

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Larissa Fernandes Maia

**FILMES AUTOMONTADOS DE POLIETILENOIMINA/ARGILA PARA
REVESTIMENTO DE POLIAMIDA 6 COM TRATAMENTO SUPERFICIAL**

Campina Grande – PB

2017

Larissa Fernandes Maia

**FILMES AUTOMONTADOS DE POLIETILENOIMINA/ARGILA PARA
REVESTIMENTO DE POLIMAMIDA 6 COM TRATAMENTO SUPERFICIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M217f Maia, Larissa Fernandes.
Filmes automontados de polietilenoimina/argila para revestimento de poliamida 6 com tratamento superficial / Larissa Fernandes Maia. – Campina Grande, 2017.
92 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".
Referências.

1. Camadas Automontadas. 2. Argila Bentonítica. 3. Polietilenoimina. 4. Substrato de PA6. 5. Tratamento Superficial. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 666.32(043)

VITAE DO CANDIDATO

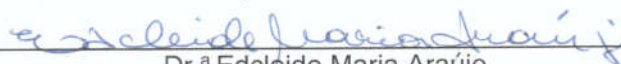
- Engenheira de materiais pela UFCG (2017).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (2012).

Larissa Fernandes Maia

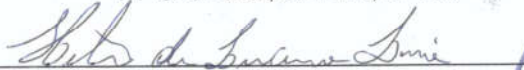
**FILMES AUTOMONTADOS DE POLIETILENOIMINA/ARGILA PARA
REVESTIMENTO DE POLIAMIDA 6 COM TRATAMENTO SUPERFICIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

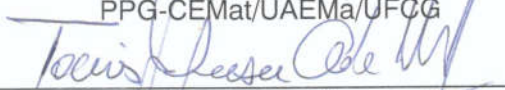
Aprovado em: 21/08/2017



Dr.ª Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr.ª Laura Hecker de Carvalho
Examinadora Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr.ª. Amanda Melissa Damião Leite
Examinadora Externa
ECT/UFRN



Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa
Examinador Externo
MEC/UFRN

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, aos meus irmãos, Lorena e Diego e à minha avó (*in memoriam*), pelo apoio, colaboração, carinho incondicional e atenção em todos os momentos da minha vida.

À minha tia Glória (*in memoriam*), por acreditar sempre no meu potencial e por incentivar incessantemente a minha educação e minha formação profissional.

Aos meus amigos, em especial ao meu marido Luiz Paulo, pela compreensão, carinho, momentos de descontração, apoio nos momentos difíceis e, por estar sempre disposto a ajudar na construção da minha vida acadêmica.

À minha orientadora, professora Dra. Edcleide Maria Araújo, pelos conhecimentos, aprendizados transmitidos e pela amizade, possibilitando a abertura para conquistas profissionais e que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao meu orientador prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, pelo incentivo, pela importante colaboração na discussão do trabalho e, pelas proveitosas ideias e sugestões.

Aos meus amigos Renê Anísio, Vanessa Medeiros, profa. Amanda Melissa e Daniela Cibele pelo trabalho em equipe, pelas trocas de conhecimentos, pela amizade e presteza, que colaboraram bastante para o desenvolvimento deste.

Ao professor Thércio H. Costa da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelos conhecimentos transmitidos e grande ajuda para realização do tratamento por plasma.

Ao PPG-CEMat e aos seus funcionários pelas condições oferecidas e cooperação.

À CAPES pelo apoio financeiro e à BUN (Bentonit União Nordeste) pelo fornecimento dos materiais.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho filmes automontados foram depositados na superfície de corpos de prova de poliamida 6 (PA6). Estes foram obtidos pela técnica de camada por camada (*layer by layer - LbL*). Utilizou-se um polieletrólito hidrossolúvel de carga positiva: o polietilenoimina (PEI) ramificado e uma nanopartícula de carga negativa: a argila bentonítica sódica regional, de nome comercial Brasgel. Estes constituintes foram dispersos em água deionizada com concentrações de: 0,1%, 0,2%, 0,5% e 1,0% em peso de argila e 0,1% de PEI, e depositados na superfície de corpos de prova (CPs) de PA6. Na primeira etapa do trabalho, os filmes automontados foram depositados no substrato (PA6) sem tratamento superficial. Na segunda etapa, foram realizadas modificações na superfície do substrato por peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por plasma à baixa pressão com atmosfera gasosa de argônio, oxigênio e nitrogênio e pelo método carbodiimida. O substrato (PA6) sem e com aplicação de LbL foi submetido à difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), teste de inflamabilidade vertical UL94, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Por DRX, percebeu-se que o aumento da concentração de argila, na dispersão de preparação das camadas, implicou no aparecimento do pico característico da montmorilonita. Por MEV, observou-se que houve alteração na superfície do substrato submetido ao tratamento e que houve acúmulo de partículas de argila nas amostras com camadas automontadas. A PA6 sem tratamento superficial e com aplicação das camadas automontadas, foi classificada como V-2, por meio do teste de UL94. As amostras tratadas por H_2O_2 e por plasma apresentaram valores menores de ângulo de contato, enquanto que pelo método carbodiimida, o valor de ângulo de contato foi maior do que a PA6 sem tratamento. Por AFM, observou-se aumento da rugosidade na superfície do substrato para as amostras tratadas por plasma. Bandas de absorção pertencentes à argila foram observadas no espectro de algumas amostras. De maneira geral, camadas automontadas foram obtidas com sucesso no substrato de PA6, apresentando uma maior uniformidade para as amostras com tratamento superficial.

Palavras-chave: Camadas automontadas. Argila bentonítica. Polietilenoimina. Substrato de PA6. Tratamento superficial.

ABSTRACT

In this work self-assembly films were deposited on the surface of specimens of polyamide 6 (PA6). These films were obtained by the technique of layer-by-layer (LbL). It was used A positively charged hydrosoluble polyelectrolyte: the branched polyethyleneimine (PEI) and a nanoparticle of negative charge: regional sodium bentonite clay, with trade name Brasgel. These constituents were dispersed in deionized water at concentrations of 0.1%, 0.2%, 0.5% and 1.0% by weight of clay and 0.1% of PEI, and deposited on the surface of specimens (CPs) of PA6. In the first stage of the work, the self-assembly films were deposited on the substrate (PA6) without surface treatment. In the second stage, modifications were carried out on the surface of the substrate for hydrogen peroxide (H₂O₂), plasma at low pressure with gaseous atmosphere of argon, oxygen and nitrogen and by the carbodiimide method. The substrate (PA6) without and with application of LbL was submitted to x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), vertical flammability UL94 test, atomic force microscopy (AFM) and the infrared spectroscopy (FTIR). By DRX, it was realized that the increased concentration of clay, in the dispersion of layers preparation, resulted in the appearance of the characteristic peak of montmorillonite. By SEM, it was observed that there was a change on the surface of the substrate submitted to the treatment and that there was an accumulation of clay particles in the samples with self-assembly layers. The PA6 without surface treatment and with application of self-assembly layers, was classified as V-2, through the UL94 test. The samples treated with H₂O₂ and plasma presented lower values of contact angle, while by the carbodiimide method the value of contact angle was higher than the PA6 without treatment. By AFM, it was observed an increase of roughness on the substrate surface for the samples treated by plasma. Absorption bands from the clay were observed in the spectrum of some samples. In general, self-assembly layers were obtained with success in the substrate of PA6, showing greater uniformity for samples with surface treatment.

Keywords: self-assembly layers. Bentonite clay. Polyethyleneimine. PA6 substrate. Surface treatment.

PUBLICAÇÕES

MAIA, L. F.; LEITE, A. M. D.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Deposição de filmes automontados de material orgânico e inorgânico em suporte de poliamida 6.** .In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22º CBECiMat). Natal-RN 2016.

MAIA, L. F.; ARAÚJO, E. M.; LEITE, A. M. D.; THÉRCIO, H. de C. C.; LIRA, H. L. **Avaliação do tratamento superficial por plasma em substrato de PA6 na formação de camadas automontadas.** In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros (14º CBPol). Águas de Lindóia-SP 2017. (Aceito para publicação)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da ligação de hidrogênio dentro das formas cristalinas α e γ da poliamida 6: vista lateral e final de cada cristal. Os círculos fechados e abertos representam projeções das cadeias para dentro e para fora do plano da página, respectivamente. Pontes de hidrogênio entre as cadeias de poliamida são representadas por linhas tracejadas.	19
Figura 2 – Esquema ilustrativo da adsorção alternada de substâncias no método LbL	21
Figura 3 – Esquema representativo da deposição de camadas na superfície de um substrato carregado negativamente.	22
Figura 4 – Molécula de PEI ramificado.....	23
Figura 5 – Estrutura química das montmorilonitas.	24
Figura 6: Fluxograma geral da metodologia empregada.....	32
Figura 7: Esquema ilustrativo do reator de plasma utilizado no tratamento superficial dos corpos de prova de Poliamida 6..	34
Figura 8 – Esquema do processo de deposição das camadas por LbL.	36
Figura 9 – Difractogramas da argila bentonítica, do corpo de prova da poliamida 6 sem tratamento e da PA6 contendo 20 bicamadas de filmes automontados, com 0,1; 0,5 e 1,0% de argila na solução aniônica.	41
Figura 10: Corpos de prova após queima a partir do teste de inflamabilidade vertical UL94 da poliamida 6 injetada (a) sem aplicação e contendo 20 bicamadas de filmes automontados, (b) com 0,1; (c) 0,5 e (d) 1,0% de argila na suspensão aniônica.....	43
Figura 11 – Fotomicrografias por MEV da (a) superfície do corpo de prova do substrato de poliamida injetado sem tratamento superficial e (b) após queima.	44
Figura 12 – Fotomicrografias por MEV da (a) superfície do corpo de prova de poliamida sem tratamento contendo 20BL 0,1% de argila e (b) após queima.....	45
Figura 13 – Fotomicrografias por MEV da (a) superfície do corpo de prova de poliamida sem tratamento contendo 20BL 0,5% de argila e (b) após queima.....	46
Figura 14 – Fotomicrografias por MEV da (a) superfície do corpo de prova de poliamida sem tratamento contendo 20BL 1,0% de argila e (b) após queima.....	47
Figura 15: Gráfico do potencial zeta da dissolução de 0,1% PEI e das dispersões com 0,2; 0,5 e 1,0% de argila.	49

Figura 16: Medidas de ângulo de contato com (a) água destilada e (b) glicerina do substrato (poliamida 6) puro e com os tratamentos na superfície.....	51
Figura 17: Gráfico da energia livre de superfície do substrato de PA6 sem e com tratamento.	52
Figura 18: Medida de ângulo de contato por água das cinco bicamadas automontadas iniciais com a solução de 0,2%; 0,5% e 1,0% de argila no substrato de PA6 sem tratamento.	53
Figura 19: Espectro de ATR-FTIR da argila Brasgel.	55
Figura 20: Espectro de ATR-FTIR do polietilenoimina ramificado.....	56
Figura 21: Espectro de ATR-FTIR da poliamida 6.....	58
Figura 22: Espectros de ATR-FTIR da poliamida 6 com tratamento superficial por plasma e por peróxido de hidrogênio: (a) espectro completo e (b) região característica do grupo amida.	60
Figura 23: Espectro de ATR-FTIR da poliamida 6 com tratamento superficial pelo método de carbodiimida.	61
Figura 24: Espectros de ATR-FTIR do substrato (poliamida 6) com tratamento da superfície por: (a) H ₂ O ₂ , plasma com (b) gás argônio, (c) oxigênio e (d) mistura de oxigênio e nitrogênio, e os seus respectivos filmes automontados com 0,2; 0,5 e 1,0% de argila.....	62
Figura 25: Espectro de ATR-FTIR do substrato (PA6) com tratamento superficial pelo método carbodiimida e seus filmes automontados com 0,2; 0,5 e 1,0% de argila. ...	63
Figura 26: Difratoogramas do substrato de PA6 (a) lixada e tratada com H ₂ O ₂ e (b) tratada por plasma com atmosfera gasosa de 100% Ar e suas respectivas deposições por LbL.	64
Figura 27: Difratoogramas do substrato PA6 (a) tratada por plasma com atmosfera gasosa de 100% O ₂ e (b) 50% O ₂ +50% N ₂ e suas respectivas deposições por LbL.	65
Figura 28: Difratoograma do substrato PA6 tratada pelo método carbodiimida e suas respectivas deposições por LbL.	66
Figura 29: Imagem por AFM da superfície do substrato de PA6 sem tratamento.	67
Figura 30: Fotomicrografias por AFM das superfícies do substrato de PA6 lixada e tratada com H ₂ O ₂ e suas deposições por LbL.....	68

Figura 31: Fotomicrografias por AFM das superfícies do substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de Ar (100%) e suas deposições por LbL.....	69
Figura 32: Fotomicrografias por AFM das superfícies do substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de O ₂ (100%) e suas deposições por LbL.	70
Figura 33: Fotomicrografias por AFM das superfícies do substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de O ₂ +N ₂ (50/50%) e suas deposições por LbL.	71
Figura 34: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 lixada e tratada com H ₂ O ₂ e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.	73
Figura 35: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de Ar (100%) e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.....	74
Figura 36: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de O ₂ (100%) e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.....	75
Figura 37: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de O ₂ +N ₂ (50/50%) e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.	76
Figura 38: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 tratada pelo método cabordiimida (a) e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de tratamento por plasma da superfície do substrato de PA6 para diferentes atmosferas gasosas.....	35
Tabela 2: Parâmetros de produção dos filmes automontados pela técnica camada por camada (LbL) adotados na primeira etapa.....	36
Tabela 3: Parâmetros de produção dos filmes automontados pela técnica camada por camada (LbL) adotados na segunda etapa.....	37
Tabela 4: Dados de inflamabilidade vertical pela norma UL94.....	43
Tabela 5: Número de onda e características de absorção por FTIR para argila.	55
Tabela 6: Número de onda e características espectroscópicas por FTIR do polietilenoimina ramificado.....	57
Tabela 7: Número de onda e características espectroscópicas por FTIR do substrato (poliamida 6).....	59
Tabela 8: Análise química por fluorescência de raios-x da argila bentonítica Brasgel.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia de força atômica

ATR-FTIR – Espectroscopia de reflexão atenuada total na região do infravermelho por transformada Fourier

BL – Bicamada

BPEI – Polietilenoimina ramificado

CP – Corpo de prova

DRX – Difração de raios X

EDC-HCl – hidrocloreto de N-(3-dimetilaminopropil)-N₂-etilcarboimida

ELS – Energia livre de superfície

LbL – *Layer by layer* (camada por camada)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MMT – Montmorilonita

MO – Microscopia óptica

NHS – N-hidroxiccinimida

PA6 – Poliamida 6

PAH – Poli (hidrocloreto de alilamina)

p(HRR) – Pico de liberação de calor

PEI – Polietilenoimina

PPA – poli (ácido fosfórico)

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Poliamida 6.....	18
2.2 Filmes automontados	20
Polieletrólitos.....	22
Argila bentonítica	24
2.2 Revisão específica	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Materiais	31
3.2 Métodos.....	31
Moldagem dos corpos de prova	32
Tratamentos superficiais	33
Enxertia de PEI pelo método de indução de carbodiimida	35
Deposição das camadas automontadas	35
3.3 Caracterizações.....	37
Difração de Raios-X	37
Teste de inflamabilidade vertical	37
Microscopia Eletrônica de Varredura	38
Potencial Zeta	38
Ângulo de contato	39
Microscopia de força atômica.....	39
Espectroscopia de Reflexão Atenuada Total na Região do infravermelho por Transformada Fourier – ATR-FTIR.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Primeira etapa	41
Difração de Raios-X	41

Teste de inflamabilidade vertical	42
Microscopia Eletrônica de Varredura	43
4.2. Segunda etapa	48
Potencial Zeta	48
Ângulo de contato	49
Espectroscopia no infravermelho – ATR-FTIR	54
Difração de raios X.....	63
Microscopia de Força Atômica	66
Microscopia eletrônica de varredura	71
5. CONCLUSÕES.....	78
6. Sugestões para trabalhos futuros	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
Apêndice I.....	87
Anexo I.....	88
Anexo II.....	89
Anexo III.....	90
Anexo IV	91
Anexo V	92

1. INTRODUÇÃO

O aumento do uso de materiais poliméricos em produtos do dia a dia é conduzido por sua notável combinação de propriedades, baixo peso e facilidade de processamento. No entanto, sabe-se que os polímeros são inflamáveis, e sua combustão normalmente liberam gases tóxicos e corrosivos. Devido a isto, os mesmos perdem espaço em algumas aplicações, principalmente devido as exigências de segurança no que concerne ao comportamento de polímeros ao fogo (Laoutid et al., 2009).

Para minimizar esta limitação tem-se utilizado aditivos retardantes de chama em sua formulação, tais como: halogenados, minerais, partículas nanométricas, e produtos a base de fósforo, de nitrogênio e de silicone. Porém, esta adição implica em alterações estruturais e conseqüentemente nas propriedades dos polímeros, além de, alguns destes aditivos, serem prejudiciais ao meio ambiente. Os halogenados, por exemplo, estão sendo eliminados devido a comprovação ou suspeita de liberação de toxinas maléficas aos seres humanos e ao ambiente (Laoutid et al., 2009; Li, Y. C. et al. 2010 e Liang et al., 2013). Desta forma, desenvolver um revestimento que torne o polímero resistente ao fogo e não modifique suas propriedades pode se mostrar como uma alternativa viável.

A evolução da tecnologia exige cada vez mais, a produção de componentes muito pequenos e melhoramentos em materiais para as mais diversas aplicações. Isto faz com que haja mais atenção no desenvolvimento e pesquisa em várias áreas, tais como: nanotecnologia, tecnologia de materiais, e biomedicina. Inclusos nestas áreas se encontra a modificação de superfície por filmes finos multicamadas que pode ser utilizada para diversas aplicações: biossensores, dispositivos optoeletrônicos, filmes emissores de luz, membranas seletivas, catálise, proteção contra corrosão, encapsulamento e terapia genética, proteção contra fogo, entre muitos outros (Abu-Sharkh, 2006).

Várias estratégias para a produção de filmes finos são largamente empregadas, sendo elas: Langmuir-Blodgett (LB) e auto montagem de monocamadas (*self-assembled monolayer-SAM*). Mas, estas técnicas são pouco usuais para aplicações práticas, pois são caras e limitadas a certos colóides. Surge então o método de adsorção *layer-by-layer* (LbL) (do inglês, camada por camada), que é um

processo simples e de baixo custo para formação de multicamadas e permite a incorporação de diferentes tipos de materiais na estrutura dos filmes. Uma das maiores vantagens desta técnica é a simplicidade e o custo, pois exige somente recipiente de vidro e pinças como instrumentos necessários para produção dos filmes. A variedade de aplicação é outra grande vantagem deste método (Ariga; Hill e Ji, 2007).

O método LbL foi descrito pela primeira vez em 1966 por Iler, que observou que os colóides de cargas opostas poderiam ser alternadamente montados sobre substratos de vidro. *Layer by layer* só foi redescoberta e otimizada décadas depois. Na sua aplicação mais simples, o método consiste na imersão alternada de um substrato em soluções/suspensões de cargas opostas, construindo assim uma estrutura de camadas positiva e negativamente carregadas empilhadas sobre a superfície do substrato. Decher e colaboradores foram os precursores do uso de polieletrólitos sintéticos, isto é, polímeros com grupos superficiais ionizáveis, que formam poli-íons, no desenvolvimento de multicamadas por LbL (Alongi *et al.*, 2013 e De Villiers *et al.*, 2011).

Recentemente, esta abordagem mostrou-se extremamente vantajosa quando explorada para a retardância à chama de fibras e tecidos. Carosio e colaboradores produziram revestimentos LbL a base de sílica e polifosfato de amônio para uso em tecidos de poliéster (Carosio *et al.*, 2011, 2012). Grunlan *et al.* (2013) demonstraram que o revestimento de LbL com materiais orgânicos e inorgânicos diminuíram o pico da taxa de liberação de calor de algodão e espuma em mais de 50% (Grunlan & Laufer, 2013).

Este trabalho foi desenvolvido no intuito de investigar a viabilidade de produzir filmes automontados na superfície de corpos de prova de poliamida 6, bem como, estudar os tratamentos que possibilitem melhor aderência das autocamadas e, testar a propriedade de inflamabilidade destas amostras. O método escolhido para produção destes filmes foi o layer-by-layer. Para as camadas automontadas foram utilizados, como material orgânico, o polietilenoimina e, como material inorgânico, uma argila bentonítica derivada de jazidas da região do cariri paraibano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliamida 6

Poliamidas são polímeros que contêm o grupo amida, —CONH—, na sua estrutura molecular. Foram os primeiros polímeros semicristalinos sintéticos produzidos com propriedades de resistência e estabilidade térmica. São considerados termoplásticos de engenharia e possuem a capacidade de substituir os metais em algumas aplicações (Kohan, 1995).

A poliamida 6, também conhecida como *nylon 6* (ou PA6), é um polímero higroscópico obtido da síntese por abertura de anel do ϵ -caprolactama, conduzido em ciclohexano, fenol ou tolueno, e apresenta uma estrutura polar.

Este termoplástico de engenharia é semicristalino e possui forte capacidade de formar ligações de hidrogênio tanto na região cristalina, quanto na amorfa. A grande quantidade de ligações de hidrogênio no estado cristalino do *nylon 6* exige que as cadeias de poliamida adotem uma configuração totalmente estendida ou torcida. Na configuração totalmente estendida, denominada fase α , cadeias poliméricas são orientadas de forma antiparalela, como pode ser observada na Figura 1. Cadeias antiparalelas estão situadas de modo que o grupo amida e unidades de metileno encontram-se dentro do mesmo plano, e as ligações secundárias ocorrem entre macromoléculas antiparalelas adjacentes, formando camadas de cadeias ligadas por pontes de hidrogênio. Esta estrutura se repete, acarretando em um cristal monoclinico. A forma cristalina γ ocorre, quando ligações secundárias (pontes de hidrogênio) são formadas entre as cadeias paralelas de poliamida. Neste caso, a interação faz com que ocorra uma torção, com inclinação de 30° , do grupo amida em relação às camadas de macromoléculas. Desta forma, apenas metade das pontes de hidrogênio são possíveis (Kohan, 1995).

A Figura 1 mostra a visão lateral e final da forma cristalina α e γ (nestes dois pontos de vista, o grupo amida não está no mesmo plano que o grupo CH_2). A fase γ da poliamida 6 possui estrutura cristalina hexagonal, referida geralmente como pseudo-hexagonal, devido à pouca mobilidade nos eixos e a retenção dos grupos CH_3 (Kohan, 1995; Fornes & Paul, 2003). A estrutura cristalina da PA6 depende da história

térmica, da presença de carga, das condições de processamento e de cristalização. Entretanto, ambas as formas cristalinas podem coexistir na PA6, porém a forma cristalina α é a mais estável termodinamicamente (Oliveira et al., 2011).

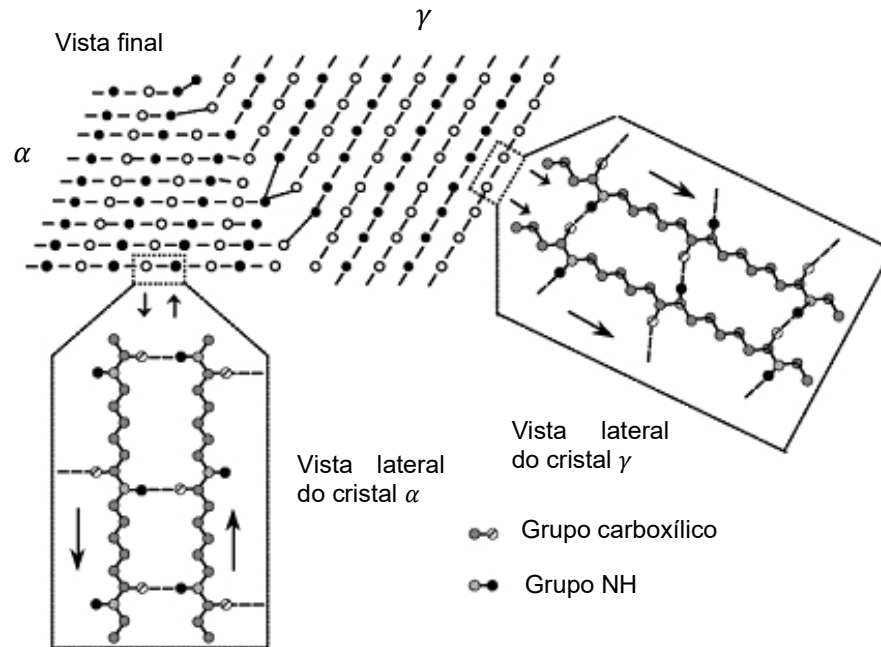


Figura 1 – Esquema da ligação de hidrogênio dentro das formas cristalinas α e γ da poliamida 6: vista lateral e final de cada cristal. Os círculos fechados e abertos representam projeções das cadeias para dentro e para fora do plano da página, respectivamente. Pontes de hidrogênio entre as cadeias de poliamida são representadas por linhas tracejadas (Kohan, 1995; Fornes & Paul, 2003 e Gargalaka, 2010).

Os náilons são materiais de alta resistência à tração e uma acentuada resistência à abrasão. Apresentam também excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, boa tenacidade e resistem quimicamente a um largo espectro de solventes orgânicos. Por causa de sua alta cristalinidade, apresentam ponto de fusão definidos, que são consideravelmente elevados comparados aos outros termoplásticos (Kohan, 1995).

A poliamida 6 ocupa um lugar especial na família de termoplásticos de engenharia devido à sua larga escala de processamento e relativa facilidade de ser modificada, apresentando, desta forma, um grande espectro de propriedades. As técnicas de processamento podem ser: injeção, sopro, moldagem rotacional e

extrusão. Este polímero é utilizado na formulação de produtos que exigem capacidade elevada de rolamento de carga em temperaturas elevadas ou dureza em baixas temperaturas; níveis muito elevados ou baixos de flexibilidade; resistência ao desgaste, à abrasão e ao ataque químico (Kohan, 1995).

2.2 Filmes automontados

A técnica de layer by layer (LbL), ilustrada na Figura 2, é um método para preparação de filmes multicamadas, onde a interação entre as camadas é predominantemente eletrostática. No entanto, pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas e forças de Van der Waals podem ocorrer ou influenciar a estabilidade, morfologia, espessura, deposição partícula/molécula e propriedades de permeação dos filmes. O processo consiste na adsorção sucessiva de substâncias na superfície, e esta é realizada de forma cíclica e acontece quando há excesso de concentração de substâncias em solução. Assim, inicialmente ocorre neutralização de carga na superfície de um substrato, seguida de saturação a qual promove a adsorção de cargas opostas presentes em outra solução. Desta forma, cargas positivas e negativas se alternam, permitindo a deposição de um número ilimitado de camadas em qualquer sequência (Ariga et al., 2007 e De Villiers et al., 2011).

Dois estágios deste processo podem ser observados: (1) uma fixação inicial do revestimento na superfície do substrato seguido por (2) uma relaxação lenta da camada de modo a formar uma estrutura densamente agrupada. Esta estrutura pode ser influenciada por vários fatores, dentre eles: o tipo, a densidade de carga e o massa molar das substâncias automontadas, força iônica, concentração e pH da solução e velocidade de deposição. O tipo e a superfície do substrato também influenciam a deposição dos filmes, fazendo-se necessário um pré-tratamento para assegurar o sucesso do LbL (Abu-Sharkh, 2006 e De Villiers et al., 2011).

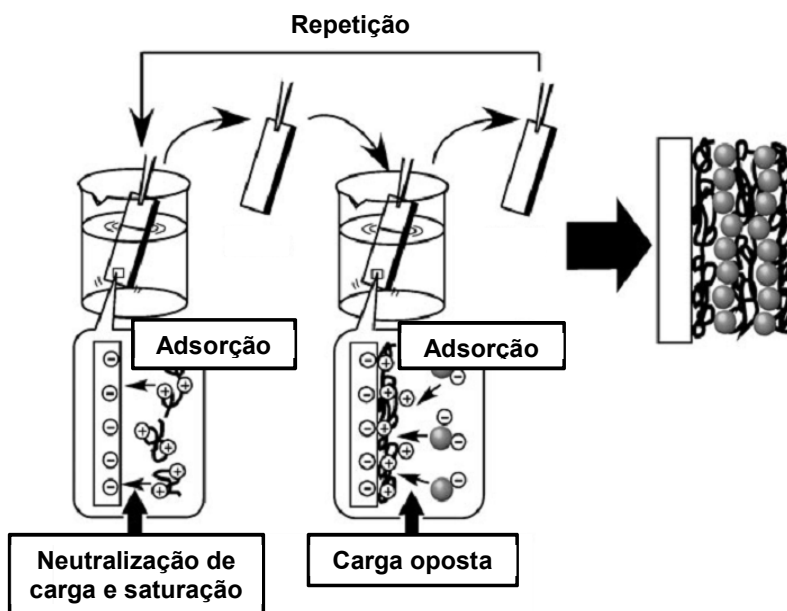


Figura 2 – Esquema ilustrativo da adsorção alternada de substâncias no método LbL (Adaptado de ARIGA et al., 2007)

Este método é simples e não requer equipamento sofisticado ou estequiometria exata, nem depende de reações químicas complexas para depositar camadas sucessivas (De Villiers et al., 2011).

A Figura 3 ilustra um esquema representativo da deposição das camadas na superfície de um substrato, onde: (a) aplicação sucessiva de um polycátion e um poliânion em um substrato carregado negativamente (formando uma bicamada), ilustração da disposição das bicamadas formadas por (b) um polycátion e um poliânion, (c) um polycátion e uma nanopartícula (ilustração semelhante ao que este trabalho se propõe) e (d) um polycátion e uma enzima.

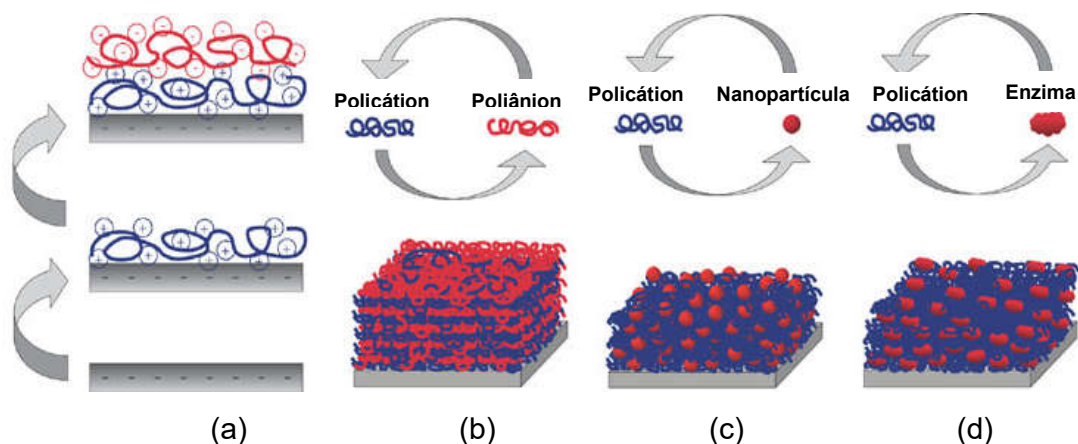


Figura 3 – Esquema representativo da deposição de camadas na superfície de um substrato carregado negativamente (Adaptado de Decher & Schlenoff, 2012).

Polieletrólitos

Os polieletrólitos são macromoléculas possuidoras de unidades constitucionais com cargas ou grupos ionizáveis, quando dissolvidos em solventes polares, predominantemente água (Jenkins et al., 1996). O polieletrólito dissocia-se em um macro-íon e contra-íons em solução aquosa, onde o baixo coeficiente de atividade do contra-íon é uma característica típica de um polieletrólito; se a densidade de carga deste for suficientemente alta uma fração de seus contra-íons fica retida na vizinhança ou na superfície do macro-íon. Este efeito, conhecido como condensação de contra-íons, na realidade funciona como a competição entre o ganho de energia na interação eletrostática e uma perda de entropia na energia livre. Outra característica típica de polieletrólitos é a expansão da cadeia do poli-íon devido à forte repulsão eletrostática entre segmentos carregados (Kötz et al., 2001).

Esta classe de polímeros é caracterizada pela presença de carga elétrica, derivada da ionização de determinados grupos nas unidades monoméricas, e a classificação dos polieletrólitos dá-se com base nesta característica. Se a carga produzida for negativa, o polímero ionizado torna-se um poliânion, ao passo que se a carga produzida for positiva, este se torna um policátion (Dobrynin & Rubinstein, 2005 e Kötz et al., 2001).

Polietilenoimina

Polietilenoimina, PEI, é um polímero que possui um grupo amino e dois carbonos alifáticos (CH₂-CH₂) na sua unidade de repetição (mero). O PEI linear (LPEI, do inglês *linear polyethylenimine*) é constituído unicamente por aminos secundários e é sólido em temperatura ambiente. Enquanto que o ramificado (BPEI, do inglês *branched polyethylenimine*) possui grupos amino primário, secundário e terciário (ver Figura 4) na proporção de 1/4, 1/2 e 1/4, respectivamente (a depender do processo de polimerização), e é líquido em todos os pesos moleculares (Dick & Ham, 1970 apud. Amara & Kerdjoudj, 2003).

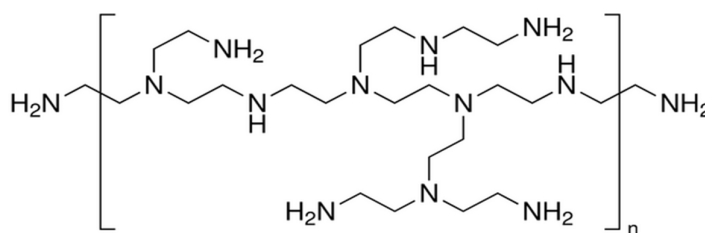


Figura 4 – Molécula de PEI ramificado

Polietilenoimina é obtido principalmente pela polimerização por abertura de anel da aziridina (ou etilenoimina), é um polieletrólito fraco em solução aquosa. Em solução com pH 10, é praticamente um polímero neutro (grau de dissociação 0,01), já com pH 6,6, é um polieletrólito com aproximadamente 20-40% dos grupos amina protonados, onde o grau de protonação para as soluções depende de sua concentração. Com os grupos amina parcialmente protonados as moléculas de PEI se comportam como polieletrólito catiônico que pode ser facilmente ligado a superfícies de carga negativa (Zhuk et al., 1965; Guerra, 2011 e De La Orden et al., 2004).

Devido a seu caráter catiônico, o polietilenoimina têm sido extensivamente utilizado nas últimas décadas para controlar a estabilidade coloidal e as propriedades de superfície em muitos campos de aplicação. Também, pode ser encontrado na fabricação de revestimentos, adesivos, películas para embalagens de alimentos, fibras têxteis e dispositivos médicos. Outras aplicações do PEI puro e modificado são

no tratamento de águas residuais, na recuperação de metais pesados e na modificação de polímeros (De La Orden et al., 2004).

Argila bentonítica

A bentonita é um argilomineral lamelar do grupo das esmectitas composto principalmente de montmorilonita, que é um aluminossilicato do tipo trifórmico, ou seja, sua estrutura cristalina apresenta uma camada de octaedros de alumina entre duas camadas de tetraedros de sílica com margens adjacentes (ver Figura 5). Apresentam fórmula teórica $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{AlO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e composição variável pela facilidade de substituições isomórficas (podendo conter FeO, CaO, Na₂O e K₂O) que provoca uma densidade de carga negativa na superfície dos argilominerais esmectíticos, requerendo cátions para compensar estas cargas, os cátions trocáveis (Santos, 1989).

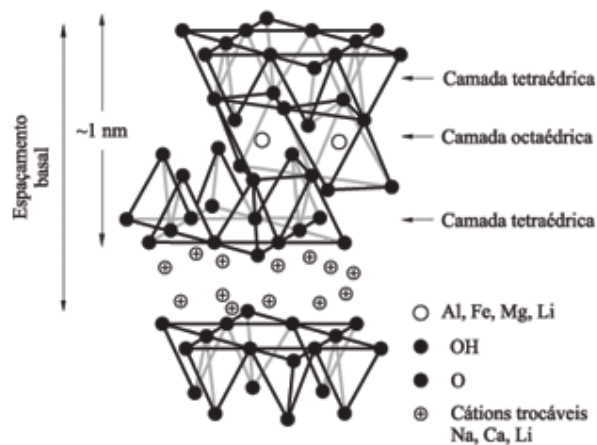


Figura 5 – Estrutura química das montmorilonitas (Paiva et al., 2006).

Minerais de argila em camadas podem ser classificados em três grupos: sem carga (talco, pirofilita, caulim), com carga negativa (esmectitas, vermiculitas), e com carga positiva (hidróxidos duplos em camadas ou LDH). Os minerais de argila de carga negativa, como esmectitas, podem ser considerados como sais com macro anions (camadas) e cátions de compensação (Annabi-Bergaya, 2008).

Quando os argilominerais são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions de compensação (geralmente sódio) se hidratam e o espaçamento entre as lamelas (também chamadas de galerias) aumenta, fazendo com que os cátions interlamelares se tornem suscetíveis de serem trocados por outros, através de uma reação química estequiométrica. Denominamos essa propriedade de capacidade de troca de cátions, CTC, cujos valores variam entre 80-150meq/100g de argila (Santos, 1989). Este inchamento em água também possibilita a dispersão das lamelas, que possuem cargas negativas, tornando-as possíveis de serem incorporadas em camadas de LbL (Ras et al., 2007).

A bentonita mais utilizada industrialmente é a sódica. Ela possui alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e a propriedade de inchar em água obtendo dispersões coloidais com alto grau de delaminação, ou seja, separação das partículas elementares da argila (lamelas) (Pereira, 2003).

2.2 Revisão específica

Li, Schulz e Grunlan (2009) estudaram a influência do pH das soluções aquosas na espessura de filmes automontados, nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. Na produção dos filmes pelo método camada por camada (LbL), os autores utilizaram o polietilenoimina ramificado (BPEI) na solução catiônica e o pH foi ajustado para os valores de 7, 8, 9 e 10. Para suspensão aniônica utilizou-se a argila laponita com variação de pH de 6, 8 e 10. Esta modificação de pH resultou em um aumento de espessura que variou de 0,5 a 5 nm/bicamada (BL). Por elipsometria observou-se que os revestimentos produzidos, no substrato de pastilhas de silicone, a partir das soluções de laponita com alto pH resultou em filmes mais espessos. Porém, o revestimento que apresentou maior espessura foi o BPEI sem ajuste do pH (pH 10,3) e laponita com pH 6. Por imagens obtidas por MET no substrato de filme de poliestireno, observou-se a orientação e organização (associações extremidade-face) das lamelas da argila na deposição dos filmes. Pela observação dos difratogramas de raios-X, percebeu-se que o espaçamento na estrutura lamelar não foi modificada para as películas feitas com diferentes valores de pH BPEI e laponita. Em todos os filmes depositados no substrato de silicone, as lamelas de laponita foram uniformemente depositadas e suas superfícies, observadas por AFM, se assemelharam a uma

calçada de paralelepípedos. Os filmes foram automontados em tecido de algodão e foram submetidos à queima. Os tecidos revestidos apresentaram maior quantidade de material carbonizado, diferentemente do tecido sem aplicação dos filmes que foi completamente consumido.

Li *et al.* (2010) produziram revestimentos compostos por polietilenoimina ramificado (BPEI) e montmorilonita (MMT), para tecidos de algodão pela técnica camada por camada (LbL). Foram utilizadas soluções catiônicas de BPEI com pH 7 e 10, e dispersões aniônicas de MMT contendo 0,2 e 1,0% de argila. Por elipsometria, os autores observaram que a espessura do filme aumenta linearmente com o aumento do pH e com a maior concentração de argila na dispersão. Os filmes produzidos com pH 10 apresentaram espessura maior do que os com pH 7. Já os revestimentos obtidos a partir de soluções com maior porcentagem de argila resultaram em filmes ligeiramente mais espessos. Os tecidos de algodão foram revestidos com 5 e 20 bicamadas de filmes automontados e testados por chama vertical e calorímetro de microcombustão. Foi possível observar que o tempo de incandescência foi significativamente reduzido para as amostras revestidas. As superfícies queimadas foram analisadas por MEV, e a partir da observação das imagens foi possível perceber que houve preservação da estrutura dos tecidos revestidos e a formação de uma camada semelhante a um invólucro. O teste no calorímetro de microcombustão revelou a liberação de calor mais baixa para tecidos revestidos. As propriedades físicas das amostras estudadas não mostraram grandes diferenças entre o tecido de algodão e o tecido de algodão revestido, o que sugere que os filmes automontados não afetam negativamente a aparência física do tecido propriamente dito.

Laufer *et al.* (2012) aplicaram filmes automontados em uma espuma de poliuretano, através da técnica camada por camada (LbL), de quitosana e montmorilonita sódica (Coisite Na⁺), e avaliaram suas características de retardância a chama e de barreira a oxigênio. O pH da solução catiônica (contendo quitosana) foi ajustado em 3 (baixo pH) e 6 (alto pH) para avaliação da modificação nas propriedades. Os autores observaram por elipsometria que a espessura do filme automontado aumenta linearmente com a quantidade de bicamadas depositadas. Por elipsometria e MET foi possível perceber também que o filme com quitosana de alto pH apresentou maior espessura, a qual foi atribuída a maior quantidade de argila. A permeabilidade a oxigênio foi menor que $0,03 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})$ para amostra

com 30 bicamadas de quitosana com pH 6 e montmorilonita (espessura < 100 nm). Nos testes de inflamabilidade foi observado que a espuma de poliuretano recoberto com 10 bicamadas de quitosana pH 6/ argila, carbonizou somente a superfície externa, enquanto que a espuma sem deposição foi completamente consumida com a aplicação da chama por 10s. O calorímetro de cone revelou que o revestimento reduziu significativamente o pico de liberação de calor p(HRR), em relação ao não revestido, mostrando uma redução máxima de 52%, demonstrando assim a eficácia desse tratamento anti-chamas totalmente renovável feito via LbL como alternativa ambientalmente benigna aos halogenados (comumente utilizados).

Alongi *et al.* (2013) produziram filmes automontados pela técnica LbL utilizando três diferentes procedimentos de deposição: imersão sucessiva, pulverização vertical e horizontal. Na suspensão catiônica foi utilizada uma alumina revestida de sílica e na suspensão coloidal aniônica foi utilizada uma nanopartícula de sílica, ambas com concentração de 0,2% diluídas em água deionizada. Os filmes foram automontados em fibras de algodão. As imagens por MEV demonstraram que as deposições mais homogêneas e consistentes foram alcançadas utilizando a pulverização horizontal, as quais conferiram melhores propriedades de retardância de chama, promovendo um aumento substancial do tempo total de queima e resíduo final, avaliado por ensaios de inflamabilidade. Além disso, as medições de cone calorimétrico demonstraram um aumento do tempo de ignição, e uma diminuição significativa da taxa de liberação de calor e liberação total de calor para os tecidos revestidos por pulverização horizontal. A pulverização vertical conduziu à formação de um revestimento homogêneo e compacto de sílica.

Apaydin *et al.* (2013) estudaram a eficácia de filmes automontados como retardante de chama, pela técnica camada por camada (LbL) em filmes de poliamida 6. Para tanto, foi utilizado o polieletrólito poli(hidroclorato de alilamina) (PAH) para solução catiônica e uma argila montmorilonita (MMT) para suspensão aniônica. Foram depositadas 5, 10 e 20 bicamadas. As imagens por MEV e AFM mostraram que as superfícies dos revestimentos são regulares e homogêneas. A espessura da película aumenta exponencialmente com o número de camadas depositadas. Além disso, o DRX e a imagem da seção transversal por MEV revelaram uma estrutura ordenada para um número par de bicamadas (a partir de $n = 10$ BL). De fato, as lamelas de argila estão alinhadas paralelas ao substrato proporcionando, provavelmente, boas

propriedades mecânicas e de barreira ao revestimento. Os dados do calorímetro de cone mostraram que o melhor sistema foi o revestimento de 20 bicamadas, o qual reduziu drasticamente o p(HRR).

Kim e Davis (2014) produziram filmes automontados em substrato de espuma de poliuretano pela técnica de camada-por-camada (LbL). Os autores aplicaram quatro tricamadas (4TL), constituída alternadamente de: ácido poli(acrílico) (PAA), nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com polietilenoimina e PEI no PU. Eles observaram, a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura do corte da seção transversal, que uma tricamada de PAA/ MWCNT-PEI/PEI possui uma espessura de 440nm. Já por termogravimetria, os autores verificaram que 1TL possui 51% em massa de partículas de nanoturbos de carbono. Ainda por MEV, observaram que os MWCNT se encontram uniformemente distribuídos através de todas as superfícies internas e externas da espuma. Quando os filmes automontados foram aplicados no substrato, a taxa de liberação de calor, a liberação total de calor e o tempo total de queima foram significativamente reduzido. Para 4TL uma diminuição de $35\% \pm 6\%$ no pHRR foi observada.

Pan et al. (2015) estudaram a eficiência de filmes automontados de quitina fosforilada (PT) e quitina desacetilada (quitosana), na retardância a chama de tecidos de algodão. Os autores observaram que no teste de chama vertical, o tecido de algodão com 20 bicamadas, preparado com a concentração de 2% em peso de quitina fosforilada, conseguiu extinguir a chama. Já por calorimetria de microcombustão, observaram que todos os tecidos de algodão revestidos apresentaram valores inferiores de taxa máxima de liberação de calor e de liberação total de calor, quando comparados com o tecido puro. Pela análise de termogravimetria, os pesquisadores verificaram que houve aumento na estabilidade térmica e na estabilidade à oxidação térmica dos tecidos de algodão com camadas de LbL, na ordem de 400–700 C.

Carosio et al. (2015) produziram filmes automontados pela técnica camada por camada para recobrir tecido de algodão, com três densidades diferentes (100, 200, e 400 g/m²), e proteger do fogo. Para tanto, a superfície do algodão foi tratada com poli (ácido acrílico) e então submetida ao processo de LbL com camadas alternadas de amido catiônico e poli (ácido fosfórico) (PPA) até formar 2 ou 4 bicamadas. Por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e pelas observações por microscopia eletrônica de baixa emissão (FE-SEM), os autores perceberam que este sistema

amido/PPA produziu revestimento homogêneo com baixo número de bicamadas depositadas (isto é, 2 e 4). As análises termogravimétricas mostraram que a presença do revestimento quase duplicou a quantidade de resíduo orgânico termicamente estável produzido a altas temperaturas. Após a deposição de duas bicamadas, este sistema foi capaz de auto-extinguir uma chama durante testes de inflamabilidade com menos de 5% de peso depositado. Esta alta eficiência é mantida mesmo quando o revestimento é depositado no algodão de maior densidade.

Carosio; Alongi (2016) estudaram a automontagem em substrato para diminuir a inflamabilidade de espumas flexíveis de poliuretano (PU). Os autores propuseram uma modificação na técnica de LbL para torná-la mais rápida, onde foram utilizados como constituintes a quitosana (CH) e o poli (ácido fosfórico) (PPA) e a aplicação foi feita pela deformação da espuma. Este processo de deformação diminuiu na ordem de 4 vezes o tempo de deposição das 2 bicamadas no PU. A avaliação morfológica por microscopia eletrônica de baixa emissão (FE-SEM) mostrou que a deposição das camadas de LbL foi efetiva em espumas PU flexíveis. Por Calorímetro de cone os autores perceberam que quando o PU é tratado com 2 BL de CH/PPA; em vez de entrar em colapso, a estrutura, protegida pelas estruturas carbonáceas termicamente estáveis produzidas pelo revestimento, diminui lentamente, uma vez que é lentamente consumida pelo fogo, resultando em uma redução de 33% no pico da taxa de liberação de calor (pKHRR 358 kW/m²).

Yu et al. (2017) estudaram a aplicação de filmes automontados em tecidos de rami para diminuir a retardância à chama. Na montagem das camadas de LbL os autores utilizaram os seguintes eletrólitos: quitosana catiônica, ácido fítico aniônico, e a melamina eletrolítica catiônica retardadora de chama. A quitosana e melamina foram dissolvidas em água deionizada em uma única solução catiônica na proporção de 0,5 e 1,0% em peso, respectivamente. O pH da dissolução foi ajustado para 3 com o auxílio de ácido acético. A solução aniônica foi preparada com 2,0% de ácido fítico. A automontagem foi realizada mergulhando o tecido alternadamente na solução catiônica e depois na aniônica, até formar 15 bicamadas. Depois foram imersos em uma solução com concentração de 5% em peso de Fe(NO₃)₃ por 10min, e foram utilizados para produzir compósitos com matriz de resina de poliéster insaturada pela técnica *hand lay-up*. Por termogravimetria notou-se que a incorporação de tecido modificado com LBL resultou em menor temperatura de decomposição e maiores

resíduos carbonáceos. A partir dos resultados do calorímetro de cone, o HRR (taxa de liberação de calor) e o THR (taxa de liberação total de calor) dos compósitos de resina/tecido modificado por LbL foram significativamente reduzidos e o valor LOI (*Limiting oxygen index*) foi aumentado de 26,0% para 34,5%. No entanto, o comportamento mecânico dos compósitos foi reduzido.

Por meio desta revisão bibliográfica pode-se verificar que a técnica camada-por-camada é bastante utilizada em substratos de tecido e de espumas, visando diminuir a inflamabilidade dos compostos. No entanto, o estudo em materiais conformados com espessura maior é pouco abordado, sendo muito importante tal conhecimento para ampliação da aplicação de LbL.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A poliamida 6 B300 da Polyform, com viscosidade de IV = 140-160 mL/g (ficha técnica no Anexo I) foi utilizada como substrato.

Para formação dos filmes automontados, utilizou-se nanopartícula inorgânica e polication. A nanopartícula inorgânica utilizada para preparo da dispersão de ânions foi a argila bentonita de nome comercial Brasgel, com granulometria passante em peneira de 200 mesh ($D = 0,074\text{mm}$) e capacidade de troca de cátions de 88meq/100g (calculado pelo método de azul de metileno), fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Campina Grande-PB.

O polication utilizado na dissolução de cátions foi o polietilenoimina ramificado, na forma de gel, com peso molecular numérico médio, 10.000g/mol e peso molecular ponderal médio 25.000g/mol (segundo ficha técnica contida no Anexo II), produzido pela Aldrich.

Para controlar o pH da solução de polietilenoimina, usou-se uma solução 1M de ácido clorídrico, fabricado pela Vetec.

No tratamento superficial do substrato, utilizou-se o peróxido de hidrogênio com teor de 35,46% P.A., produzido pela Neon Comércio Ltda (ficha técnica no Anexo III). Para a enxertia de PEI na superfície pelo método carbodiimida usou-se o hidrocloreto de N-(3-dimetilaminopropil)-N₂-etilcarboimida, EDC-HCl, com 99,9% de pureza na forma de pó e o N-hidroxiccinimida, NHS, com 98% de pureza e massa molecular de 115,09g/mol. Ambos da Aldrich e com suas fichas técnicas nos Anexos IV e V, respectivamente.

3.2 Métodos

A Figura 6 ilustra um fluxograma com a sequência da metodologia utilizada para obtenção das camadas automontadas e dos tratamentos superficiais realizados.

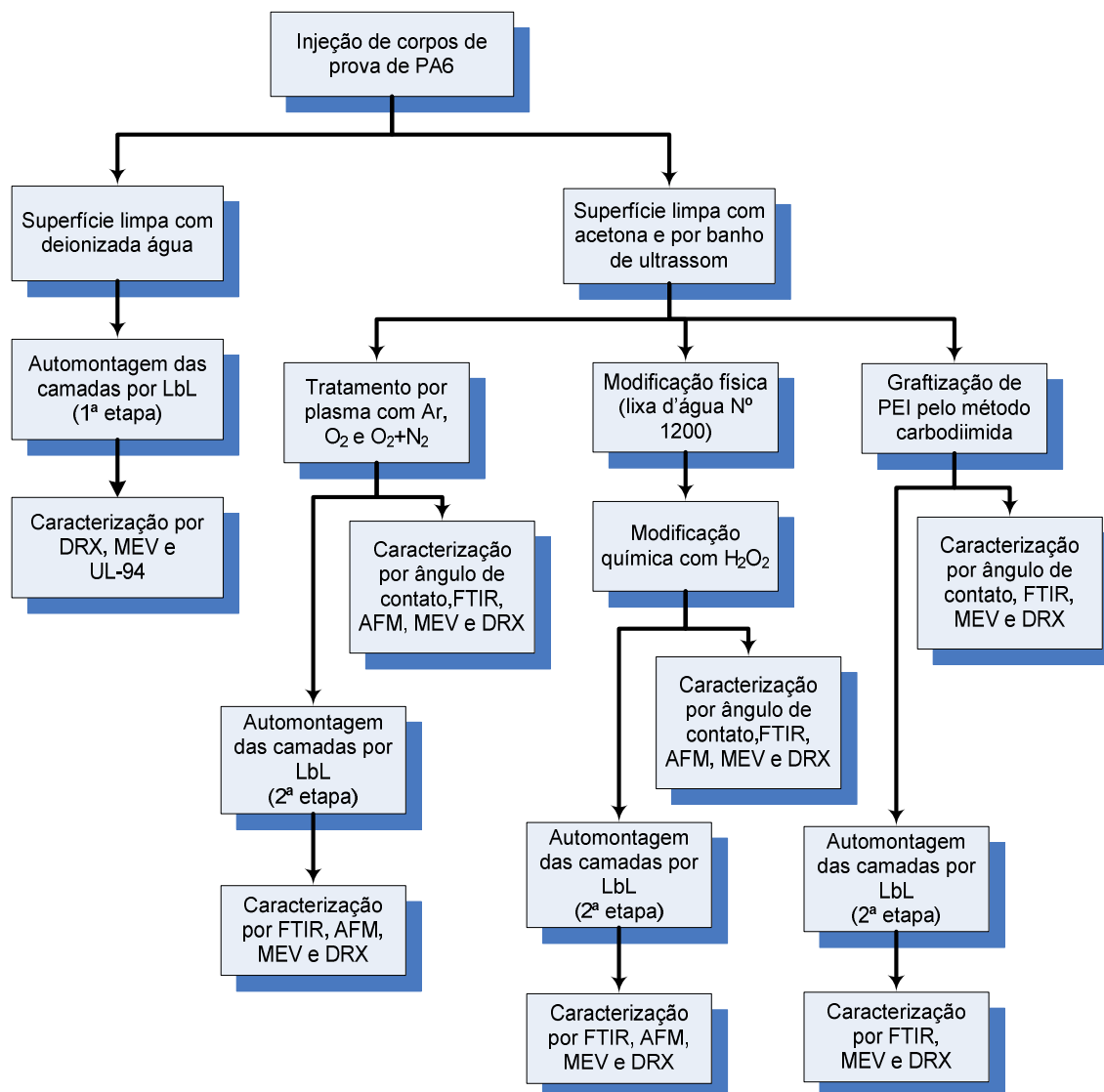


Figura 6: Fluxograma geral da metodologia empregada.

Moldagem dos corpos de prova

Inicialmente, a poliamida 6 passou pelo processo de moldagem por injeção em injetora Fluidmec, pertencente ao Laboratório de Processamento de Polímeros da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT/UFCG. Aplicou-se uma temperatura de 190°C em todas as zonas de aquecimento. Foram produzidos corpos de prova, conforme a norma ASTM D 648, para ensaios de inflamabilidade.

Antes de se realizar o tratamento da superfície do substrato, todos os corpos de prova foram limpos com acetona com 98% de pureza e por banho de ultrassom em água destilada, utilizando-se uma cuba de ultrassom Cristófoli.

Tratamentos superficiais

Peróxido de hidrogênio

A superfície de corpos de prova de poliamida 6 foram modificados fisicamente, com auxílio de uma lixa d'água nº 1200 da marca 3M, para posteriormente, passarem por um tratamento químico com peróxido de hidrogênio. Esta modificação foi baseada em estudo de Martins (2009) e realizada da seguinte forma: inicialmente foi preparada uma solução contendo 30% H₂O₂, a qual foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 55° C. Após atingida esta temperatura, os corpos de prova lixados foram ali imersos e permaneceram por 2 horas. Decorrido este tempo, os CPs foram retirados, deixados secar na temperatura ambiente e imediatamente submetidos ao processo de automontagem das bicamadas com polietilenoimina e argila.

Plasma

A superfície dos corpos de prova de poliamida 6 foi tratada por plasma. O equipamento utilizado foi desenvolvido no laboratório de processamento de materiais por plasma da UFRN e encontra-se ilustrado esquematicamente na Figura 7.

O sistema consiste de uma fonte de corrente contínua, sistema de vácuo (10⁻³ mbar) e sistema de distribuição de gases. A fonte de tensão contínua possui uma potência de 1 kW, com voltagem de saída máxima de 900 V e está acoplada capacitivamente ao reator (Costa et al., 2008).

O reator consiste de um tubo cilíndrico de vidro de borossilicato, com 180 mm x 300 mm (diâmetro x altura), de aproximadamente cinco litros, fechado por dois flanges de aço inox, onde o superior encontra-se aterrado e o inferior está livre de polarização, assumindo a condição de potencial flutuante durante o processo. Um eletrodo polarizado negativamente é fixo por um orifício no centro do flange inferior e

o mesmo funciona como cátodo e em alguns processos como porta amostra (Costa et al., 2008).

No flange inferior encontram-se acoplado ao reator instrumentos como bomba mecânica, termopar e manômetro. Na parte superior encontram-se as entradas de gases. Uma bomba mecânica é usada para evacuar o sistema a aproximadamente 0,7 Pa. A pressão da câmara de reação é medida por um barômetro do tipo membrana capacitiva. A temperatura do experimento é medida utilizando um termopar alumel-cromel, que está localizado no interior do eletrodo e conseqüentemente faz medidas térmicas do cátodo. O fluxo de gases é regulado por um controlador de fluxo e introduzido no reator por furos passantes situados no flange superior (Costa et al., 2008).

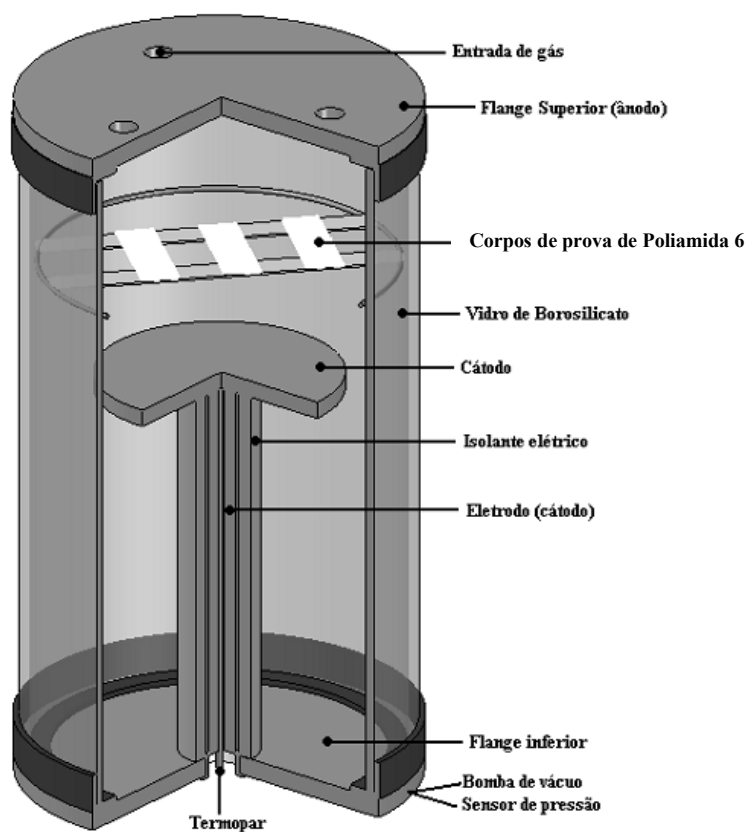


Figura 7: Esquema ilustrativo do reator de plasma utilizado no tratamento superficial dos corpos de prova de Poliamida 6. (Costa et al., 2006; Costa et al., 2008).

Acima do cátodo foi colocado um anel com fios de algodão com a função de porta amostra. Os corpos de prova de poliamida 6 foram colocados neste anel e ficaram suspensos por este aparato durante todo o processo de tratamento, no qual

foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 1. Para todas as amostras o tempo de tratamento foi de 30 min, com um fluxo de gás de 10 cm³/min. Foram utilizados oxigênio (O₂), argônio (Ar) e uma mistura de 1:1 de dois gases: nitrogênio gasoso e oxigênio (50% O₂ + 50% N₂). Após o fim do tratamento os CPs foram mantidos em dessecador por volta de 4 horas e em seguida submetidos ao processo de automontagem das bicamadas com polietilenoimina e argila.

Tabela 1: Dados de tratamento por plasma da superfície do substrato de PA6 para diferentes atmosferas gasosas.

Amostra	Gás (10 cm³/min)	Tempo de tratamento	Pressão (mBar)	Corrente (A)	Tensão (V)
Ar	100% Ar	30 min	1,0	0,14	550
O₂	100% O ₂	30 min	1,5	0,14	580
O₂+N₂	50% O ₂ + 50% N ₂	30 min	1,0	0,14	570

Enxertia de PEI pelo método de indução de carbodiimida

A superfície de corpos de prova de PA6 foi tratada pelo método de indução de carbodiimida para inserção de cadeias de polietilenoimina, baseado na metodologia utilizada por Xu et al. (2015). O processo iniciou-se pela inserção dos CPs em recipientes de vidro com uma solução contendo 0,5g de EDC-HCl por 1L de água deionizada. Após 10 minutos, foi adicionado à solução 1,0g/280mL (aproximadamente 3,6%) de NHS. Decorridos 15 minutos após a adição de NHS, uma solução contendo 5% de PEI foi colocada nos recipientes com os CPs e estes permaneceram por 24 horas em um ambiente completamente escuro e fechado. Terminado o tempo estabelecido, os corpos de prova foram retirados, lavados com água deionizada e submetidos ao processo de automontagem das camadas.

Deposição das camadas automontadas

A dispersão aniônica foi obtida a partir de partículas de argila. Foram utilizados os teores nominais de 0,1%; 0,2%; 0,5% e 1,0% em peso de material sólido (argila), o qual foi disperso em água deionizada com o auxílio de um agitador mecânico

Fisatom 713D, com pás retas, sob rotação média de 830rpm, por 3h, baseado na metodologia de Li, Y. et al. (2010). Para a solução catiônica, o polietilenoimina ramificado foi dissolvido com teor nominal de 0,1% em peso em água deionizada e, o pH foi ajustado para valores próximos de 7 utilizando-se uma solução de 1M de HCl. A medida do pH foi realizada com o auxílio de um pHmetro digital de bancada, Logen LS300, com eletrodo de KCl e 96,86% de confiabilidade.

O polietilenoimina dissolvido (1), a dispersão de argila (3) e a água deionizada de lavagem (2 e 4) foram colocados em recipientes de vidro individuais, conforme Figura 8. Um corpo de prova (CP) foi mergulhado em cada recipiente sequencialmente até formar um ciclo, o que equivale à formação de uma bicamada.

O primeiro ciclo (1BL) iniciou com a imersão do CP na dissolução de PEI (1) por 20 minutos. Após este tempo, o mesmo CP foi mergulhado na água deionizada de limpeza (2) por 1min. Em seguida, foi retirado e colocado na dispersão de argila (3) por 2min. Finalmente o CP foi mergulhado na água deionizada de limpeza (4), chegando-se assim ao final de um ciclo e a formação de uma bicamada.

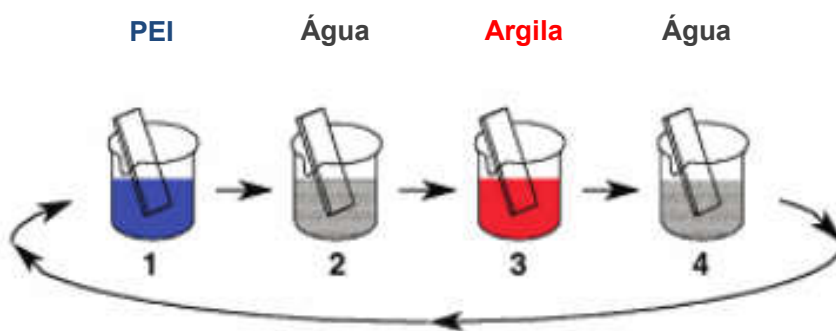


Figura 8 – Esquema do processo de deposição das camadas por LbL (Adaptado de Decher & Schlenoff, 2012).

Do segundo ciclo em diante (nBL , $n > 1$) o procedimento foi o mesmo, exceto pela alteração do tempo de permanência do CP no mergulho de dissolução de PEI, o qual foi de 2min (ver Tabela 2). Este processo foi repetido até formar a quantidade de bicamadas desejadas.

Tabela 2: Parâmetros de produção dos filmes automontados pela técnica camada por camada (LbL) adotados na primeira etapa.

Nomenclatura	Dissolução de PEI	Limpeza	Dispersão de argila	Limpeza
--------------	-------------------	---------	---------------------	---------

nBL, n=1 (1º ciclo)	20min	1min	2min	1min
nBL, n>1, ε⁺(2º ciclo em diante)	2min	1min	2min	1min

⁺ - números inteiros positivos

O procedimento descrito acima foi adotado na metodologia de todo o trabalho. Entretanto, na segunda etapa os tempos de imersão na dissolução e nas dispersões foram diferentes dos adotados na primeira etapa, devido ao tratamento realizado na superfície do substrato. Nas Tabelas 2 e 3 se encontram os tempos utilizados para cada imersão do CP na primeira etapa (Tabela 2) e na segunda etapa (Tabela 3).

Tabela 3: Parâmetros de produção dos filmes automontados pela técnica camada por camada (LbL) adotados na segunda etapa.

Nomenclatura	Dissolução de PEI	Limpeza	Dispersão de argila	Limpeza
nBL, n=1 (1º ciclo)	5min	30s	1min	30s
nBL, n>1, ε⁺(2º ciclo em diante)	1min	30s	1min	30s

⁺ - números inteiros positivos

3.3 Caracterizações

Difração de Raios-X

A argila, o polímero puro e o substrato revestido por filmes multicamadas obtidos, foram caracterizados qualitativamente por difração de Raios-X, utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1,541\text{\AA}$) operando a 40kV e 30mA, pertencente ao laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais – LCM/CCT/UFCEG. As amostras foram submetidas a ângulos do feixe de raios-x, no intervalo de 2-30°, com velocidade de varredura de 2°/min.

Teste de inflamabilidade vertical

Teste realizado de acordo com a norma UL 94, para classificar como V-0, V-1 e V-2 o polímero, no Laboratório de processamento de polímeros de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG. O ensaio foi feito com corpos de prova injetados do polímero puro e do polímero revestido com os filmes automontados. As dimensões dos corpos de prova foram as seguintes: 125 ± 5 mm de comprimento, $13 \pm 0,5$ mm de largura e espessura de $3,0 \pm 0,2$ mm. Esta norma determina que os testes sejam realizados em dois conjuntos de cinco de corpos de prova, onde um conjunto deve ser seco em estufa de ar circulante por 168 horas a 70°C e o outro conjunto deve ser acondicionado em ambiente a 23°C com $50 \pm 5\%$ de umidade relativa por 48 horas.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes automontados no substrato foram caracterizados morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura. Para algumas amostras utilizou-se um microscópio SSX 550 Superscan – Shimadzu, operando em 15kV, pertencente ao Laboratório de caracterização de Engenharia de Materiais – LCM/CCT/UFCG. Para outras, utilizou-se um microscópio VEGA 3 TESCAN, operando em 30kV, pertencente ao Laboratório de Materiais e Estruturas Ativas – LAMMEA/CCT/UFCG. Foram avaliadas regiões das superfícies das amostras submetidas à deposição dos filmes automontados, bem como regiões queimadas de amostras submetidas ao teste de inflamabilidade vertical UL94. As amostras foram recobertas com ouro sob vácuo (“sputtering”), com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa, em Metalizador Shimadzu –IC-50, durante 3 minutos sob uma corrente de 4mA, também pertencente ao LCM/CCT/UFCG.

Potencial Zeta

A dissolução de 0,1% de polietienoimina e as suspensões de 0,2%, 0,5% e 1,0% de argila, utilizadas para obtenção das bicamadas automontadas foram analisadas por potencial zeta, para medir a carga superficial das partículas. Para tanto, o pH foi alterado para os valores de 1 a 11 utilizando soluções de 0,5M de HCl

e NaOH. As análises foram realizadas no equipamento HORIBA SZ-100, pertencente ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC/UAEMa/UFCG.

Ângulo de contato

A medida de ângulo de contato por água destilada e glicerina foi realizada na superfície dos corpos de prova de poliamida 6 com e sem tratamento superficial pela técnica da gota séssil de até 10 μ L. Para tanto, foram realizadas 4 a 5 medidas estáticas após 10s utilizando o equipamento Phoenix-i da Surface Elettro Optics – SEO, pertencente ao Laboratório de Membranas Poliméricas/CCT/UFCG, e o cálculo do ângulo e da energia livre de superfície foi realizado utilizando o programa Surfaceware 9[®].

Para a medida de energia livre de superfície (ELS) foi utilizado o método Owens-Wendt, que é o mais comumente utilizado. Ele consiste na determinação de componentes de dispersão polar e ELS com base na hipótese Bethelot. Ele afirma que as interações entre moléculas de duas substâncias, presentes na sua camada superficial, são iguais à média geométrica das interações intermoleculares dentro de cada substrato (Rudawska; Jacniacka, 2009; e Kłonica et al. 2016). A aplicação das camadas automontadas também foi avaliada por medidas de molhamento das 5 bicamadas iniciais, por se tratarem das autocamadas mais importantes para avaliação de estabilidade e eficiência da deposição.

Microscopia de força atômica

As superfícies das amostras com e sem deposição das bicamadas automontadas foram analisadas por microscopia de força atômica no modo de não contato, no intuito de caracterizar a topografia das amostras, com o auxílio do microscópio Shimadzu SPM-9700 pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais/DEMat/UFRN.

Espectroscopia de Reflexão Atenuada Total na Região do infravermelho por Transformada Fourier – ATR-FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho foi realizada na argila Brasgel PA (em forma de pó), no PEI (na forma líquida) e nos corpos de prova de poliamida 6 sem e com modificação na superfície e com deposição das bicamadas automontadas, por um Espectrômetro com acessório de Reflexão Atenuada Total (ATR-FTIR) FT-IR VERTEX 70 da Bruker, com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e número de *scans* de 16 pertencente ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN/ECT/UFRN.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Primeira etapa

Nesta primeira etapa do trabalho, a superfície da PA6 foi limpa com água deionizada e, em seguida, os filmes foram automontados no substrato de poliamida 6 sem tratamento, segundo a metodologia de deposição adotada no procedimento experimental do item 3.2.

Difração de Raios-X

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras de argila, do corpo de prova da poliamida 6 (substrato) sem tratamento superficial e da PA6 com os filmes automontados produzidos com 20 bicamadas, onde foi variada a concentração de argila na solução aniônica de LbL.

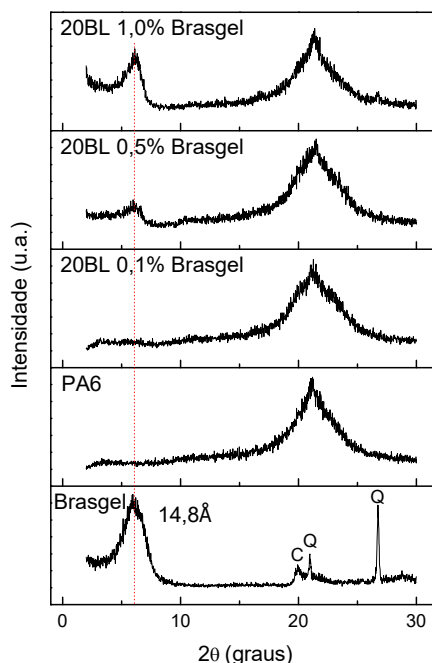


Figura 9 – Difratogramas da argila bentonítica, do corpo de prova da poliamida 6 sem tratamento e da PA6 contendo 20 bicamadas de filmes automontados, com 0,1; 0,5 e 1,0% de argila na solução aniônica.

O difratograma da argila Brasgel apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como caulinita (C) e quartzo (Q), no intervalo de 18,5-30°, e também uma banda em 5-9° indicando a distância interplanar basal d_{001} de 14,8Å, que é característica de montmorilonitas contendo íons Na^+ na estrutura com uma pequena hidratação (Santos, 1989).

As curvas de difração das amostras do substrato injetado e com aplicação dos filmes automontados com 20 bicamadas apresentam um pico entre 18-25° referente à fase cristalina γ da poliamida 6. As condições de processamento podem ter acarretado a formação desta fase pseudo-hexagonal. Nos difratogramas das amostras com revestimento foi possível perceber que com o aumento da concentração de argila na solução aniônica para produção dos filmes, houve o aparecimento do pico referente ao plano característico de montmorilonitas. A distância interplanar basal calculada foi a mesma para todas as amostras, ou seja, 14,8 Å, pois não houve deslocamento deste pico para ângulos menores. Neste caso é de se esperar este comportamento, uma vez que na bentonita sódica não há intercalação de composto orgânico. Já para amostra com LbL 0,1% de argila não houve aparecimento do pico, devido à quantidade insuficiente para identificação pelo DRX, logo o difratograma representa o substrato de deposição (PA6).

Teste de inflamabilidade vertical

Os corpos de prova do substrato sem tratamento e com aplicação dos filmes automontados foram submetidos ao teste de inflamabilidade vertical de acordo com a norma UL94. Os resultados estão na Tabela 4 e Figura 10. Para todas as composições testadas: o tempo de extinção da chama após cada aplicação da mesma foi inferior a 10 segundos; houve desprendimento de partículas com fogo e queima do algodão, classificando-as em V-2; estando de acordo com o descrito na literatura (Kohan, 1995). Acredita-se que esse comportamento seja devido à não uniformidade da deposição dos filmes no substrato impedindo a formação de uma camada carbonácea na superfície do polímero, ou ainda devido a quantidade de bicamadas utilizadas serem insuficientes, já que o consumo de material após a queima foi sensivelmente inferior para as amostras com filmes automontados, como apresentado na tabela, na qual se pode observar o comprimento final dos CPs ensaiados após queima.

Tabela 4: Dados de inflamabilidade vertical pela norma UL94.

Amostras	T Total			Queima do algodão	Comprimento de corpo de prova após queima (mm)
	T pós-chama (t1 ou t2)	pós-chama (t1+t2 do conjunto de CPs)	T pós-chama + pós-incandescência (t2+t3)		
PA6	< 10s	< 50s	< 10s	sim	120,67 ± 1,86
20BL 0,1% Brasgel	< 10s	< 50s	< 10s	sim	121,49 ± 1,50
20 BL 0,5% Brasgel	< 10s	< 50s	< 10s	sim	121,02 ± 1,34
20 BL 1,0% Brasgel	< 10s	< 50s	< 10s	sim	122,88 ± 1,41

T pós-chama: Tempo de extinção da chama no corpo de prova após retirada da aplicação da chama.

T Total pós-chama: somatório de t1 et2 para o conjunto de corpos de prova.

T pós-incandescência: *tempo de extinção da incandescência após aplicação da segunda queima.*

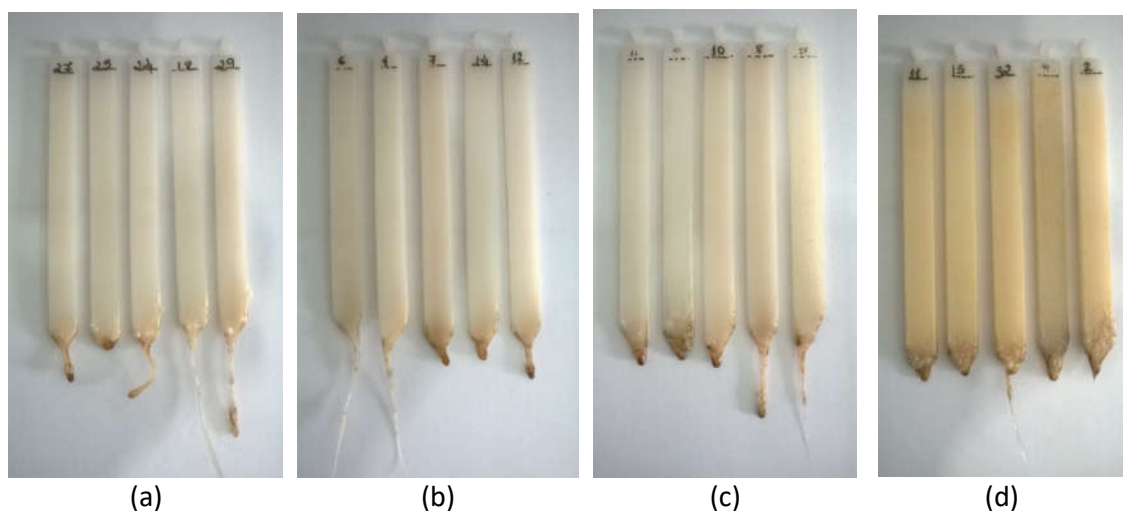
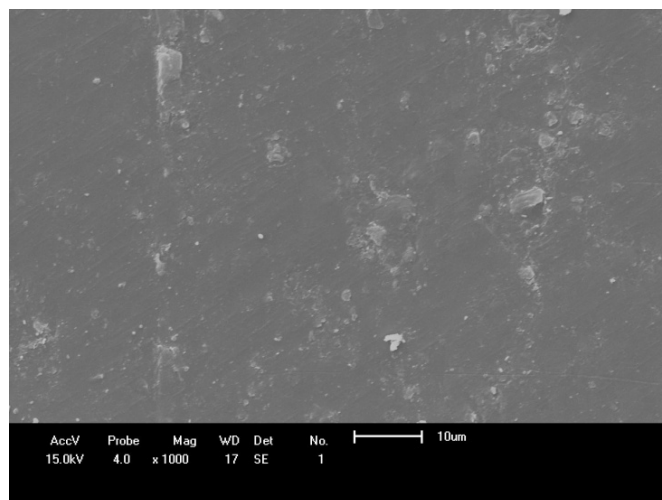


Figura 10: Corpos de prova após queima a partir do teste de inflamabilidade vertical UL94 da poliamida 6 injetada (a) sem aplicação e contendo 20 bicamadas de filmes automontados, (b) com 0,1; (c) 0,5 e (d) 1,0% de argila na suspensão aniônica

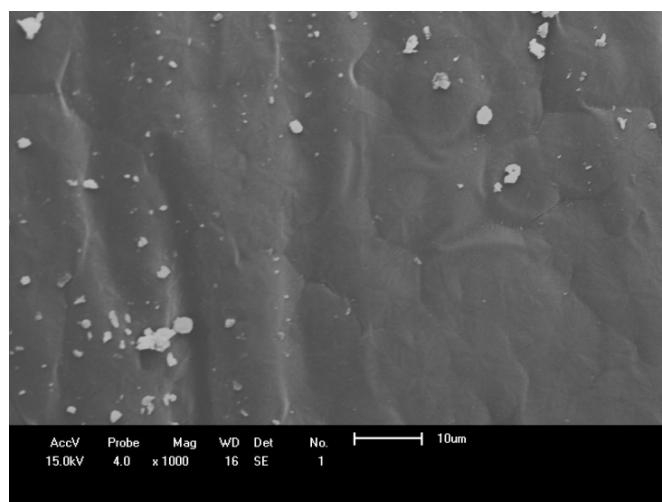
Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 11 a 14 apresentam as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de corpos de prova de poliamida 6 sem tratamento e com aplicação dos filmes automontados, e de seus respectivos CPs após queima na realização do teste de inflamabilidade vertical UL94. Para avaliação do pós-

queima foi selecionada a região do fim do corpo de prova que entrou em contato com a chama gerado pelo queimador. A partir da observação da Fig.11a é possível perceber a presença de partículas na superfície do substrato, provavelmente de resíduos do processamento. Quando o CP de poliamida é submetido à queima (Fig. 11b) surgem na superfície ondulações e partículas produzidas pela deformação e queima do polímero.



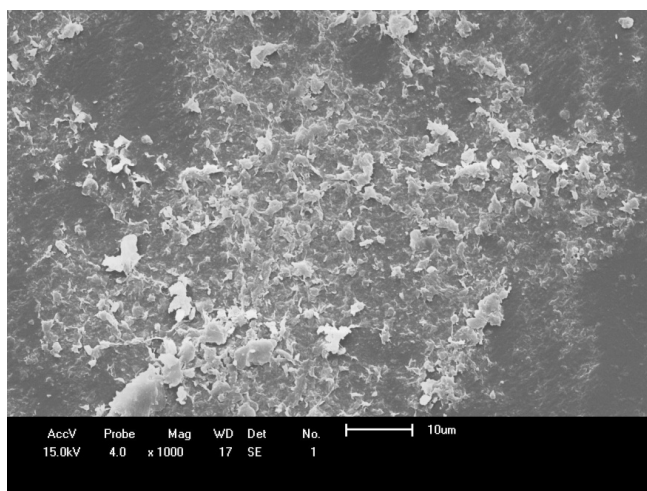
(a)



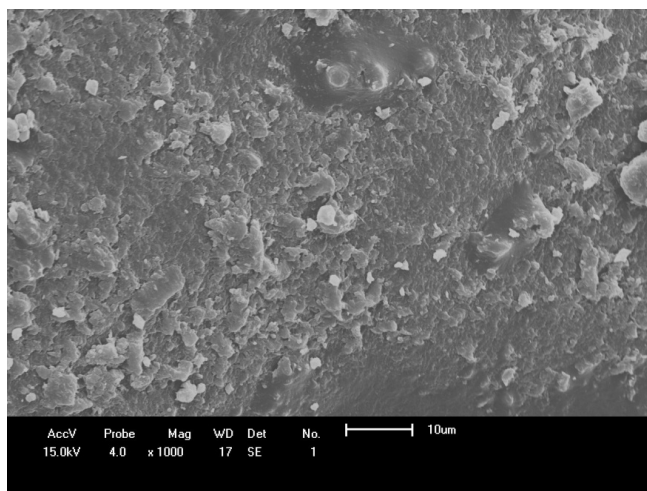
(b)

Figura 11 – Fotomicrografias por MEV da (a) superfície do corpo de prova do substrato de poliamida injetado sem tratamento superficial e (b) após queima.

As Figuras 12, 13 e 14 ilustram as fotomicrografias por MEV das composições contendo 20 bicamadas de filmes automontados com 0,1; 0,5 e 1,0% de argila na suspensão aniônica, respectivamente. Na Fig. 12a é possível perceber regiões lisas e com partículas. Aparentemente, regiões com ausência de bicamadas e com aglomerados de lamelas de argila, devido provavelmente a uma deposição insatisfatória e não uniforme. Este padrão é observado para todas as outras composições estudadas, 20BL 0,5% Brasgel (Figura 13a) e 20BL 1,0% Brasgel



(a)

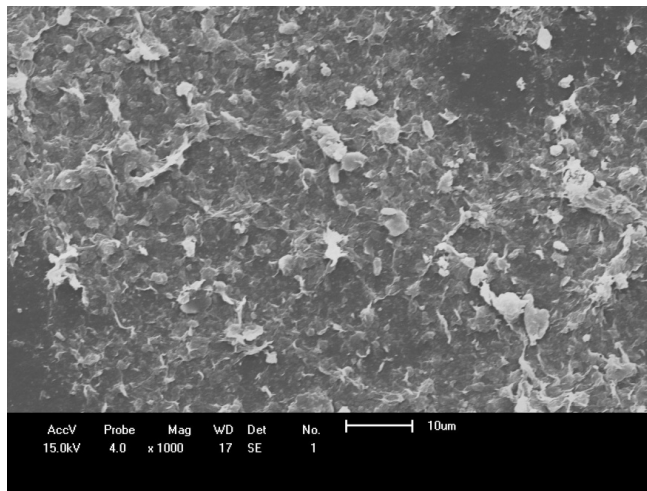


(b)

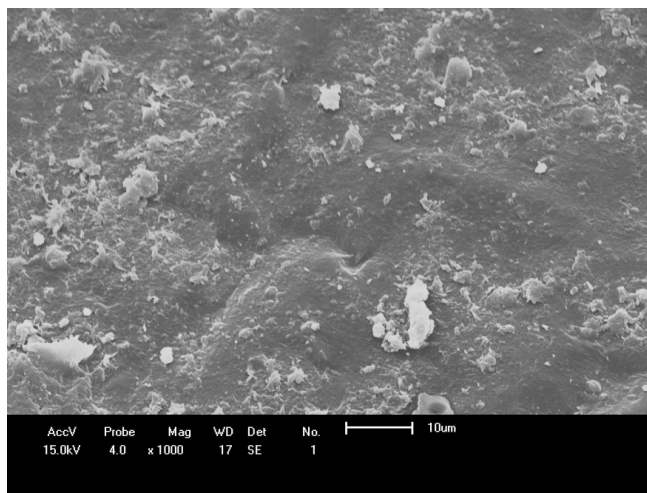
Figura 12 – Fotomicrografias por MEV da (a) superfície do corpo de prova de poliamida sem tratamento contendo 20BL 0,1% de argila e (b) após queima.

(Figura 14a), diferindo apenas na quantidade de argila acumulada na superfície (devido à concentração de Brasgel na suspensão aniônica na produção dos filmes).

Após as amostras com os filmes automontados serem submetidas ao teste de inflamabilidade (Figuras 12b, 13b e 14b), a superfície apresentou as mesmas características do que as anteriores à queima, apresentando ondulações devido a deformações acarretadas pelo aquecimento da chama.

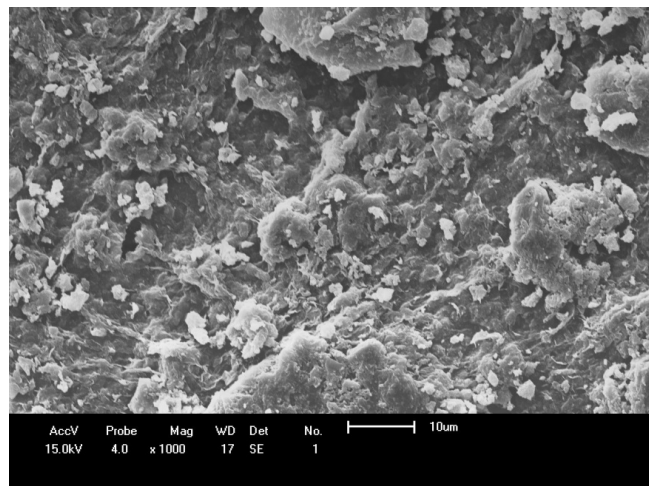


(a)

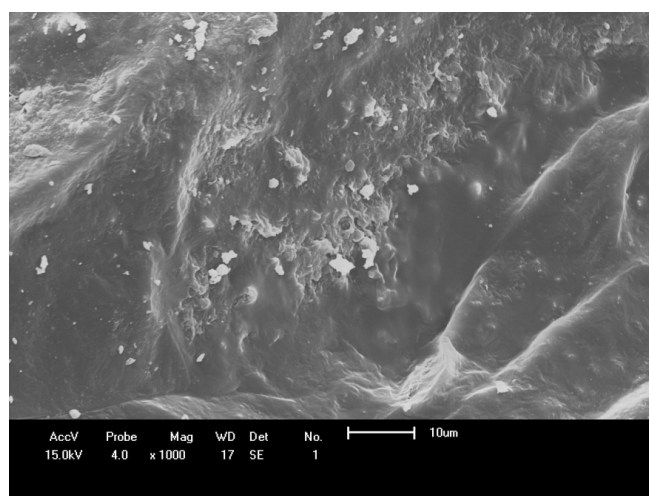


(b)

Figura 13 – Fotomicrografias por MEV da (a) superfície do corpo de prova de poliamida sem tratamento contendo 20BL 0,5% de argila e (b) após queima.



(a)



(b)

Figura 14 – Fotomicrografias por MEV da (a) superfície do corpo de prova de poliamida sem tratamento contendo 20BL 1,0% de argila e (b) após queima.

4.2. Segunda etapa

Na segunda etapa deste trabalho, foram realizados tratamentos superficiais no substrato, com o intuito de melhorar a aderência das camadas automontadas. Também foi realizada uma limpeza da superfície da poliamida 6 com acetona e banho de ultrassom. Os tratamentos foram os seguintes: com peróxido de hidrogênio, por plasma de argônio, oxigênio e mistura de nitrogênio e oxigênio e pelo método carbodiimida, descritos na seção de metodologia.

Potencial Zeta

O potencial zeta é um indicador útil da carga superficial e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Este parâmetro é determinado utilizando-se técnicas de eletroforese (Reed, 1995). Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera as forças de van der Waals, as quais promovem agregação. A carga das partículas é influenciada pelas suas interações com o meio dispersante e pode ser alterada pela modificação do líquido da suspensão, do pH, das espécies iônicas ou através de agentes ativos superficiais. Em cada caso, as medições de potencial zeta podem indicar o impacto da alteração na estabilidade geral (Zeta-Potential..., 1997).

O potencial zeta da dispersão com 0,1% de polietilenoimina e as suspensões com 0,2; 0,5 e 1,0% de argila com pH variando de 1 a 11 foram determinados e o gráfico encontra-se na Figura 15.

a curva da dispersão de PEI, indica que a carga da superfície da molécula é positiva e que valores maiores de pH implicam em valores de potencial zeta gradativamente maiores. Este comportamento é devido ao aumento de grupos amina, no qual para valores de pH 6,6, o PEI é um polieletrólito com aproximadamente 20-40% dos grupos amina protonados (Guerra, 2011). Ainda pelos dados contidos no gráfico pode-se verificar que para pH neutro e básico o ζ -potencial $\geq +40\text{mV}$, o qual classifica dispersões de boa estabilidade.

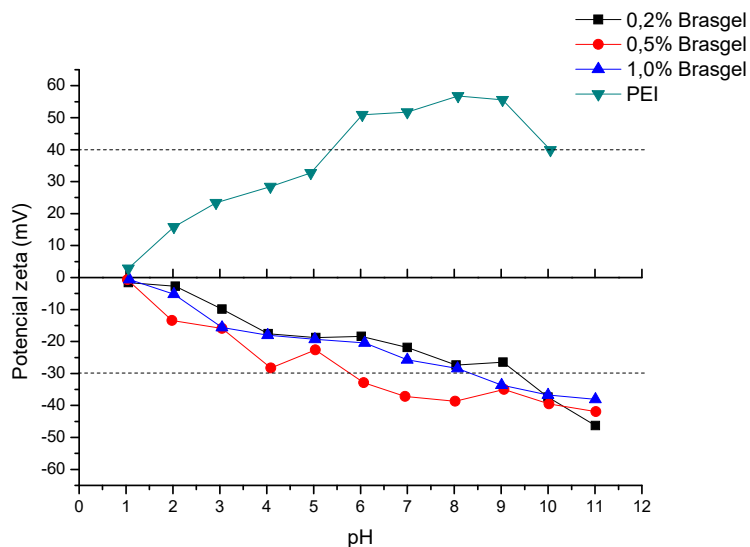


Figura 15: Gráfico do potencial zeta da dissolução de 0,1% PEI e das dispersões com 0,2; 0,5 e 1,0% de argila.

As três curvas das suspensões de argila apresentam valores de potencial zeta inferiores a zero, ou seja, possuem partículas com carga negativa, formadas devido a substituição isomórfica da camada octaédrica da lamela da argila bentonita (Frost & Rintoul, 1996; Annabi-Bergaya, 2008; e Guancheng et al., 2016). Os dados indicam que a suspensão com 0,5% Brasgel foi a que apresentou melhor estabilidade em pH neutro e básico, enquanto que a amostra com 0,2% de Brasgel foi a mais instável, obtendo ζ -potencial ≤ -30 mV somente em pH 10 e 11. Este comportamento influencia na deposição das camadas por LbL, pois quanto maior o potencial zeta maior será a concentração de carga e conseqüentemente haverá menos favorecimento de aglomeração de partículas.

Assim, os resultados de potencial zeta mostram que é possível haver interação eletrostática entre a dispersão de PEI e as suspensões de argila utilizadas, já que ambas possuem cargas opostas.

Ângulo de contato

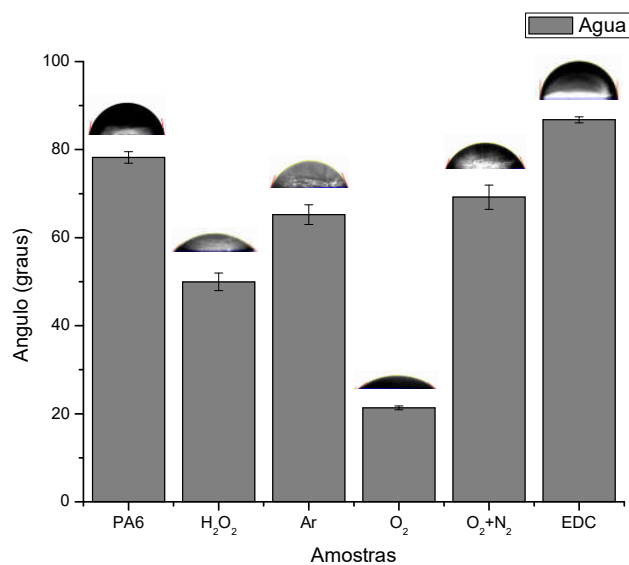
A medida de ângulo de contato é definida como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se

encontra depositado. Um valor alto de ângulo de contato sugere uma baixa energia de superfície ou afinidade química (também conhecido como baixo grau de molhamento), enquanto que um valor baixo indica alta energia de superfície ou afinidade química (ou alto/completo grau de molhamento). Esta medida é provavelmente o método mais comum para avaliação de tensão superficial de um sólido (Garbassi et al., 1994 e Tadmor, 2004).

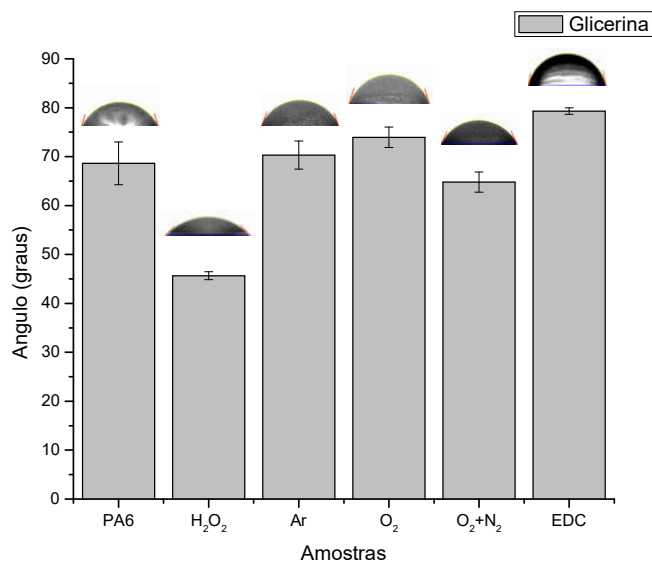
O substrato puro (CP de poliamida 6), com tratamento superficial por peróxido de hidrogênio, por plasma (atmosfera gasosa de 100% de Argônio, mistura de 50% de oxigênio e 50% de nitrogênio e 100% de oxigênio) e pelo método carbodiimida foi submetido à medida de ângulo de contato por gota séssil e os resultados se encontram na Figura 16. Foram realizadas medidas utilizando água destilada e glicerina. Esta técnica foi empregada com o intuito de conhecer a molhabilidade da superfície e a dinâmica de alteração da energia livre de superfície das amostras tratadas.

A partir da Figura 16a, pode-se notar que as técnicas de tratamento utilizadas geraram redução nos valores medidos de ângulo de contato com água, e conseqüentemente aumento da molhabilidade, quando comparada ao substrato puro. Este comportamento não foi observado para o substrato tratado pelo método carbodiimida, o que pode indicar uma enxertia de polietilenoimina insatisfatória ou não efetiva, já que o tratamento insere cadeias deste polímero na superfície e a expectativa era de um aumento da molhabilidade após a modificação química. Ainda é possível perceber que a PA6 tratada por plasma apresentou medida de ângulo de contato menor para a atmosfera gasosa contendo 100% oxigênio, o qual apresentou uma diminuição de 70%. Isto pode ser devido à oxidação da superfície e aumento da rugosidade, já que no processo de plasma de O₂, espécies reativas de oxigênio reagem com um polímero para criar a superfície nano-texturizada, como também observado por Kim et al. (2016).

A Figura 16b apresenta o gráfico de medidas de ângulo de contato com glicerina. Estes dados foram obtidos apenas com o objetivo de calcular a energia livre de superfície (ELS), pelo método de Owens-Wendt, que se encontra na Figura 17.



(a)



(b)

Figura 16: Medidas de ângulo de contato com (a) água destilada e (b) glicerina do substrato (poliamida 6) puro e com os tratamentos na superfície.

A partir da Figura 17, percebe-se que as amostras tratadas obtiveram valores de energia livre de superfície maiores do que o substrato de poliamida 6 sem tratamento, exceto a amostra tratada pelo método carbodiimida, estando de acordo

com o observado pela medida de molhabilidade. Este comportamento é bastante relevante no que diz respeito à interação com as camadas que serão depositadas na superfície do substrato. Valores maiores de ELS implicam em melhores interações eletrostáticas moleculares, bem como, possibilita a formação de pontes de hidrogênio e de forças de Van der Waals, característica essencial para um bom mecanismo de adsorção. Além disso, acarretará em filmes automontados mais estáveis.

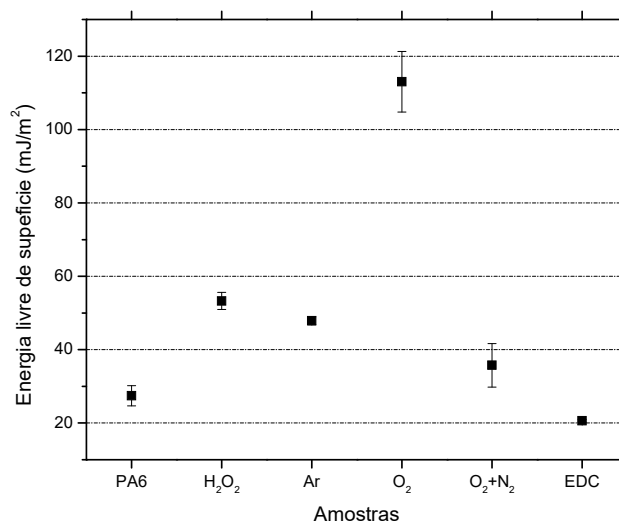
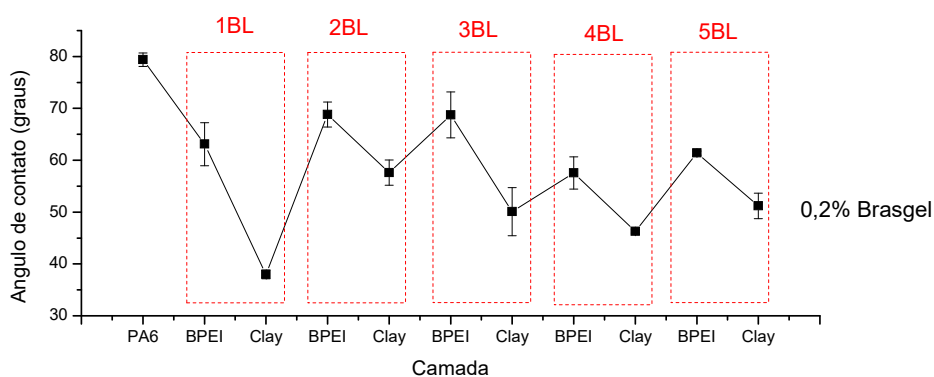
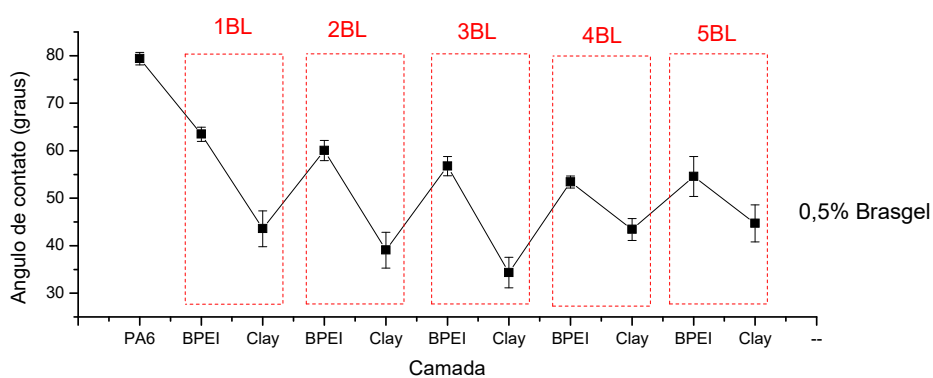


Figura 17: Gráfico da energia livre de superfície do substrato de PA6 sem e com tratamento.

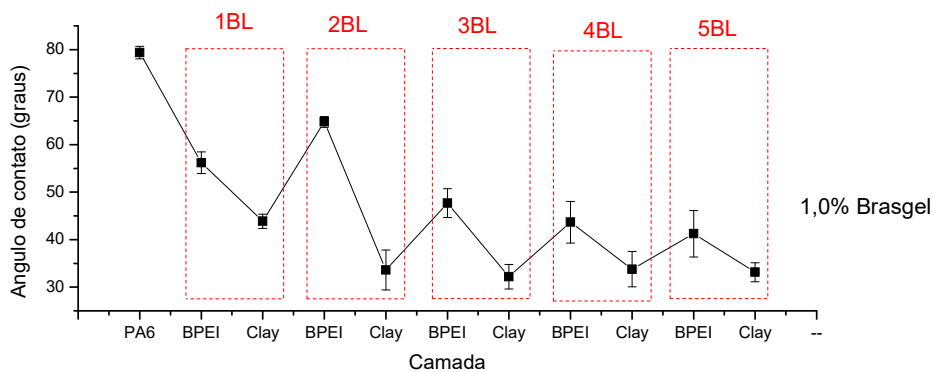
Na Figura 18, encontram-se as medidas de ângulo de contato de cada autocamada das cinco BL iniciais, formadas no substrato sem tratamento superficial e com as dispersões aniônicas de 0,2; 0,5 e 1,0% de argila. Percebe-se que as camadas de PEI possuem valores mais altos e de argila valores mais baixos, e que com aplicação de mais BL as medidas de ângulo tendem a se aproximar e estabilizar, principalmente para as amostras obtidas com 0,5 e 1,0% de argila (Figura 18 b e c). É possível perceber ainda que para as dispersões com 0,5% e 0,2% de argila, as autocamadas apresentam valores de medida de ângulo pouco maiores, devido possivelmente à menor quantidade de argila automontada na superfície e/ou pH da solução que não favoreceu à obtenção de cargas negativas.



(a)



(b)



(c)

Figura 18: Medida de ângulo de contato por água das cinco bicamadas automontadas iniciais com a solução de 0,2%; 0,5% e 1,0% de argila no substrato de PA6 sem tratamento.

O padrão dos gráficos comprova a automontagem das camadas no substrato mesmo sem a realização do tratamento superficial.

Espectroscopia no infravermelho – ATR-FTIR

Argila bentonítica

O espectro obtido por FTIR fornece informações detalhadas das vibrações de grupos químicos dos silicatos em camada, devido à separação das unidades constituintes (grupos OH, ânion do silicato, cátions octaédricos e os cátions interlamelares). As vibrações dos grupos OH são pouco dependentes das vibrações do restante da estrutura. No entanto, elas são marcadamente influenciadas pelos íons para os quais os grupos OH são coordenados (Petit, 2006). A absorção devido a grupos estruturais OH e Si-O possuem papel importante na diferenciação de minerais de argila (Xi et al., 2005).

A argila Brasgel foi analisada por ATR-FTIR e o espectro está apresentado na Figura 19. Na Tabela 5 são discriminados os números de onda e suas respectivas atribuições.

A banda em 3627 cm^{-1} corresponde aos grupos hidroxila estruturais da bentonita (ver Figura 5, pág. 23). Esta absorção é típica de esmectitas com elevada quantidade de Al na camada octaédrica, como aludido por Madejová (2003). Também foram observadas bandas nas regiões de 1633 cm^{-1} e $1110\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ referentes à vibrações de estiramento do grupo OH relacionado à água adsorvida presente na esmectita e à vibrações do grupo Si-O, respectivamente. A faixa de frequência de $911\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ é característica de camadas octaédricas do aluminossilicato (Madejová, 2003; Paiva et al., 2008; Xi et al., 2005). A banda em 911 cm^{-1} (Al_2OH) reflete uma substituição parcial de Al octaédrico por Mg (Madejová, 2003; Madejová et al., 2002).

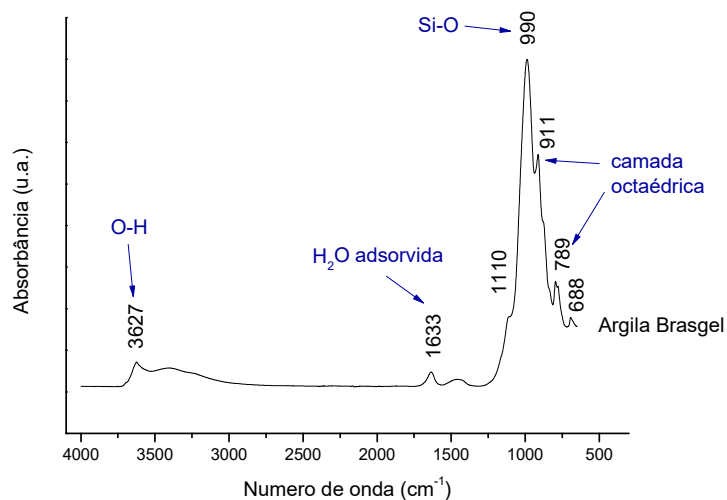


Figura 19: Espectro de ATR-FTIR da argila Brasgel.

Tabela 5: Número de onda e características de absorção por FTIR para argila.

Número de onda (cm^{-1})	Característica
3627	Grupo de hidroxilas estruturais da bentonita
1633	Água adsorvida
1110-990	Vibrações do grupo Si-O
911, 789, 688	Camada octaédrica

Polietilenoimina

Um material plástico pode ser identificado, pelas frequências vibracionais completas de suas moléculas, nos espectros de absorção no infravermelho. A técnica de espectroscopia vibracional é uma ferramenta indispensável na determinação de grupos funcionais, nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas (Kohan, 1995 e Kawano, 2003). Pois permite que a espectroscopia de infravermelho é muito sensível à microestrutura do polímero, e tem sido amplamente utilizada nas investigações da ligação de hidrogênio, orientação macromolecular e cristalinidade em materiais poliméricos (Chen et al., 2004).

Na Figura 20 encontra-se o espectro de IR do polietilenoimina ramificado e, na tabela 6, encontram-se as principais bandas vibracionais características deste polímero. As bandas de IR em 3353 e 3276 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento do grupo N-H de amins primárias e secundárias (Sambaza et al., 2016 e Ye et al., 2017); e em 2934 e 2810 cm^{-1} , associados ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH_2 , respectivamente (Chen et al., 2016). Também é possível identificar bandas em 1588 cm^{-1} e em 1454 cm^{-1} , relacionadas à deformação angular do grupo N-H de amins primárias e do grupo CH_2 , respectivamente (De La Orden et al., 2004; Iijima et al., 2013 e Sambaza et al., 2016).

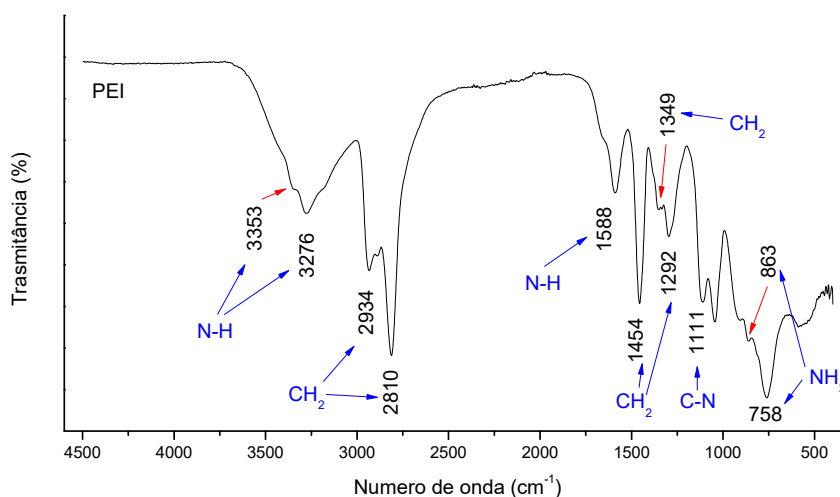


Figura 20: Espectro de ATR-FTIR do polietilenoimina ramificado.

No espectro do PEI existem ainda bandas em 1349 e 1292 cm^{-1} , que correspondem à deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo CH_2 ; em 863 e 758 cm^{-1} , referente à deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano de NH_2 e em 1111 cm^{-1} , em consequência da vibração de estiramento do grupo C-N (Iijima et al., 2013 e Ye et al., 2017). As bandas e vibrações identificadas correspondem aos grupos e ligações pertencentes as macromoléculas do polietilenoimina ramificado.

Tabela 6: Número de onda e características espectroscópicas por FTIR do polietilenoimina ramificado.

Número de onda (cm^{-1})	Característica
3353	Estiramento do grupo N–H de aminas primárias
3276	Estiramento do grupo N–H de aminas secundárias
2934	Estiramento assimétrico do grupo CH_2
2810	Estiramento simétrico do grupo CH_2
1588	Deformação angular do grupo N–H de aminas primárias
1454	Deformação angular no plano do grupo CH_2 ($\delta(\text{CH}_2)$)
1349	Deformação angular simétrica fora do plano de CH_2
1292	Deformação angular assimétrica fora do plano de CH_2
1111	Estiramento do grupo C–N ($\nu(\text{CN})$)
863	Deformação angular simétrica fora do plano de NH_2
758	Deformação angular assimétrica fora do plano do grupo NH_2

Poliâmida 6

O material processado em injetora (corpo de prova de poliâmida 6) foi submetido a análise por FTIR e o espectro vibracional obtido se encontra na Figura 21. O número de onda e suas respectivas características espectroscópicas se encontram listados na Tabela 7.

Pode-se observar (Fig. 21) que a poliâmida 6 apresenta bandas em: 3296 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações de hidrogênio no grupo NH; 1630 cm^{-1} , associado ao estiramento do grupo molecular C=O (Amida I); 1540 cm^{-1} devido ao estiramento do grupo C–N (Amida II) e a deformação angular de C(O)–N–H. Segundo Kohan (1995), estas vibrações são características de conformações trans e planar do grupo amida. Também foi possível identificar bandas em 2926 e 2857 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo molecular CH_2 , respectivamente; e ainda em 3075 cm^{-1} , atribuído ao

deslocamento de energia e intensidade da banda (ressonância de Fermi) do estiramento de NH (Chen et al., 2004 e Wu et al., 2002).

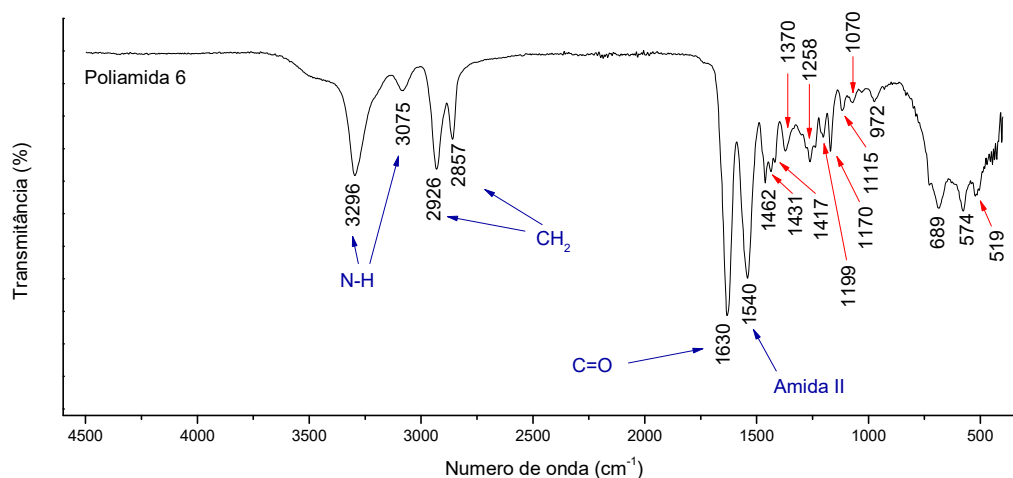


Figura 21: Espectro de ATR-FTIR da poliamida 6.

Ainda na Figura 21 pode-se observar a região característica do grupo amida, compreendida de 1525 a 650 cm^{-1} . Uma banda de IR é notada em 1417 cm^{-1} , referente à vibração de grupos CH_2 adjacentes a CO, esta vibração é particular da fase cristalina α (alfa) (Kohan, 1995). Há ainda bandas em 689 cm^{-1} , correspondente a Amida V e em 1199 cm^{-1} , característicos da fase alfa (Kohan, 1995 e Wu et al., 2002). A banda de vibração da fase γ e amorfa aparece em 1170 cm^{-1} , 1431, e 972 cm^{-1} , que são correspondentes à deformação angular no plano do grupo CH_2 e vibração no plano de CO–NH, respectivamente. Entretanto, as duas últimas bandas de vibração só são encontradas em amostras contendo a fase cristalina hexagonal/pseudo-hexagonal (fase γ) (Kohan, 1995, Wu et al., 2002 e Chen et al., 2004).

Existem ainda bandas que estão presentes nos espectros, na região do grupo amida, de todas as amostras: 1462, 1370 e 1258 cm^{-1} , referentes à deformação angular no plano e fora dele do grupo CH_2 e à vibração do grupo Amida III e 1120 cm^{-1} que ocorre pela absorção de vibração da fase amorfa.

Tabela 7: Número de onda e características espectroscópicas por FTIR do substrato (poliamida 6).

Número de onda (cm⁻¹)	Característica
3296	Estiramento simétrico e assimétrico do grupo N–H
3075	Ressonância de Fermi do estiramento do grupo N–H
2926	Estiramento assimétrico do grupo CH ₂ (ν_{as} (CH ₂))
2857	Estiramento simétrico do grupo CH ₂ (ν_s (CH ₂))
1630	Amida I, estiramento do grupo C=O
1540	Amida II, estiramento de C–N e deformação angular de C(O)–N–H
1462	Deformação angular no plano do grupo CH ₂
1431	Deformação angular no plano do grupo CH ₂ (δ (CH ₂)) na fase γ
1417	Grupo CH ₂ adjacente ao CO na fase α
1370 e 1258	Amida III e deformação angular simétrica fora do plano do grupo CH ₂
1199	Deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo CH ₂ na fase α
1170	Deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo CH ₂ na fase γ e amorfa
1115	Absorção de vibração na fase amorfa
972	Vibração no plano de CO–NH na fase γ
689	Amida V na fase α
574 e 519	Amida VI

Substrato com tratamento superficial

Após realizado os tratamentos na superfície da poliamida 6, as amostras foram analisadas por FTIR. Os espectros vibracionais das amostras tratadas com H₂O₂, plasma e daquelas tratadas com carbodiimida se encontram na Figura 22 e 23.

Observando a Figura 22 (substrato tratado por plasma e por peróxido de hidrogênio), percebe-se que não houve modificação nas bandas de vibração em

relação à poliamida 6. Isto pode ser devido a limitação da técnica de reflexão atenuada total na região do IR, que possui profundidade de penetração de 0,5 – 5,0 μm (FT-IR Spectroscopy..., 2005). Impossibilitando a visualização de modificações com espessuras na ordem de nanômetros. Assim, não há como avaliar alterações químicas por ATR-FTIR na superfície do substrato acarretado pelos tratamentos superficiais. Entretanto, é importante salientar que mesmo havendo aumento da molhabilidade do substrato em decorrência dos tratamentos, não houve modificação na composição química do interior do polímero, e conseqüentemente as propriedades inerentes ao material se mantiveram inalteradas, à exceção da superfície.

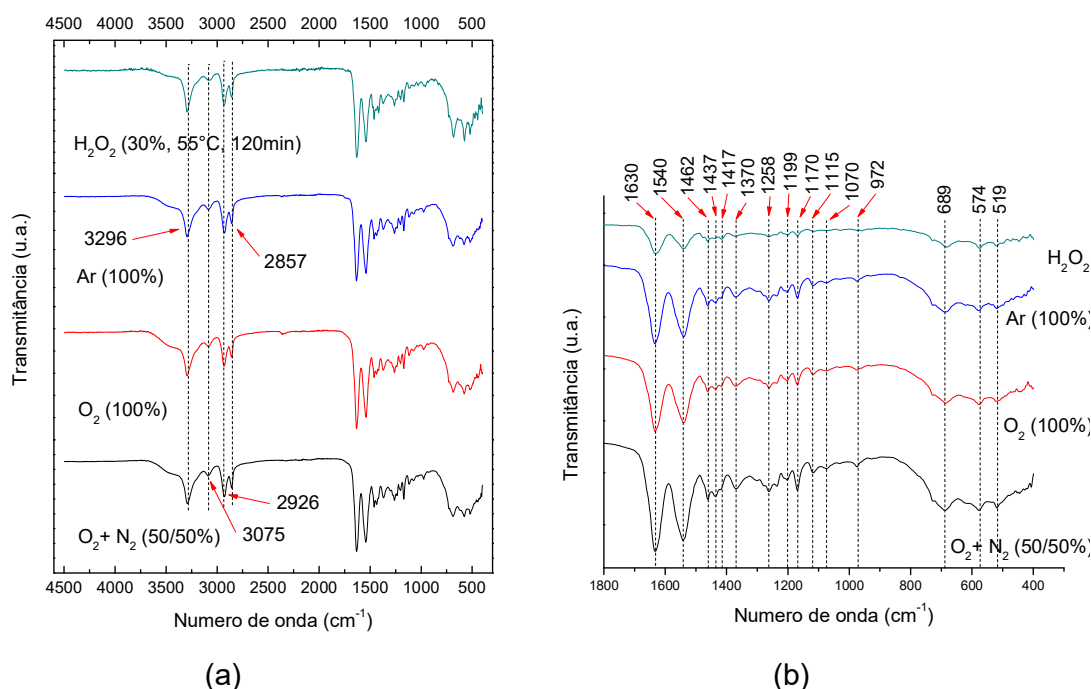


Figura 22: Espectros de ATR-FTIR da poliamida 6 com tratamento superficial por plasma e por peróxido de hidrogênio: (a) espectro completo e (b) região característica do grupo amida.

Na Figura 23 (substrato tratado com carbodiimida), para os CP modificado pelo método carbodiimida, pode-se observar o mesmo comportamento apresentado para as amostras submetidas ao tratamento superficial por peróxido e por plasma. Na figura é possível perceber as bandas de vibração características da poliamida 6 sem modificação.

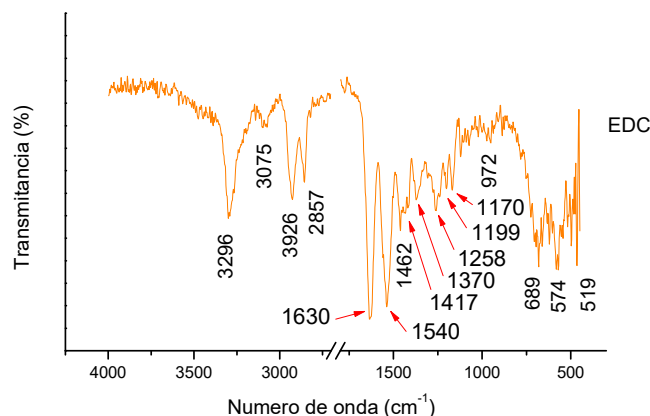


Figura 23: Espectro de ATR-FTIR da poliamida 6 com tratamento superficial pelo método de carbodiimida.

Substrato tratado e com aplicação de LbL

A Figura 24 apresenta os espectros de FTIR do substrato (PA6) com tratamento superficial por peróxido de hidrogênio e por plasma e seus respectivos filmes automontados produzidos com 10 bicamadas, onde foi variada a concentração de argila na solução aniônica de LbL. Já na Figura 25 se encontram os espectros da PA6 tratada pelo método carbodiimida e suas camadas automontadas. Os espectros foram limitados às regiões mais significativas para melhorar visualização de possíveis alterações nas bandas de vibração. Por isso, a região correspondente a 2700-1800 cm^{-1} foi suprimida por não apresentar bandas de IR.

Na Figura 24, pode-se notar que quase não houve modificação dos espectros, quando comparados com a PA6 sem tratamento e sem aplicação dos filmes automontados. Porém, para algumas amostras é possível observar regiões no espectro características de vibração de hidroxilas e de deformação de grupos estruturais da esmectitas, em 3632 cm^{-1} (Figura 24a) e 1022 cm^{-1} para os espectros indicados, respectivamente. Este comportamento provavelmente ocorre devido à aglomeração de partículas de argila na região de análise da superfície do substrato.

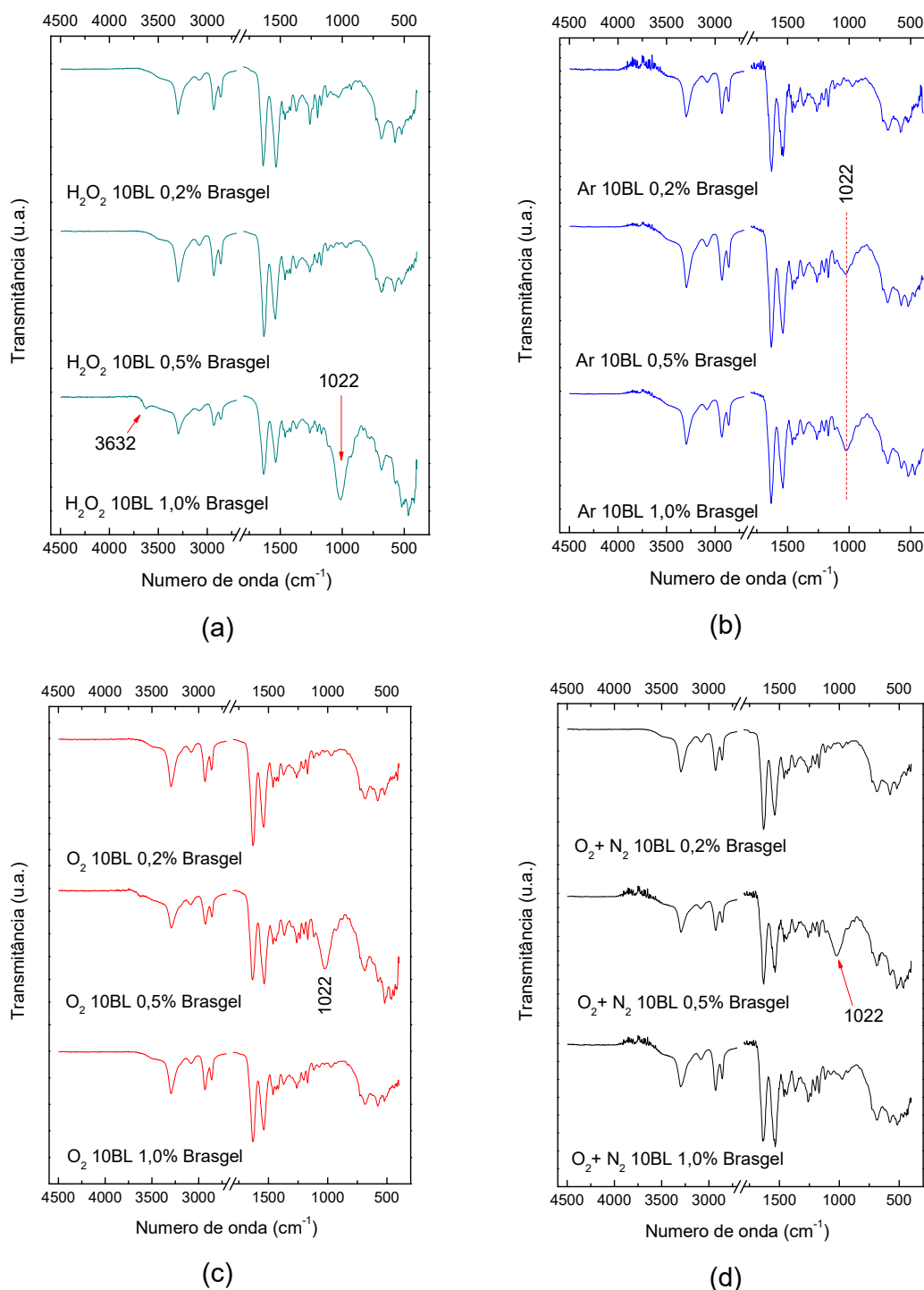


Figura 24: Espectros de ATR-FTIR do substrato (poliamida 6) com tratamento da superfície por: (a) H₂O₂, plasma com (b) gás argônio, (c) oxigênio e (d) mistura de oxigênio e nitrogênio, e os seus respectivos filmes automontados com 0,2; 0,5 e 1,0% de argila.

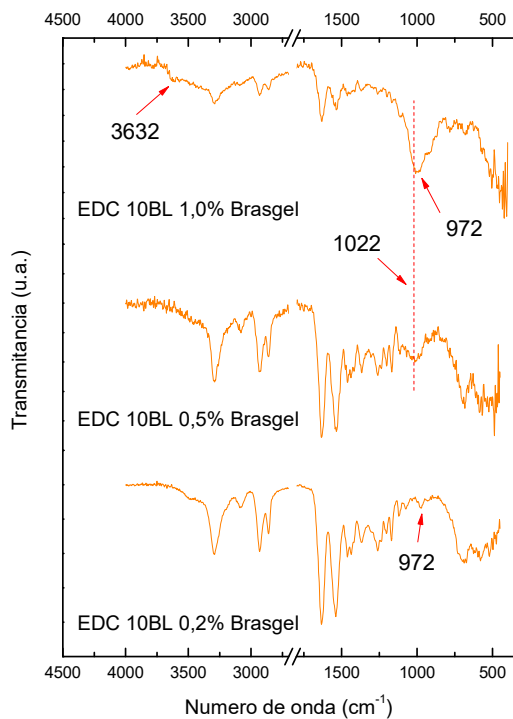


Figura 25: Espectro de ATR-FTIR do substrato (PA6) com tratamento superficial pelo método carbodiimida e seus filmes automontados com 0,2; 0,5 e 1,0% de argila.

No espectro do substrato tratado pelo método carbodiimida (Figura 25), pode-se observar que bandas de vibração em 3632 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} também apareceram para as amostras contendo 0,5 e 1,0% de argila na dispersão aniônica. A presença destas bandas pode indicar uma aglomeração de partículas de argila na superfície, como também observada em outras amostras.

Difração de raios X

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam os difratogramas de raios-X para os corpos de prova da poliamida 6 (substrato) com tratamento superficial por peróxido de hidrogênio, por plasma e pelo método carbodiimida e seus respectivos filmes automontados.

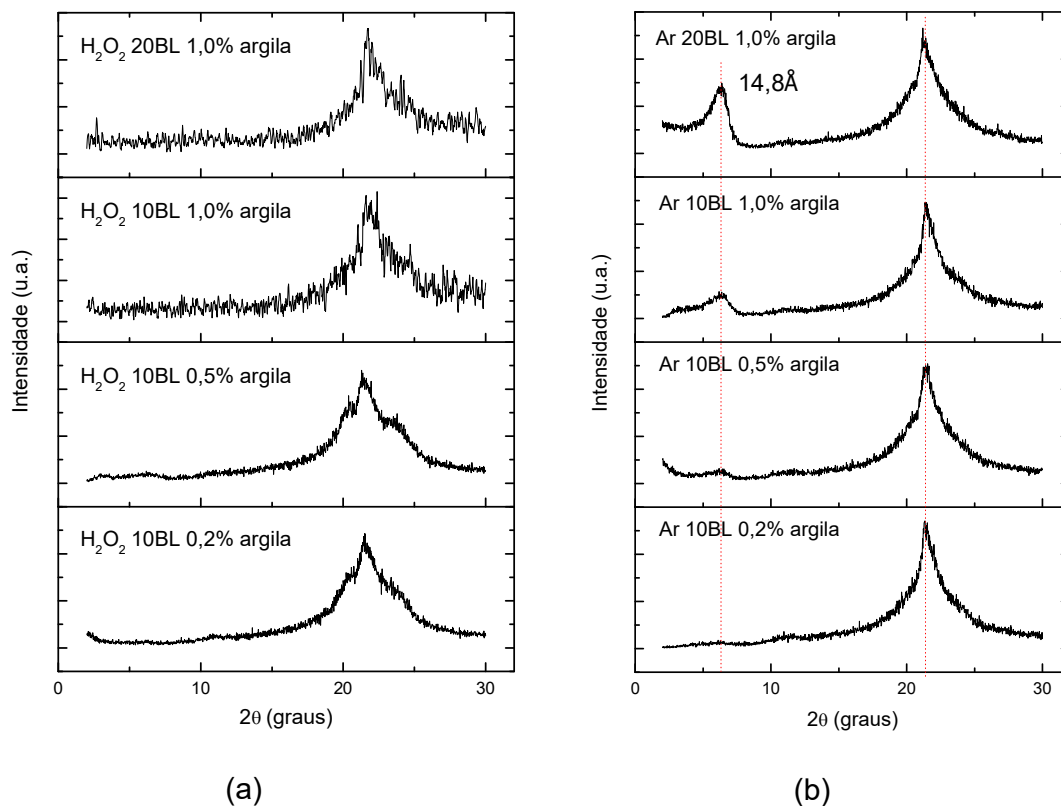


Figura 26: Difractogramas do substrato de PA6 (a) lixada e tratada com H₂O₂ e (b) tratada por plasma com atmosfera gasosa de 100% Ar e suas respectivas deposições por LbL.

As curvas de difração das amostras do substrato com aplicação dos filmes automontados apresentam um pico máximo entre 18-25° referente à fase cristalina γ da poliamida 6. As condições de processamento podem ter acarretado a formação desta fase pseudo-hexagonal. Porém, para a PA6 tratada com peróxido de hidrogênio houve o aparecimento de dois picos em 21 e 23°, referente a fase cristalina monoclinica que apresenta reflexões distintas (α_1 e α_2). Este comportamento ocorreu possivelmente devido ao tratamento superficial, que deve ter alterado a conformação das moléculas durante o processo de oxidação. Ainda para as amostras submetidas à modificação superficial por H₂O₂, foi possível perceber a ausência do pico característico da argila, possivelmente devido uma deposição das camadas automontadas não eficiente. Para a amostra EDC 10BL 1,0% de argila também foi possível perceber a ausência do pico.

Nos difratogramas das amostras com revestimento foi possível perceber que com o aumento da concentração de argila na solução aniônica, houve o aparecimento do pico referente ao plano característico de montmorilonitas. A distância interplanar basal calculada foi a mesma para todas as amostras, ou seja, 14,8 Å, pois não houve deslocamento deste pico para ângulos menores. Isto era esperado, já que houve deposição das lamelas de argila na superfície.

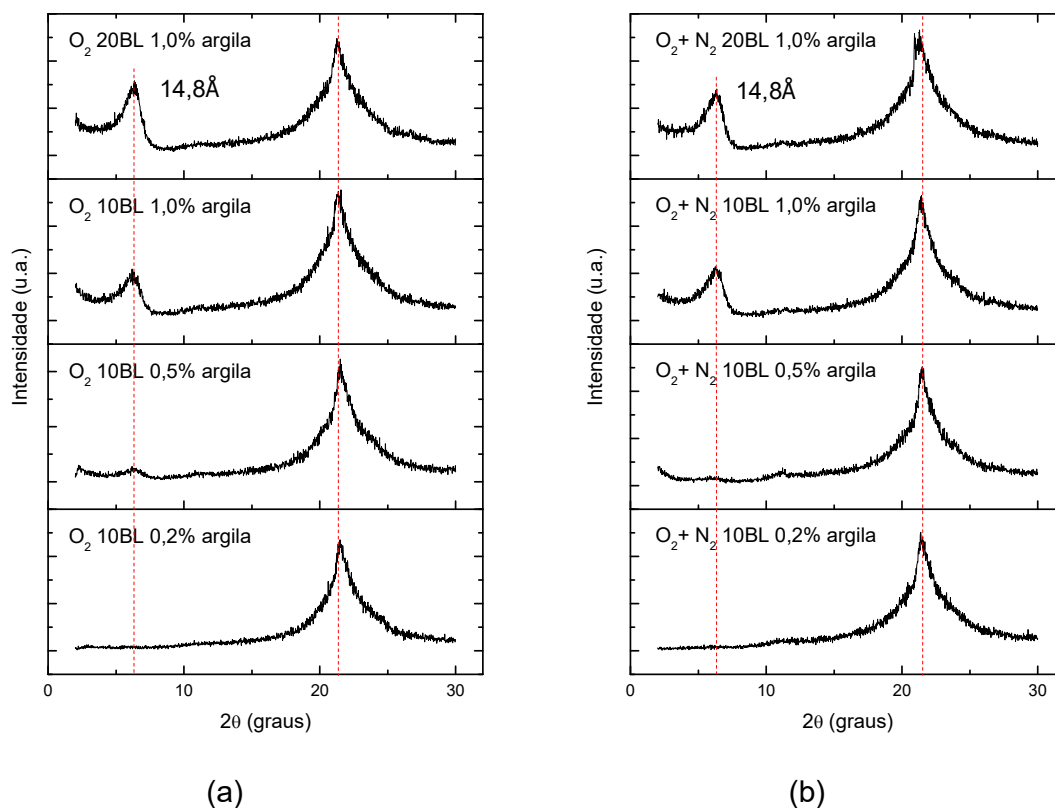


Figura 27: Difratogramas do substrato PA6 (a) tratada por plasma com atmosfera gasosa de 100% O₂ e (b) 50% O₂+50% N₂ e suas respectivas deposições por LbL.

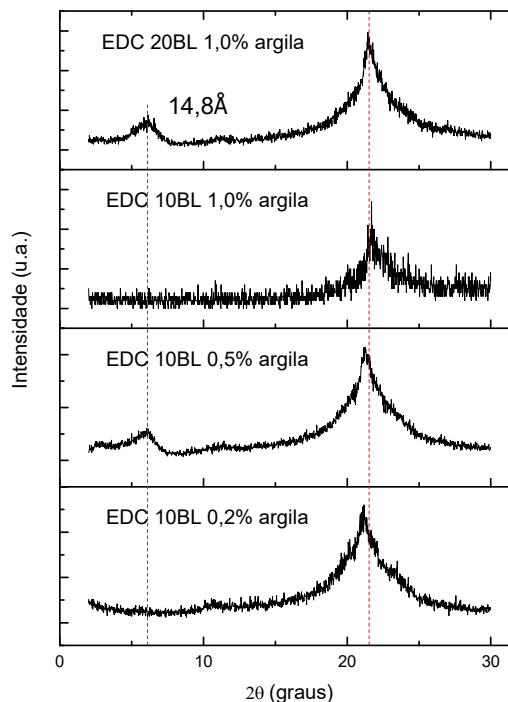


Figura 28: Difratoograma do substrato PA6 tratada pelo método carbodiimida e suas respectivas deposições por LbL.

Microscopia de Força Atômica

O microscópio de força atômica é uma importante ferramenta para análise da superfície dos polímeros, através das características morfológicas, estruturais e moleculares e de propriedades em escala nanométrica. No AFM as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Possui várias vantagens em relação à microscopia eletrônica, dentre elas: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não existe necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, etc. (Filho & Mattoso, 2003 e Herrmann et al., 1997).

As amostras do substrato puro, com tratamento e com os filmes automontados foram submetidas à análise por AFM e a topografia de suas superfícies se encontram nas Figuras 29 a 33.

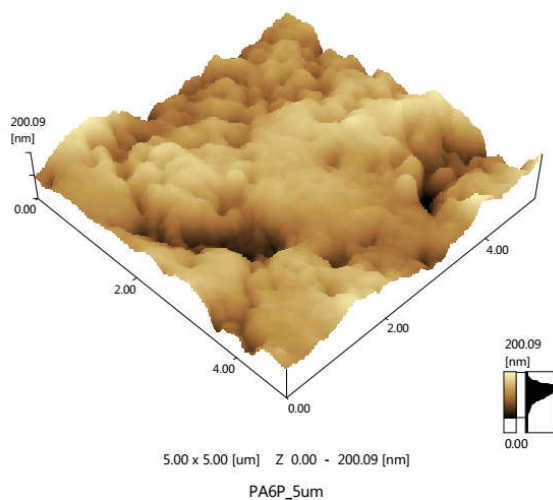
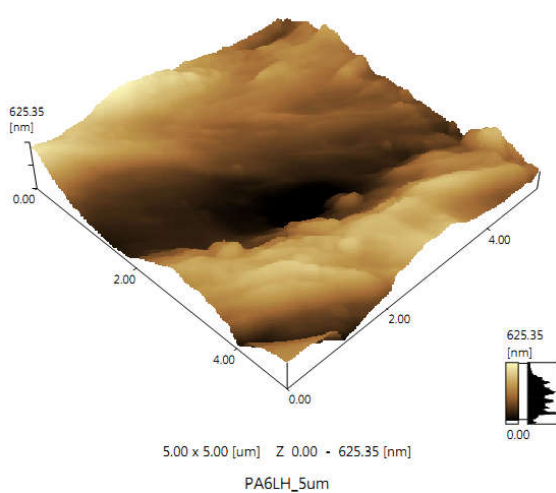
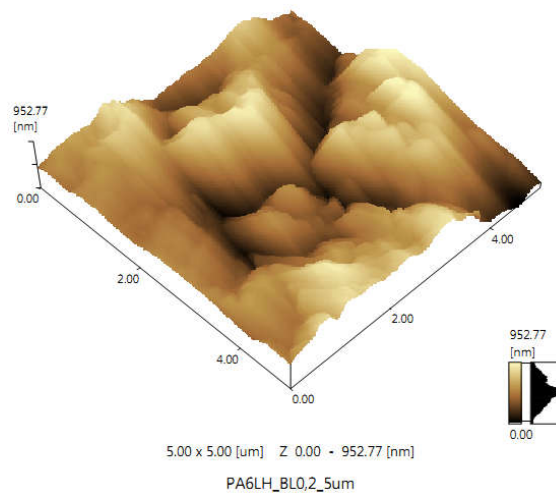


Figura 29: Imagem por AFM da superfície do substrato de PA6 sem tratamento.

Na Figura 29 está apresentada a imagem da topografia da superfície, com área de $5 \times 5 \mu\text{m}$, do substrato (PA6) sem tratamento. É possível perceber que a amostra não apresentou uma superfície lisa. Era esperado uma morfologia com menor rugosidade, mesmo em se tratando de um polímero polar. Este comportamento pode ser devido ao processo de limpeza realizada, que pode ter acarretado na extração de parte das cadeias com menor massa molar da PA6.



(a) H_2O_2



(b) H_2O_2 10BL 0,2% Brasgel

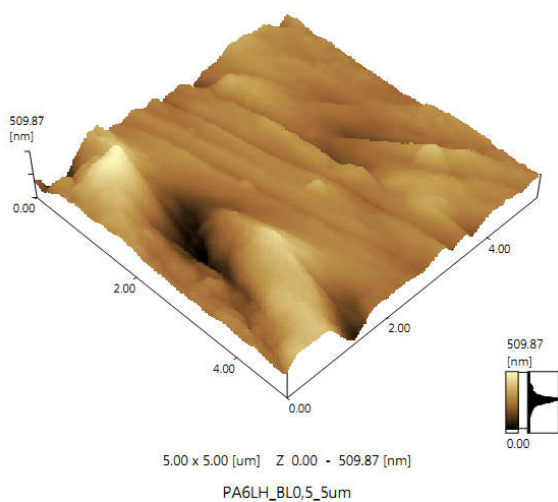
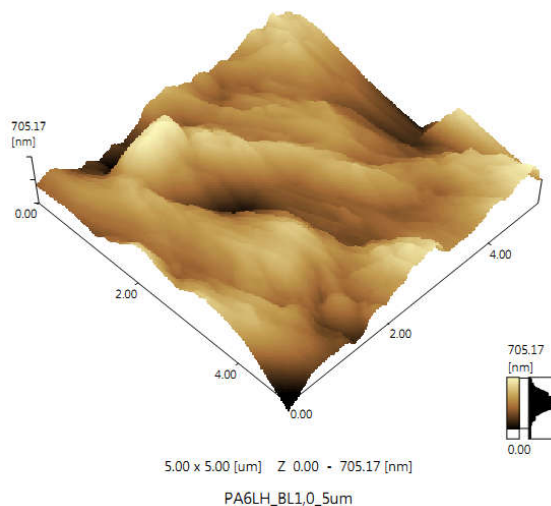
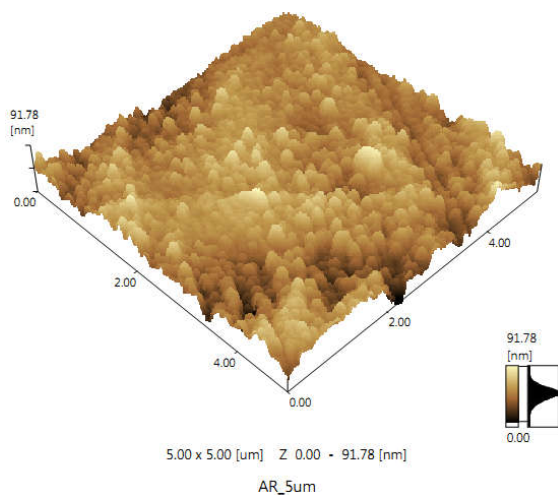
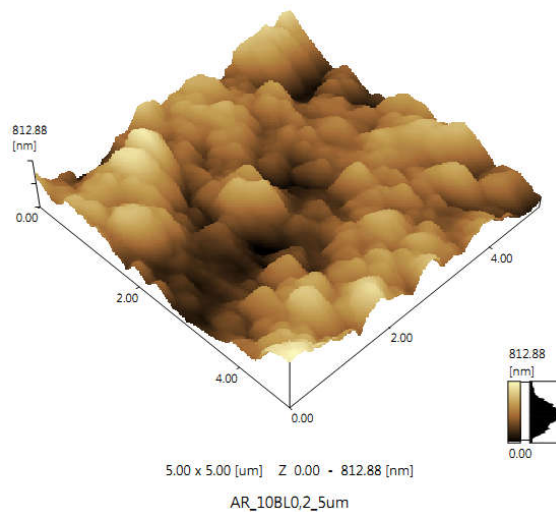
(c) H₂O₂ 10BL 0,5% Brasgel(d) H₂O₂ 10BL 1,0% Brasgel

Figura 30: Fotomicrografias por AFM das superfícies do substrato de PA6 lixada e tratada com H₂O₂ e suas deposições por LbL.

Após realizado o tratamento com peróxido de hidrogênio é possível perceber que a morfologia da superfície foi alterada. Na Figura 30a é possível observar uma rugosidade orientada, devido ao lixamento realizado antes do tratamento químico com H₂O₂. O mesmo é percebido para todas as amostras com os filmes autmontados (Fig. 30b, c e d), pois as bicamadas que são depositadas seguem o padrão morfológico da superfície .



(a) Ar (100%)



(b) Ar 10BL 0,2% Brasgel

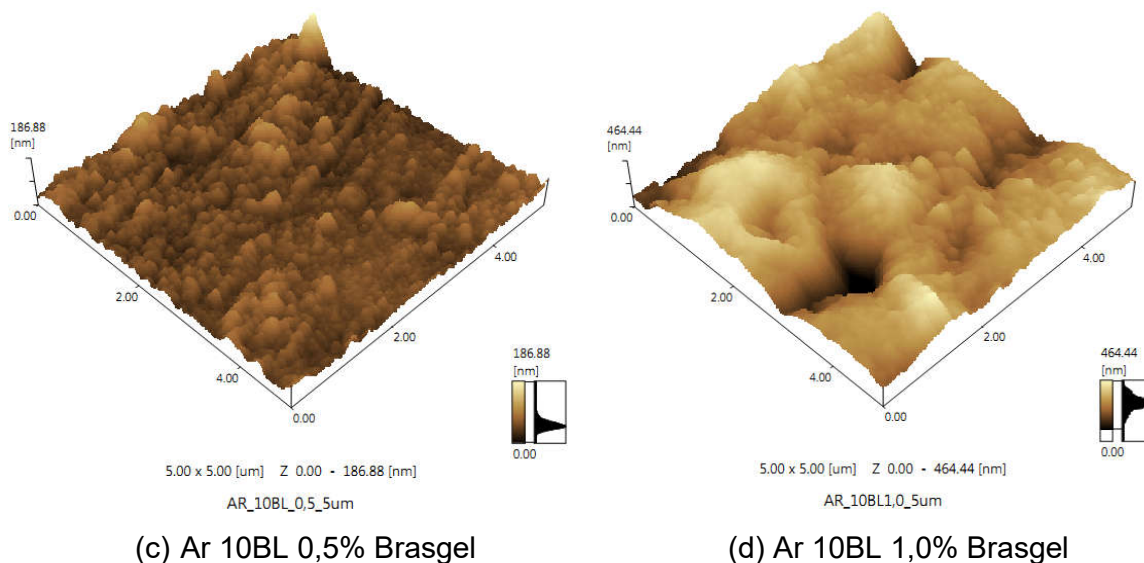


Figura 31: Fotomicrografias por AFM das superfícies do substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de Ar (100%) e suas deposições por LbL.

Para as amostras tratadas por plasma gasoso (Figuras 31a, 32a e 33a) é perceptível um aumento na rugosidade da superfície do substrato, quando comparado ao substrato sem modificação (Figura 29). As amostras tratadas com oxigênio possuem topografia diferente. Este gás pode ter facilitado o *etching* e a oxidação da superfície, quando comparado à PA6, e este está relacionado ao ataque químico do plasma (Oh et al., 2001). O tratamento por plasma induz a cisão da cadeia na superfície do polímero, rompendo as ligações químicas e removendo uma camada fraca limite de cadeias poliméricas, produzindo superfícies nano-texturizadas, como observado por Kim et al. (2016). O aumento da rugosidade é devido aos átomos ionizados presentes no gás de plasma, que possibilitam a extração de espécies químicas, a geração de novas ligações ou a oxidação da superfície. Para o substrato tratado por argônio (Figura 30), ocorre extração de espécies químicas da superfície, pois o Ar é um gás inerte e não reage quimicamente com outras substâncias. Já nas amostras submetidas à modificação por gás oxigênio e nitrogênio podem ocorrer os três fenômenos descritos anteriormente.

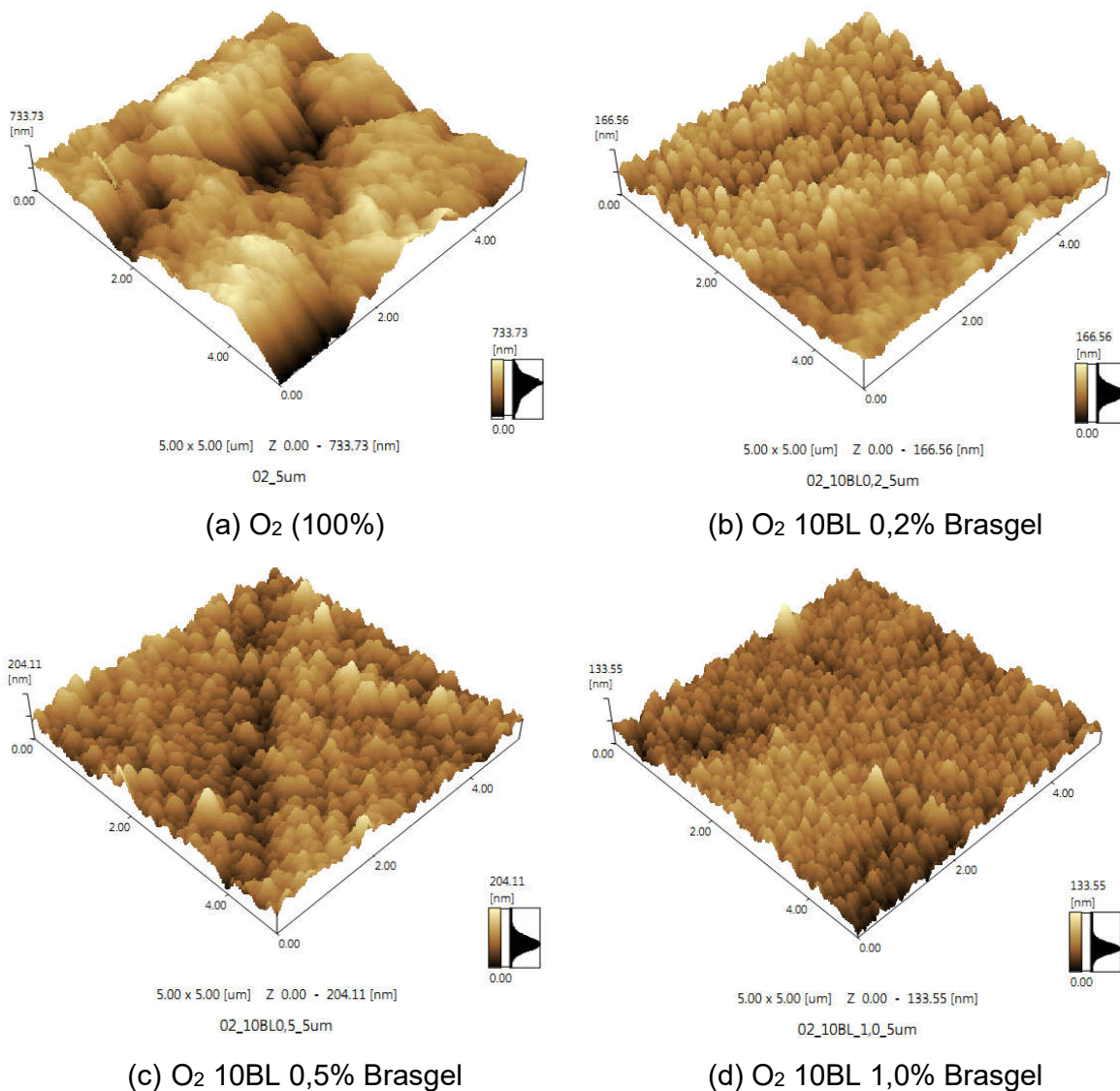


Figura 32: Fotomicrografias por AFM das superfícies do substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de O₂ (100%) e suas deposições por LbL.

Ao se analisar as topografias das superfícies com os filmes automontados, é possível perceber que os mesmos apresentam padrão de rugosidade semelhante ao do tratamento ao qual foram submetidos, exceto por regiões nas quais há camadas com acúmulo de argila, ou de espessuras maiores.

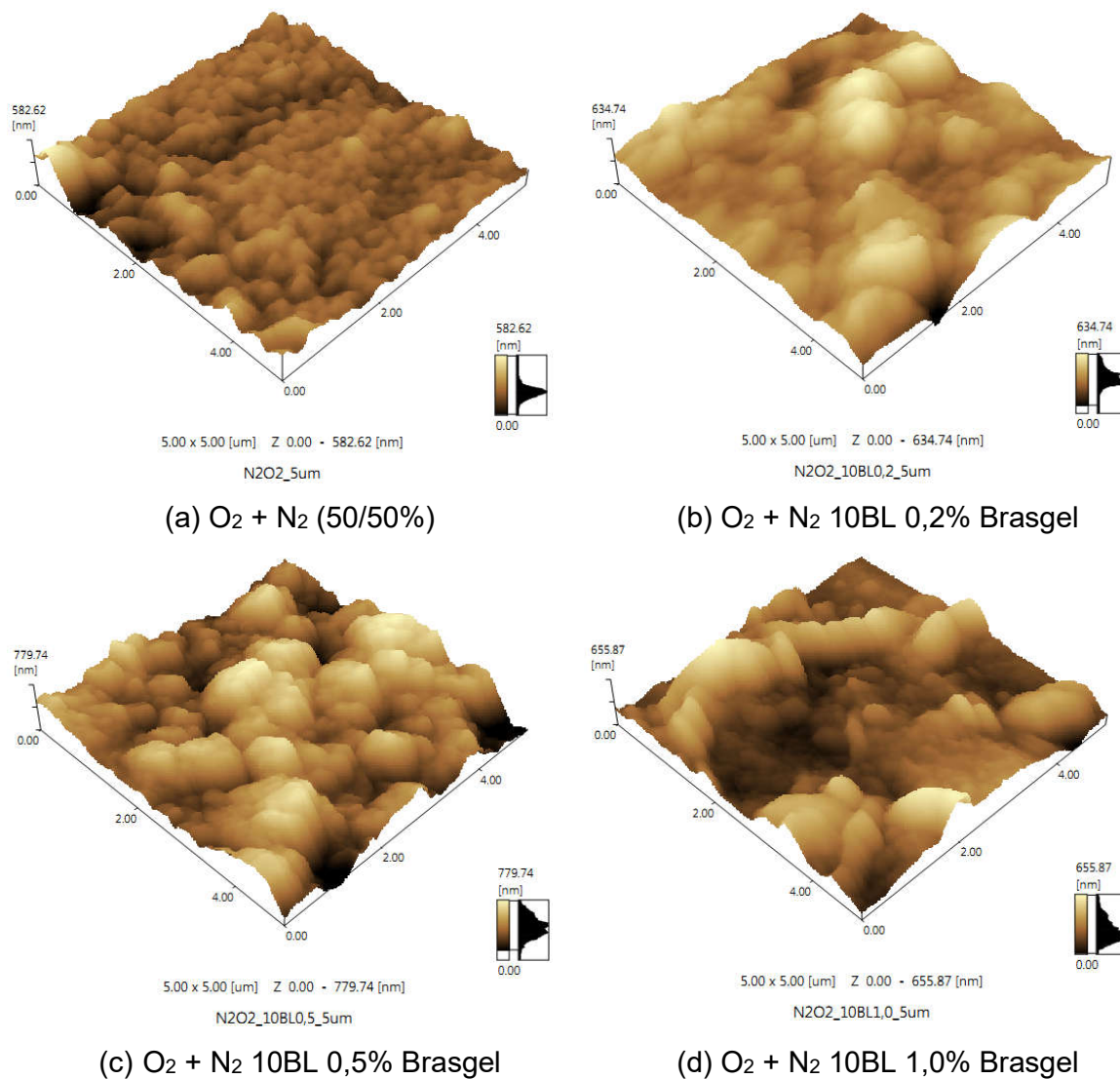


Figura 33: Fotomicrografias por AFM das superfícies do substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de O_2+N_2 (50/50%) e suas deposições por LbL.

Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 34 a 38 apresentam as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de corpos de prova de poliamida 6 (substrato) tratados por peróxido de hidrogênio (Figura 34), por plasma (Figuras 35 a 37), e pelo método carbodiimida (Figura 38) e seus respectivos filmes automontados com 10BL de PEI/argila.

Na imagem da superfície do substrato submetido ao tratamento por H_2O_2 , Figura 34a, percebe-se ranhuras com a orientação do lixamento da modificação mecânica e partículas esbranquiçadas, em decorrência da oxidação. Nas amostras dos filmes automontados (Figuras 34b, c e d), observa-se ainda estas ranhuras sob as camadas de LbL, as quais seguem a mesma direção da alteração física.

Quando se analisa a fotomicrografia por MEV da PA6 tratada por plasma de argônio (Figura 35a), nota-se a presença de partículas na superfície da amostra, em decorrência possivelmente da deposição das espécies químicas que foram extraídas durante o procedimento. Também, percebe-se que os filmes automontados apresentam morfologia que segue o padrão da modificação realizada na superfície do substrato, devido a formação de regiões de interações eletrostáticas acarretado pelo tratamento por plasma. Ao se tratar ainda do substrato (PA6) modificado por plasma, pode-se observar que nas amostras de O_2 (100%) a superfície possui relevo rugoso, com pequenos vales, e com a presença de partículas. A amostra O_2+N_2 (50/50%) apresenta uma superfície bem menos rugosa do que a com oxigênio e há rachaduras na mesma (indicadas pelas setas vermelhas), atribuída a alguma modificação em decorrência das espécies ionizadas presentes na atmosfera de gás nitrogênio do plasma. Para o caso da amostra com tratamento pelo método carbodiimida (Figura 38a) percebe-se que a superfície está completamente recoberta com uma camada composta por algo semelhante à grãos. Ainda na Figura 38a, nota-se a presença partículas (na cor branca) dispersas na superfície, que pode ser aglomerado de cadeias de polietilenoimina que não se ligaram eficientemente ao substrato e não foram removidas na limpeza. Assim, as alterações de relevo apresentam aspectos diferentes de um tratamento de superfície para outro.

Para todas as amostras com filmes automontados, nota-se que a conformação das camadas de LbL seguem o mesmo padrão morfológico da superfície de tratamento, como também foi observado por AFM. Também, percebe-se que com o aumento da concentração de argila na solução aniônica utilizada na preparação dos filmes, há um aumento de acúmulo de partículas de argilas na superfície. Estas camadas apresentam melhor interação entre si e mais uniformidade quando comparadas com as obtidas na primeira etapa deste trabalho. Entretanto, ainda há pequenas regiões sem a presença de bicamadas em praticamente todas as amostras

com LbL. Isto inviabilizou o teste de inflamabilidade, já que, para tanto, as camadas teriam que estar completamente homogêneas.

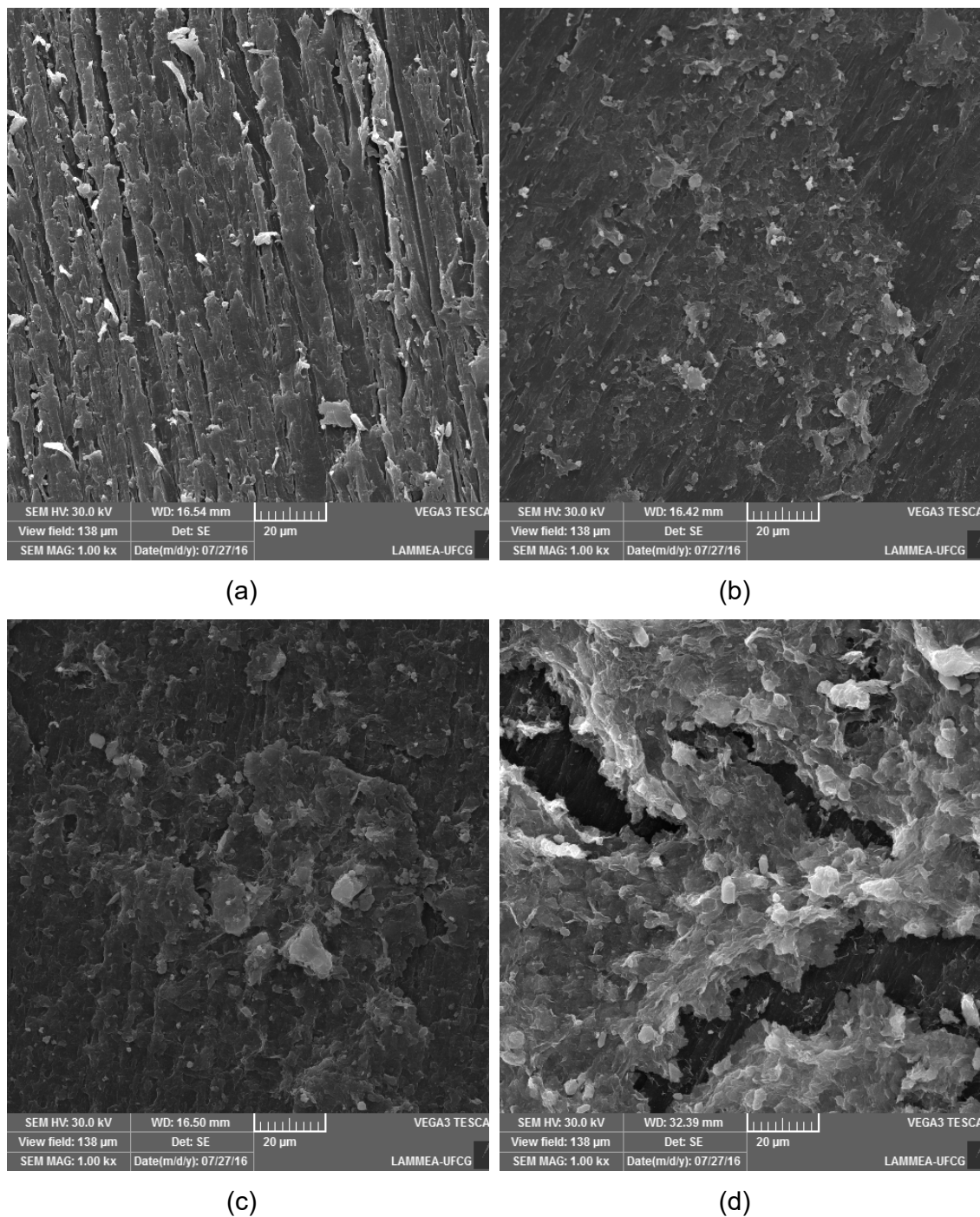
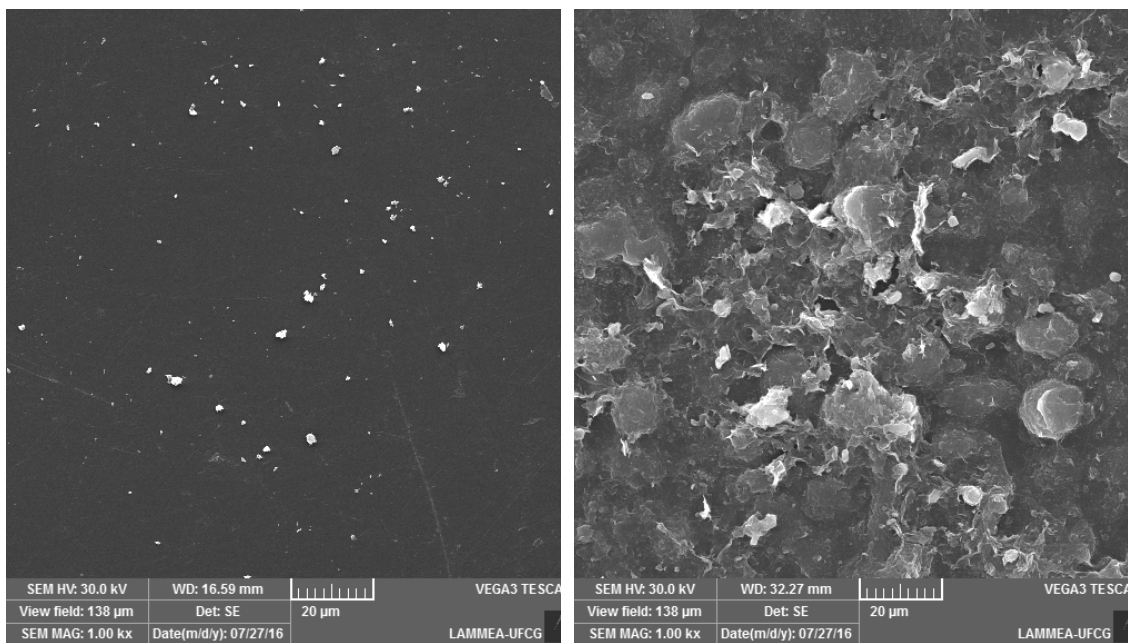
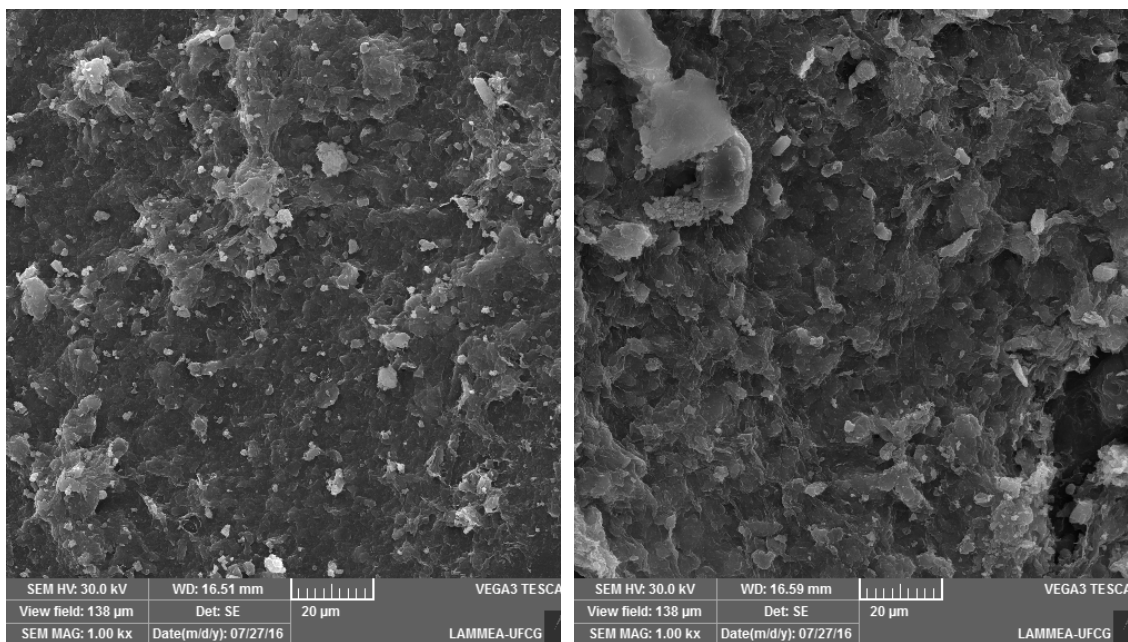


Figura 34: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 lixada e tratada com H₂O₂ e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 35: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de Ar (100%) e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.

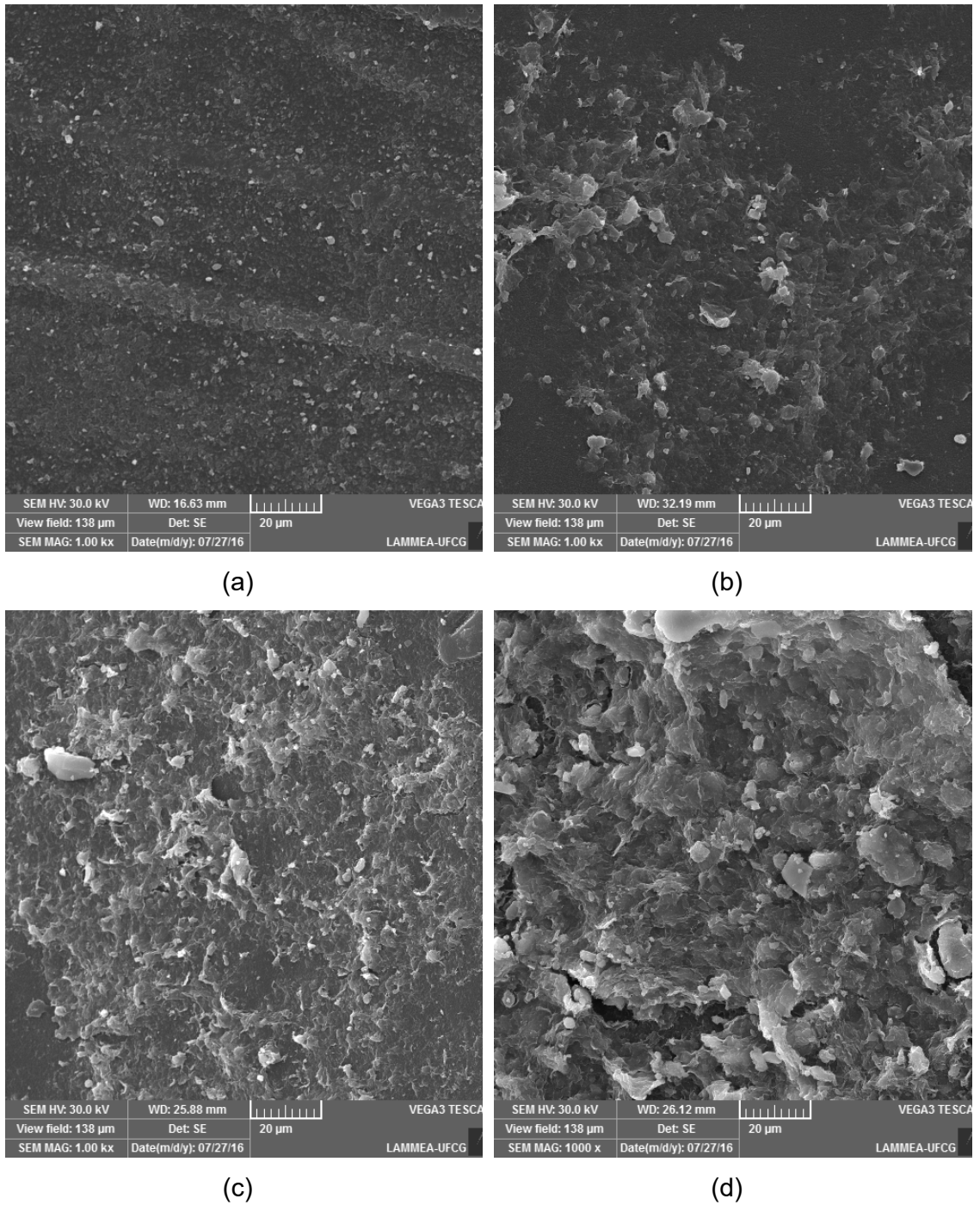


Figura 36: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de O₂ (100%) e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.

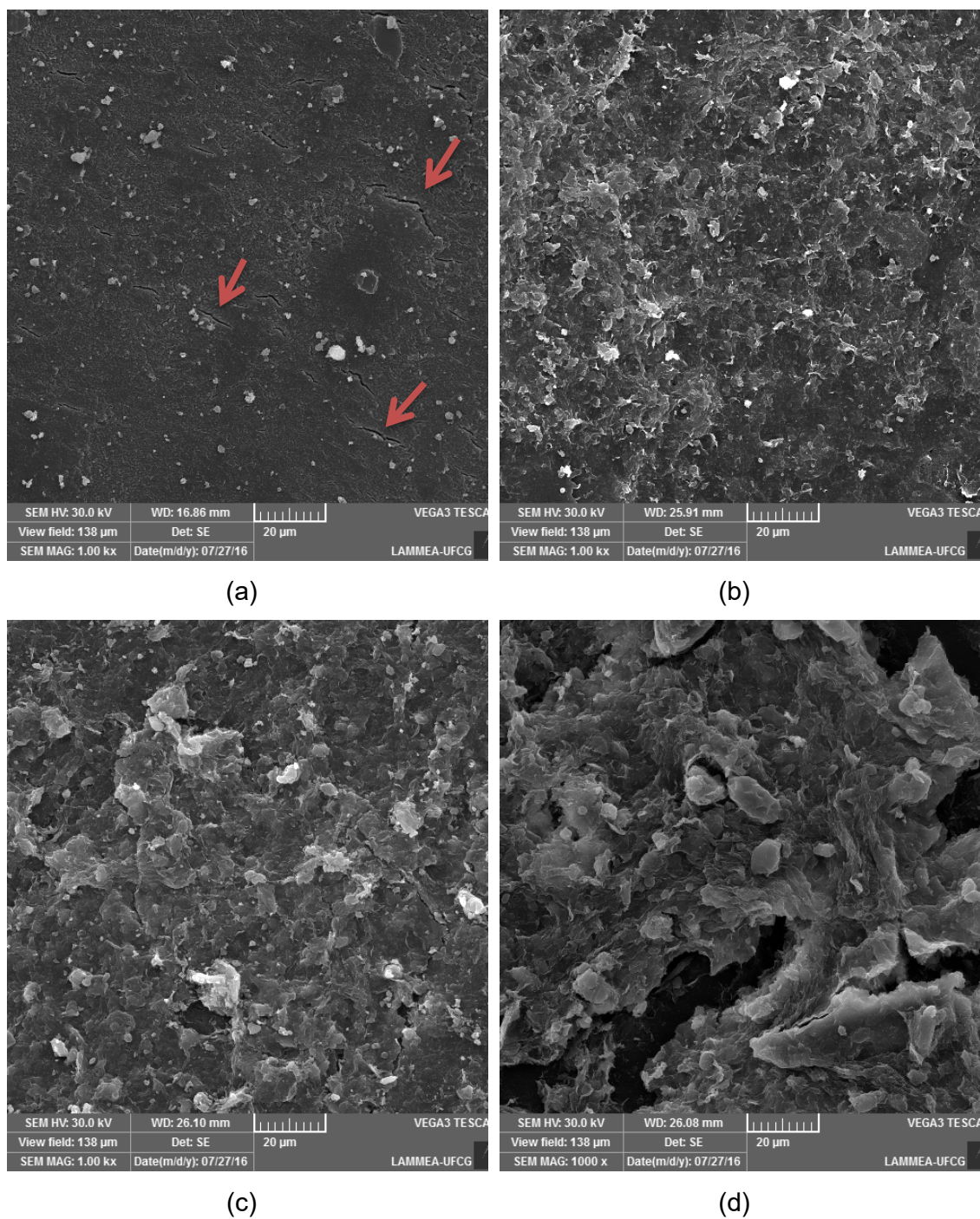


Figura 37: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 tratada por plasma com atmosfera gasosa de O_2+N_2 (50/50%) e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.

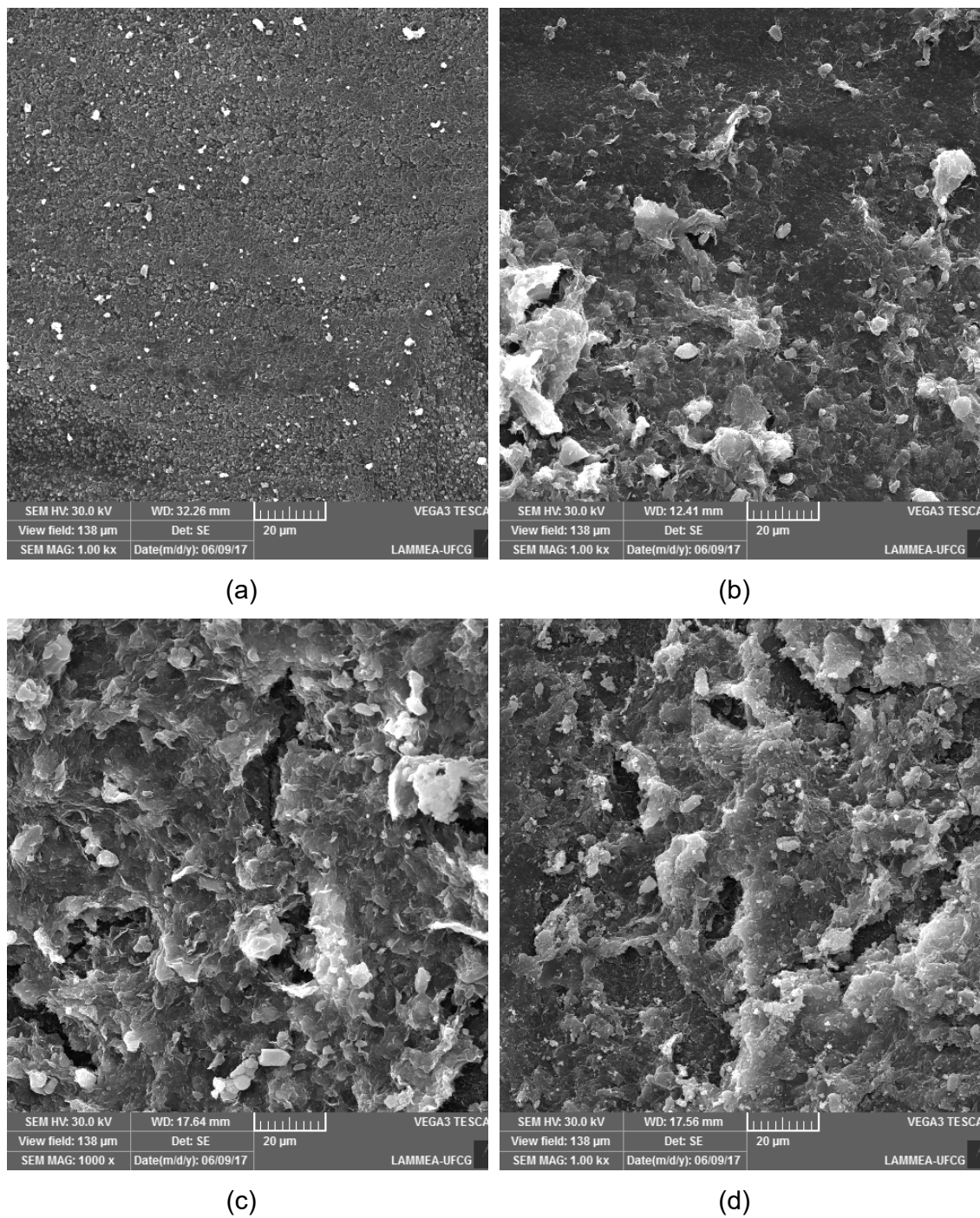


Figura 38: Fotomicrografias por MEV das superfícies do (a) substrato de PA6 tratada pelo método cabordiimida (a) e com: (b) 10BL 0,2% de argila, (c) 10BL 0,5% de argila e (d) 10BL 1,0% de argila.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa, percebeu-se que os filmes automontados que revestiram os corpos de prova de poliamida 6 (substrato) sem tratamento foram depositados sem uniformidade das bicamadas na superfície. Para possibilitar melhorias na aderência dos filmes ao substrato foram realizados tratamentos superficiais com peróxido de hidrogênio, por plasma com diferentes atmosferas gasosas e pelo método carbodiimida. Com base nos resultados obtidos na segunda etapa e na discussão proporcionada, tem-se as seguintes conclusões:

- Por potencial zeta foi possível verificar que a dispersão de PEI apresenta boa estabilidade em pH neutro, e que para as suspensões de argila a estabilidade é atingida em pH básico.
- A partir da medida de ângulo de contato com água destilada, observou-se aumento da molhabilidade da superfície das amostras com tratamento superficial e que a PA6 tratada por plasma por atmosfera gasosa com 100% oxigênio apresentou medidas de ângulo de contato 70% inferior e energia livre de superfície superior ao substrato puro.
- Por FTIR do substrato submetido ao tratamento superficial, verificou-se que não houve modificação na composição química do interior do polímero. Nos filmes automontados, identificou-se por FTIR, bandas de vibração atribuídas à argila, para algumas amostras.
- Por DRX do substrato com aplicação de filmes automontados, verificou-se a presença de um pico referente à fase cristalina γ pseudo-hexagonal da poliamida 6, e que o aumento da concentração de argila na suspensão aniônica implicou no surgimento do pico característico da montmorilonita.
- A partir das imagens de AFM, observou-se que houve variação de rugosidade para cada tratamento realizado na PA6 e que as bicamadas depositadas seguem o padrão morfológico da superfície.
- Por meio das fotomicrografias de MEV, alterações na morfologia, para cada tratamento superficial, foram verificadas e houve acúmulo de partículas de argila na superfície do substrato com filmes automontados. Porém, a interação entre camadas foi melhor para as amostras submetidas à modificação da superfície.

Assim, as camadas automontadas foram obtidas com sucesso no substrato sem e com tratamento superficial. As amostras obtidas a partir da PA6 tratada apresentaram morfologia mais uniforme e áreas menores sem bicamadas. Entretanto, a uniformidade não foi suficiente em recobrir toda superfície do substrato, fazendo com que o teste de inflamabilidade não fosse realizado.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos com alteração de parâmetros no processo de automontagem. Como, por exemplo, adicionar a etapa de secagem após a limpeza da superfície.
- Investigar a eficiência da automontagem em relação à espessura do substrato para diminuição da inflamabilidade.
- Avaliar a morfologia por meio de MET para visualizar a espessura dos filmes automontados.
- Realizar teste de adesão das camadas automontadas.
- Aplicar o método camada-por-camada em membranas poliméricas ou cerâmicas para diminuição de obstrução de poros.
- Incorporar fibra com aplicação de LbL em matriz de poliamida 6 para verificar a retardância à chama.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-SHARKH, B. F. Structure and mechanism of formation of polyelectrolyte multilayers. **Polymer**, v. 47, n. 10, p. 3674–3680, 2006.

ALONGI, J.; CAROSIO, F.; FRACHE, A.; MALUCELLI, G. Layer by Layer coatings assembled through dipping, vertical or horizontal spray for cotton flame retardancy. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 1, p. 114–119, 2013.

AMARA, M.; KERDJOU DJ, H. Modification of the cation exchange resin properties by impregnation in polyethyleneimine solutions application to the separation of metallic ions. **Talanta**, v. 60, n. 5, p. 991–1001, 2003.

ANNABI-BERGAYA, F. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 1–2, p. 141–148, 2008.

APAYDIN, K.; LAACHACHI, A.; BALL, V.; et al. Polyallylamine–montmorillonite as super flame retardant coating assemblies by layer-by layer deposition on polyamide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 2, p. 627–634, 2013.

ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 9, n. 19, p. 2319–40, 2007.

CAROSIO, F.; ALONGI, J. Ultra-Fast Layer-by-Layer Approach for Depositing Flame Retardant Coatings on Flexible PU Foams within Seconds. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 10, p. 6315–6319, 2016.

CAROSIO, F.; ALONGI, J.; MALUCELLI, G. Layer by Layer ammonium polyphosphate-based coatings for flame retardancy of polyester–cotton blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1460–1469, 2012.

CAROSIO, F.; FONTAINE, G.; ALONGI, J.; BOURBIGOT, S. Starch-Based Layer by Layer Assembly: Efficient and Sustainable Approach to Cotton Fire Protection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 22, p. 12158–12167, 2015.

CAROSIO, F.; LAUFER, G.; ALONGI, J.; CAMINO, G.; GRUNLAN, J. C. Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p. 745–750, 2011.

CHEN, G.; SHEN, D.; FENG, M.; YANG, M. An attenuated total reflection FT-IR spectroscopic study of polyamide 6/clay nanocomposite fibers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 11, p. 1121–1124, 2004.

CHEN, Q.; ZHU, R.; ZHU, Y.; et al. Adsorption of polyhydroxy fullerene on polyethylenimine-modified montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 412–418, 2016.

COSTA, T. H. C.; FEITOR, M. C.; ALVES, C.; FREIRE, P. B.; DE BEZERRA, C. M. Effects of gas composition during plasma modification of polyester fabrics. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 173, n. 1, p. 40–43, 2006.

COSTA, T. H. C.; FEITOR, M. C.; ALVES JUNIOR, C.; BEZERRA, C. M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 1, p. 65–76, 2008.

DECHER, G.; SCHLENOFF, J. B. **Multilayer Thin Films: sequential assembly of nanocomposite materials**. John Wiley & Sons, 2012.

DICK, C. R.; HAM, G. E. Characterization of Polyethylenimine. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 1301–1314, 1970.

DOBRYNIN, A.; RUBINSTEIN, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 11, p. 1049–1118, 2005.

FILHO, R. B.; MATTOSO, L. H. C. Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica. **Comunicado Técnico. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento**, 2003.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, n. 14, p. 3945–3961, 2003.

FROST, R. L.; RINTOUL, L. Lattice vibrations of montmorillonite: an FT Raman and X-ray diffraction study. **Applied Clay Science**, v. 11, n. 2–4, p. 171–183, 1996.

FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR). **Technical Report**, 2005. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences.

GARBASSI, F.; MORRA, M.; OCCHIELLO, E. **Polymer surfaces from physics to technology**. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, 1994.

GARGALAKA JÚNIOR, J. **Preparação, caracterização e propriedades de nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organofílicas**, 2010. Universidade de São Paulo.

GRUNLAN, J. C.; LAUFER, G. Antiflammable nanocoatings for textiles made with renewable and/or environmentally-benign materials. 14th European Meeting on Fire Retardant Polymers. **Anais...** v. 1, p.13–14, 2013. Lille, France.

GUANCHENG, J.; YOURONG, Q.; YUXIU, A.; XIANBIN, H.; YANJUN, R. Polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 70–77, 2016.

GUERRA, J. **Associação entre xantana, polietilenoimina, dodecil sulfato de sódio e derivados anfílicos dos polímeros em soluções aquosas diluídas**, 2011. Universidade Federal de Santa Catarina.

HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P. DA; BERNARDES F^o, R.; et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997.

IJIMA, M.; YAMAZAKI, M.; NOMURA, Y.; KAMIYA, H. Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further processability through layer-by-layer surface modification. **Chemical Engineering Science**, v. 85, p. 30–37, 2013.

JENKINS, A. D.; KRATOCHVÍL, P.; STEPTO, R. F. T.; SUTER, U. W. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 2287–2311, 1996.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: S. V. Canevarolo (Ed.); **Técnicas de caracterização de polímeros**. p.17–39, 2003. São Paulo: Artliber Editora.

KIM, J.; KIM, H.; PARK, C. H. Contribution of surface energy and roughness to the wettability of polyamide 6 and polypropylene film in the plasma-induced process. **Textile Research Journal**, v. 86, n. 5, p. 461–471, 2016.

KIM, Y. S.; DAVIS, R. Multi-walled carbon nanotube layer-by-layer coatings with a trilayer structure to reduce foam flammability. **Thin Solid Films**, v. 550, p. 184–189, 2014.

KŁONICA, M.; KUCZMASZEWSKI, J.; KWIATKOWSKI, M. P.; OZONEK, J. Polyamide 6 surface layer following ozone treatment. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 64, p. 179–187, 2016.

KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook**. Hanser Publishers, 1995.

KÖTZ, J.; KOSMELLA, S.; BEITZ, T. Self-assembled polyelectrolyte systems. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 8, p. 1199–1232, 2001.

DE LA ORDEN, M. U.; MATÍAS, M. C.; URREAGA, J. M. Spectroscopic Study of the Modification of Cellulose with Polyethylenimines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 4, p. 2196–2202, 2004.

LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J.-M.; DUBOIS, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 63, n. 3, p. 100–125, 2009.

LAUFER, G.; KIRKLAND, C.; CAIN, A. A.; GRUNLAN, J. C. Clay-chitosan nanobrick walls: Completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1643–1649, 2012.

LI, Y. C.; SCHULZ, J.; GRUNLAN, J. C. Polyelectrolyte/nanosilicate thin-film

assemblies: Influence of pH on growth, mechanical behavior, and flammability. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 1, n. 10, p. 2338–2347, 2009.

LI, Y. C.; SCHULZ, J.; MANNEN, S.; et al. Flame retardant behavior of polyelectrolyte-clay thin film assemblies on cotton fabric. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3325–3337, 2010.

LI, Y.; SCHULZ, J.; MANNEN, S.; et al. Flame retardant behavior of polyelectrolyte-clay thin film assemblies on cotton fabric. **ACS nano**, v. 4, n. 6, p. 3325–37, 2010.

LIANG, S.; NEISIUS, N. M.; GAAN, S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 11, p. 1642–1665, 2013.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1–10, 2003.

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H. J.; MOOG, H. C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 6, p. 255–271, 2002.

MARTINS, W. F. M. **Tratamento da superfície de tubos de poliamida 11 por plasma ac, flambagem e peróxido de hidrogênio para deposição de revestimento hidrofílico biomédico**, 2009. Universidade Federal de Santa Catarina.

OH, K. W.; KIM, S. H.; KIM, E. A. Improved surface characteristics and the conductivity of polyaniline-nylon 6 fabrics by plasma treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. 3, p. 684–694, 2001.

OLIVEIRA, M. F. L. DE; OLIVEIRA, M. G. DE; LEITE, M. C. A. M. Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 78–82, 2011.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros**, v. 16, n. 2, p. 136–140, 2006.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PAN, H.; WANG, W.; PAN, Y.; et al. Formation of self-extinguishing flame retardant biobased coating on cotton fabrics via Layer-by-Layer assembly of chitin derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 516–524, 2015.

PEREIRA, K. R. DE O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**, 2003. Universidade Federal de Campina Grande.

PETIT, S. Chapter 12.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: F. Bergaya; B. K. G. Theng; G. Lagaly (Eds.); **Handbook of Clay Science**. v. 1, p.909–918, 2006.

RAS, R. H. A.; UMEMURA, Y.; JOHNSTON, C. T.; YAMAGISHI, A.; SCHOONHEYDT, R. A. Ultrathin hybrid films of clay minerals. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 9, n. 8, p. 918–932, 2007.

REED, J. S. Deflocculants and coagulants. **Principles of ceramics processing**. 2^a ed., p.688, 1995. John Wiley & Sons.

RUDAWSKA, A.; JACNIACKA, E. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen – Wendt method. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 29, n. 4, p. 451–457, 2009.

SAMBAZA, S. S.; MASHEANE, M. L.; MALINGA, S. P.; NXUMALO, E. N.; MHLANGA, S. D. Polyethyleneimine-carbon nanotube polymeric nanocomposite adsorbents for the removal of Cr⁶⁺ from water. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, p. 1–11, 2016.

SANTOS, P. DE S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2^a ed. Edgard Blücher LTDA, 1989.

TADMOR, R. Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles. **Langmuir**, v. 20, n. 18, p. 7659–7664, 2004.

DE VILLIERS, M. M.; OTTO, D. P.; STRYDOM, S. J.; LVOV, Y. M. Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (LbL) self-assembly. **Advanced drug delivery reviews**, v. 63, n. 9, p. 701–15, 2011.

WU, Q.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. FT-IR spectroscopic study of hydrogen bonding in PA6/clay. **Polymer**, v. 43, p. 2445–2449, 2002.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 3, p. 515–525, 2005.

XU, J.; WANG, Z.; WANG, J.; WANG, S. Positively charged aromatic polyamide reverse osmosis membrane with high anti-fouling property prepared by polyethylenimine grafting. **Desalination**, v. 365, p. 398–406, 2015.

YE, X.; LI, S.; CHEN, X.; ZHAN, Y.; LI, X. Polyethyleneimine/silk fibroin multilayers deposited nanofibrics for cell culture. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 94, n. Pt A, p. 492–499, 2017.

YU, X.; PAN, Y.; WANG, D.; et al. Fabrication and Properties of Biobased Layer-by-Layer Coated Ramie Fabric-Reinforced Unsaturated Polyester Resin Composites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 16, p. 4758–4767, 2017.

Zeta-Potential: A Complete Course in 5 Minutes. **Technical Note**, 1997. Zeta-Meter Inc.

ZHUK, D. S.; GEMBITSKII, P. A.; KARGIN, V. A. ADVANCES IN THE CHEMISTRY OF POLYETHYLENEIMINE (POLYAZIRIDINE). **Russian Chemical Reviews**, v. 34, n. 7, p. 515–527, 1965.

APÊNDICE I

Fluorescência de Raios-X da argila

Por meio da fluorescência de raios-x foi possível obter dados semiquantitativos da composição elementar da argila bentonítica. A Tabela abaixo ilustra a composição química em % em peso em óxidos normalizados a 100%.

Tabela 8: Análise química por fluorescência de raios-x da argila bentonítica Brasgel.

Componentes químicos	Brasgel
SiO₂	63,767 %
Al₂O₃	17,952 %
Fe₂O₃	9,796 %
MgO	2,940 %
Na₂O	1,985 %
CaO	1,669 %
TiO₂	0,886 %
K₂O	0,450 %
BaO	0,260 %
SO₃	0,183 %
MnO	0,046 %
Outros	0,066%

Pela observação da Tabela, pode-se comprovar a presença de elementos específicos de argila bentonítica, como sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃). Foi possível perceber também a presença de minerais acessórios, os argilominerais, representados, por óxidos de ferro (Fe₂O₃), cálcio (CaO), titânio (TiO₂), potássio (K₂O) e outros.

A análise química da argila foi realizada por Fluorescência de Raios X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob vácuo. O equipamento utilizado foi Rayny - modelo EDX-720 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT/UFMG.

ANEXO I

Ficha técnica da poliamida 6



POLIAMIDA 6 B300

POLYFORM[®]

POLIAMIDA 6 DE BAIXA VISCOSIDADE

AS INFORMAÇÕES ABAIXO SÃO DE CARACTER MERAMENTE INFORMATIVO, E NÃO DEVEM SER ADOTADAS COMO LIMITES DE ESPECIFICAÇÃO. OS DADOS FORNECIDOS FORAM OBTIDOS ATRAVÉS DE ENSAIOS REALIZADOS ANUALMENTE EM CONFORMIDADE COM AS NORMAS ISO A 23°C/ 50% U.R.

PROPRIEDADES FÍSICAS	UNID	MÉTODO ISO	VALORES TÍPICOS
DENSIDADE	g/ cm ³	1183	1,13
NÚMERO DE VISCOSIDADE	ml/ g	307	140 – 160
ABSORÇÃO DE UMIDADE (EQUILÍBRIO)	%	-	2 – 4
PONTO DE FUSÃO	°C	3146	215 – 220
CONTRAÇÃO APÓS MOLDAGEM	%	-	0,5 – 0,65
PROPRIEDADES MECÂNICAS			
MÓDULO DE ELASTICIDADE NA TRAÇÃO	MPa	527-2	3000
RESISTÊNCIA A TRAÇÃO NO ESCOAMENTO	MPa	527-2	80
ALONGAMENTO NO ESCOAMENTO	%	899-1	3,5
MÓDULO DE FLEXÃO	MPa	178	2800
RESISTÊNCIA A FLEXÃO	MPa	178	-
RESISTÊNCIA AO IMPACTO CHARPY	kJ/ m ²	179	SQ
RESISTÊNCIA AO IMPACTO CHARPY ENTALHADO	kJ/ m ²	179	8
RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD	kJ/ m ²	180	-
RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD ENTALHADO	kJ/ m ²	180	5,5
DUREZA POR PENETRAÇÃO DE ESFERA H358/ 30	MPa	2039-1	150
PROPRIEDADES TÉRMICAS			
TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT A)	°C	75-2	65
TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT B)	°C	75-2	160
MÁX. TEMPERATURA DE SERVIÇO (POR ALGUMAS HORAS)	°C	-	>180
COEF. DE EXPANSÃO LINEAR, LONG./ TRANSV. (23 – 80) °C	10 ⁻⁵	-	-
CALOR ESPECÍFICO	W/ (m . K)	-	1,7
COMPORTAMENTO AO FOGO			
UL 94	-	-	94 HB
FMVSS 302	-	-	+
PROCESSAMENTO			
TEMPERATURA/ TEMPO DE ESTUFAGEM	°C/ Hs		80 – 100/ 2 – 6
TEMPERATURA DE INJEÇÃO	°C		220 – 260
TEMPERATURA DE MOLDE	°C		60 – 80
HIDRATAÇÃO	°C/ Hs		60 – 100/ 4 – 6

ANEXO II – Ficha técnica do polietilenoimina

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

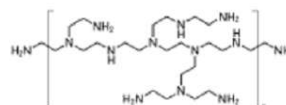
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name:

Polyethylenimine, branched - average M_w ~25,000 by LS, average M_n ~10,000 by GPC, branched

Product Number: 408727
 Batch Number: MKBP3417V
 Brand: ALDRICH
 CAS Number: 9002-98-6
 MDL Number: MFCD00084427
 Quality Release Date: 10 MAY 2013



Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Colorless	Colorless
Appearance (Form)	Viscous Liquid	Viscous Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure	Conforms
Water Content	≤ 1.0 %	0.8 %
Viscosity mPa.s	13000 - 18000	17800

Jamie Gleason, Manager
 Quality Control
 Milwaukee, Wisconsin US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

ANEXO III – Ficha técnica do peróxido de hidrogênio

NEONEspecificação Técnica do
Produto

Neon Comercial Ltda

CNPJ:00.327.149/0003-41 I.E.:672.313.766.110

Rua Ernesto Joaquim de Souza, 575

CEP: 08655-805 - Chácara Primavera, Suzano-SP

Tel:(11)2219-9999 Fax:(11)2219-9999

Nro. CAS	7722-84-1	Fórmula Molecular	H ₂ O ₂	Peso Molecular	34,01
----------	-----------	-------------------	-------------------------------	----------------	-------

Nome	Peróxido de Hidrogênio 35% P.A.	Versão	4	Validade	2 Anos
Ref. Bibliográfica	ACS 10ª Edição. Página 360 / 361.				
Elaborado por	Leandro Viana	Data	10/8/2005		
Revisado por	Tayna Premoli	Data	3/2/2015		
Aprovado por	Eduardo Spinelli	Data	3/2/2015		

Observações	
-------------	--

Determinação	Especificação
Teor	entre 34,50% e 35,50%
Ferro (Fe)	<= 1 ppm
Aparência	= Líquido límpido incolor
Metais pesados (como Pb)	<= 1 ppm
Cor (APHA)	<= 10
Densidade (20°C)	entre 1,120g/mL e 1,150g/mL
Ácidos tituláveis livres	<= 5 meq/L

Observações Gerais

ANEXO IV – Ficha técnica do EDC-HCl

SIGMA-ALDRICH®3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA
Email USA: techserv@sial.com Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name: N-(3-DIMETHYLAMINOPROPYL)-N'-ETHYLCARBODIIMIDE HYDROCHLORIDE
purum, >= 98.0 % AT

Product Number: 03450

Batch Number: BCBR7187V

Brand: Sigma-Aldrich

CAS Number: 25952-53-8

Formula: C₈H₁₇N₃ • HCl

Formula Weight: 191.70

Storage Temperature: -20 C

Quality Release Date: 04 MAR 2016

Recommended Retest Date: FEB 2019

TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	WHITE	WHITE
APPEARANCE (FORM)	POWDER	POWDER
ARGENTOMETR. TITRATION	98.0 - 102.0 %	99.9 %
MELTING POINT	110 - 115 C	115 C
SOLUBILITY (COLOR)	COLORLESS TO VERY FAINT YELLOW	COLORLESS
SOLUBILITY (TURBIDITY)	CLEAR TO VERY SLIGHTLY HAZY	CLEAR
SOLUBILITY (METHOD)	1G IN 10ML WATER	1G IN 10ML WATER
WATER	≤ 1.5 %	0.1 %
CARBON CONTENT	50.12 % (THEORY)	49.91 %
HYDROGEN CONTENT	9.46 % (THEORY)	9.05 %
NITROGEN CONTENT	21.92 % (THEORY)	21.71 %
INFRARED SPECTRUM	CONFORMS TO STRUCTURE	CONFORMS



Dr. Claudia Geitner
Manager Quality Control
Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

ANEXO V – Ficha técnica do NHS

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

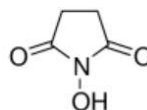
Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of AnalysisProduct Name:
N-Hydroxysuccinimide - 98%

Product Number: 130672
Batch Number: MKBX1364V
Brand: ALDRICH
CAS Number: 6066-82-6
MDL Number: MFCD00005516
Formula: C4H5NO3
Formula Weight: 115.09 g/mol
Quality Release Date: 16 DEC 2015
Recommended Retest Date: NOV 2018



Test	Specification	Result
Appearance (Color)	White	White
Appearance (Form)	Conforms to Requirements	Powder
Crystalline Powder, Granules and/or Chunks		
Infrared Spectrum	Conforms to Structure	Conforms
Carbon	40.7 - 42.8 %	42.0 %
Nitrogen	11.9 - 12.5 %	11.9 %
GC (area %)	≥ 97.5 %	99.6 %
Solubility (Turbidity)	Clear	Clear
50mg/ml (5%), H2O		
Solubility (Color)	Colorless	Colorless
Recommended Retest Period	-----	-----
3 Years		

Michael Grady, Manager
 Quality Control
 Milwaukee, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.