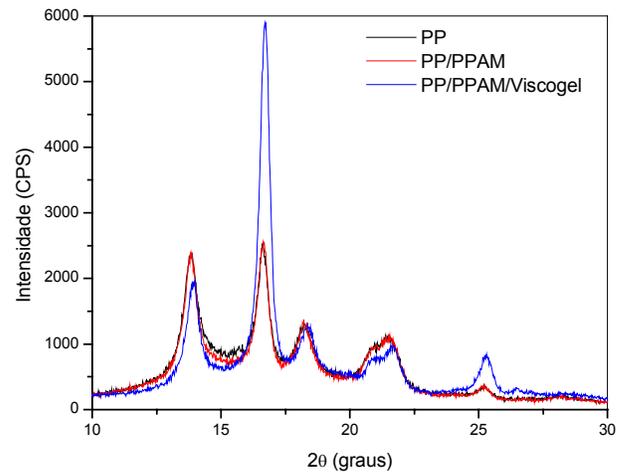
pileno<sup>5</sup>. Porém, as variações observadas nas intensidades dos mesmos são um indício de alterações da fase cristalina do polímero. Por exemplo, o pico de difração referente ao plano (040) encontra-se mais intenso em todos os materiais compósitos em relação ao PP H301 puro, principalmente para o compósito processado com o perfil de rosca 3.



(a)



(b)



(c)

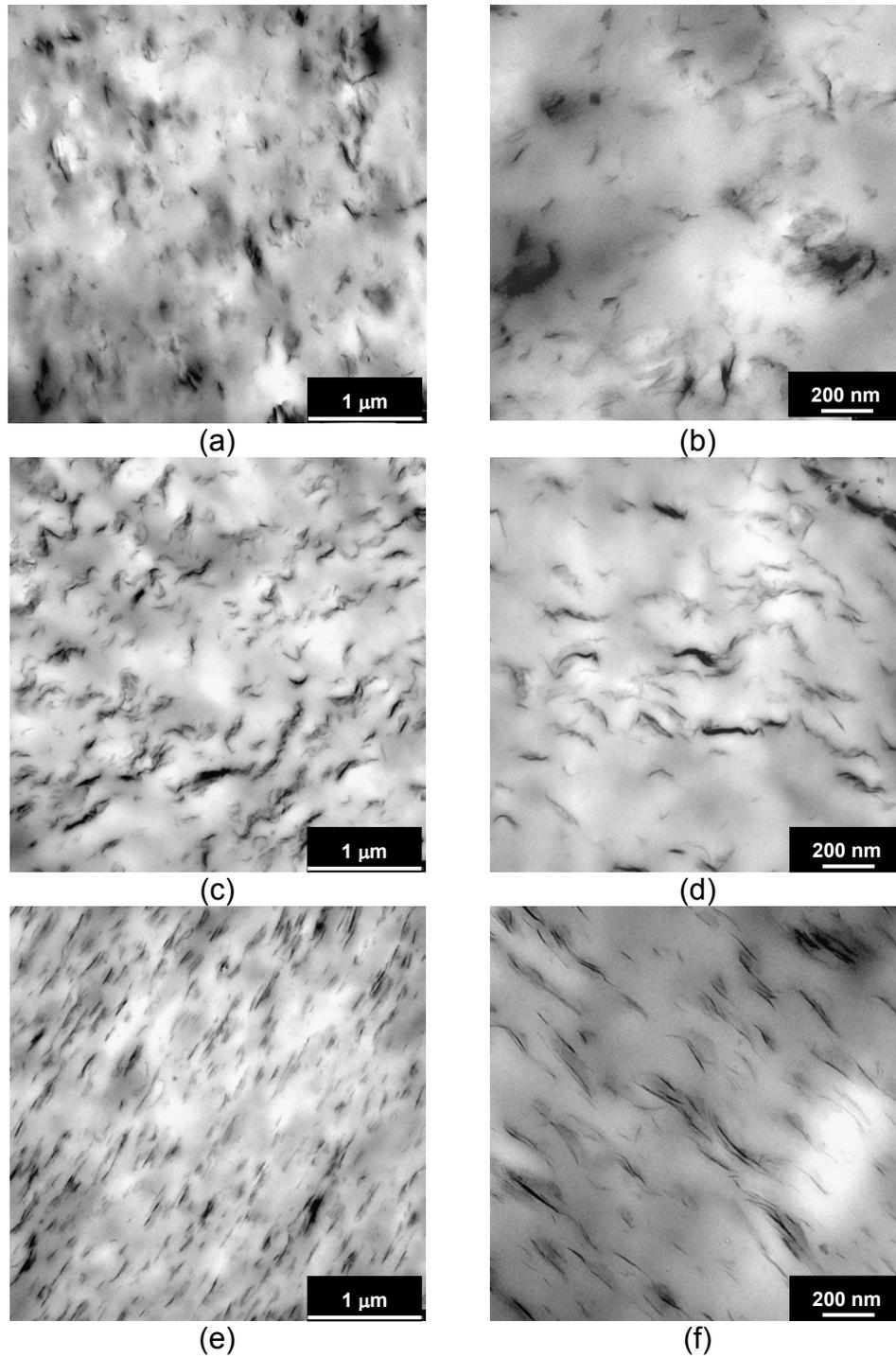
**Figura 4.3** – Efeito do perfil de rosca nos picos de difração do PP na resina pura, na blenda PP/PPAM, e no compósito PP/PPAM/Viscogel após extrusão e injeção em corpos de prova. (a) perfil 1, (b) perfil 2 e (c) perfil 3. A resina base empregada foi PP H301 (MI = 10,0 g/ 10 min.).

Fatores físicos e topológicos de cargas podem determinar seu efeito como agente nucleante em polímeros<sup>69</sup>. Uma prova da importância desses efeitos é o fenômeno de transcristalinidade em polipropileno. Em partículas anisotrópicas, como as argilas, pode ocorrer o crescimento de esferulitos no sentido normal à superfície da partícula<sup>70</sup>. Contudo, em locais de maior densidade de nucleação, os esferulitos colidem uns com os outros, de forma que o crescimento nas três direções se torna impedido e, por isso, os esferulitos crescem predominantemente em uma direção. Essa fase que se desenvolve é denominada transcristalina.

A presença da argila Viscogel na matriz do PP H301 provavelmente causou o aparecimento de transcristalinidade do polímero, favorecendo o crescimento preferencial dos esferulitos de PP na direção do plano (040), conforme observado nos difratogramas de raios X.

Complementando as análises efetuadas por difração de raios X, a morfologia dos materiais foi investigada também por microscopia eletrônica de transmissão, sendo as imagens apresentadas na Figura 4.4. Nestas, observou-se que o grau de delaminação foi fortemente influenciado pelo perfil de rosca empregado no processamento dos compósitos.

Na imagem correspondente ao perfil de rosca 1 (Figura 4.4a e 4.4a'), uma fração da argila encontra-se delaminada e outra na forma de agregados maiores, sem orientação preferencial da fase dispersa. Para o perfil de rosca 2 (Figura 4.4b e 4.4 b') houve uma redução dos agregados e, conseqüentemente, um maior grau de delaminação que o perfil anterior; neste caso, observou-se um certo grau de orientação da argila. Entretanto, o maior grau de delaminação e de orientação da argila foi alcançado com perfil de rosca 3 (Figura 4.4c e 4.4c'), em que as lamelas encontram-se em tamanhos mais reduzidos que nos casos anteriores.

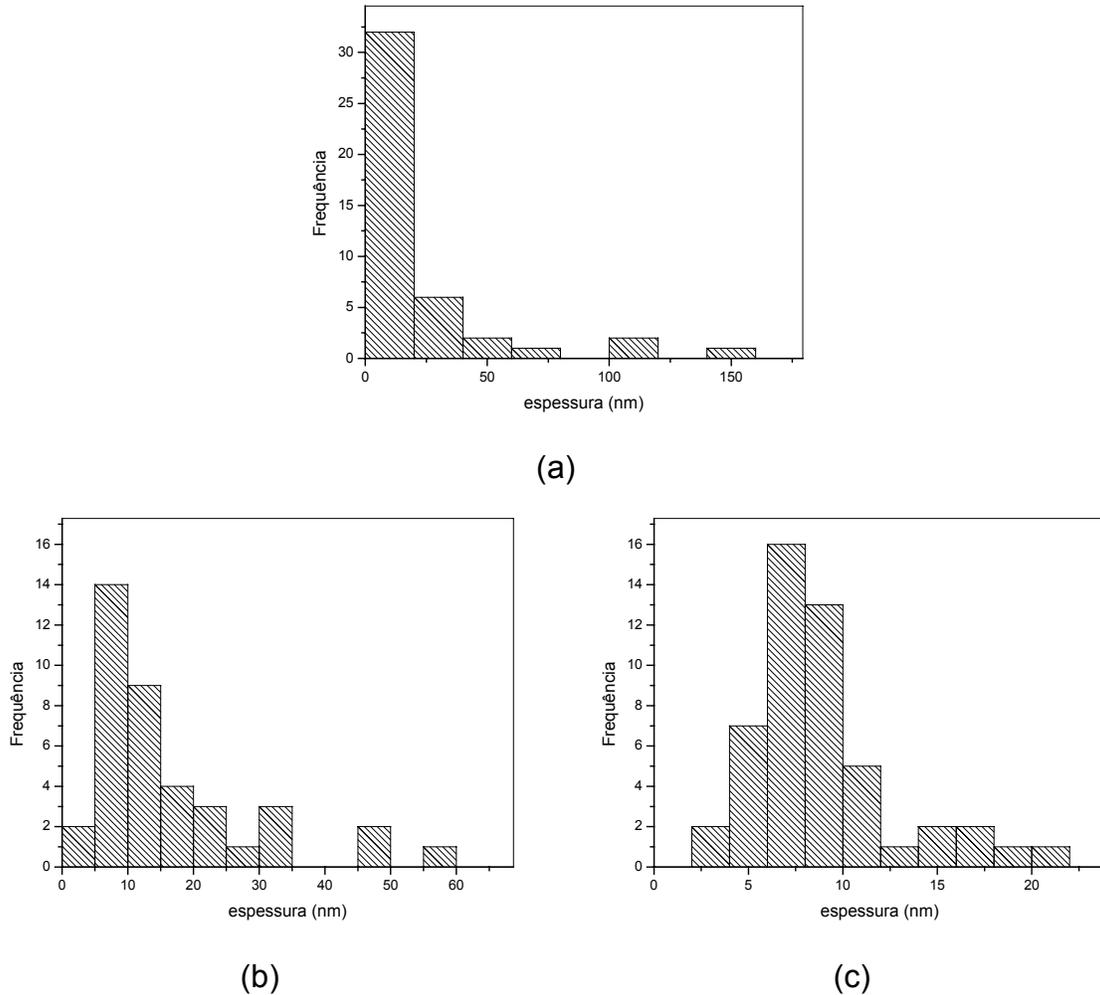


**Figura 4.4** – Imagens de TEM dos compósitos PP/PPAM/Viscogel injetados mostrando o efeito do perfil de rosca no grau de delaminação da argila: perfil 1 (a) baixa e (b) alta ampliação; perfil 2 (c) baixa e (d) alta ampliação; perfil 3 (e) baixa e (f) alta ampliação. A resina base empregada foi PP H301 (MI = 10,0 g/ 10 min.).

A partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível determinar a distribuição dos tamanhos das lamelas da argila dispersas na matriz do PP H301. Este tipo de análise foi realizada com auxílio do software Image Pro Plus 6.0 e, por meio de suas ferramentas gráficas, pôde-se discriminar os domínios escuros correspondentes às lamelas do silicato das regiões referentes à matriz polimérica. Após a diferenciação das fases, fez-se automaticamente a contagem das lamelas e a determinação de suas espessuras. Os resultados obtidos foram organizados na forma de histogramas, que podem ser visualizados na Figura 4.5.

Os histogramas a seguir correspondem às medidas efetuadas a partir das micrografias *b*, *d* e *f* mostradas na Figura 4.4. Com o uso deste método pôde-se quantificar o efeito do perfil de rosca no grau de delaminação da argila.

Comparando-se os histogramas aos compósitos de argila com PP H301 obtidos nos perfis de rosca 1 (Figuras 4a) e 2 (Figuras 4b), nota-se que alguns domínios apresentaram espessuras acima de 100 nm; porém, a maior fração dos domínios se distribuiu abaixo deste valor. Já o compósito processado com o perfil de rosca 3 apresentou domínios com espessuras mais reduzidas, praticamente se concentrando em valores abaixo de 30 nm, o que caracteriza-o como um verdadeiro nanocompósito.



**Figura 4.5** – Histogramas dos compostos PP H301 e argila Viscogel processados nos diferentes perfis de rosca em seguida injetados em corpos de prova: (a) perfil 1 (b) perfil 2 e (c) perfil 3.

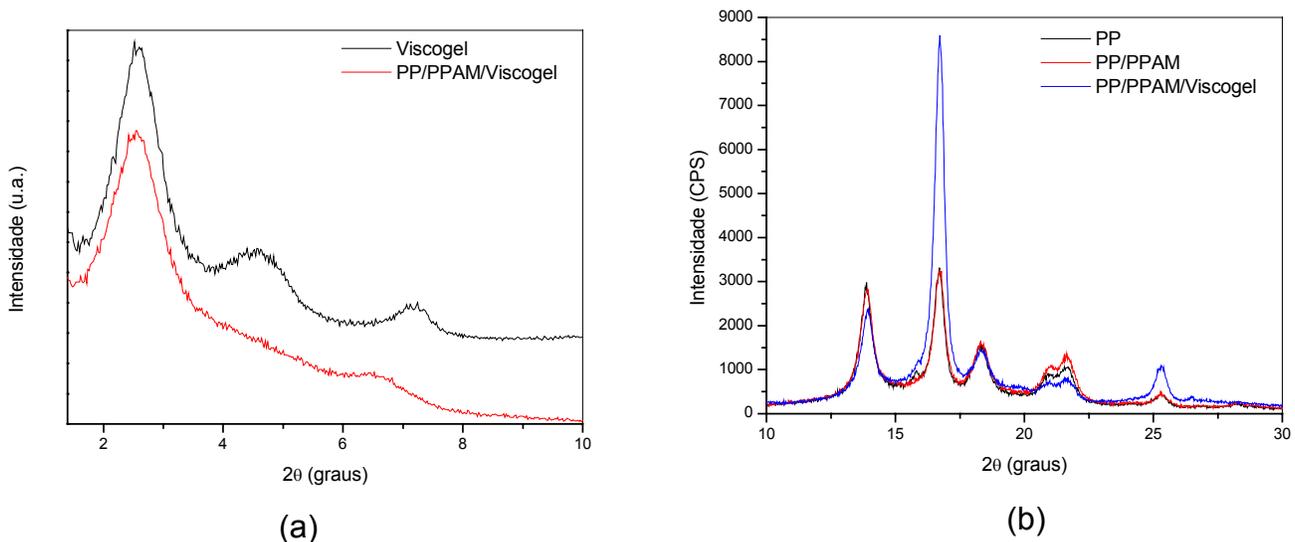
Os resultados mostrados até o momento evidenciaram como é importante a escolha do perfil de rosca para a obtenção de nanocompósitos poliméricos via extrusão. O perfil de rosca empregado influencia o tempo de residência e a taxa de cisalhamento durante o processamento. Contudo, sabe-se que a taxa de cisalhamento não é dependente apenas do perfil de rosca, mas também é influenciada pela viscosidade do polímero.

Quanto maior a viscosidade, isto é, quanto maior a massa molar, maior será o efeito de cisalhamento em processos de extrusão. Com base neste aspecto,

selecionou-se uma amostra de polipropileno de índice de fluidez menor, PP H503, cujo índice é de 3,5 g/10min, para o processamento com a argila Viscogel. A realização deste experimento foi conduzida com o perfil de rosca 3, uma vez que nestas condições obteve-se o nanocompósito com o maior grau de delaminação.

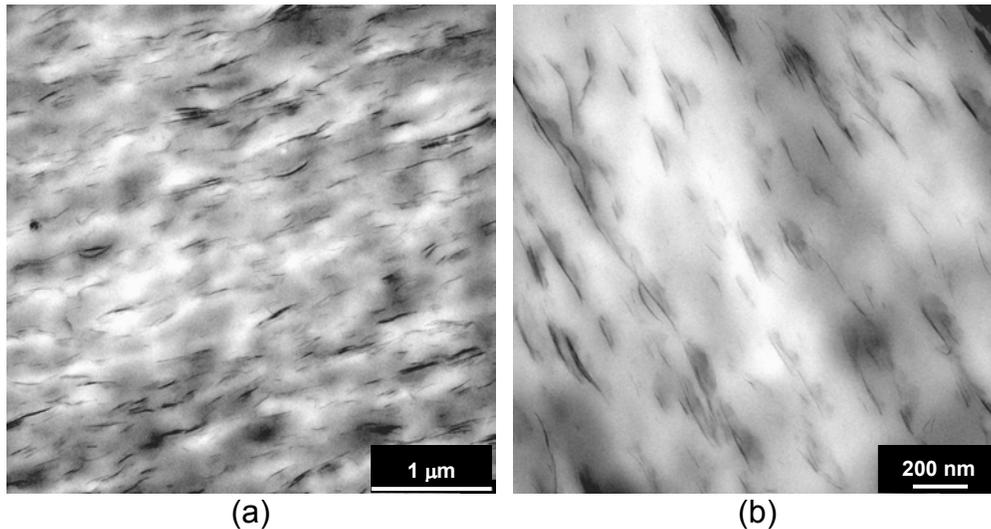
Os resultados de raios X na Figura 4.6a mostraram que mesmo utilizando o PP H503 (índice de fluidez menor) não houve a delaminação completa da argila nem o deslocamento do seu pico de difração do plano (001). Neste caso, a posição do pico de difração da argila Viscogel no compósito PP H503/Viscogel foi semelhante ao observado nos compostos PP H301/Viscogel.

Segundo observado na Figura 4.6b, o compósito obtido com PP H503 apresentou perfis de difração de raios X semelhantes aos obtidos com PP H301, com o mesmo perfil de rosca.



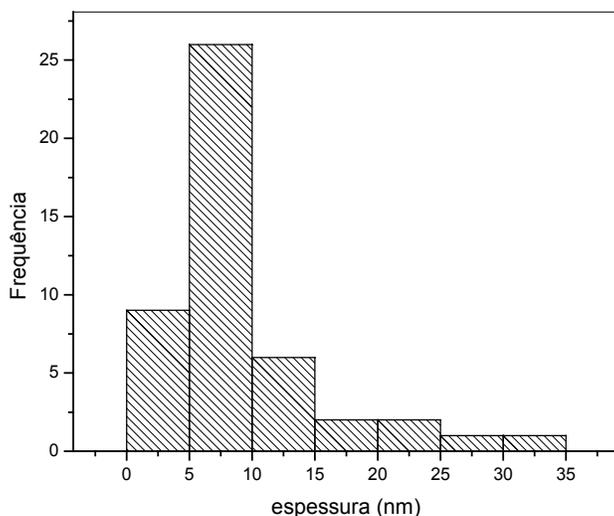
**Figura 4.6** – Difractogramas do PP puro, PP/PPAM e PP/PPAM/Viscogel processado em extrusora de rosca dupla com perfil de rosca 3 e em seguida injetados em corpos de prova: (a) reflexão dos planos da argila Viscogel ED em pó e incorporada no compósito, e (b) reflexões dos planos característicos do polipropileno. A resina base empregada foi PP H503 (MI = 3,5 g/10 min).

Análises da morfologia por TEM do compósito obtido a partir do PP H503 (Figura 4.7) revelaram um alto grau de delaminação e orientação da argila na matriz polimérica.



**Figura 4.7** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do PP/PPAM/Viscogel obtido a partir do PP H503 (IF = 3,5 g/10 min) em extrusora de rosca dupla no perfil de rosca 3 e em seguida injetado em corpos de prova: (a) baixa e (b) alta ampliação.

Fazendo-se o tratamento da micrografia da Figura 4.7b obteve-se o histograma que está mostrado na Figura 4.8. Nele pode ser verificado que a maioria das lamelas dispersas apresentou valores de espessura abaixo dos 30 nm, resultado similar ao obtido para a resina PP H301.

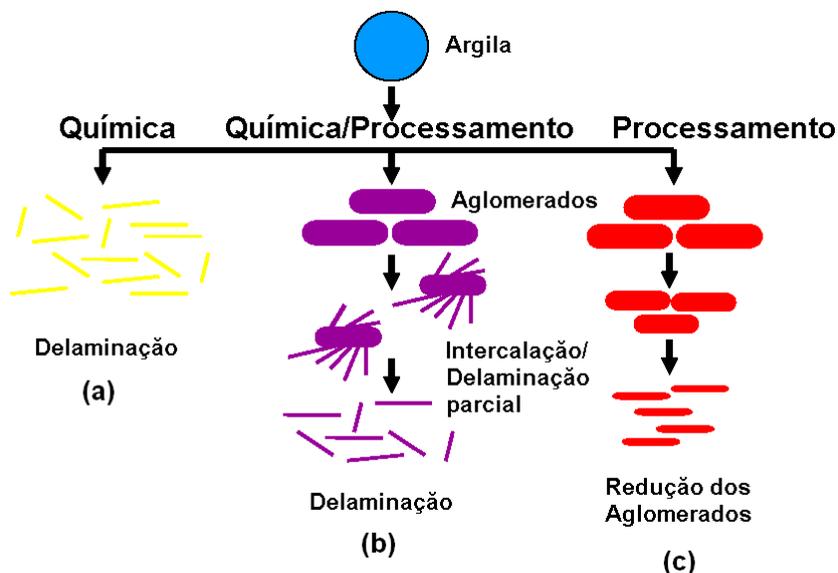


**Figura 4.8** – Histograma para o nanocompósito obtido a partir do PP H503 (IF = 3,5 g/10 min) com o perfil de rosca 3.

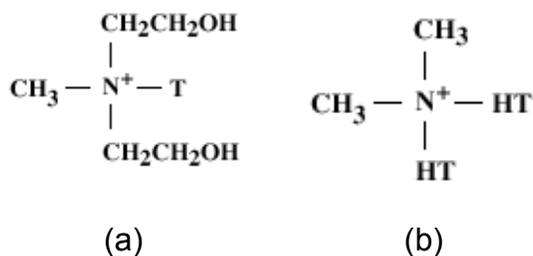
Dennis e colaboradores<sup>17</sup>, em seus estudos com poliamida e polipropileno, propuseram os mecanismos possíveis para a obtenção de nanocompósitos polímero/argila durante processamento. Esses autores observaram que a compatibilidade química entre o polímero e a argila determina as condições necessárias de extrusão para obter um nanocompósito com morfologia delaminada (Figura 4.9).

Quando a argila é compatível quimicamente com o polímero, condições brandas de processamento podem ser utilizadas para a obtenção do nanocompósito (rota *a* na Figura 4.9), conforme observado por Dennis na obtenção do nanocompósito poliamida/argila Cloisite 30B (a estrutura do sal de amônio é mostrado na Figura 4.10a). Se a argila e o polímero são parcialmente compatíveis, as condições de processamento devem ser otimizadas para se obter a delaminação da argila, como adotar um perfil de rosca tendo elementos que desenvolvam uma boa mistura dispersiva (rota *b* na Figura 4.9). Essa condição de mistura foi necessária para obtenção do nanocompósito poliamida e a Cloisite 15A (a estrutura do sal de amônio é mostrado na Figura 4.10b). Mas, quando há incompatibilidade química entre o polímero e a argila, não é possível delaminar a argila na matriz polimérica

(rota c na Figura 4.9). Tal fato foi observado na extrusão do polipropileno/argila Cloisite 15A.



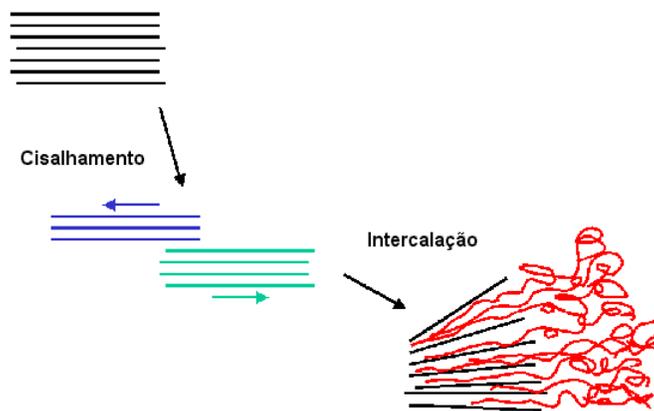
**Figura 4.9** – Mecanismos propostos para a obtenção de nanocompósitos durante o processamento. Três casos envolvendo o efeito da compatibilidade entre o polímero e a carga no grau de delaminação da argila (Ref. 17).



**Figura 4.10** - Sais de amônio usados para a obtenção das argilas organofílicas: (a) argila Cloisite 30B e (b) argila Cloisite 15A (Ref. 17).

No mesmo trabalho de Dennis, os autores também apresentaram um modelo para o processo de delaminação da argila durante extrusão com uma resina polimérica. Nesse modelo (Figura 4.11), primeiramente ocorre a redução de agregados da argila em partículas de tamanhos mais reduzidos. Esta etapa inicial

requer principalmente um alto cisalhamento. Em seguida, o polímero intercala entre a estrutura lamelar da argila, e, juntamente com a ação do cisalhamento, as lamelas são separadas umas das outras. Nesse último caso não é requerido um alto cisalhamento, uma vez que envolve principalmente a difusão do polímero entre as lamelas da argila.

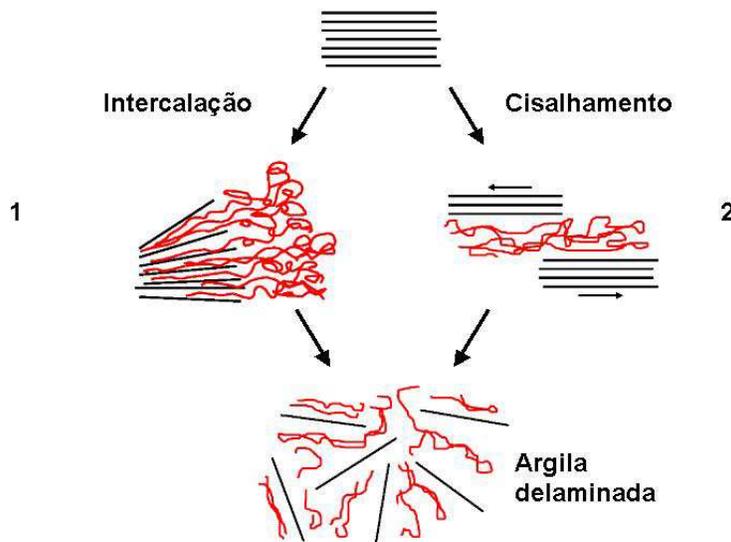


**Figura 4.11** - Esquema ilustrativo do mecanismo de delaminação da argila (Ref. 17).

Dennis e colaboradores concluíram que para desenvolver a compatibilidade química entre o polímero e a argila, e assim promover a intercalação do polímero e conseqüentemente a delaminação da carga, deve haver interações químicas favoráveis entre a matriz polimérica e a superfície do mineral.

Entretanto, a partir dos resultados de difração de raios-X (DRX) e de microscopia eletrônica de transmissão obtidos no presente trabalho, observou-se que mesmo não sendo detectada a intercalação, por DRX, do polipropileno entre as lamelas da argila Viscogel, foi possível alcançar um alto grau de delaminação da mesma na matriz polimérica. Estes resultados sugerem que não houve compatibilidade química entre polímero-argila (mesmo com adição de compatibilizante), mas o efeito do cisalhamento foi o suficiente para promover a delaminação da argila. Assim é sugerida uma alteração nos mecanismos propostos por Dennis para explicar a dispersão da argila na matriz do polímero.

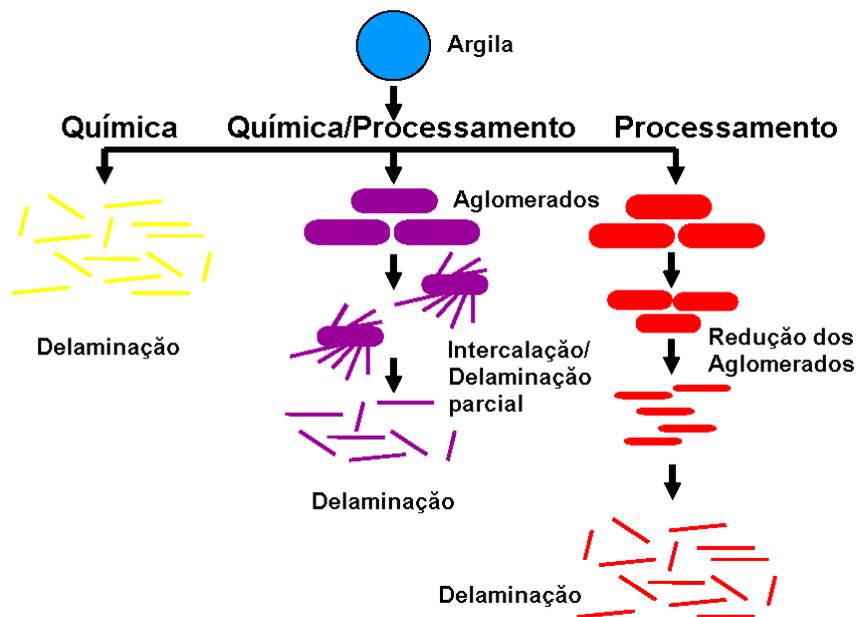
Na Figura 4.12 é apresentada esquematicamente uma nova rota de delaminação da argila. No caminho 1, que representa a via tradicional, o polímero intercala entre as lamelas da argila e, em seguida, pode ocorrer a delaminação parcial ou total da argila. No caminho 2, que é a nova rota de delaminação, a fricção dos agregados lamelares que constituem a argila e a matriz polimérica, promove a separação das lamelas da argila sem o processo de intercalação. Este efeito depende da interação entre as lamelas e da taxa de cisalhamento imposta durante o processamento.



**Figura 4.12** – Mecanismo proposto para a delaminação da argila em matriz polimérica no estado fundido.

Acredita-se que quando há uma ótima compatibilidade entre o polímero e a argila, a delaminação deva ocorrer principalmente pelo caminho 1. No caso de uma compatibilidade parcial, a delaminação é possível pela combinação dos caminhos 1 e 2. No último caso, no qual não há uma compatibilidade entre os constituintes, ainda é possível obter um elevado grau de delaminação via caminho 2, desde que o tratamento químico empregado na argila reduza efetivamente as interações entre as suas lamelas e o cisalhamento no processamento seja intenso.

Deste modo, o esquema apresentado por Dennis na Figura 4.9 foi também alterado em função dos resultados obtidos no presente trabalho. Deve-se lembrar que o PPAM não atuou como compatibilizante, uma vez que não houve o aumento do espaçamento basal da argila Viscogel no nanocompósito obtido. O novo esquema é ilustrado na Figura 4.13. Nesta figura é acrescentada a etapa de obtenção de nanocompósito via processamento, sem a necessidade do uso de compatibilizante.



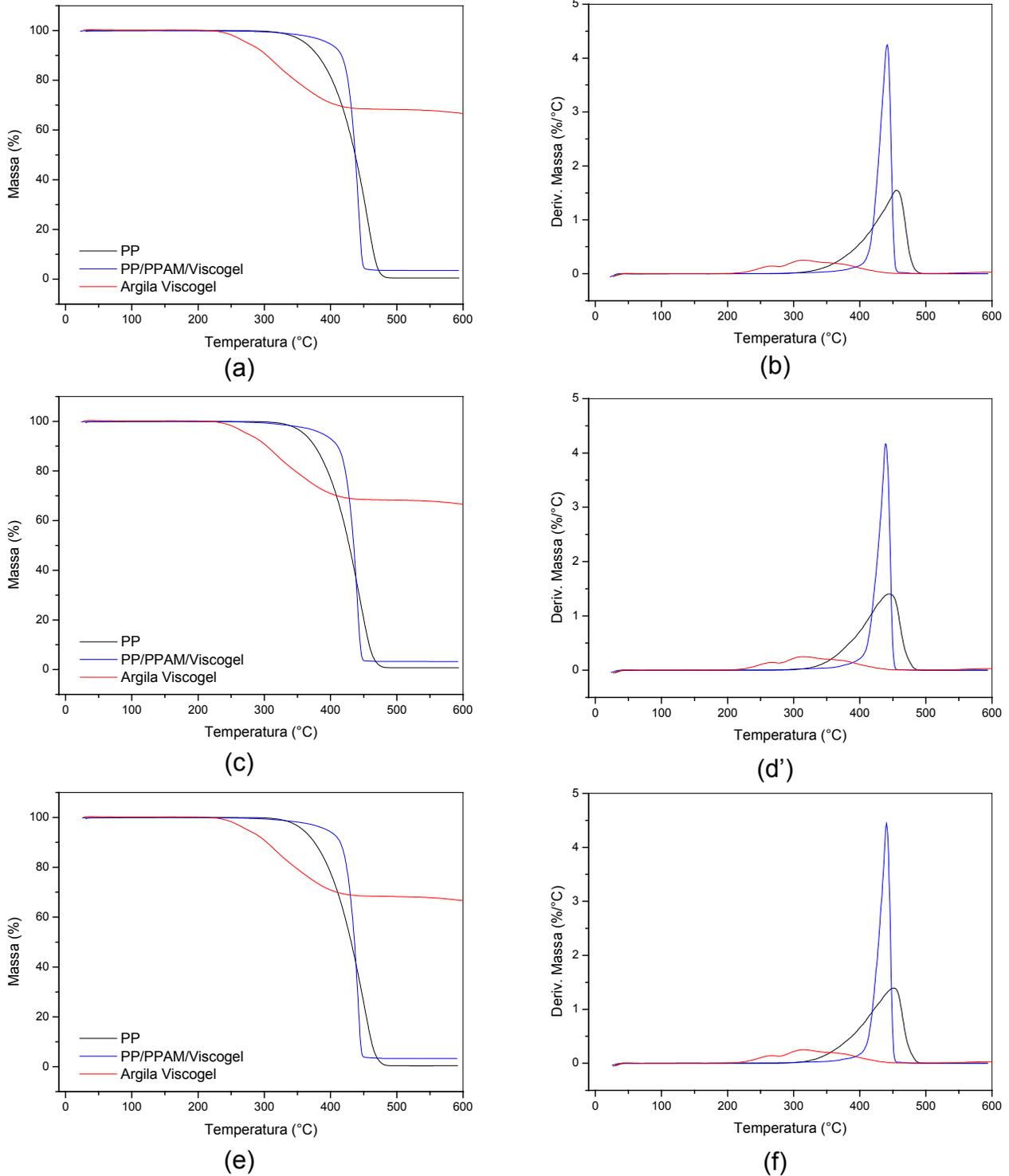
**Figura 4.13** – Complemento ao modelo ilustrativo proposto por Dennis e colaboradores, mostrando a possibilidade de obter um nanocompósito via processamento na ausência de compatibilidade química entre os seus constituintes.

## 4.2.2 Propriedades Térmicas

A técnica de TG foi utilizada no estudo da estabilidade térmica dos materiais obtidos pela mistura do PP H301 com argila Viscogel. A variável escolhida para tal finalidade foi a temperatura de perda de 5% em massa ( $T_{5\%}$ ) do material de partida. Os resultados obtidos neste procedimento encontram-se na Figura 4.14 e na Tabela 4.1.

De acordo com os resultados de TG, os compósitos apresentaram temperatura de perda de 5% em massa ( $T_{5\%}$ ) em aproximadamente 30 °C maior que a do PP H301 puro. Em muitos trabalhos da literatura, os autores atribuem esta melhora na estabilidade térmica à possibilidade das lamelas dispersas na matriz polimérica agirem como isolante térmico e/ou como barreira física para os produtos voláteis provenientes da degradação do polímero<sup>16,71, 72, 73</sup>. Além deste efeito, observou-se também que a degradação do polipropileno ficou restrita a uma faixa mais estreita de temperatura.

O uso desta técnica possibilitou também determinar a quantidade real de carga presente nos compósitos, medindo-se a massa relativa do resíduo gerado após a decomposição completa do polímero. Os valores dos resíduos foram inferiores ao valor nominal da argila na formulação dos compósitos, que foi de 5%. Este fato é um forte indício de que uma fração do sal de amônio presente na Viscogel foi degradado nas condições de cisalhamento e temperatura impostas durante o processamento. Conforme os dados de TG da argila Viscogel (linha vermelha na Figura 4.14), o sal de amônio corresponde cerca de 40% em massa da argila organofílica.



**Figura 4.14** – Curvas termogravimétricas do PP H301 puro e dos compósitos PP/PPAM/Viscogel obtidos a partir do PP H301 em extrusora de rosca dupla nos diferentes perfis de rosca. Perda de massa: (a) perfil 1, (c) perfil 2 e (e) perfil 3. Derivada da perda de massa: (b) perfil 1, (d) perfil 2 e (f) perfil 3.

**Tabela 4.1** – Valores de temperatura de perda de 5% em massa ( $T_{5\%}$ ) e de resíduo gerado após a completa degradação da matriz polimérica dos compósitos obtidos a partir do PP H301 nos diferentes perfis de rosca

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	Resíduo (%)
<b>Perfil 1</b>		
PP	362	-
PP/PPAM/Viscogel	397	3,2
<b>Perfil 2</b>		
PP	360	-
PP/PPAM/Viscogel	387	3,1
<b>Perfil 3</b>		
PP	357	-
PP/PPAM/Viscogel	394	3,3

Como o polipropileno é um polímero semicristalino, suas propriedades também são determinadas pela estrutura (arranjo, dimensões e perfeições dos esferulitos) e fração relativa da fase cristalina<sup>70</sup>. No entanto, é difícil uma correlação direta entre uma característica morfológica particular e propriedades macroscópicas, uma vez que variações nas condições de cristalização acarretam mudanças na maioria destas características simultaneamente. No caso de polipropileno é conhecido que aumento na cristalinidade e tamanho dos esferulitos resulta no aumento do módulo de elasticidade do polipropileno e perda da sua tenacidade<sup>70</sup>.

A introdução de um segundo componente, como por exemplo, a adição de carga inorgânica na matriz de polímero semicristalino, pode causar mudanças em sua fase cristalina, alterando suas propriedades. O efeito mais importante de cargas inorgânicas é sua capacidade de agir como agente nucleante<sup>70</sup>. Este efeito pode ser investigado por medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

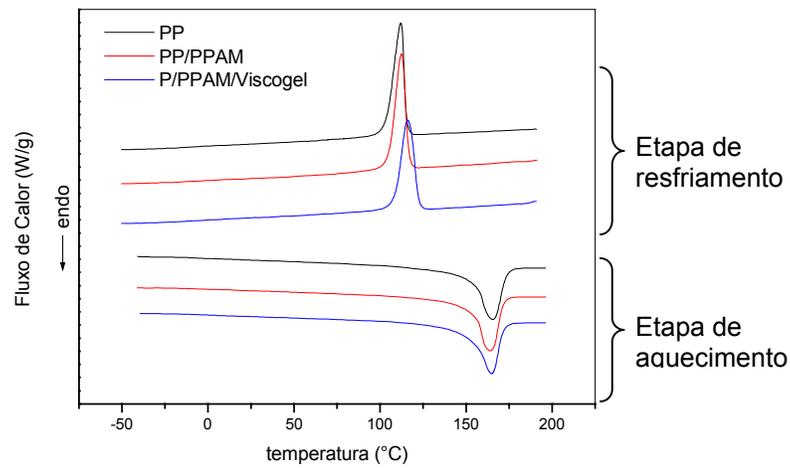
Neste trabalho, as análises de DSC foram realizadas primeiramente com aquecimento das amostras de 30 a 200 °C, e isoterma na temperatura final. Em seguida, o material foi resfriado até -50 °C, com isoterma nesta temperatura. Por fim, novamente foi feito o aquecimento do material até 200 °C.

Na Figura 4.15 encontram-se os resultados das análises de DSC para os materiais obtidos a partir da resina PP H301 sob os diferentes perfis de rosca. Com base nesta análise, foram determinados os seguintes parâmetros: grau de cristalinidade ( $X_c$ ), temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ), assim como as respectivas entalpias,  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_c$ . Como foram realizadas duas corridas nas análises de DSC dos materiais, foi convencionado usar nos resultados obtidos o índice 1 para os da primeira corrida (aquecimento e resfriamento), e o índice 2 para os da segunda corrida (somente aquecimento). Os resultados são indicados na Tabela 4.2.

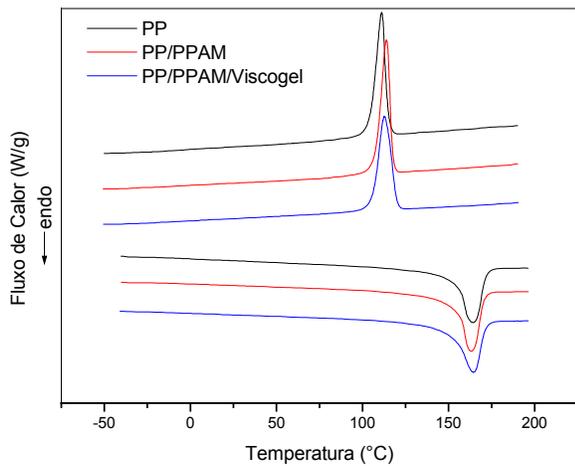
Deve-se ressaltar que os valores de entalpia para os compósitos foram corrigidos em função da concentração de carga (obtida por TG), isto é, os valores foram normalizados para 100% de polímero. A equação utilizada no cálculo do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^\circ} \times 100$$

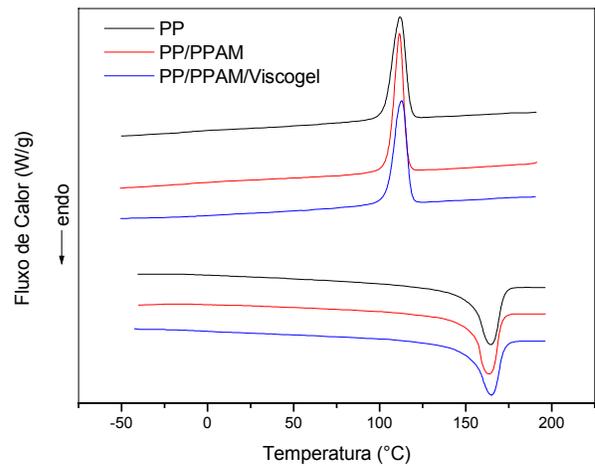
em que  $\Delta H^\circ$  é a entalpia de fusão do PP 100% cristalino, sendo seu valor igual a 209 J/g.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.15** – Curvas de DSC do PP puro, da blenda PP/PPAM e do compósito PP/PPAM/Viscogel obtidos a partir da resina PP H301 em extrusora de rosca dupla nos diferentes perfis de rosca: (a) perfil 1, (b) perfil 2 e (c) perfil 3. As 3 curvas inferiores se referem à etapa de aquecimento do polímero, enquanto que as 3 superiores são relativas à etapa de resfriamento do mesmo.

**Tabela 4.2** – Valores de temperaturas e entalpias de fusão e cristalização, assim como o grau de cristalinidade dos compostos obtidos a partir da resina PP H301 por extrusão nos diferentes perfis de rosca. O índice 1 significa a primeira corrida no DSC, enquanto que o 2 a segunda corrida

Amostra	T <sub>f1</sub> (°C)	ΔH <sub>f1</sub> (J/g)	T <sub>c1</sub> (°C)	ΔH <sub>c1</sub> (J/g)	X <sub>c1</sub> (%)	T <sub>f2</sub> (°C)	ΔH <sub>f2</sub> (J/g)	X <sub>c2</sub> (%)
<b>Perfil 1</b>								
PP	168	98	112	102	47	165	102	49
PP/PPAM	166	94	112	101	45	163	100	48
PP/PPAM/Viscogel	167	95	116	100	45	164	102	49
<b>Perfil 2</b>								
PP	168	95	111	101	45	164	100	48
PP/PPAM	167	97	114	104	46	164	103	49
PP/PPAM/Viscogel	167	96	113	101	46	165	102	49
<b>Perfil 3</b>								
PP	167	97	112	102	46	165	100	48
PP/PPAM	166	93	112	101	44	164	100	48
PP/PPAM/Viscogel	166	96	113	102	46	165	101	48

Nos compósitos obtidos a partir do PP H301, apenas o processado com o perfil de rosca 1 apresentou um aumento na temperatura de cristalização, em torno de 4 °C; para os outros casos não ocorreu o mesmo efeito. A morfologia destes materiais por TEM revelou que o tamanho médio das dispersões da argila na matriz de PP foi maior para o compósito extrudado no perfil de rosca 1. Assim, com bases nestas informações pode-se supor que a ação nucleante da argila está associada a um tamanho mínimo de sua dispersão, no qual abaixo deste valor perde-se seu efeito como agente nucleante, como ocorrido nos compósitos processados nos perfis de rosca 2 e 3.

Além das análises térmicas, como TG e DSC, a análise dinâmico-mecânica, DMA ou DMTA, tem sido amplamente empregada para caracterização de materiais poliméricos através da detecção de processos de relaxação, tanto macroscópicos como moleculares<sup>74</sup>. Esta técnica fornece informações sobre o mó-

dulo de armazenamento ou elásticos ( $E'$ ), o módulo de dissipação viscosa, e sobre o amortecimento mecânico ou atrito interno ( $\tan\delta$ ). A partir destas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, rigidez, módulo e obter dados acerca do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos<sup>74</sup>.

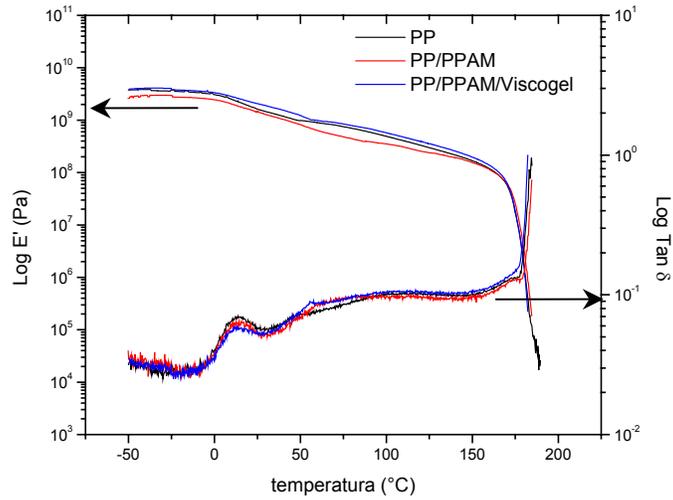
Desta forma, os compósitos obtidos, assim como do polímero puro, PP H301, e da blenda PP/PPAM, foram submetidos à análise de DMA, sendo o comportamento viscoelástico destes materiais revelado nas curvas de  $E'$  e de  $\tan\delta$ , segundo a Figura 4.16. Os corpos de prova para este ensaio foram obtidos a partir de cortes longitudinais retirados do centro dos corpos de prova para ensaios de resistência sob tração.

Com base na curva de  $\tan\delta$ , o PP apresentou as seguintes relaxações: a primeira, em torno de 10 °C, atribuída à transição vítrea; a segunda, na região de 50-100 °C, referente à relaxação cristalina<sup>4</sup>. Esta última transição pode estar associada à fusão de fases meta-estáveis com posterior recristalização, e fusão em temperaturas acima de 160°C<sup>74</sup>. Este fenômeno foi possível de ser visualizado pela análise de DMA devido à alta sensibilidade desta técnica, em relação à de DSC<sup>74</sup>.

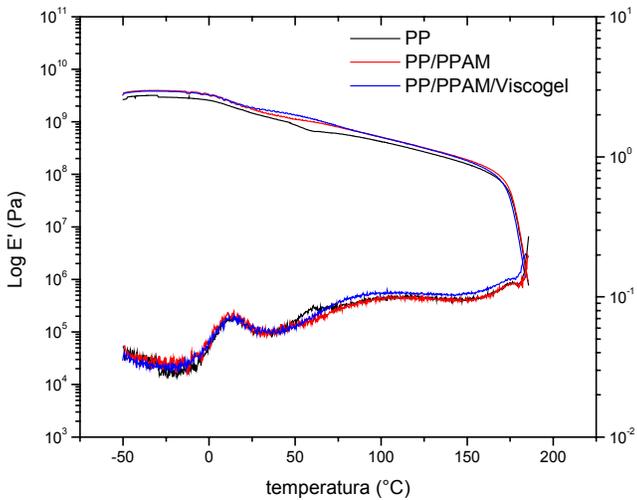
Agora, ao observar a região que compreende a evolução do módulo  $E'$  para o PP H301 puro e a blenda PP/PPAM, percebe-se que a presença do compatibilizante alterou tal propriedade; ora reduzindo o módulo (curva em vermelho na Figura 4.16a), ora causando um leve aumento no mesmo (curvas em vermelho nas Figuras 4.16b e c).

Em função do efeito do PPAM, a curva de módulo da blenda PP/PPAM foi adotada com base de comparação para os compósitos PP/PPAM/Viscogel. Dessa forma, observando os resultados referentes aos materiais processados nos perfis de rosca 2 e 3, a adição da carga não proporcionou nenhum efeito de reforço mecânico no polímero, uma vez que as curvas de módulo  $E'$  na região elástica dos materiais compósitos se sobrepuseram à respectiva curva da blenda PP/PPAM. Um comportamento contrário ocorreu para os materiais processados no perfil de

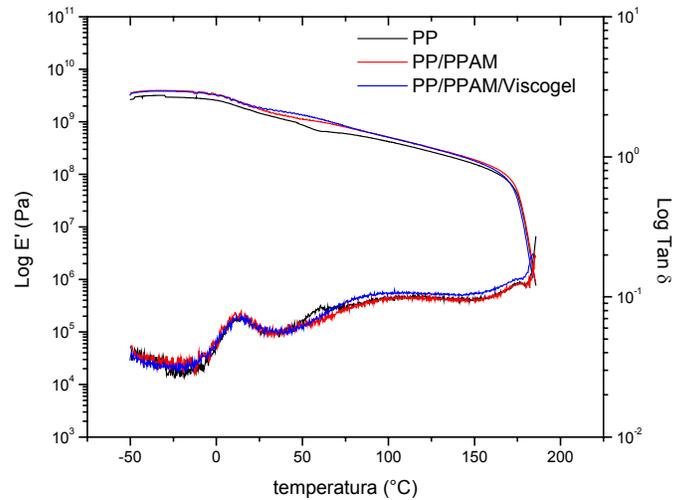
rosca 1, onde pode-se observar um ganho no módulo no composto PP/PPAM/Viscogel em relação a blenda PP/PPAM; porém, o mesmo não ocorreu para o composto se comparado à curva relacionada ao PP puro.



(a)



(b)



(c)

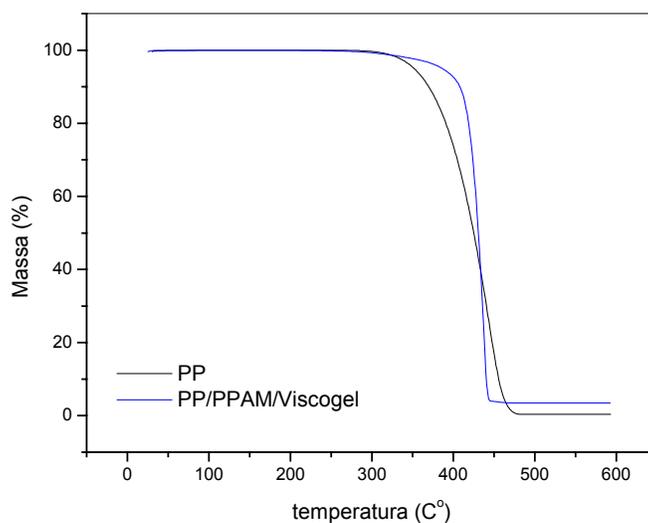
**Figura 4.16** – Curvas de DMA para os compósitos de PP/PPAM/Viscogel obtidas a partir do PP H301 nos diferentes perfis de rosca: (a) perfil 1, (b) perfil 2 e (c) perfil 3

Com relação à dispersão do argilomineral, os nanocompósitos poliméricos podem apresentar morfologia intercalada ou delaminada. Normalmente ambas coexistem em um mesmo material, podendo haver predominância de uma morfologia sobre a outra.

É dito na literatura que nanocompósitos apresentando estrutura intercalada, o polímero encontra-se confinado entre as lamelas da argila, sendo que neste arranjo, as cadeias poliméricas perdem a sua mobilidade<sup>5,22</sup>. Se a morfologia predominante for intercalada, a perda da mobilidade polimérica se reflete no aumento da temperatura de transição vítrea do polímero, e este comportamento pode ser facilmente detectado pela análise de DMA. Assim, esta técnica se torna mais uma ferramenta para avaliar a morfologia de nanocompósitos poliméricos.

As curvas de  $\tan \delta$  foram utilizadas para verificar o comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos obtidos. Os resultados na Figura 4.16 mostram que não houve diferenças na  $T_g$  entre o polipropileno puro (PP H301) e os compósitos. Isto indica que o polímero não se encontra intercalado entre as lamelas da argila, ou que a morfologia predominante é do tipo delaminada, confirmando os resultados observados por medidas de difração de raios-X e por microscopia eletrônica de transmissão.

As propriedades térmicas dos compósitos preparados com o polipropileno PP H503 (IF = 3,5 g/10 min) também foram avaliadas. Na Figura 4.17 podem ser visualizadas as curvas termogravimétricas dos materiais obtidos com o perfil de rosca 3. De modo similar ao PP H301 (IF = 11 g/10 min), houve uma melhora na estabilidade térmica ao se adicionar 5% de argila Viscogel no polímero. O nanocompósito em questão apresentou-se aproximadamente 30 °C mais estável que o PP puro, segundo a  $T_{5\%}$  mostrada na Tabela 4.3.

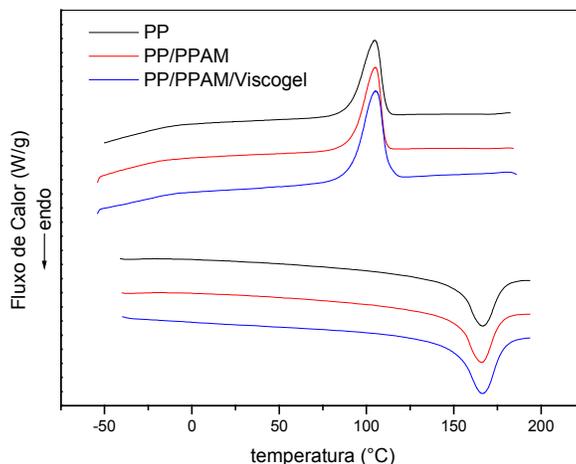


**Figura 4.17** – Curvas termogravimétricas dos materiais obtidos por extrusão com o perfil de rosca 3 a partir do PP H503.

**Tabela 4.3** – Valores da temperatura de perda de 5% em massa ( $T_{5\%}$ ) e do resíduo gerado após a completa degradação da matriz polimérica dos compostos obtidos a partir do PP H503 em extrusora de rosca dupla com perfil de rosca 3

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PP	351	-
PP/PPAM/iscogel	386	3,2

As medidas de DSC dos materiais baseados no PP H503 (IF = 3,5 g/10 min) estão apresentadas na Figura 4.18. Para esta matriz polimérica houve aumento das entalpias de fusão e de cristalização do nanocompósito quando comparado com o PP puro, porém as respectivas temperaturas não mostraram alterações significativas. A partir do cálculo de cristalinidade, observou-se que a matriz polimérica do nanocompósito é aproximadamente 18% mais cristalina do que o PP puro, sendo esse fato atribuído ao efeito nucleante da argila.



**Figura 4.18** – Curvas de DSC para os compostos obtidos por extrusão com o perfil de rosca 3 par a resina PP H503. As 3 curvas inferiores se referem a etapa de aquecimento do polímero, enquanto que as 3 superiores correspondem à etapa de resfriamento do mesmo.

**Tabela 4.4** – Valores das temperaturas e entalpias de fusão e de cristalização, assim como o grau de cristalinidade dos compostos obtidos a partir da resina PP H503 com perfil de rosca 3. O índice 1 corresponde à primeira corrida no DSC, enquanto que o 2 à segunda.

Amostra	$T_{f1}$ (°C)	$\Delta H_{f1}$ (J/g)	$T_{c1}$ (°C)	$\Delta H_{c1}$ (J/g)	$X_{c1}$ (%)	$T_{f2}$ (°C)	$\Delta H_{f2}$ (J/g)	$X_{c2}$ (%)
PP	170	98	105	109	47	166	107	52
PP/PPAM	167	101	106	111	48	166	110	53
PP/PPAM/Viscogel	168	127	105	141	61	166	138	66

Com relação ao efeito nucleante da argila observa-se um dado interessante: No caso da resina PP H301 foi observado um aumento na  $T_c$  quando o nanocompósitos foi obtido via extrusão com perfil de rosca 1, mas sem alterações nas  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_c$ , enquanto que nos nanocompósitos obtidos em outros perfis de rosca não houve alterações na  $T_c$  e nem nas  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_c$ . Já para a resina PP H503, houve aumento nas entalpias de fusão e de cristalização no nanocompósitos obtido, porém sem mudanças na sua  $T_c$ .

No processo de nucleação heterogênea a presença de carga serve como núcleos de cristalização, reduzindo a energia livre para a consolidação do núcleo e acelerando o processo de cristalização<sup>1</sup>. Este feito é normalmente observado pelo aumento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ). No entanto, pode ocorrer também aumento no grau de cristalinidade do material. Para este último, a literatura ainda não esclarece os mecanismos envolvidos no processo.

Pode-se sugerir que as diferenças observadas nas resinas PP H301 e PP H503 podem estar relacionadas com o grau de dispersão da argila e também com a interação polímero-carga.

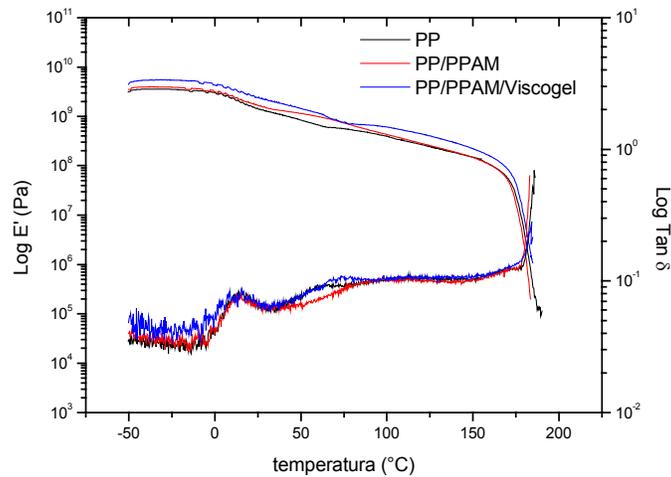
Normalmente em agentes nucleantes, como talco, um menor tamanho de partícula, ou maior grau de dispersão, resulta em maiores temperaturas de cristalização. Entretanto, os resultados indicam que a ação efetiva da argila em aumentar a temperatura de cristalização se deve a um tamanho mínimo, como o observado para o nanocompósito obtido a partir do PP H301 com perfil de rosca 1; abaixo deste valor não haverá aumento da  $T_c$ , conforme ocorrido com os outros nanocompósitos.

Em polímeros semicristalinos, mudanças nas interações polímero-carga podem mudar tanto a estrutura quanto a fração da fase cristalina. A tendência de adsorção de cadeias poliméricas sobre superfícies de cargas inorgânicas é maior quanto maior a massa molar do polímero<sup>2</sup>.

Com base no índice de fluidez das resinas de PP, pode-se admitir que a interação polímero-argila foi maior para a resina PP H503. Este efeito foi de tal magnitude que ocasionou mudanças na sua fração cristalina, como o aumento do grau de cristalinidade do nanocompósito formulado com esta resina. O mesmo efeito não ocorreu para a resina PP H301 devido a sua menor massa molar, e, portanto, menor interação com a argila. No entanto deve-se salientar que comportamentos similares não foram encontrados na literatura, sendo necessário então estudos mais detalhados para confirmar estas hipóteses.

O nanocompósito obtido a partir da resina PP H503 ainda foi avaliado quanto ao seu comportamento dinâmico-mecânico. Na Figura 4.18b pode ser

visualizado nitidamente um maior módulo  $E'$  na região de temperatura compreendida entre  $-50$  e  $180$   $^{\circ}\text{C}$  para o nanocompósito quando comparado à resina pura. Apesar da diferença entre os módulos ser pequena, muitos autores consideram essas variações relevantes no comportamento dinâmico-mecânico de materiais compósitos <sup>4, 75, 76</sup>. Este aumento no módulo varia em função da temperatura, como pode se verificado na Tabela 4.5. Na região abaixo da temperatura de transição vítrea, por exemplo, a  $-25$   $^{\circ}\text{C}$ , o aumento do módulo  $E'$  foi de 55%; já na temperatura ambiente ( $25$   $^{\circ}\text{C}$ ), este foi de 66%. Em temperaturas mais elevadas, como em  $50$  e  $100$   $^{\circ}\text{C}$ , este aumento foi de 73% e 56%, respectivamente.



**Figura 4.19** - Curvas de DMA para os compósitos de PP/PPAM/Viscogel obtidas a partir do PP H503 com o perfil de rosca 3.

**Tabela 4.5** – Valores dos módulo de  $E'$  nas diferentes temperaturas para os compostos obtidos a partir do PP H503 e perfil de rosca 3

Amostras	Módulo (GPa)			
	-25 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$
PP	3,51	1,44	0,83	0,39
PP/PPAM	3,89	1,67	1,15	0,43
PP/PPAM/Viscogel	5,44	2,39	1,44	0,61

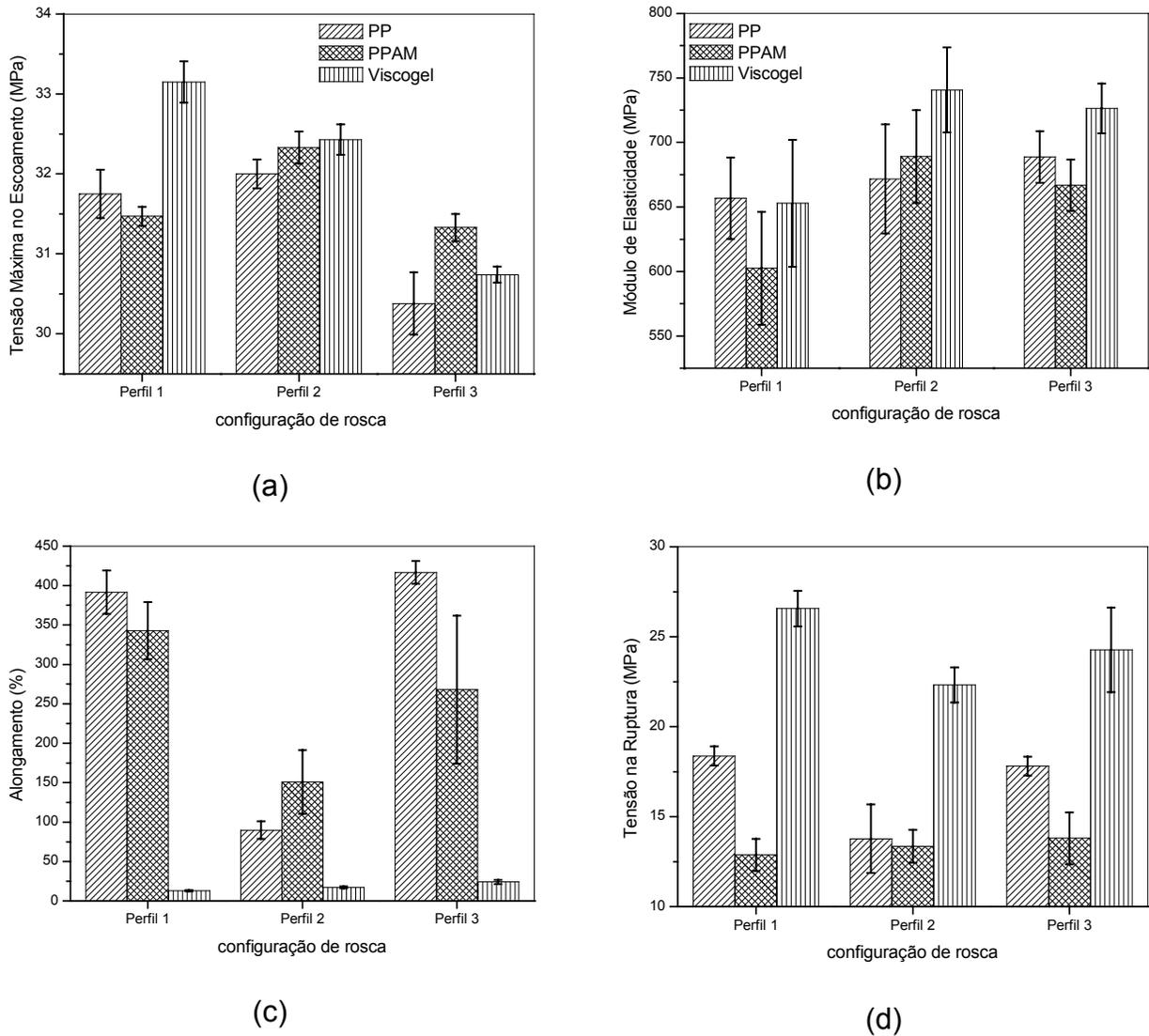
O aumento do módulo no nanocompósito pode ser resultado de diversos fatores. O ganho em  $E'$  pode ser atribuído à presença de uma fase de elevado módulo, no caso a argila, na matriz polimérica. Por outro lado, o mesmo pode ser justificado pelo aumento da cristalinidade do polímero PP H503 com a adição da argila. Também foi admitido que a eficiência de adsorção de cadeias poliméricas à superfície da argila é maior quanto maior a massa molar do polímero, o que facilitaria a transferência de tensões aplicadas ao material para o agente de reforço (argila) durante uma sollicitação mecânica. Contudo, é difícil de avaliar separadamente a contribuição de cada fator, pois os mesmos podem ocorrer simultaneamente.

### 4.2.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais são de grande interesse científico e tecnológico, devido às características que os mesmos devem apresentar para serem empregados em determinadas aplicações. Valores de propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento, entre outros, podem servir como base para a avaliação dos efeitos decorrentes da adição da argila como agente de reforço<sup>77</sup>.

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica sob tração e flexão são obtidos como curvas do tipo tensão versus deformação. Os ensaios são realizados mediante uma sollicitação mecânica ao material sob condições controladas, geralmente deformação à velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcancem um valor pré-estabelecido<sup>77</sup>.

Na Figura 4.20 é apresentado o comportamento dos materiais compósitos obtidos a partir do PP H301, em função do perfil de rosca empregado no processamento, já os valores correspondentes estão apresentados na Tabela 4.6. Uma análise desta figura revelou que as propriedades mecânicas foram resultantes dos efeitos da carga, compatibilizante e perfil de rosca.



**Figura 4.20** – Propriedades mecânicas dos materiais compósitos obtidos a partir do PP H301/Viscogel em função do perfil de rosca empregado no processamento: (a) tensão máxima, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento máximo e (d) tensão na ruptura.

Com a adição da argila Viscogel, as propriedades de tensão no escoamento (ou máxima) e de módulo de elasticidade apresentaram uma tendência de aumento em relação ao PP H301. Para a tensão no escoamento, a diferença foi mais nítida no perfil de rosca 1, enquanto que para o módulo de elasticidade esta foi maior nos perfis de rosca 2 e 3. Entretanto, considerando os valores absolutos destas medidas e seus respectivos desvios, é possível concluir que a adição da

argila não alterou de forma significativa tais propriedades. Por exemplo, no caso onde é visualizada uma diferença mais nítida na tensão (perfil 1), o aumento foi de apenas 4% em relação a do PP puro. Já no módulo de elasticidade, houve um ganho de 10% nos compostos obtidos por extrusão com o perfil de rosca 2, e de 5% no dos processados com o perfil de rosca 3.

**Tabela 4.6** – Valores tensão máxima, módulo de elasticidade, alongamento máximo e tensão na ruptura referentes aos ensaios de tração para os compósitos obtidos a partir do PP H301/Viscogel nos diferente perfis de rosca da extrusora de rosca dupla

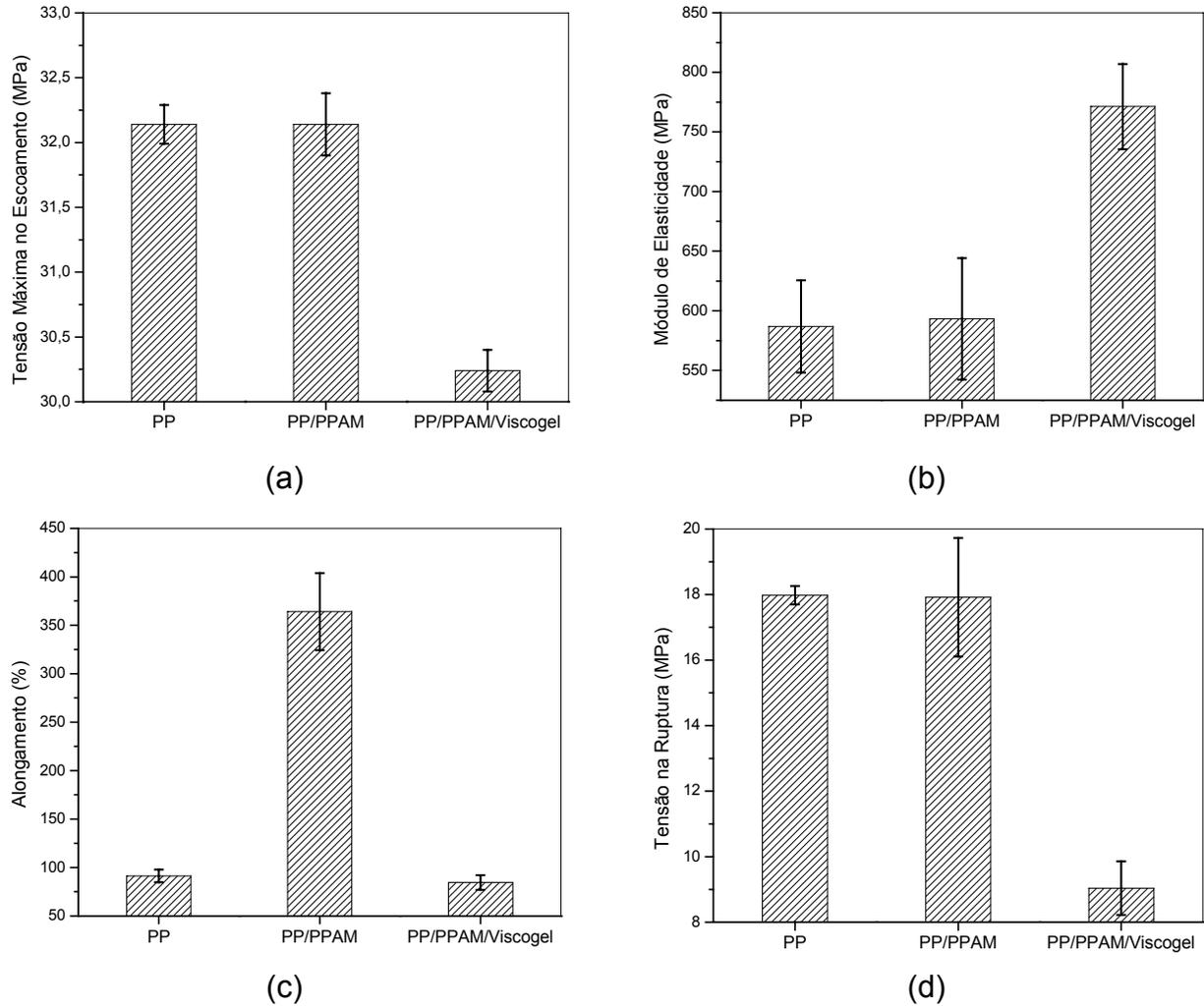
Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tensão na Ruptura (MPa)
<b>Perfil 1</b>				
PP	31,8 ± 0,3	657 ± 32	392 ± 28	18 ± 1
PP/PPAM	31,5 ± 0,1	603 ± 44	343 ± 36	13 ± 1
PP/PPAM/Viscogel	33,2 ± 0,3	653 ± 49	13 ± 1	27 ± 1
<b>Perfil 2</b>				
PP	32,0 ± 0,2	672 ± 42	390 ± 11	14 ± 2
PP/PPAM	32,3 ± 0,2	689 ± 36	151 ± 40	13 ± 1
PP/PPAM/Viscogel	32,4 ± 0,2	741 ± 33	17 ± 1	22 ± 1
<b>Perfil 3</b>				
PP	30,4 ± 0,4	689 ± 20	417 ± 15	18 ± 1
PP/PPAM	31,3 ± 0,2	667 ± 20	268 ± 93	14 ± 1
PP/PPAM/Viscogel	30,7 ± 0,1	726 ± 19	24 ± 2	24 ± 2

Com respeito à propriedade de alongamento máximo, a adição da carga ocasionou sua redução, que conseqüentemente resultou em maiores valores de tensão na ruptura. Em materiais compósitos cuja matriz é semi-cristalina, a presença de cargas anisotrópicas pode ocasionar a formação de uma camada polimérica transcristalina em sua superfície; esta possui uma rigidez elevada e baixa

deformabilidade, o que induz a iniciação e a propagação de trincas, reduzindo assim seu alongamento máximo<sup>2</sup>.

Os resultados de análise dinâmico-mecânica revelaram que não houve ganho no módulo de  $E'$  nos compósitos obtidos com PP H301 nos diferentes perfis de rosca. De uma certa forma, esta análise se correlaciona com os ensaios mecânicos de tração, que também revelaram que a adição da argila Viscogel não proporcionou ganho significativo de resistência mecânica nos compostos com PP H301. Os resultados também indicaram que o processamento da argila com o polipropileno de menor índice de fluidez, isto é, PP H503 (IF = 3,5 g/10 min) resultou em ganho no módulo de  $E'$ , em torno de 66% para a temperatura de 25 °C. Assim, os compósitos obtidos a partir do PP H503 no perfil de rosca 3 também foram submetidos ao ensaio de tração, para uma análise comparativa. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.21 e na Tabela 4.7.

O comportamento mecânico para os materiais baseados no PP H503 se mostrou diferente ao observado nos compósitos com PP H301. Os primeiros apresentaram ganhos significativos no seu módulo quando comparado ao polímero puro, sendo este ganho em torno de 30%. O aumento no módulo foi provavelmente efeito do aumento da cristalinidade e da melhor interação polímero-argila, como foi comentado nos ensaios de DMA deste material. Já o alongamento máximo deste compósito se mostrou semelhante ao PP puro. Como pode ser visto no gráfico correspondente, o PP H503 apresentou uma baixa capacidade elongacional. Porém, a blenda resultante da adição do compatibilizante apresentou uma melhora acentuada nesta propriedade. A carga, como se esperava, reduziu o alongamento máximo se comparado à blenda PP/PPAM, mas manteve esta propriedade semelhante à do PP.



**Figura 4.21** – Comportamento mecânico dos compostos obtidos a partir do PP H503/Viscogel na extrusora de rosca dupla com o perfil de rosca 3: (a) tensão máxima, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento máximo e (d) tensão na ruptura.

**Tabela 4.7** – Valores tensão máxima, módulo de elasticidade, alongamento máximo e tensão na ruptura referentes ao ensaio de tração dos materiais obtidos a partir do PP H503/Viscogel na extrusora de rosca dupla com o perfis de rosca 3

Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tensão na Ruptura (MPa)
PP	32,1 ± 0,1	587 ± 39	91 ± 6	18 ± 0
PP/PPAM	32,1 ± 0,2	593 ± 51	364 ± 40	18 ± 2
PP/PPAM/Viscogel	30,2 ± 0,2	771 ± 36	85 ± 8	9 ± 1

### 4.3 CONCLUSÃO PARCIAL

Com o propósito de se avaliar com mais clareza os efeitos dos parâmetros de extrusão sobre as propriedades morfológicas e mecânicas de nanocompósitos polipropileno/argila, foi utilizada uma argila organofílica, Viscogel ED, como referência.

Esta argila, por apresentar um alto espaçamento basal, se mostrou sensível às condições de processamento. Conforme as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, pôde-se verificar que o processamento conduzido com perfil de rosca 3 resultou em um maior grau de delaminação, dispersão e orientação da argila Viscogel na matriz do polipropileno em relação aos outros dois perfis utilizados. Neste caso, a maioria das lamelas de argila apresentou espessura na faixa de 5 a 15 nm.

Baseando-se no perfil de rosca 3, foi observado que as propriedades dos nanocompósitos obtidos a partir de resinas de polipropileno com índices de fluidez diferentes foram diferentes. Os nanocompósitos obtidos a partir do PP H301 (IF = 10 g/ 10min) não apresentaram ganhos significativos nas propriedades mecânicas, mesmo com um elevado grau de delaminação da argila. Já para os nanocompósitos baseados no PP H503 (IF = 3,5 g/10 min) houve um aumento de até 30% no seu módulo de flexão e, além do mais, a argila Viscogel atuou como nucleante para resina polimérica.

Um dado muito importante observado nesta etapa do trabalho foi obter a delaminação da argila sem que houvesse evidências de intercalação do polímero entre as lamelas da mesma, o que não era previsto em outros trabalhos relatados na literatura especializada neste tema. O resultado obtido neste trabalho propõe um novo mecanismo para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, no qual descreve a possibilidade de obtenção de tais materiais sem a necessidade de intercalação. Para isto, é necessário superar as interações lamela-lamela da argila mediante uma combinação otimizada entre o tratamento químico da argila e as condições de processamento.

## Capítulo 5

# Extrusão do PP com as Argilas Modificadas com Silanos

Os organossilanos foram utilizados com o intuito de substituir os sais de amônio comumente utilizados no tratamento químico de argilas. Foi visto no capítulo 3 que o maior espaçamento basal foi alcançado nas argilas modificadas com aminopropilsilano em meio aquoso, sendo as argilas P50A e a PH50A, que diferem entre si em relação à área superficial.

Uma vez determinada as melhores condições de processamento na extrusora de rosca dupla com o uso da resina PP H503 e argila Viscogel, estas foram empregadas no processamento do polipropileno com as argilas P50A e PH50A. Os materiais assim obtidos foram injetados em corpos de prova e caracterizados. Os procedimentos para a realização desta etapa do trabalho assim como os resultados obtidos estão descritos nos parágrafos que seguem.

## 5.1 EXPERIMENTAL

### 5.1.1 Materiais

- Argilas *Polenita*, *PH* (argila pré-tratada com HCl 2,0 mol/L), *P50A* (argila virgem tratada com aminopropilsilano em meio aquoso) e *PH50A* (argila pré-tratada com solução ácida, seguida da modificação com aminopropilsilano).
- Polipropileno H503 (IF = 3,5 g/10min).
- Polybond 3200 (Polipropileno enxertado com 1% de anidrido maleico).

## 5.1.2 Processamento e Injeção

As misturas Polipropileno-Argila foram extrudadas utilizando o perfil de rosca 3 e injetadas nas mesmas condições descritas no capítulo anterior.

## 5.1.3 Caracterização

Os procedimentos para caracterização dos materiais obtidos nesta etapa do trabalho foram os mesmo utilizados no capítulo anterior. Contudo, ainda foram acrescentados os ensaios de resistência sob impacto e a medida do índice de fluidez, que estão descritos a seguir.

### 5.1.3.1 Ensaio de resistência sob impacto

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados à temperatura ambiente em um equipamento pendular da Emic, conforme a norma ASTM D-256. Os corpos de prova para este ensaio foram baseados nos corpos de prova para os ensaios de flexão, que foram entalhados em uma máquina de entalhe manufaturada no próprio Instituto de Química.

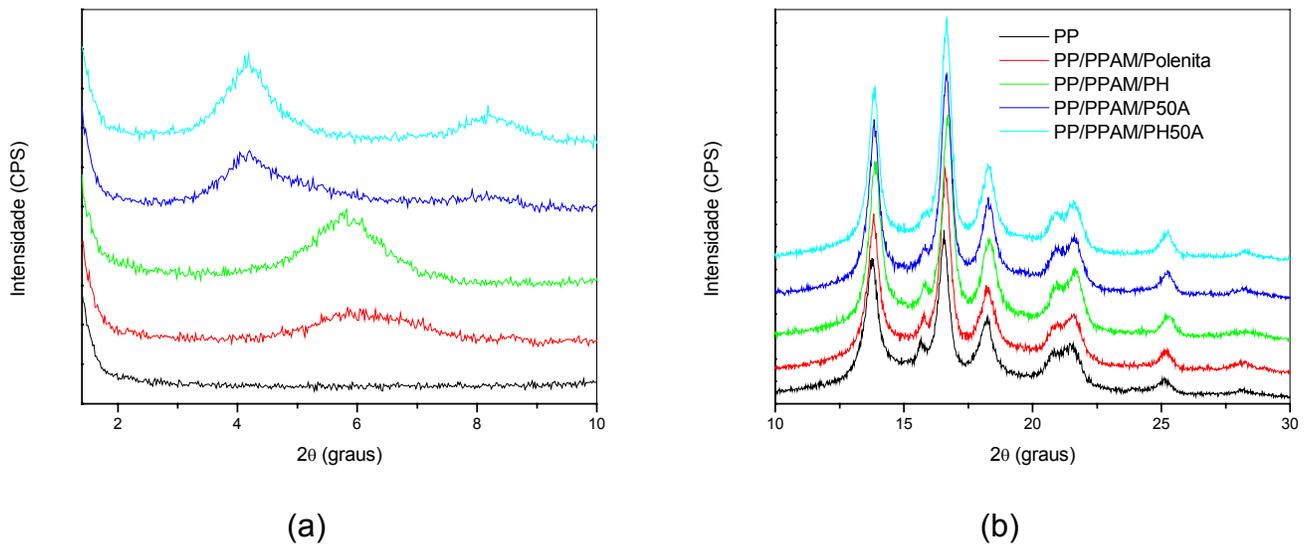
### 5.1.3.2 Índice de Fluidez no Fundido (MFI)

O ensaio foi realizado em um Plastômetro, modelo MI3 da DSM, seguindo a norma ASTM D-1238. Os compostos foram fundidos a 231 °C, e o tempo de escoamento foi de 60 s.

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.2.1 Propriedades Morfológicas

Os compósitos obtidos por extrusão do polipropileno com as argilas pura e modificadas têm seus difratogramas apresentados na Figura 5.1, juntamente com os difratogramas do PP puro. Na região de  $2\theta$  entre  $1,4$  e  $10^\circ$ , observou-se a presença dos picos de difração da montmorilonita em todos os materiais compósitos. Comparando-se a distância basal média das argilas antes e após o processamento (Tabela 5.1), pode-se notar que não houve uma variação significativa deste parâmetro, indicando que o polímero não foi capaz de intercalar entre as camadas da argila, mesmo após a modificação química.



**Figura 5.1** – Difratogramas do PP puro, da blenda PP/PPAM e dos compósitos com argila pura e modificada pelo silano APS: (a) difração do plano (001) da argila, (b) difração dos planos característicos do polipropileno. As legendas das curvas encontram-se no canto superior da figura à direita.

**Tabela 5.1** – Espaçamento basal das argilas antes e após o processamento com o PP H503 na extrusora de rosca dupla utilizando o perfil de rosca 3

Argilas	Distância Interlamelar ( $d_{001}$ )	
	Antes do Processamento	Após o Processamento
Polenita	1,20	1,32
PH**	1,50	1,52
P50A	2,16	2,10
PH50A	2,10	2,10

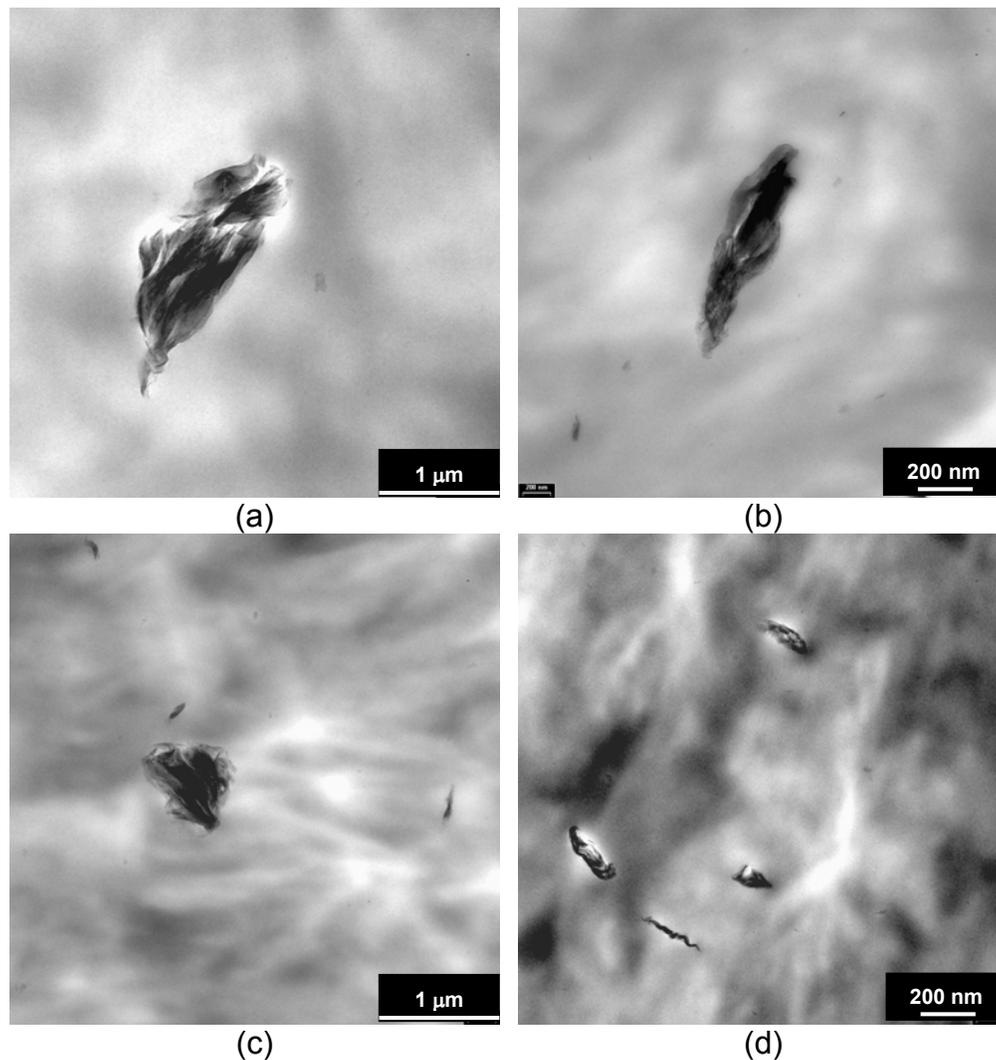
Como comentado anteriormente, uma outra informação que pode ser obtida pela técnica de difração de raios X é o efeito da carga na estrutura cristalina do polipropileno. Os picos de difração em  $2\theta$  igual a 13,9; 16,7; 18,3; e 21,6 correspondem aos planos (110), (040), (130), e (111) das fases cristalinas  $\alpha$  do polipropileno, respectivamente<sup>5</sup>. Independente do tipo de argila utilizado, esses picos não apresentaram alterações quando comparados aos do PP puro, indicando que não houve alteração na estrutura cristalina do polipropileno.

O efeito da modificação química da argila na morfologia dos compósitos foi avaliado também por TEM, e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 5.2. Para todos os materiais observou-se a presença de micro-agregados característicos de baixa dispersão da argila na matriz polimérica. No caso das argilas modificadas com APS, estas encontraram-se mais fragmentadas que as argilas Polenita e a argila PH. Portanto, as condições de alto cisalhamento combinada ao tratamento químico não foram suficientes para delaminar a argila na matriz de PP, ao contrário do que foi observado para a argila organofílica Viscogel.

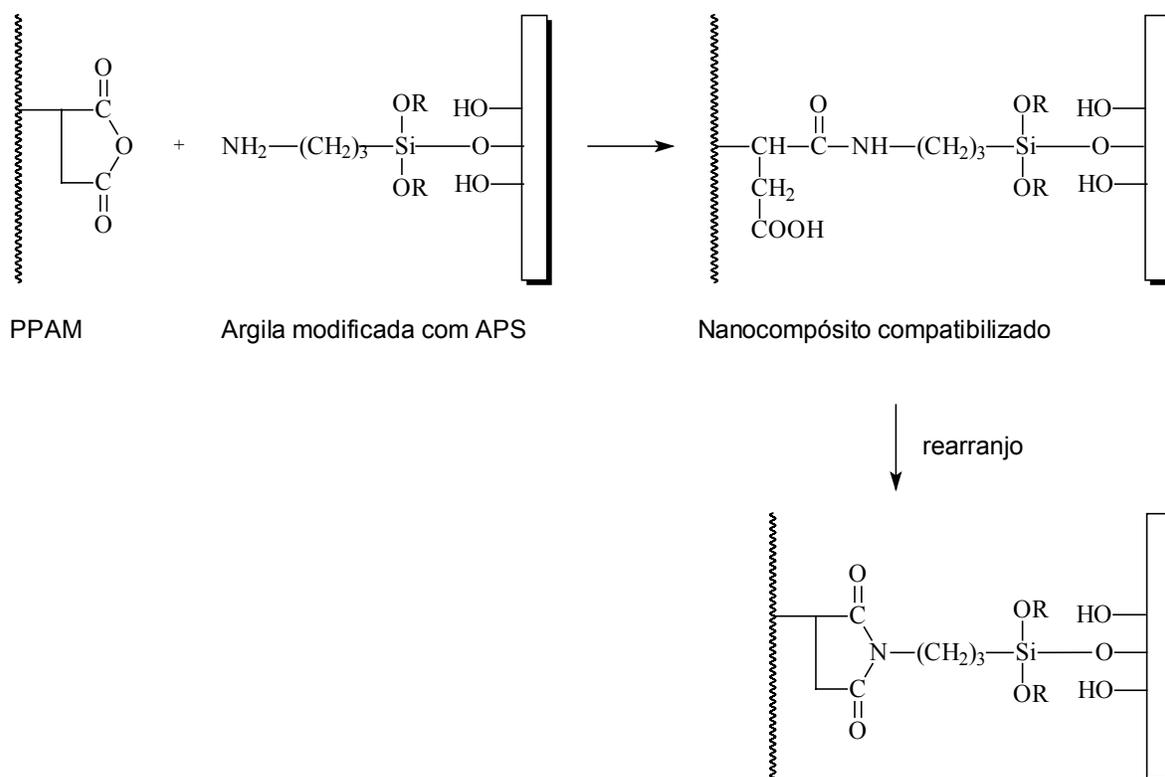
Em trabalhos relatando a obtenção de nanocompósitos de polipropileno/argila, o espaçamento basal de 2,0 nm é estabelecido como sendo apropriado para a intercalação do polímero entre as camadas da argila e subsequente delaminação da mesma<sup>78,79</sup>. Mesmo tendo alcançado um espaçamento basal de 2,16 nm para a argila modificada com APS, tal intercalação e delaminação não ocorreram de forma efetiva.

\*\* Argila Polenita tratada com solução ácida 2,0 mol/L.

O processo de intercalação é governado por interações químicas entre a superfície da argila e as cadeias do polímero, e favorecido pelo tempo de residência. A modificação química da argila por aminopropilsilano pode proporcionar uma interação forte entre a argila e o compatibilizante, como proposto na Figura 5.3. Desta forma, seria esperado que a delaminação ocorresse segundo os mecanismos na Figura 4.12.



**Figura 5.2** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos compósitos obtidos a partir da extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificada com silano APS: (a) PP/PPAM/Polenita, (b) PP/PPAM/PH, (c) PP/PPAM/P50A e (d) PP/PPAM/PH50A.



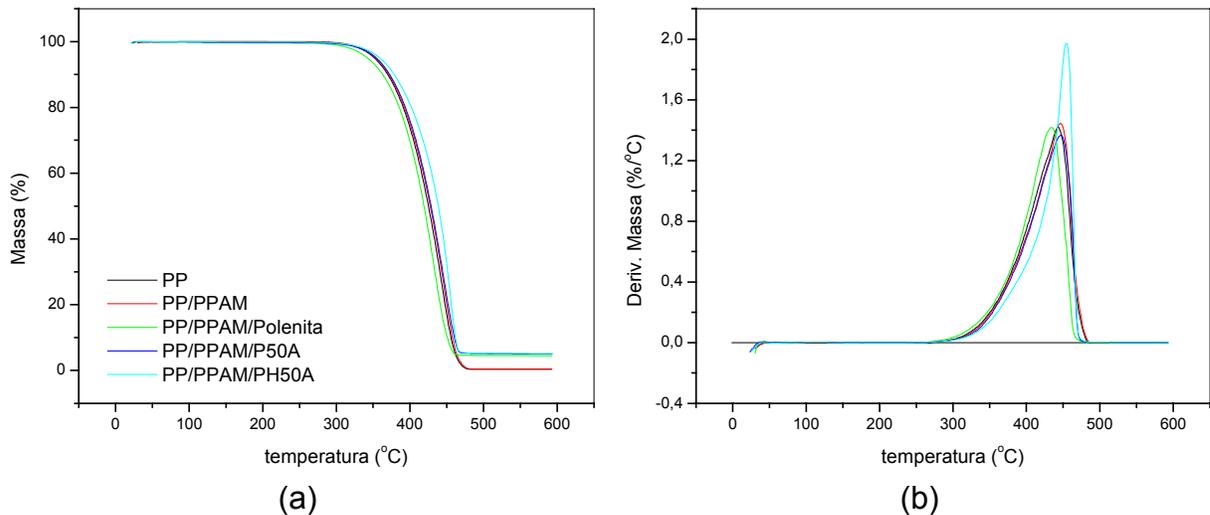
**Figura 5.3** – Esquema proposto para a ligação química que pode surgir entre o compatibilizante PPAM e a argila modificada com APS.

## 5.2.2 Propriedades Térmicas

A estabilidade térmica dos compósitos contendo as argilas pura ou modificadas com APS foi determinada por TG. Um sumário destes resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Com base na temperatura de perda de 5% em massa do material compósito ( $T_{5\%}$ ), a incorporação das argilas Polenita, P50A ou PH50A no polipropileno não melhorou significativamente sua estabilidade térmica. Isto se deve provavelmente ao baixo grau de dispersão destas argilas na matriz polimérica, que não foi adequado para promover uma melhoria desta propriedade, como ocorrido para a argila Viscogel.

Por outro lado, a quantidade de resíduo gerado após a decomposição completa do polipropileno revelou que fração de carga presente na matriz foi próxima à quantidade nominal empregada na composição dos compósitos (5%). Este comportamento sugere que o modificador APS presente nas argilas não degradou nas condições de processamento, fato não observado para a argila modificada com sal de amônio.

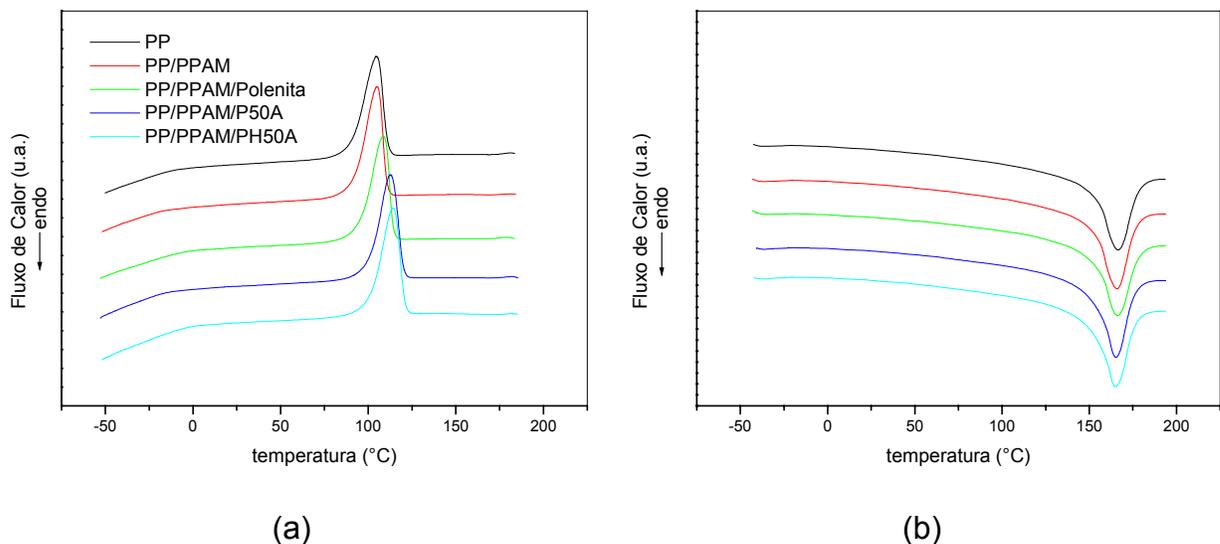


**Figura 5.4** – Comportamento térmico dos compósitos obtidos a partir da extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) perda relativa de massa e (b) derivada da perda de massa.

**Tabela 5.2** – Valores da temperatura de perda de 5% em massa ( $T_{5\%}$ ) e de resíduo gerado após a completa degradação da matriz polimérica dos compósitos obtidos a partir do PP H503 com o perfil de rosca 3

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	Resíduo (%)
PP	351	-
PP/PPAM	353	-
PP/PPAM/Polenita	343	4,2
PP/PPAM/P50A	355	4,8
PP/PPAM/PH50A	360	4,9

Mediante as análises de DSC, apresentadas na Figura 5.5, foram obtidas as temperaturas e entalpias de fusão e cristalização, bem como o grau de cristalinidade dos materiais compósitos com as argilas pura e modificadas com o silano APS. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.3, a adição das argilas resultou no aumento considerável da temperatura de cristalização do polímero, principalmente para as modificadas com aminopropilsilano. Contudo, em tais casos não ocorreu um aumento significativo no grau de cristalinidade do material final.



**Figura 5.5** – Curvas de DSC dos compósitos obtidos a partir da extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) processo de cristalização (b) processo de fusão.

Observando-se os resultados obtidos por DSC para a argila Viscogel e as argilas modificadas com aminopropilsilano, nota-se que no primeiro caso houve um aumento no grau de cristalinidade do polímero, porém sem alterações na temperatura de cristalização (ver  $X_{c2}$  na Tabela 4.4). No segundo caso, o grau de cristalinidade manteve-se praticamente inalterado, mas já houve aumento na temperatura de cristalização (ver  $X_{c2}$  na Tabela 5.3).

**Tabela 5.3** – Valores das temperaturas e das entalpias de fusão e de cristalização, e o grau de cristalinidade dos materiais obtidos por extrusão a partir do PP H503. O índice 1 indica os resultados da primeira corrida no DSC, enquanto que o 2 corresponde aos da segunda

Amostra	T <sub>f1</sub> (°C)	ΔH <sub>f1</sub> (J/g)	T <sub>c1</sub> (°C)	ΔH <sub>c1</sub> (J/g)	X <sub>c1</sub> (%)	T <sub>f2</sub> (°C)	ΔH <sub>f2</sub> (J/g)	X <sub>c2</sub> (%)
PP	170	98	105	109	47	166	107	51
PP/PPAM	167	101	105	111	48	166	110	52
PP/PPAM/Polenita	169	101	109	109	48	166	106	51
PP/PPAM/P50A	168	105	113	111	50	165	110	53
PP/PPAM/PH50A*	167	106	114	113	51	165	112	54

Mudanças na superfície da carga com tratamento químico resultam em alterações da interface em compósitos poliméricos, que por sua vez podem influenciar a resposta do material a uma sollicitação dinâmico-mecânica. Dessa forma, a análise de DMA foi empregada para avaliar os efeitos do tratamento químico da argila sobre a rigidez e os processos de relaxação do polímero.

O comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos obtidos com as argilas Polenita, P50A e PH50A é mostrado na Figura 5.6 e sumarizado na Tabela 5.4. Também são apresentados os resultados referentes ao PP puro e à blenda PP/PPAM. Em função dos resultados obtidos, notou-se que a adição da carga causou um aumento do módulo do polímero, sendo este efeito mais nítido nos casos dos compósitos contendo as argilas modificadas com aminopropilsilano.

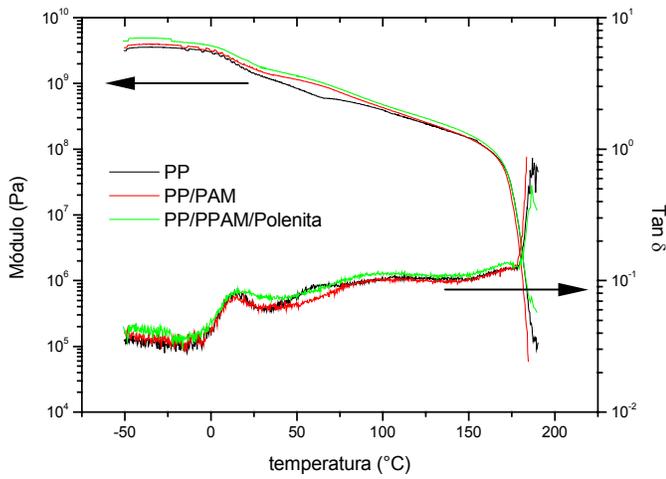
De um modo comparativo, as curvas de E' dos compósitos contendo as argilas P50A ou PH50A foram organizadas juntamente com as curvas do compósito contendo a argila Viscogel (Figura 5.6d). Percebe-se que há uma sobreposição destas curvas, indicando que o ganho no módulo para as argilas modificadas com o silano se aproxima ao da argila Viscogel.

Deve-se lembrar que para o compósito PP/PPAM/Viscogel o aumento do seu módulo foi resultado tanto do aumento do grau de cristalinidade do polímero

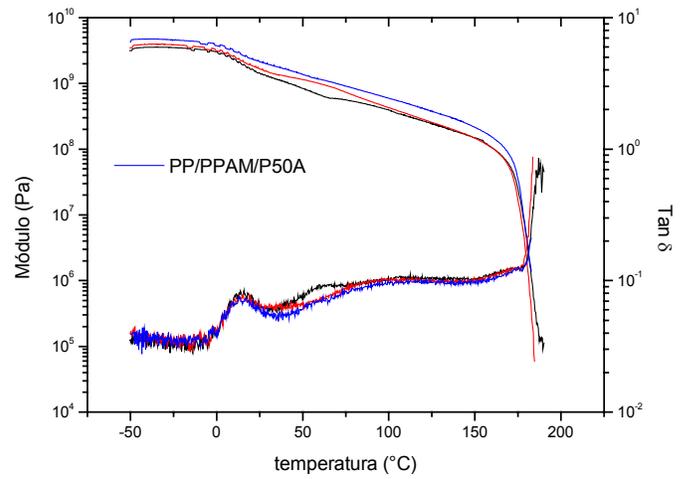
como também da alta dispersão da argila na matriz polimérica. Porém, para os materiais PP/PPAM/P50A e PP/PPAM/PH50A não foi observado um aumento da cristalinidade, tão pouco a delaminação da argila.

Estas informações conduzem a suposição de que uma outra variável exerceu grande influência sobre o comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos. Acredita-se que esta variável seja o grau de interação química na interface polímero-carga. A presença de interações fortes na interface favorece o efeito de reforço de carga, devido à maior eficiência na transferência de tensão entre a matriz polimérica e o agente de reforço. Por outro lado, pode-se também propor que a fraca interação entre os constituintes reduz o efeito de reforço, mesmo em materiais com elevado grau de dispersão da carga.

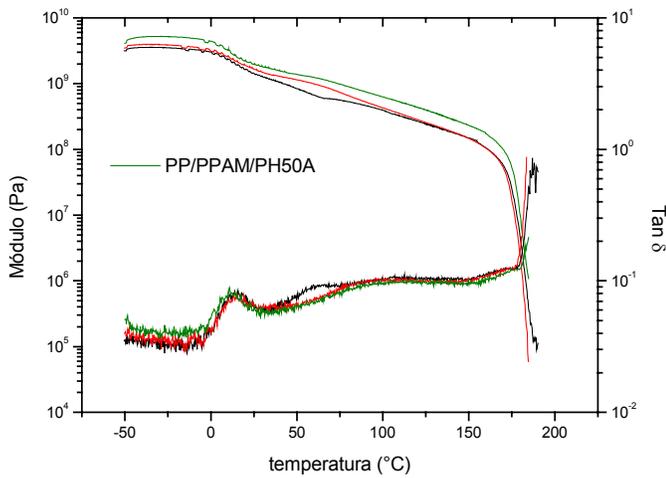
Portanto, o tratamento químico da argila com o silano APS pôde estabelecer ligações covalentes entre o mineral e o compatibilizante, como proposto na Figura 5.3. O mesmo tipo de interação provavelmente não ocorreu com a argila Viscogel, uma vez que está é modificada por sal de amônio quaternário, e o mesmo não possui grupos reativos.



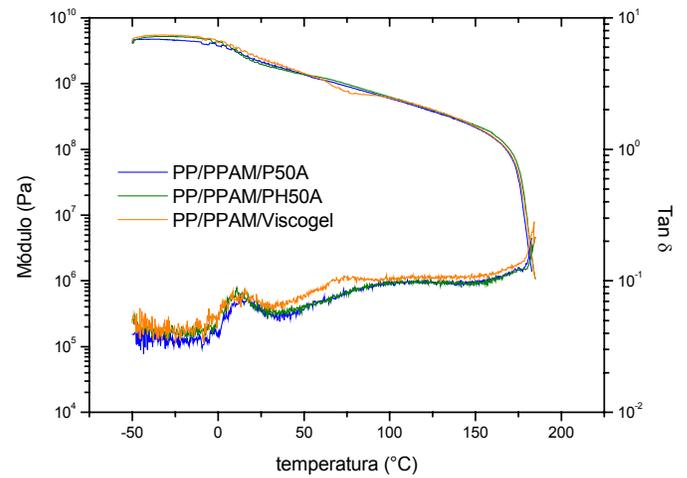
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 5.6** – Comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos obtidos a partir da extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) Polenita, (b) P50A, (c) PH50A e (d) comparação com a argila Viscogel.

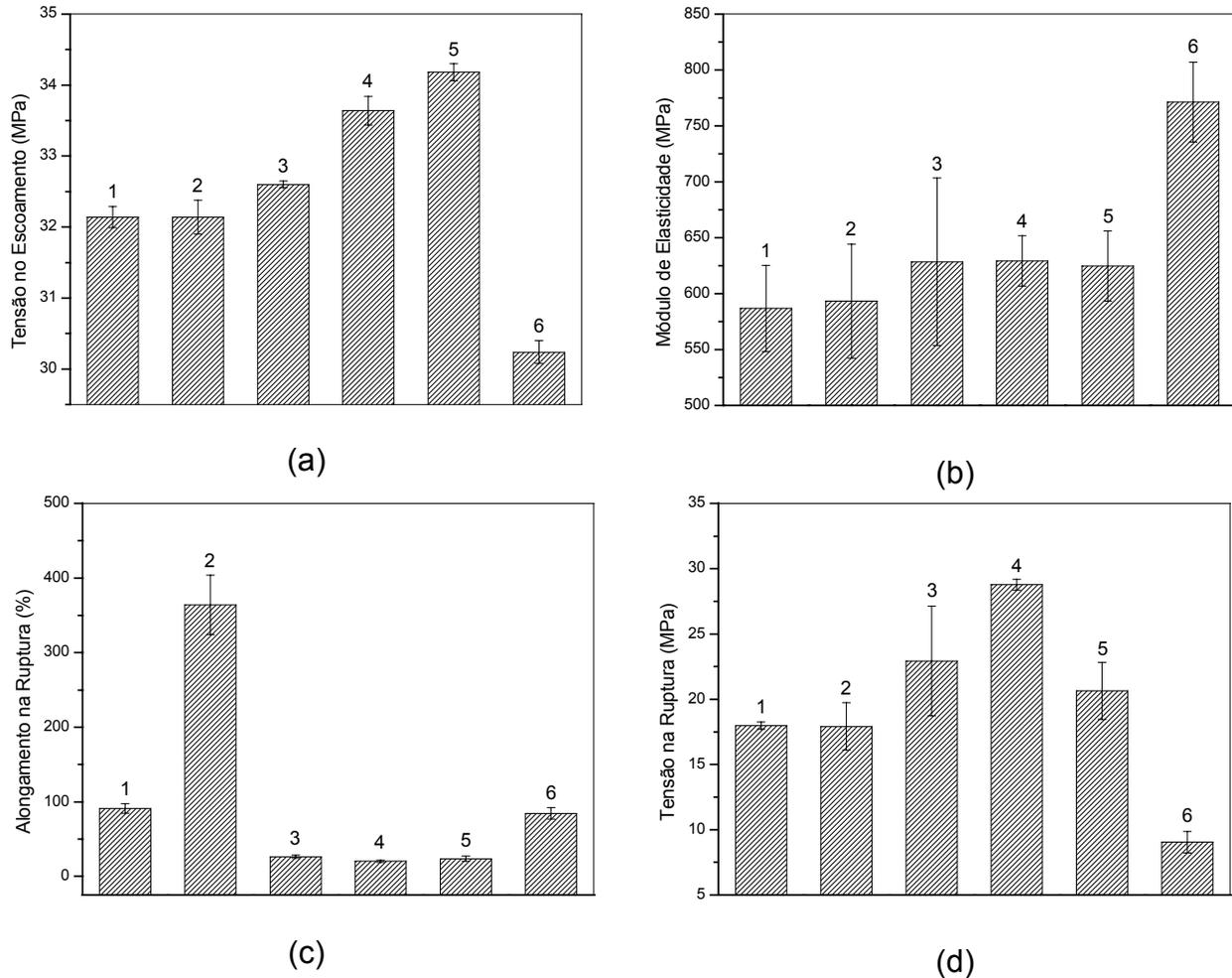
**Tabela 5.4** – Valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em várias temperaturas para os compósito obtidos a partir da mistura do PP H503 com as argilas pura ou modificadas com aminossilano

Amostras	Módulo (GPa)			
	-25 °C	25 °C	50 °C	100 °C
PP	3,51	1,44	0,83	0,39
PP/PPAM	3,89	1,67	1,15	0,43
PP/PPAM/Polenita	4,80	1,97	1,31	0,45
PP/PPAM/P50A	4,60	2,14	1,37	0,60
PP/PPAM/PH50A	5,19	1,97	1,38	0,63
PP/PPAM/Viscogel	5,44	2,39	1,44	0,61

### 5.2.3 Propriedades Mecânicas

Como comentado anteriormente, a partir da argila Viscogel obteve-se um nanocompósito com elevado grau de delaminação, porém a presença do sal de amônio em sua superfície não favoreceu a interação polímero-carga. Por outro lado, não foi possível obter um nanocompósito empregando as argilas modificadas com aminopropilsilano, mas acredita-se que neste último a adesão entre a carga e o polímero foi mais efetiva que nos compósitos obtidos a partir da argila Viscogel. Os efeitos das interações na interface polímero/argila podem ser avaliados sob a ótica de suas propriedades mecânicas, e deste modo os compósitos obtidos foram submetidos aos ensaios mecânicos de tração, flexão e resistência ao impacto.

Os materiais obtidos por extrusão apresentaram comportamentos distintos frente aos ensaios de resistência à tração, como mostrado na Figura 5.7. A presença do compatibilizante PPAM na matriz polimérica teve efeito pronunciado somente no alongamento máximo, que em relação ao PP puro, apresentou um aumento médio de 310%. Ainda em comparação ao PP puro, a adição da argila, por sua vez, causou mudanças em todas estas propriedades, sendo que os resultados variaram em função da natureza da carga utilizada.



**Figura 5.7** – Comportamento sob ensaio de tração dos compósitos obtidos via extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) tensão máxima, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento máximo e (d) tensão na ruptura. Os índices numéricos significam: (1) PP, (2) PP/PPAM, (3) PP/PPAM/Polenita, (4) PP/PPAM/P50A, (5) PP/PPAM/PH50A e (6) PP/PPAM/Viscogel.

O maior módulo apresentado pelo PP/PPAM/Viscogel é resultado da delaminação da argila na matriz polimérica, mas a aparente redução no valor de tensão no escoamento e de tensão na ruptura reflete uma baixa interação carga-matriz. Em relação ao PP puro, o pequeno aumento na tensão máxima nos materiais contendo as argilas modificadas com o alcoxissilano APS indica uma melhor adesão com o polímero. Neste caso, observa-se também que há uma tendência de aumento nos valores da tensão na ruptura; porém, o módulo manteve-se pratica-

mente inalterado, provavelmente devido à baixa dispersão da argila modificada com APS na matriz polimérica.

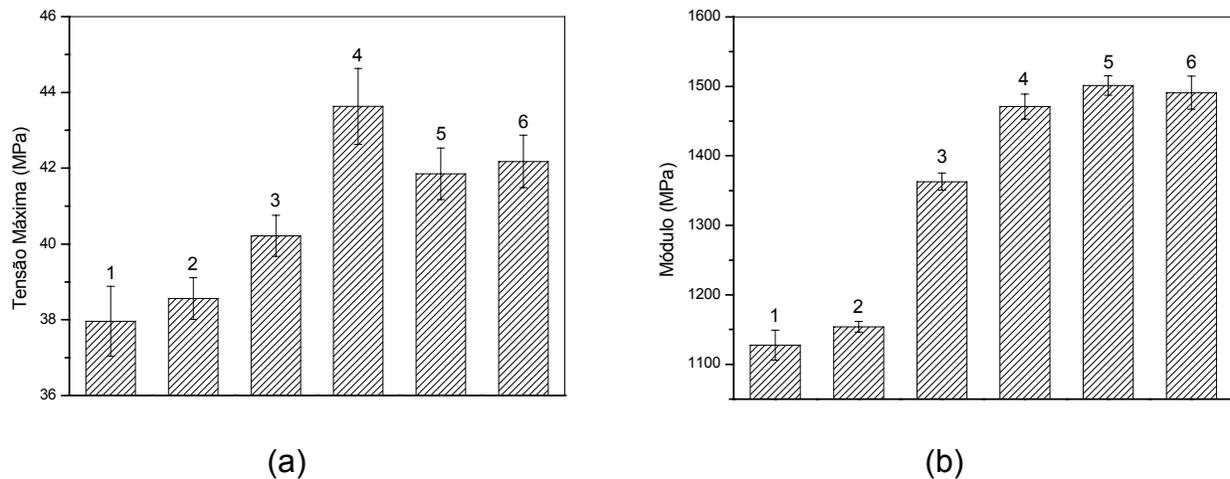
Com relação à propriedade de alongamento máximo, notou-se uma redução nesse resultado em função da adição da carga quando comparado com os valores obtidos para a blenda PP/PPAM. A presença de partículas na matriz polimérica resulta em sistemas heterogêneos. Sob o efeito de uma tensão externa, esta heterogeneidade induz a formação de regiões de concentração de tensão, cuja magnitude depende da geometria da partícula e da adesão interfacial. Regiões com concentração de tensão deterioram a propriedade de alongamento máximo por causarem microdeformações locais com subsequente propagação de trincas.

**Tabela 5.5** – Valores das propriedades mecânicas referentes aos ensaios de tração dos materiais obtidos a partir do PP H503 e das argilas Polenita, PH, P50A e PH50A na extrusora de rosca dupla com o perfil de rosca 3

Amostras	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)
PP	32,1 ± 0,2	586 ± 38	91 ± 6	18,0 ± 0,3
PP/PPAM	32,1 ± 0,2	593 ± 51	364 ± 40	18 ± 2
PP/PPAM/Polenita	32,6 ± 0,1	628 ± 75	26 ± 2	23 ± 4
PP/PPAM/P50A	33,6 ± 0,2	629 ± 23	20 ± 1	28,8 ± 0,4
PP/PPAM/PH50A	34,2 ± 0,1	625 ± 31	24 ± 4	21 ± 2
PP/PPAM/Viscogel	30,2 ± 0,2	771 ± 36	85 ± 8	9,0 ± 0,8

Para complementar as medidas obtidas no ensaio de tração, uma outra caracterização mecânica foi realizada. As amostras foram submetidas ao ensaio de flexão e os resultados encontram-se na Figura 5.8. Tanto o resultado de tensão máxima como o de módulo de elasticidade revelaram que os maiores valores foram obtidos para os compósitos preparados com a argila Viscogel e as argilas modificadas por APS. Ao contrário do ensaio de tração, os resultados do ensaio

de flexão não revelaram a contribuição individual da dispersão e da adesão, mas um efeito conjunto de ambos. Os materiais obtidos com a argila Viscogel exibiram propriedades equivalentes às dos materiais preparados com a argila modificada com APS, onde é proposto que a baixa dispersão é compensada pela melhor adesão entre o polímero e a carga.



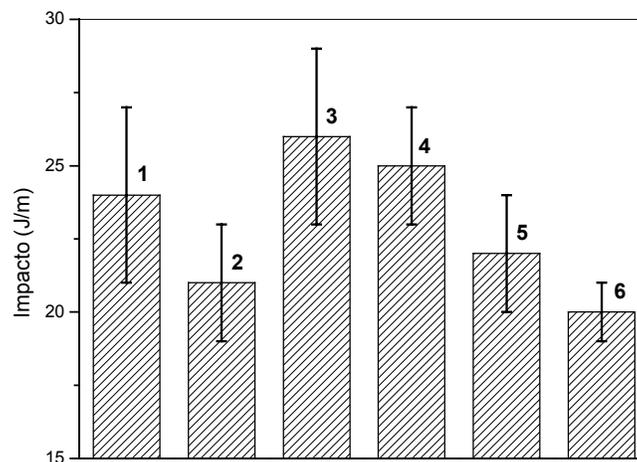
**Figura 5.8** – Comportamento sob ensaio de flexão dos compósitos obtidos via extrusão do PP H503 com as argilas pura e modificadas com APS: (a) tensão máxima, (b) módulo de elasticidade. Os índices numéricos significam: (1) PP, (2) PP/PPAM, (3) PP/PPAM/Polenita, (4) PP/PPAM/P50A, (5) PP/PPAM/PH50A e (6) PP/PPAM/Viscogel.

**Tabela 5.6** – Valores das propriedades mecânicas referentes ao ensaio de flexão dos materiais obtidos a partir do PP H503 das argilas Polenita, PH, P50A e PH50A na extrusora de rosca dupla com o perfil de rosca 3

Amostras	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PP	38,0 ± 0,9	1128 ± 21
PP/PPAM	38,6 ± 0,6	1154 ± 8
PP/PPAM/Polenita	40,2 ± 0,5	1363 ± 12
PP/PPAM/P50A	44 ± 1	1471 ± 18
PP/PPAM/PH50A	41,9 ± 0,7	1501 ± 14
PP/PPAM/Viscogel	42,2 ± 0,7	1491 ± 24

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais importantes para a especificação do comportamento mecânico de polímeros. A habilidade de um material polimérico suportar choques pode definir sua aplicação. Assim, dados de resistência ao impacto, obtidos por ensaios padronizados, podem ser usados como etapa inicial de seleção de um material polimérico, com base em um nível desejado de tenacidade sob impacto<sup>80</sup>.

Na Figura 5.9 pode-se observar o comportamento da resistência sob impacto para os compósitos obtidos com as argilas P50A e PH50A, assim como com a argila Viscogel. Em relação ao PP puro, a perda aparente do impacto nos compósitos foi provavelmente função da adição do compatibilizante, e não da adição das argilas ao polipileno.



**Figura 5.9** – Influência do tipo de argila e do compatibilizante no comportamento mecânico sob impacto do PP H503. Os índices numéricos significam: (1) PP, (2) PP/PPAM, (3) PP/PPAM/Polenita, (4) PP/PPAM/P50A, (5) PP/PPAM/PH50A e (6) PP/PPAM/Viscogel.

### **5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS**

Após determinar as condições ótimas de processamento com a argila Viscogel, estas foram aplicadas à mistura de PP com as argilas na forma pura e modificada com APS.

Verificou-se que o tratamento químico e o alto cisalhamento não foram suficientes para delaminar totalmente estas argilas na matriz do polímero, como no caso da argila Viscogel, e nem houve o indício de intercalação do polipropileno entre as lamelas das mesmas. Entretanto, a dispersão das argilas modificadas com aminopropilsilano foi melhor que a da argila pura.

Com relação às propriedades térmicas, as argila P50A e PH50A atuaram como nucleantes, isto é, aumentaram a temperatura de cristalização do polipropileno, mas a estabilidade térmica, frente a TG, manteve-se similar a do PP puro.

Com bases nos ensaios de DMA de resistência sob flexão, os compósitos obtidos a partir da argila modificada com aminosilano mostraram propriedades mecânicas equivalentes às do nanocompósito PP/PPAM/Viscogel, sugerindo que a interação química polímero-carga tem um papel importante no desenvolvimento destes materiais.

## Conclusão Final

O presente trabalho teve como escopo uma nova rota de modificação química de argilas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Dentre os silanos empregados, somente a partir do silano APS foi possível obter uma argila com elevado espaçamento basal (2,16 nm). As vantagens desta argila residem na sua estabilidade térmica, que é bem superior à das argilas organofílicas comerciais, e também no fato da modificação já introduzir grupos reativos que possam interagir fortemente com diversas resinas poliméricas.

Neste estudo também avaliaram-se os efeitos das condições de processamento nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas do nanocompósito de polipropileno com argila organofílica comercial (Viscogel ED). Um elevado grau de delaminação da argila foi alcançado com um perfil de rosca desenvolvido para alcançar altas taxas de cisalhamento. Nesta condição, o nanocompósito obtido apresentou uma dispersão da argila entre 5 a 15 nm. Assim foi possível aumentar estabilidade térmica do polímero em 30 °C e do módulo de flexão em 30%.

Empregando as condições ótimas de processamento com a argila Viscogel à mistura de PP com as argilas na forma pura e modificada com APS, verificou-se que o tratamento químico e o alto cisalhamento não foram suficientes para delaminar totalmente estas argilas na matriz do polímero, como no caso da argila Viscogel. No entanto, os compósitos obtidos a partir da argila modificada com aminopropilsilano mostraram propriedades mecânicas equivalentes às do nanocompósito PP/PPAM/Viscogel.

# Referências

- 
- <sup>1</sup> RABELLO, M. S., **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
  - <sup>2</sup> PUKÁNSKKY, B. Particulate filled polypropylene: structure and properties. In: KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene – structure, blends and composites**. London: Chapman & Hall, 1995. v. 3, p. 1-70.
  - <sup>3</sup> PARK C. I. et al. The fabrication of syndiotatic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. **Polymer**, v. 42, p. 7465-7475, 2001.
  - <sup>4</sup> GLOAGUEM, J. M.; LEFEBVRE, J. M. Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 5841-5847, 2001.
  - <sup>5</sup> NAM, P. H. et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9633-9640, 2001.
  - <sup>6</sup> WANG, K. H et al. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
  - <sup>7</sup> ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**. v. 28, p. 1-36, 2000.
  - <sup>8</sup> SHERMAN, L. M. **Nanocomposites--A Little Goes A Long Way**. <<http://www.plasticstechnology.com/articles/199906fa4.html>> 16 Ago. 2005.
  - <sup>9</sup> SANTOS P. S. **Tecnologia de argilas: Aplicada as argilas brasileiras**. São Paulo: Ed Edgard Blucher LTDA, 1975. v. 1. p.
  - <sup>10</sup> COSTANZO, P. M. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Introduction. **Clay and Clays Minerals**, v. 49, n. 5, p. 372-373, 2001.
  - <sup>11</sup> BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 1-3, 2001.
  - <sup>12</sup> SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review form preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

- 
- <sup>13</sup> MERMUT, R. A.; LAGALY, G. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 393-397, 2001.
- <sup>14</sup> RUEHLICKE, G.; KOHLER, E. E. A Simplified procedure for determining layer charge by n-alkylammonium method. **Clay Minerals**, v. 16, p. 305-307, 1981.
- <sup>15</sup> VAIA, R. A.; GIANNELIS E. P. Lattice of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. **Macromolecules**, v. 30 p. 7990-7999, 1997.
- <sup>16</sup> CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**. v. 42, p. 1083-1094, 2001.
- <sup>17</sup> DENNIS et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**. v. 42, p. 9513-9255, 2001.
- <sup>18</sup> LIU, L. M.; QI, Z. N.; ZHU, X. G. Studies on nylon 6 clay nanocomposites by melt-intercalation process. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 71, n° 7, p. 1133-1138, 1999.
- <sup>19</sup> MOORE JR, E. P. Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, applications. New York: Hanser Publishers, 1996. 419 p.
- <sup>20</sup> MARK, H. F. Polypropylene Polymers. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1985. v. 13, p. 465-520.
- <sup>21</sup> KAEMPFER, D.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and *in situ* formed core/shell nanoparticles. **Polymer**. v. 43, p. 2909-2916, 2002.
- <sup>22</sup> GOPAKUMAR, T. G. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. **Polymer**, v. 43, p. 5483-5491, 2002.
- <sup>23</sup> ALEXANDRE, M. et al. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling techniques: synthesis and mechanical properties. **Polymer**, v. 43, p. 2123-2132, 2002.
- <sup>24</sup> JEON, H. G. et al. Morphology of polymer/silicate nanocomposites - High density polyethylene and a nitrile copolymer. **Polymer Bulletin**, v. 41, n° 1, p. 107-113, 1998.
- <sup>25</sup> KAWASUMI, M. et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. **Macromolecules**. v. 30, n° 20, p. 6333-6338, 1997.

- 
- <sup>26</sup> QIAN, Guoqiang et al. Intercalates formed via coupling agent-reaction and onium ion-intercalation pre-treatment of layered material for polymer intercalation. Int Cl<sup>3B22</sup> C08K 003/34. **US Patent 6,407,155**. 1 Marc 2000, 18 Jun 2002.
- <sup>27</sup> QIAN, Guoqiang et al. Intercalates formed with polypropylene/maleic anhydride-modified polypropylene intercalants. Int Cl<sup>3B22</sup> C08K003/34. **US Patent 6,462,122**. 01 Marc 2000, 8 Oct 2002.
- <sup>28</sup> RONG, M. Z. et al. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. **Polymer**. v. 42, p. 167-183, 2001.
- <sup>29</sup> POZSGAY, A. et al. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composites properties. **European Polymer Journal**. v 40, p 27-40, 2004.
- <sup>30</sup> PINAVAIA, T. J. et al. Homostructured mixed organic and inorganic cation exchange tapered compositions. Int Cl<sup>3B22</sup> C01B 033/24. **US Patent 5,993,769**. 14 Maio 1998, 30 nov. 1999.
- <sup>31</sup> PARK, C. I et al. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. **Polymer**, v. 42, p. 7465-7475, 2001.
- <sup>32</sup> FORNES, T. D., YOON, P. J.; PAUL, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7545-7556, 2003.
- <sup>33</sup> YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation. **Polymer**. v. 44, p. 5341-5354, 2003
- <sup>34</sup> VANDERHART, D. L.; ASAMO, A.; GILMAN, J. W. NMR measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, n° 12, p. 3819-3822, 2001.
- <sup>35</sup> MATAYABAS Jr., J. C., TURNER, S. R. In: Pinnavaia, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-clay nanocomposite**. Chichester, England: John Wiley & Sons, p. 207, 2000.
- <sup>36</sup> DESCHLER, U.; KLEINSCHMIT, P; PANSTER, P. 3-Chloropropyltrialkoxysilanes - Key intermediates for the commercial production of organofunctionalized silanes and polysiloxanes. **Angewandte Chemie-International Edition in English**. v. 25, n 3, p. 236-252, 1986.
- <sup>37</sup> PLUDDMANN, E. P. **Silane coupling agents**. New York: Plenum Press, 1991. 2<sup>nd</sup> ed, 253 p.

- 
- <sup>38</sup> BEARI, F et al. Organofunctional alkoxy silanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 625, p. 208-216, 2001.
- <sup>39</sup> WANG, D; JONES, Fr. TOF-SIMS and XPS studies of the interaction of silanes and matrix resins with glass surfaces. **Surface and Interface Analysis**. v. 20, n° 5, p. 457-467, 1993.
- <sup>40</sup> HONG, S. G.; BOERIO, F. J. Effect of silanes on the interfacial compositions of epoxy metal adhesive bonds - XPS and RAIR analyses. **Surface and Interface Analysis**. v. 21, n° 9, p. 650-658, 1994.
- <sup>41</sup> DEMJÉM, Z.; PUKANSZKY, B.; NAGY Jr., J. Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene. **Polymer**, v. 40, p. 1763-1773, 1999.
- <sup>42</sup> Tian, D. et al. A novel biodegradable and biocompatible ceramer prepared by the sol-gel process. **Chemistry of Materials**. v. 9, p. 871-874, 1997.
- <sup>43</sup> VENARUSO, J. L et al. Modified bentonite clay minerals as adsorbents of CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> gases. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 56 p. 73-80, 2002.
- <sup>44</sup> MADEJOVÁ J.; KOMADEL, P., Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. **Clay and Clays Minerals**, v. 49, n. 5, p. 410-432, 2001.
- <sup>45</sup> GUGGENHEIM, S.; KOSTER, VAN GROO. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Thermal analysis. **Clay and Clays Minerals**, v. 49, n. 5, p. 433-443, 2001.
- <sup>46</sup> YAN, W.; OOIJ, W. J. V. Characterization of organofunctional silane on zinc substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 185, p. 197-209, 1997.
- <sup>47</sup> ETIENNE, M.; WALCARIUS, A. Analytical Investigation of Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl-Grafted Silica in Aqueous Medium. **Talanta**. v. 59, p. 1173-1188, 2003.
- <sup>48</sup> BERTELSEN, C. M.; BOERIO, F. J. Linking Mechanical Properties of Silanes to their Chemical Structure: An Analytical Study of  $\gamma$ -GPS Solutions and Films. **Progress in Organic Coatings**. v. 41, p. 239-246, 2001.
- <sup>49</sup> SHIMIZU, I et al. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectral study of the thermal and adsorbed-water effects of a 3-aminopropyltriethoxysilane layer modified onto the surface of silica gel. **Vibrational Spectroscopy**. v. 14, 113-123, 1997.

- 
- <sup>50</sup> JOHNSEN, B. B.; OLAFSEN, K.; STORI A. Reflection-Absorption FT-IR Studies of The Specific Interaction of Amines and Epoxy Adhesives with GPS Treated Aluminium Surfaces. **International Journal of Adhesion & Adhesives**. v. 23, 155-163, 2003.
- <sup>51</sup> BOURGEAT-LAMI, E.; TISSOT, I.; LEFEBVRE, F. Synthesis and characterization of SiOH-functionalized polymer latex using methacryloxy propyl trimethoxysilane in emulsion polymerization. **Macromolecules**. v. 35 6185-6191, 2002.
- <sup>52</sup> MACK, H. Orgnofunctional Silanes – Interactions with filler Surfaces and Beyond. **Material Técnico da Sivento Chemie Rheinfelden GmbH**, 1998.
- <sup>53</sup> CHOI, Y. S.; HAM, H. T.; CHUNG, I. J. Effects of monomers on basal spacing of sodium montmorillonite and the structures of polymer-clay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 2522-2529, 2004.
- <sup>54</sup> RUTHERFORD, D.; CHIOU, C. T.; EBERT, D. D. Effects of cation exchange on the microporosity of montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, vol. 45, p. 534-543, 1997.
- <sup>55</sup> PEARCE, B. W.; MAYHAN, K. G.; MONTLE, J. F. **Polymer**, v. 14, p. 420, 1973.
- <sup>56</sup> NEGRETE, N. H. et al. Aqueous dispersion f silane-functionalized laponite clay platelets. A First step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**. v. 20, 1564-1571, 2004.
- <sup>57</sup> MORRISON, R.; Boyd, R. **Química Orgânica**. 13<sup>a</sup> ed, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.
- <sup>58</sup> WANG, K. H et al. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
- <sup>59</sup> WAN, C. et al. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 22, p. 453-461, 2003.
- <sup>60</sup> REDONDO, S. U. A. et al. Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation. **Polymer**, v. 42, p. 1319-1327, 2001.
- <sup>61</sup> XIE, W et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.
- <sup>62</sup> LAGALY, G. Layer charge heterogeneity in vermiculities. **Clays and Clay Mineral**, v. 30, p. 215-222, 1982.

- 
- <sup>63</sup> DAÍ, J. C.; HUANG, J. T. Surface modification of clay and clay-rubber composite. **Applied Clay Science**. v. 15, 51-65, 1999.
- <sup>64</sup> VENARUSO, J. L et al Modified bentonite clay minerals as adsorbents of CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> gases. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 56 p. 73-80, 2002.
- <sup>65</sup> SONG, K; SANDI, G. Characterization of montmorillonite surface after modification by organosilane. **Clays and Clay Minerals**. v. 49(2), 119-125, 2001.
- <sup>66</sup> RAVICHANDRAN, J.; SIVASANKAR, B. Properties and catalytic of acid-modified montmorillonite and vermiculite. **Clays and Clay Minerals**. v. 45(6), 854-858, 1997.
- <sup>67</sup> RITTLER, H. L. **Delaminating mica phyllosilicate - by mildly stirring in source of hydrogen ions**, Int Cl B01J-020/12; C01B-033/26; C04B-020/02. US 4952388-A. 28 agos 1991, 11 set 1989. **United States Patent and Trademark Office**. Disponível em <http://www.uspto.gov>.
- <sup>68</sup> LEE, S. M. **International Encyclopedia of Composites**. v. 4, VHC Publishers,
- <sup>69</sup> FOLKES, M. J. Interfacial crystallization of polypropylene in composites. In: KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene – structure, blends and composites**. v. 3, Chapman & Hall, London, 1995. p. 340-377.
- <sup>70</sup> PUKÁNSKYY, B. Particulate filled polypropylene: structure and properties. In: KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene – structure, blends and composites**. v. 3, Chapman & Hall, London, 1995. p. 1-70.
- <sup>71</sup> TANG, Y. et al. Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 82, p. 127-131, 2003.
- <sup>72</sup> TIDJANO, A. et al. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I- Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and air. **Polymer Degradation and Stability**. v. 82, p. 133-140, 2003.
- <sup>73</sup> DABROWSKI, F. et al. Kinetic modeling of thermal degradation of polyamide-6 nanocomposite. **European Polymer Journal**. v. 36, p. 273-284, 2000.
- <sup>74</sup> CANEVAROLO, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 341-360.
- <sup>75</sup> JOSEPH, P. V. Dynamic mechanical properties of short sisal fibred reinforced polypropylene composites. **Composites Part A**. v. 34, p. 275-290, 2003.

- 
- <sup>76</sup> TABTIANG, A.; LUMLONG, S.; VENABLES, R. A. The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composites. **European Polymer Journal**. v. 36, p.2559-2568, 2000.
- <sup>77</sup> CANTO, L. B.; PESSAN, L. A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 341-360.
- <sup>78</sup> KAEMPFER, D.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and *in situ* formed core/shell nanoparticles. **Polymer**. v. 43, 2909-2916, 2002.
- <sup>79</sup> LIU, X.; WU, Q. PP/Clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**. v. 42, 10013-10019, 2000.
- <sup>80</sup> HAGE Jr, E. Resistência ao impacto. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 361-384.