

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

OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS
POLIAMIDA 6/ARGILA BENTONÍTICA

Taciana Regina de Gouveia Silva

Campina Grande
Setembro/2010

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

OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS
POLIAMIDA 6/ARGILA BENTONÍTICA

Taciana Regina de Gouveia Silva

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Setembro/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S586o Silva, Taciana Regina de Gouveia
Obtenção de filmes poliméricos a partir de nanocompósitos poliamida 6/argila bentonítica / Taciana Regina de Gouveia Silva. — Campina Grande, 2010.
72 f. il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Referências.
Orientadora: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo; Co-orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo.

1. Nanocompósitos. 2. Filmes Poliméricos. 3. Argila Bentonítica
I. Título.

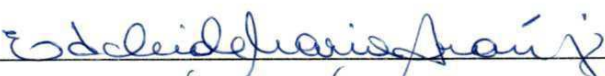
CDU 666.322(043)

UFCC - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
3366	03-11-030

OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS
DE POLIAMIDA 6/ARGILA BENTONÍTICA.

Taciana Regina de Gouveia Silva

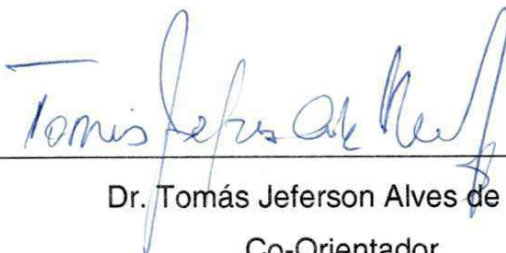
Dissertação Aprovada em 17/09/2010 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Orientadora

UAEMa/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Co-Orientador

UAEMa/UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira

Examinador Interno

UAEMa/UFCG



Dr^a. Maria Carolina Burgos Costa

Examinadora Externa

DEMat/CT/UFRN

DEDICATÓRIA

A todas as pessoas que acreditaram em mim, que me amam acima de tudo, em especial aos meus pais, meu esposo e meus irmãos. Dedico-lhes com todo o meu amor.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UFCG (2008).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me concedeu o dom da vida, que sem ele nada disso seria possível.

Aos meus pais, por todo o apoio, amor, dedicação que me foi passado ao longo de todos esses anos.

Ao meu esposo, Kleber, pelo amor, dedicação, companheirismo e compreensão.

Aos meus irmãos, pela confiança e pelo carinho.

Aos professores do PPG-CEMat pelos ensinamentos transmitidos, em especial aos meus orientadores: Profa. Edcleide Maria Araújo e o Prof. Tomás Jéferson Alves de Mélo por toda a paciência para a realização desse trabalho.

Aos professores Drs. Maria Carolina Burgos Costa e Hélio de Lucena Lira, por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Aos meus colegas do grupo de Nanocompósitos em especial a Amanda, Renê, Renata, Sara, Daniella, Karine, enfim, a todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus amigos: Munique, Keila, Patrícia Costa, Dayanne, Luana, Shirley, Carlos Thiago, Flavinha, Polyana Tarciana, Joseanne, por todo o companheirismo e pela amizade cultivada.

Aos funcionários da UAEMA/UFCG, em especial, aos funcionários dos laboratórios pela cooperação na realização deste trabalho.

À coordenação do PPG-CEMat, em especial à secretária Márcia, pela atenção, disponibilidade e gentileza com os alunos.

À CAPES/Pro-Engenharia, CAPES/PROCAD/NF, RENAMI e MCT/CNPq pelo apoio financeiro.

À Rhodia, Oxiteno e a Bentonit União Nordeste pelo fornecimento dos materiais utilizados.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS POLIAMIDA 6/ARGILA BENTONÍTICA

RESUMO

Nanocompósitos poliméricos de poliamida 6 (PA6)/argila bentonítica foram obtidos por fusão através do uso de um Homogeneizador MH-50H, nas proporções de 1, 3 e 5 % em peso de argila. A argila bentonítica foi tratada organicamente, para então torná-la organofílica. Por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (ATD) foi verificado a eficiência da incorporação do sal na argila, tornando-a organofílica. As curvas reológicas mostraram que para os nanocompósitos de PA6 com argila sem tratamento (AST), não houve alteração do torque quando comparadas com a PA6 pura, enquanto que para os nanocompósitos de PA6 com argila tratada organicamente (ACT) houve mudanças gradativas à medida que se aumentava o percentual de argila. Filmes poliméricos foram obtidos por prensagem a quente para a PA6 pura e seus nanocompósitos nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila AST e ACT. Os filmes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e caracterização mecânica (ensaio de tração). Os resultados de DRX mostraram uma estrutura morfológica com lamelas da argila esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas na matriz polimérica. Por TG, foi comprovada a estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos e, por DSC, foi visto que os nanocompósitos apresentaram um aumento no grau de cristalinidade em relação à PA6. Por MEV, foi possível observar uma camada com característica densa e com ausência de poros, em todas as composições, para o aumento utilizado (300x). Por meio da caracterização mecânica, foi possível observar que os nanocompósitos com AST, obtiveram resultados superiores quando comparados com os nanocompósitos com ACT e com a PA6.

OBTAINING OF POLYMER FILMS FROM POLYAMIDE 6/BENTONITE CLAY NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

Polymer nanocomposites of polyamide 6 (PA6)/bentonite clay were obtained by melting by use of a MH-50H Homogenizer, with ratios of 1, 3 and 5 wt% clay. The bentonite clay was treated organically, so to make it organophilic. By X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA) was verified the efficiency of incorporation salt in the clay, making it organophilic. Rheological curves showed that the PA6 with without treatment clay (AST) nanocomposites, no change in torque when compared with pure PA6, where as for PA6 with organically treated clay (ACT) nanocomposites (ACT) were gradual changes as they increased the percentage of clay. Polymer films were obtained by pressing the hot for pure PA6 and its nanocomposites in proportions of 1, 3 and 5 wt% clay AST and ACT. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and mechanical characterization (tensile test). XRD results showed a morphological structure with lamellae of the clay exfoliated or partially exfoliated in the polymer matrix. By TG, was verified the thermal stability for the nanocomposites and by DSC, it was seen that the nanocomposites presented an increase in the crystallinity degree in relation to PA6. By SEM, it was observed a layer with dense characteristic with no pores at all compositions. For mechanical characterization, it was showed that the nanocomposites with AST, achieved superior results compared to the nanocomposites with ACT and PA6.

PUBLICAÇÕES

RESUMOS ACEITOS

SILVA, T. R. G.; FERNANDES, P. C.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Characterization by XRD of nylon6/bentonite clay nanocomposites. In IX Encontro da SBPMAT- SBPMAT. Ouro Preto-MG, Outubro, 2010.

SILVA, T. R. G.; FERNANDES, P. C.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Characterization by termogravimetry of nylon6/bentonite clay nanocomposites. In IX Encontro da SBPMAT- SBPMAT. Ouro Preto-MG, Outubro, 2010.

TRABALHO ACEITO

SILVA, T. R. G.; FERNANDES, P. C.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Caracterização reológica de nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonítica. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECIMAT. Campos do Jordão - SP, Novembro, 2010.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS	xi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Nanocompósitos	Erro! Indicador não definido.
2.2 Argilas.....	Erro! Indicador não definido.
2.2.1 Argilas Bentoníticas.....	Erro! Indicador não definido.
2.3 Sais Quaternários de Amônio como Agentes Surfactantes.....	Erro! Indicador não definido.
2.4 Poliamidas	Erro! Indicador não definido.
2.5 Filmes Poliméricos.....	Erro! Indicador não definido.
2.6 Membranas Poliméricas	Erro! Indicador não definido.
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	Erro! Indicador não definido.
3.1 MATERIAIS	Erro! Indicador não definido.
3.2 MÉTODOS.....	Erro! Indicador não definido.
3.2.1 Organofilização da Argila	Erro! Indicador não definido.
3.2.2 Preparação dos Nanocompósitos e dos Filmes Poliméricos.....	Erro! Indicador não definido.
3.3 Caracterização dos Materiais	Erro! Indicador não definido.
3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	Erro! Indicador não definido.
3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	Erro! Indicador não definido.
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	Erro! Indicador não definido.

- 3.3.4 Termogravimetria (TG).....**Erro! Indicador não definido.**
- 3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**Erro! Indicador não definido.**
- 3.3.6 Análise Térmica Diferencial (ATD)**Erro! Indicador não definido.**
- 3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**Erro! Indicador não definido.**
- 3.3.9 Caracterização Mecânica.....**Erro! Indicador não definido.**
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....**Erro! Indicador não definido.**
- 4.1 Caracterização do sal quaternário de amônio **Erro! Indicador não definido.**
- 4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**Erro! Indicador não definido.**
- 4.1.2 Termogravimetria (TG).....**Erro! Indicador não definido.**
- 4.2 Caracterização das Argilas**Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX).....**Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)**Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)..**Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.4 Termogravimetria (TG).....**Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.5 Análise Térmica Diferencial (ATD)**Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**Erro! Indicador não definido.**
- 4.3.1 Caracterização Reológica**Erro! Indicador não definido.**
- 4.4 Caracterização dos Filmes Poliméricos**Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.1 Difração de raios X (DRX).....**Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)..**Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.3 Termogravimetria (TG).....**Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.6 Caracterização Mecânica.....**Erro! Indicador não definido.**
5. CONCLUSÕES**Erro! Indicador não definido.**
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ...**Erro! Indicador não definido.**
7. REFERÊNCIAS.....**Erro! Indicador não definido.**

APÊNDICE A.....**Erro! Indicador não definido.**
APÊNDICE B.....**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de obtenção de nanocompósitos por solução **Erro! Indicador não definido.**

Figura 2: Processo de obtenção de nanocompósitos por polimerização in situ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 3: Processo de obtenção de nanocompósitos por fusão **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4: Representação esquemática dos tipos de estruturas de compósitos.. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5: Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita **Erro! Indicador não definido.**

Figura 6: Representação esquemática da estrutura da montmorilonita **Erro! Indicador não definido.**

Figura 7: Representação esquemática da introdução do sal quaternário de amônio entre as lamelas de argila **Erro! Indicador não definido.**

Figura 8: Esquema representativo da molécula de (a) ϵ -caprolactama e do (b) poliamida 6 **Erro! Indicador não definido.**

Figura 9: Estrutura molecular da poliamida 6 **Erro! Indicador não definido.**

Figura 10: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen HY.. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 11: Fluxograma de organofilização da argila. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 12: Fluxograma de preparação dos nanocompósitos e dos filmes poliméricos **Erro! Indicador não definido.**

Figura 13: Fotos do homogeneizador: (a) equipamento com a câmara fechada e (b) com a câmara aberta **Erro! Indicador não definido.**

Figura 14: Curva DSC para o sal quaternário de amônio Praepagen HY **Erro! Indicador não definido.**

Figura 15: Curva TG para o sal quaternário de amônio Praepagen HY **Erro! Indicador não definido.**

Figura 16: Difractogramas de raios-X das argilas AST e ACT **Erro! Indicador não definido.**

Figura 17: Espectros de FTIR das argilas AST e ACT **Erro! Indicador não definido.**

Figura 18: Curvas TG das argilas AST e ACT.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 19: Curvas ATD para as argilas AST e ACT **.Erro! Indicador não definido.**

Figura 20: Curvas DSC para as argilas AST e ACT **.Erro! Indicador não definido.**

Figura 21: Curvas reológicas para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5%, em peso de argila**Erro! Indicador não definido.**

Figura 22: Curvas reológicas para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções 1, 3 e 5% em peso de argila**Erro! Indicador não definido.**

Figura 23: Difractogramas dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila.... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 24: Difractogramas dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila ... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 25: Espectros de FTIR dos filmes poliméricos da PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila.... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 26: Espectros de FTIR dos filmes poliméricos da PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila ... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 27: Curvas TG dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila.... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 28: Curvas TG dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila ... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 29: Curvas DTG dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila.... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 30: Curvas DTG dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila .. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 31: Curvas DSC dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila.... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 32: Curvas DSC dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila ... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 33: Fotomicrografias obtidas por MEV para os filmes poliméricos de: (a) PA6 pura e (b) PA6 AST1% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 34: Fotomicrografias obtidas por MEV para os filmes poliméricos de: (a) PA6 AST3% e (b) PA6 AST 5% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 35: Fotomicrografias obtidas por MEV para os filmes poliméricos de (a) PA6 ACT 1% e (b) PA6 ACT3%..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 36: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 ACT5% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 37: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico PA6 pura . **Erro! Indicador não definido.**

Figura 38: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico PA6 AST1% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 39: Fotomicrografia obtida por MEV do filme polimérico de PA6 AST3% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 40: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 AST5% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 41: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 ACT1% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 42: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 ACT3% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 43: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 ACT5% **Erro! Indicador não definido.**

Figura 44: Módulo de Elasticidade para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT nas proporções 1, 3 e 5% em peso de argila.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 45: Tensão Máxima para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT nas proporções de 1, 3 e 5% me peso de argila.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 46: Alongamento na Ruptura para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT nas proporções 1, 3 e 5% em peso de argila.....**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Análise química por fluorescência de Raios-x das argilas AST e ACT com o sal Praepagen HY.....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 2: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_f e XC para as composições dos filmes poliméricos de poliamida 6 pura e seus nanocompósitos com argilas AST e ACT.....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 3: Propriedades Mecânicas para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT nas proporções 1, 3 e 5% em peso de argila.....**Erro! Indicador não definido.**

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACT	Argila com Tratamento
AST	Argila sem Tratamento
BUN	Bentonit União Nordeste
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DRX	Difração de Raios -X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
meq	Miliequivalente
PA6	Poliamida 6
rpm	Rotações por Minuto
TG	Termogravimetria

1. INTRODUÇÃO

As primeiras embalagens surgiram há mais de 10.000 anos e serviam como recipientes para bebidas ou estocagem. Esses primeiros recipientes, como cascas de coco ou conchas do mar, usados em estado natural, sem qualquer beneficiamento, passaram com o tempo a ser obtidos a partir da habilidade manual do homem. Após o período da Segunda Guerra Mundial, surge então o um novo material para embalagens, o plástico. As resinas plásticas, como polietileno, poliéster, poliamida, etc, ampliaram o uso dos invólucros transparentes, iniciados na década de 20 com o celofane, permitindo a oferta de embalagens numa infinidade de formatos e tamanhos. A partir daí, surgiu uma busca constante de materiais e a indústria de embalagens passou a combinar matérias-primas. Até os dias atuais, a indústria brasileira de embalagens vem acompanhando as tendências mundiais produzindo embalagens com características especiais como, por exemplo, o uso em fornos de microondas, proteção contra luz, calor e umidade (ABRE, 2009).

Nos últimos anos, surgiu uma classe de materiais, os nanocompósitos poliméricos, que apresentam propriedades equivalentes e às vezes superiores às dos compósitos poliméricos convencionais ou polímeros puros, tais como: módulo elástico e resistência mecânica mais elevadas e baixa permeabilidade à gases, o que é importante para o setor de embalagens. Essa melhora nas propriedades é alcançada com uma quantidade de carga muito pequena (2-5%), e a elevadíssima razão de aspecto da carga. Os nanocompósitos poliméricos possuem a vantagem adicional de poderem ser processados com as técnicas e equipamentos convencionais de transformação de polímeros (BOESEL, 2001).

A incorporação de pequenas quantidades de cargas inorgânicas, tais como a argila, a qual apresenta estrutura em multicamadas e possui elevada razão de aspecto, vem sendo utilizada para melhorar significativamente as propriedades da resina polimérica base, aumentando a resistência mecânica, conferindo maior estabilidade térmica, propriedades óticas, magnéticas e elétricas superiores, além de melhorar significativamente a resistência à chama e as propriedades de barreira. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre um baixo custo, devido à

utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho que pode resultar da sinergia entre os componentes (SANTOS, 2007).

Uma das possibilidades de aplicações dos nanocompósitos é em filmes para embalagens, com propriedades de barreira, promovidas pela dispersão das lamelas das argilas (CHANG et al., 2003; GAIN et al., 2005; RANADE et al., 2003). Dessa forma, nanocompósitos com matrizes poliméricas têm tido grande destaque nesse setor, embora seu custo ainda seja alto para a maioria das aplicações mais comuns de embalagens (FORNES e PAUL, 2003).

O grande interesse na utilização de nanocompósitos, tanto na indústria como no meio científico, ocorre pelo emprego de técnicas simples de processamento, aliada à capacidade de obtenção de novos materiais com custo relativamente baixo e de grande utilidade em diversos segmentos, entre os quais se destacam a produção de filmes poliméricos, que estão sendo utilizados em aplicações de barreira, tais como, a dessalinização de águas, separação de gases, entre outras mais que podem ser citadas e vistas na literatura.

Nesta pesquisa, nanocompósitos de poliamida 6 com argila bentonítica foram produzidos pelo método de intercalação por fusão, utilizando um homogeneizador, cuja função desse equipamento é a preparação de misturas homogêneas. A partir desses nanocompósitos, filmes poliméricos foram prensados, caracterizados e analisados quanto a sua aplicabilidade.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Produzir filmes poliméricos por compressão a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonítica pelo método de intercalação por fusão.

1.1.2 Objetivos específicos

- Tratar a argila com a incorporação de sal quaternário de amônio para torná-la organofílica e compatível com o polímero. Caracterizar por: fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (ATD);
- Obter nanocompósitos de poliamida 6 com 1, 3 e 5% em peso de argila bentonítica não tratada (AST) e tratada com o sal quaternário de amônio Praepagen HY (ACT), por meio de um homogeneizador;
- Produzir filmes poliméricos por compressão e caracterizar por: difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Analisar o desempenho dos filmes poliméricos por ensaio mecânico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanocompósitos

A nanotecnologia vem recebendo atenção especial nos meios acadêmicos e industriais do Brasil e do mundo, sendo apontada como um dos setores mais promissores para novas conquistas e descobertas que certamente provocarão transformações no desenvolvimento e entendimento do conhecimento científico, bem como nos mercados e na indústria em geral (BARBOSA, 2009).

Os nanocompósitos poliméricos têm sido amplamente utilizados nos últimos anos, principalmente devido a sua importância científico-tecnológica. Estes materiais apresentam propriedades únicas, resultantes da combinação de seus componentes, como a flexibilidade e moldabilidade dos polímeros, associadas à elevada dureza e estabilidade térmica dos materiais inorgânicos (COELHO, 2008).

Os materiais nanocompósitos são sistemas que consistem de uma matriz polimérica e partículas inorgânicas dispersas em escala nanométrica. A partícula inorgânica mais comum utilizada pertence à família 2:1 dos filossilicatos. Sua estrutura cristalina consiste de uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio ou hidróxido de magnésio, entre duas folhas tetraédricas de óxido de silício (RAY e OKAMOTO, 2003).

A simples mistura de polímeros e silicatos em camadas nem sempre resulta na geração de um nanocompósito, uma vez que geralmente leva à dispersão de folhas empilhadas. Isto é devido às interações fracas entre o polímero e o componente inorgânico. Se estas interações se tornam mais fortes, então a fase inorgânica pode ser dispersa na matriz orgânica em escala nanométrica (CHOUDALAKIS e GOTSIS, 2009).

De acordo com PATIL citado por SANTOS (2007), atualmente, as principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos são na área automobilística e de embalagens. No primeiro caso, o enfoque é na melhoria de propriedades mecânicas e de resistência à chama, sem comprometimento do custo e permitindo a redução de peso do produto. No setor de embalagens, o principal motivo é a melhoria de propriedades de barreira a gases. Outra

aplicação que merece destaque é a utilização de nanocompósitos para redução da carga estática, de interesse na área de embalagens para produtos inflamáveis.

Conforme citado por COELHO (2008), a vantagem dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais é o uso de baixa concentração de cargas. Além, de cargas em menor quantidade, os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mais atraentes quando comparadas com os compósitos convencionais e com os polímeros puros, tais como:

- ✓ melhores propriedades mecânicas;
- ✓ aumento da estabilidade térmica;
- ✓ baixa permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos;
- ✓ elevada resistência química;
- ✓ retardância de chama;
- ✓ maior transparência (em relação somente a compósitos convencionais);
- ✓ maior condutividade elétrica;
- ✓ geralmente recicláveis.

A obtenção de nanocompósitos poliméricos com argilas consiste basicamente em intercalar as moléculas de materiais poliméricos entre as lamelas do argilomineral tratado. Existem, no entanto, algumas maneiras de se atingir esse efeito dependendo da disponibilidade de matérias primas, equipamentos e propriedades que se desejam alcançar com o nanocompósito.

Assim, podem-se considerar três métodos principais de obtenção de nanocompósitos poliméricos:

Intercalação via solução - nesta técnica, o argilomineral sofre inchamento em uma substância na qual o polímero também é solúvel. Assim, um argilomineral sofre inchamento em um solvente que pode ser, por exemplo, água, tolueno, clorofórmio ou acetona e na sequência, o polímero é solubilizado na mesma solução e com um processo de mistura específica, o polímero passa a intercalar o argilomineral. Com a remoção do solvente, a estrutura intercalada ou esfoliada é mantida, obtendo-se assim o nanocompósito.

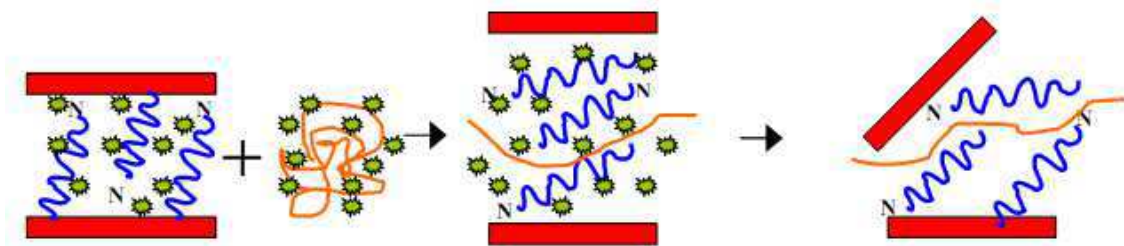


Figura 1: Processo de obtenção de nanocompósitos por solução

Fonte: RODRIGUES, 2009

Intercalação via polimerização *in situ* - nesta técnica o argilomineral sofre inchamento a partir de um monômero ou de uma solução de um monômero específico, ao invés de sofrer inchamento a partir de um solvente como na técnica anterior. Assim, a polimerização da cadeia polimérica ocorre entre as lamelas intercaladas do argilomineral, consolidando a estrutura intercalada no fim do processo de polimerização.

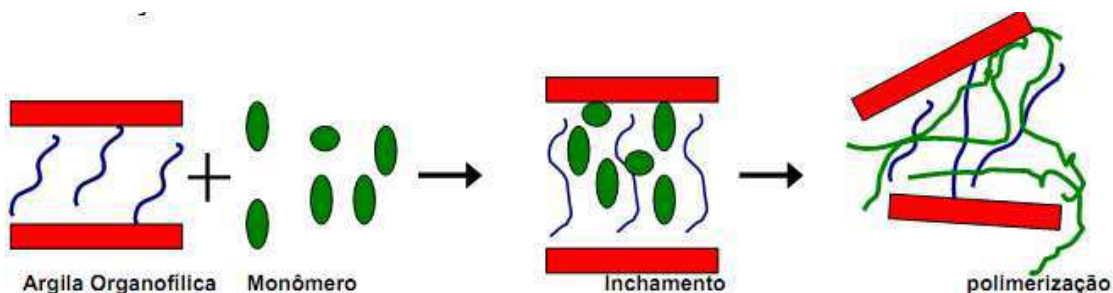


Figura 2: Processo de obtenção de nanocompósitos por polimerização *in situ*

Fonte: RODRIGUES, 2009

Intercalação via polímero fundido - este método consiste na intercalação do polímero entre as lamelas do argilomineral utilizando-se equipamentos convencionais de processamento de polímeros. Geralmente são utilizados recursos e equipamentos que permitam que a intercalação seja feita em condições de altas taxas de cisalhamento. Este método apresenta a vantagem de não utilizar solventes em sua concepção, além de utilizar estruturas produtivas já existentes na atual indústria de transformação de polímeros.



Figura 3: Processo de obtenção de nanocompósitos por fusão

Fonte: RODRIGUES, 2009

O processo de intercalação das argilas organofílicas via estado fundido é o processo mais utilizado atualmente. Esta técnica se sobressai sobre as outras em diversos aspectos, como por exemplo, a ausência de solventes elimina a interferência em propriedades, além de representar um processo ambientalmente mais limpo (GUIMARÃES, 2008).

Dependendo da natureza dos componentes usados (argila e matriz polimérica), do método de preparação, e da intensidade da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila, três tipos principais de estruturas de compósitos podem ser formados, quando uma argila é adicionada a uma matriz polimérica, (ALEXANDRE et al.,2000; RAY & OKAMOTO, 2003) conforme estão ilustrados na Figura 4.

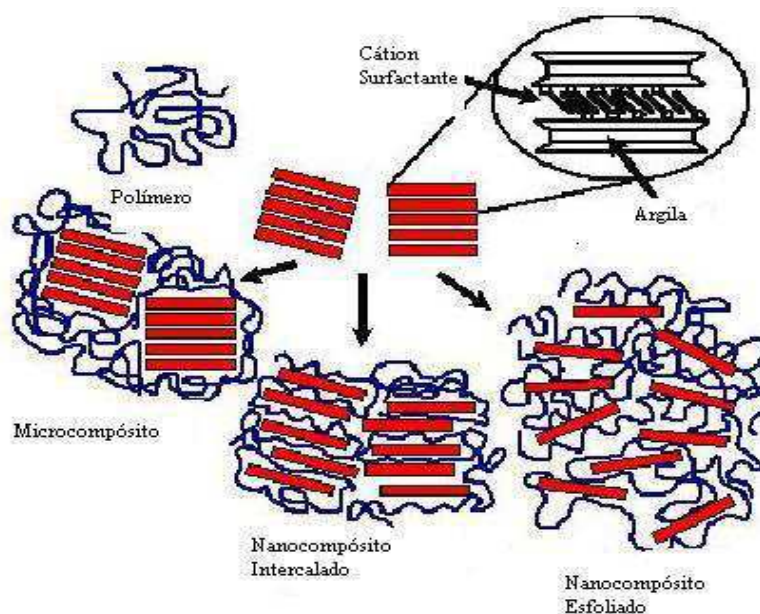


Figura 4: Representação esquemática dos tipos de estruturas de compósitos

Fonte: Site www.azom.com, acessado em 05/06/2010

- ✓ Compósitos convencionais (microcompósitos): quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila, forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito e a argila terá um comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouco ou nenhuma melhora nas propriedades.
- ✓ Nanocompósito intercalado: ocorre à inserção das moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral, aumentando assim a distância interplanar basal das camadas, mas sem destruir os empilhamentos naturais da argila (tactóides), que são mantidos por forças de Van der Waals.
- ✓ Nanocompósito delaminado ou esfoliado: neste tipo de nanocompósito, a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância interplanar basal a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nesta situação, as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homoganeamente dispersas na matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros.

2.2 Argilas

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina e que quando umedecida com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênios e, octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênios e hidroxilas (SANTOS, 1989).

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso, sendo chamada

de filossilicatos. Cada camada é composta por uma ou mais folhas de tetraedros de sílica e octaedros de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedro) (SANTOS, 1989).

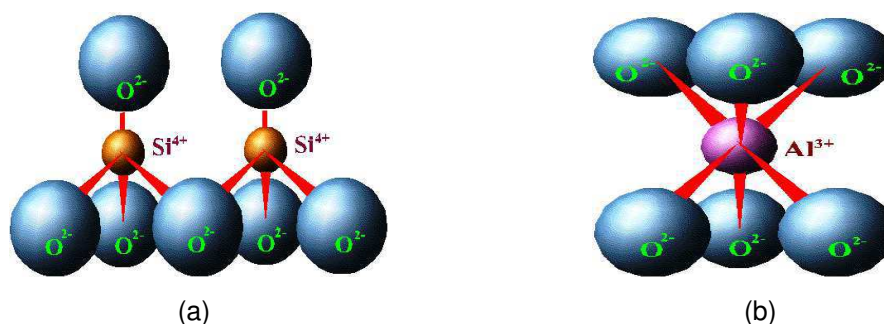


Figura 5: Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita

Fonte: DÌAZ, 2003

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila (BARBOSA, 2009).

2.2.1 Argilas Bentoníticas

A denominação bentonita foi derivada da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade, com uma granulometria fina que contém um mínimo de 85,0 % do argilomineral montmorilonita (DARLEY & GRAY, 1988).

O termo bentonita, segundo a publicação do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) intitulada “Rochas e Minerais Industriais”, é empregado atualmente para designar argilas constituídas principalmente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades

semelhantes, ou seja, em contato com a água, expandem várias vezes o seu volume, formando géis tixotrópicos. São também chamadas de Bentonita, materiais com alto teor de esmectita. As reservas brasileiras em 2007, medida e indicada, medem 41,4 (preliminar) e 27,5 (revisada) milhões de toneladas. O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto que a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24% (DNPM, 2007).

A bentonita apresenta carga superficial e é utilizada em aplicações tecnológicas como, por exemplo, para formar géis em meio aquoso. Além disso, é abundante na crosta terrestre e não apresenta riscos ambientais ou de toxicidade. Possui estrutura cristalina composta por átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila coordenados tetraedricamente ao Si^{4+} e ao Al^{3+} (grupos tetraédricos) e octaedricamente ao Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} (grupos octaédricos). Os grupos tetraédricos são ligados entre si formando folhas contínuas denominadas folhas tetraédricas, assim como os grupos octaédricos também estão ligados entre si, nas folhas octaédricas. Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem se ajustar entre si, formando camadas ou lamelas de espessura nanométrica, originando uma série de aluminossilicatos, como pode ser visto na Figura 6 (BRAGANÇA, 2008).

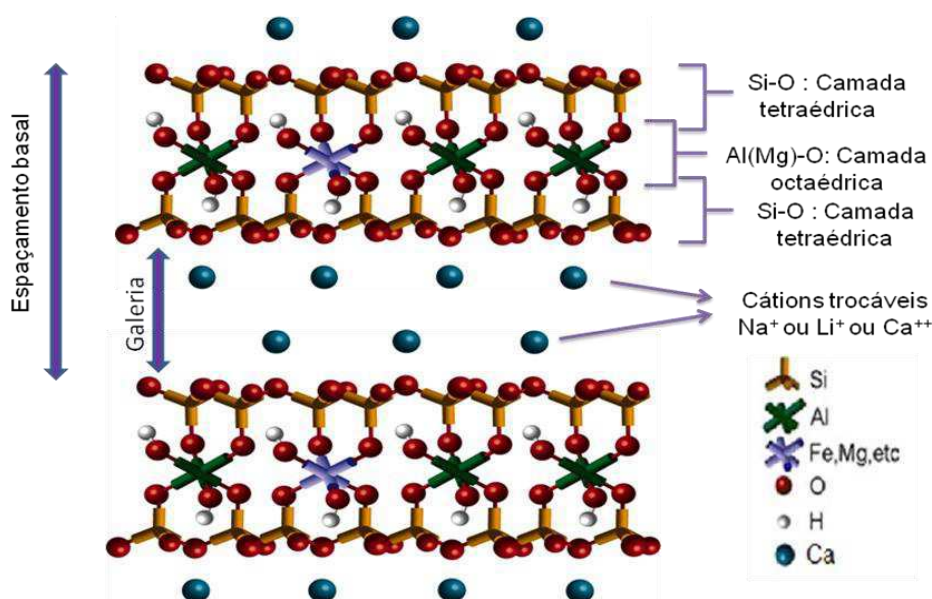


Figura 6: Representação esquemática da estrutura da montmorilonita

Fonte: Adaptação de PAIVA, 2008, citado por SOUZA, 2009

2.3 Sais Quaternários de Amônio como Agentes Surfactantes

Os sais quaternários de amônio possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de “colóides organofílicos” ou argilas organofílicas (SANTOS, 1992).

Ao adicionar os sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions sódio da bentonita sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica com caráter hidrofóbico (LEITE et al., 2008; PAIVA et al., 2008).

Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento por materiais orgânicos. Além disso, cátions do tipo alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com matrizes poliméricas ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica em nanocompósitos argila-polímero (BARBOSA, 2005).

A polaridade do sal utilizado e a quantidade em massa do mesmo presente no tratamento organofílico influenciam diretamente na compatibilidade do polímero com a argila organofílica e na facilidade com que o polímero poderá intercalar a argila organofílica. Como resultante do tratamento com sais quaternários de amônio, as esmectitas organofílicas apresentam propriedades diferenciadas em relação às argilas não tratadas (GUIMARÃES, 2008).

Na Figura 7, é ilustrada a representação esquemática da introdução do sal quaternário de amônio entre as lamelas da argila, passando-a de caráter hidrofílico para um caráter organofílico.

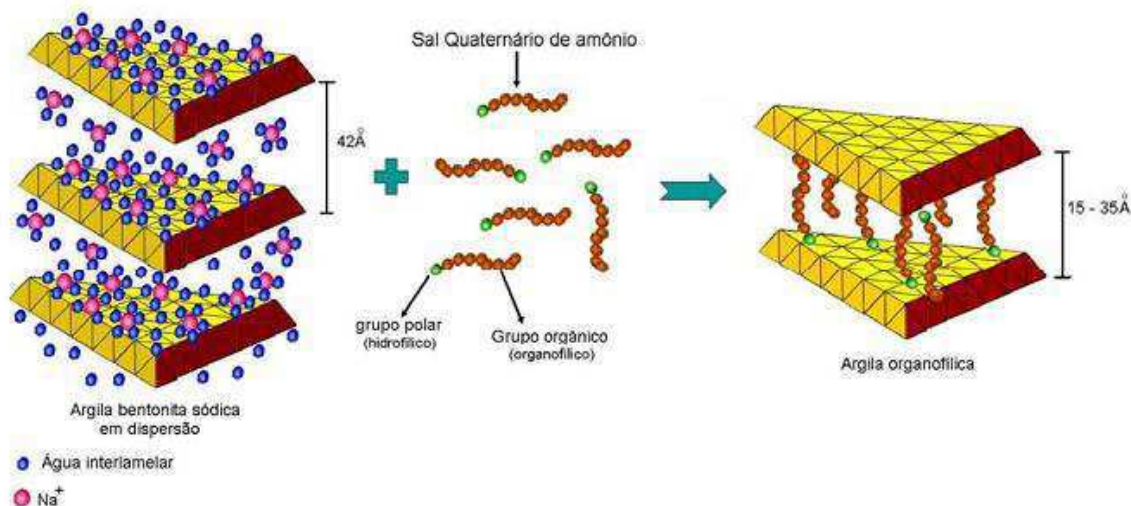


Figura 7: Representação esquemática da introdução do sal quaternário de amônio entre as lamelas de argila

Fonte: MARTINS, 2007

2.4 Poliamidas

Poliamidas são polímeros que contêm um grupo amida (-CONH-) como parte repetitiva na cadeia principal. As poliamidas são também conhecidas pelo termo nylon, porém este termo exclui as poliamidas do tipo proteínas, as resinas de poliamidas de baixa massa molar utilizadas em tintas, adesivos e revestimentos, bem como as poliamidas aromáticas (aramidas), utilizadas como fibras de alto desempenho (FIEGENBAUM, 2007).

As poliamidas foram as primeiras resinas termoplásticas a serem utilizadas em engenharia. Essas são plásticos que possuem moléculas polares, estrutura semicristalina e são higroscópicas (PAZ, 2008).

As poliamidas têm importância significativa como um material que apresenta desempenho elevado com excelentes propriedades mecânicas e térmicas, boa resistência à fadiga, à abrasão e ao impacto. Além disso, as poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado propriedades interessantes tais como: propriedades de barreira, propriedades térmicas, entre outras (RANADE et al., 2003; ESPESO et al., 2006; PAZ, 2008; LEITE, 2008; MAIA, 2008; MEDEIROS, 2009).

A poliamida 6 caracteriza-se como sendo uma poliamida higroscópica obtida da síntese por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactama, como pode

ser visto na Figura 8, produzido por ciclohexano, fenol ou tolueno, e apresenta uma estrutura polar. Devido à presença dos grupos funcionais amida a interação polímero-argila é favorecida (PICARD et al., 2007).

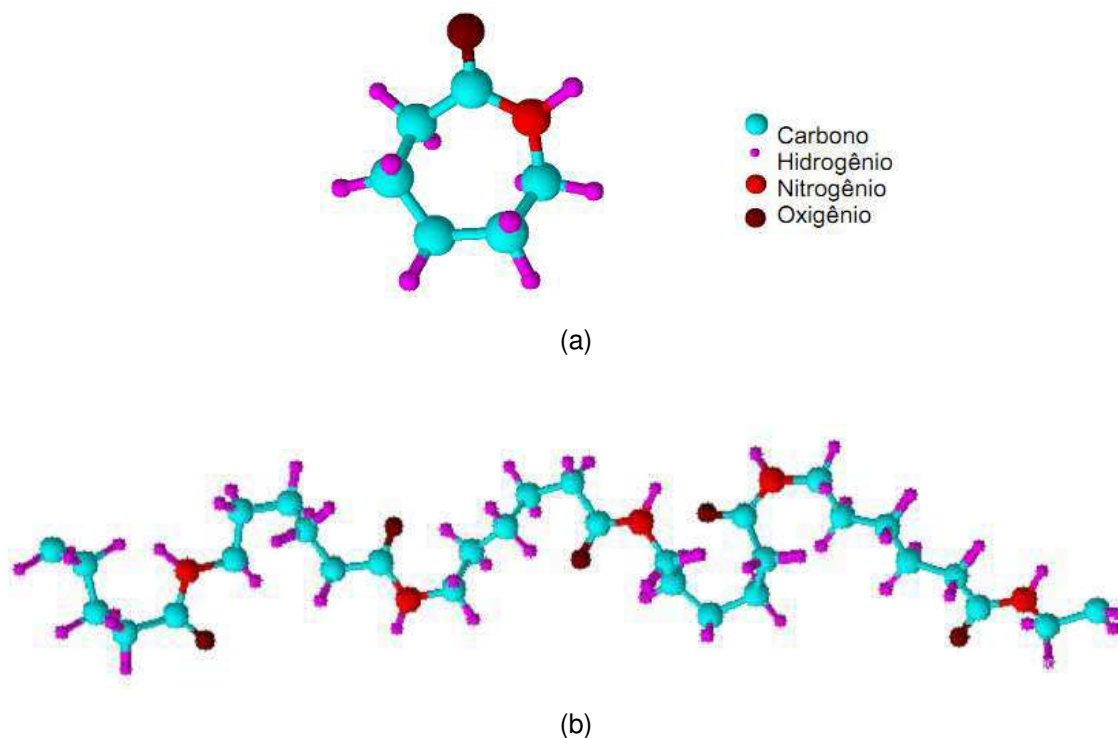


Figura 8: Esquema representativo da molécula de (a) ϵ -caprolactama e do (b) poliamida 6

Fonte: MAIA, 2008

O alto nível de cristalinidade de algumas poliamidas (em torno de 50%) é resultado de sua regularidade estrutural e do grande número de grupos funcionais amida, que permitem a formação de ligações de hidrogênio, as quais aumentam a interação entre as moléculas e promovem seu ordenamento (FIEGENBAUM, 2007).

A influência do grau de cristalinidade das poliamidas é marcante nas propriedades físicas do material. No entanto, o efeito da cristalinidade dificilmente pode ser discutido independentemente da absorção de água pelas poliamidas, devido à natureza higroscópica das ligações de hidrogênio que se transformam em hidroxilas. A absorção de água interfere na cinética de cristalização das poliamidas (KOJUCH, 2010).

Devido ao seu alto desempenho, é um dos mais importantes

termoplásticos de engenharia, pois tem ampla aplicação, substituindo os metais em componentes e conexões. As poliamidas são utilizadas para a produção de fios, engrenagens, roletes de correias, filamentos, bases de máquinas, tecidos, filmes para embalagens, peças e equipamentos que trabalham em contato com combustíveis, mangueiras para ar comprimido, componentes elétricos (LEITE, 2008).

2.5 Filmes Poliméricos

JIANG et al. (2005) obtiveram nanocompósitos de poliamida 6/argila, em proporções que variaram de 0,1 a 0,5% em peso de argila, pela mistura de montmorilonita com poliamida 6 em um misturador do tipo HAAKE. Os filmes foram obtidos por prensagem a quente. A resistência à penetração aos solventes tolueno e etanol, foi medida para todos os nanocompósitos os quais apresentaram resultado superior ao obtido para a poliamida 6 pura. Dessa forma, foi observado que o teor de argila influencia significativamente a resistência à penetração de solvente e melhora as propriedades de barreira.

SENGUPTA et al. (2005) sintetizaram os nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânico composto de poliamida 66 (PA66) e sílica (SiO_2) pela técnica sol-gel à temperatura ambiente. A fase inorgânica foi gerada *in situ* pela condensação de hidrólise de tetraetoxissilano (TEOS) em diferentes concentrações, sob catálise ácida, em presença da fase orgânica, PA66, dissolvido em ácido fórmico. A técnica de Espectroscopia no Infravermelho (IR) foi usada para monitorar a evolução microestrutural da sílica na matriz de PA66. Espalhamento de raios X de alto ângulo (WAXS) foi utilizado para a análise cristalina da PA66, onde foi visto que com o crescente teor de sílica, a cristalinidade da PA66 diminuiu. A microscopia de força atômica dos filmes de nanocompósitos revelou a dispersão das partículas de SiO_2 com dimensões de 100 nm sob a forma de rede, bem como estrutura linear. A difração de raios X confirmou ainda a dispersão homogênea da fase de sílica na maior parte da fase orgânica. As temperaturas do pico de fusão diminuíram ligeiramente em relação a PA66 pura, enquanto que uma melhora na estabilidade térmica de cerca de 20°C no híbrido foi alcançada com os filmes dos nanocompósitos, como indicado por

termogravimetria (TG). A análise dinâmico mecânica (DMA) apresentou melhora significativa no módulo de armazenamento (E'). Um aumento no módulo de Young e resistência à tração dos filmes híbridos também foi observada com um aumento no teor de sílica, indicando um reforço significativo da matriz contendo nanopartículas.

FROUNCHI et al. (2006) desenvolveram filmes poliméricos a partir de nanocompósitos de polipropileno/EPDM com argila organofílica em proporções que variaram de 3-7% de argila, enquanto que a proporção do polipropileno e EPDM, foi mantida fixa em 50/50%. Os filmes foram obtidos pela técnica de inversão de fases, utilizando uma mistura de solventes. Eles observaram um aumento na propriedade de barreira a gases como oxigênio e dióxido de carbono, apesar de uma diminuição na cristalinidade do PP, indicando o efeito significativo das plaquetas de argila organofílica, nas propriedades de barreira dos nanocompósitos.

YALCIN et al. (2008) desenvolveram filmes de nanocompósitos de poliamida 6 com a argila Cloisite 30B, nos teores de 3 e 5%, os quais foram obtidos através de uma extrusora, e estes foram avaliados quanto a sua alongação. Eles observaram que quando a argila é adicionada ao sistema, a uniformidade dos filmes aumenta durante a deformação a frio, aumentando também a rigidez que, conseqüentemente, origina um aumento na resistência, observada por meio de ensaios de tração.

PICARD et al. (2008) obtiveram filmes de nanocompósitos de poliamida 6 com argila montmorilonita, com teor de 0 a 13% em peso de argila. Os nanocompósitos foram avaliados por fusão e os filmes foram produzidos em uma extrusora balão e, em seguida, foram avaliados os mecanismos de transporte de água, para aplicações de barreira ao vapor de água. Eles observaram que todos os filmes dos nanocompósitos tiveram suas propriedades de barreira melhoradas quando comparadas com a poliamida 6 pura, concluindo assim, que os filmes podem ser utilizados em embalagens ou em armazenamentos de tanques.

MIRI et al. (2009) avaliaram o comportamento de tração em filmes de nylon 6, utilizando-se três fases diferentes do nylon, com relação ao teor de água presente em cada amostra. Os filmes foram produzidos por extrusão. As amostras foram analisadas por diversos ensaios, tais como espalhamento de raios x de alto

ângulo (WAXS), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico mecânica (DMA). Os autores observaram que praticamente mantiveram-se constantes os resultados dos filmes produzidos com nylon seco, quando comparado com os filmes produzidos com o nylon sem ser secado previamente, ou seja, com um maior teor de umidade e, então, concluíram que com estas técnicas não se pode afirmar se houve um bom resultado, sendo necessários outros ensaios.

2.6 Membranas Poliméricas

PICARD et al. (2007) obtiveram membranas de poliamida 6 e montmorilonita e estudaram uma ampla faixa de teores de argila (de 0 a 18%). As propriedades de barreira desses sistemas foram determinadas por variação de difusividade molecular, por diâmetro cinético e capacidade de interação que são modelos propostos pela literatura. A propriedade de barreira foi testada para os gases hélio, hidrogênio e vapor de água. Foi verificado que houve uma boa dispersão da argila para todos os filmes obtidos a partir dos nanocompósitos, ou seja, todos os filmes apresentaram orientação para que houvesse aumento na propriedade de barreira uma vez que exibiram propriedades superiores de barreira para hélio, hidrogênio e água em comparação ao filme de poliamida pura.

LEITE (2008) confeccionou membranas poliméricas a partir de nanocompósitos de poliamida 6 e argila bentonítica, utilizando a técnica de imersão-precipitação. A argila foi modificada organicamente com os sais quaternários de amônio, Dodigen, Cetremide e Genamin. Por DRX foi comprovada a inserção dos sais nas camadas da argila. Foram obtidos nanocompósitos de poliamida 6 com argila sem tratamento (MMT) e com argila tratada (OMMT), onde foi utilizado um teor de 3% de argila. Os mesmos foram avaliados por meio de DRX, MET, TG e DSC e, foi verificado que estes apresentaram estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas de argila tratada esfoliada/parcialmente esfoliada/intercalada na matriz de PA6. As membranas foram produzidas pelo método de inversão de fase. Uma morfologia assimétrica foi obtida e caracterizada por MEV, sendo constituída por uma pele

filtrante e uma camada porosa, onde as superfícies de topo e base apresentaram-se com poros de tamanhos e distribuição uniformes. Portanto, membranas microporosas assimétricas foram obtidas com sucesso a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonítica. Foi observado ainda que a presença de água (utilizada na solução de preparação das membranas, ácido/água) e a argila alteraram a morfologia da membrana, diminuindo o tamanho dos seus poros. A permeabilidade com água foi avaliada, onde foi visto um baixo fluxo permeado e que foi reduzido de maneira significativa, devido a um provável inchamento ocorrido na matriz polimérica da membrana por esta apresentar elevada higroscopicidade, característica da poliamida.

ZENI et al. (2008) produziram membranas por inversão de fase, através da técnica de imersão-precipitação em um sistema ternário de água, ácido clorídrico e poliamida 6,6. A variação das condições de precipitação, morfologia e propriedade da água refletem diretamente no comportamento obtido pelas membranas. As membranas foram caracterizadas por FTIR, TG e DSC. A formação da camada densa das membranas foi observada por MEV. As análises de DSC dos filmes preparados por inversão de fase confirmaram graus de cristalinidade diferenciados em função do sistema ternário de inversão de fase utilizado na preparação das membranas de poliamida 6,6. Foi observado no sistema de mesoporos que aproximadamente 60% da distribuição de poros permaneceram entre 6 e 7 nm. Estas membranas produzidas podem ser aplicadas em sistemas que utilizam nanofiltração e no processo de osmose inversa.

MAIA (2008) preparou membranas de nanocompósitos de poliamida 6 com argila regional, para separação de água/óleo, através do método de inversão de fases. A argila bentonítica utilizada foi tratada com os sais quaternário de amônio Dodigen e Cetremide. Na produção dos nanocompósitos de poliamida 6, utilizou-se a argila tratada e a argila sem tratamento em uma composição fixa de 3%. A estrutura morfológica obtida com a argila tratada foi parcialmente esfoliada, visto por DRX e MET. Ao prepararem-se as membranas a partir dos nanocompósitos foi possível observar por DRX que as mesmas permaneceram com estrutura esfoliada e que houve variação na morfologia, que apresentou distribuição e tamanho de poros adequados. Estas membranas foram submetidas a ensaios de

permeabilidade a água e foi observado um provável inchamento, ocasionando uma redução intensa no fluxo do permeado, dificultando, desta forma, a realização do ensaio para separação de água/óleo. Portanto, membranas microporosas foram obtidas com sucesso, porém sua utilização para separação água/óleo não pôde ser avaliada.

ALONSO et al. (2009) produziram membranas de nanocompósitos de poliuretano e argila montmorilonita em solução para aplicação em barreira de gás. A montmorilonita utilizada foi modificada com diversos sais quaternários de amônio e intercalada na matriz de poliuretano. A modificação da argila conduziu a uma propriedade de barreira significativamente melhor, sugerindo que a dispersão das partículas de argila é um fator crítico. Os resultados de DRX sugeriram que o polímero alcançou uma melhor penetração nas camadas da argila, quando essas foram modificadas com argilas do tipo Cloisite com os códigos de C10A, C20A e C30B. Permeabilidade a gás foi medida em um volume constante e sistema de pressão variável. As membranas de poliuretano tinham permeação significativamente inferior às membranas que continham partículas de argila. Eles verificaram que com a incorporação de pequenas cargas (1-5%) de argila houve uma melhora nas propriedades de barreira devido a uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica.

MEDEIROS (2009) obteve membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6 com argila bentonítica regional, por meio do processo de imersão-precipitação. A argila bentonítica foi tratada com sais quaternários de amônio (Cetremide® e Genamin®) para torná-la organofílica. Essa organofiliação foi estudada por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX), as quais comprovaram a inserção dos sais nas lamelas da argila. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da poliamida 6.6 e das argilas sem tratamento (AST) e das tratadas (ACT) e apresentaram estrutura esfoliada e parcialmente esfoliada, como comprovado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e DRX. Por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi observado que não houve degradação do material. As membranas foram produzidas por inversão de fases. Essas membranas apresentaram estruturas densas com aparecimento de poros. Portanto, membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida 6.6 foram obtidas. Contudo,

maiores estudos são necessários para que as mesmas possam ser aplicadas na separação água-óleo, visto que não apresentaram fluxo para a solução água-óleo e permeação á óleo.

MEDEIROS (2010) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 66 com argila bentonítica regional, por meio da técnica de imersão-precipitação. Os nanocompósitos foram obtidos por solução com um tempo de reação pré-determinado, utilizando-se os percentuais de 1, 3 e 5% em peso de argila. A argila foi tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide® com o intuito de torná-la organofílica. Os resultados de DRX, TG e DSC comprovaram a estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas da argila intercaladas/parcialmente esfoliadas na matriz polimérica. Por MEV, foi possível perceber uma morfologia assimétrica constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa. De maneira geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e, em seguida, ao longo de 60 min ocorreu uma estabilidade deste. Nos testes de separação água-óleo, verificou-se que a relação J/J_0 (fluxo) tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração. Os testes de separação água-óleo nas concentrações de 300 e 500 ppm, para todas as membranas, mostraram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que estas membranas apresentam potencial para esta aplicação.

ALONSO et al. (2010) confeccionaram membranas de nanocompósitos de poli (n-butilo ou n-butila ou butil) e argila montmorilonita modificada organicamente, por polimerização *“in situ”*, para aplicação em barreira a gás, utilizando cargas de 0-5% em peso de argila. O processo consistiu de duas etapas, que permitiu o controle sobre o grau de intercalação, provavelmente levando a uma estrutura esfoliada da argila. A primeira etapa do processo consistiu na modificação orgânica da montmorilonita através de reações de troca iônica com cátions de etil alquilamônio, para melhorar a interação entre o polímero e a argila. A segunda etapa do processo compreendeu a polimerização *“in situ”* do *n*-butilacrilato e dos grupos insaturados etilacriloxi na superfície da argila. As membranas foram caracterizadas por DRX, TG, DSC e propriedades de permeação a gás. A estrutura esfoliada aumentou a área superficial efetiva da

argila na matriz, aumentando assim o caminho tortuoso das moléculas de gás que permeia, levando a uma diminuição da permeabilidade à gás.

KOJUCH (2010) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 66 com argila bentonítica regional, por meio do processo de imersão-precipitação. A argila bentonítica foi tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide® para torná-la organofílica. As argilas AST e ACT foram analisadas por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e termogravimetria (TG), as quais comprovaram a inserção dos sais nas lamelas da argila e sua estabilidade térmica, respectivamente. Os nanocompósitos da poliamida 66 com AST e ACT foram obtidos por intercalação por fusão em um misturador interno do tipo Haake. Eles apresentaram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada, como indicado por DRX. Por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e TG foi observado que a argila tratada aumenta a estabilidade térmica do nanocompósito. As membranas foram caracterizadas por MEV, DSC, TG e Medidas de fluxo. De modo geral, elas apresentaram duas fases vistas por MEV: uma pele filtrante e uma camada porosa. Por medidas de fluxo, foi verificado que o fluxo com água destilada para as membranas iniciou alto e, ao longo dos 60 min, ocorreu certa estabilidade. Nos testes de separação água-óleo, foi observado que a relação J/J_0 (fluxo) tende a ser maior quando se utilizam emulsões com menor concentração de óleo. Portanto, membranas microporosas foram obtidas com sucesso a partir de nanocompósitos e estas apresentaram grande potencial para utilização na separação água-óleo em pequenas concentrações de óleo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

- ✓ Poliamida 6 (PA6), fornecida em grânulos pela Rhodia/SP, sob o código de Technyl[®] C 216 e com massa molar média de 10.500 g/mol, cuja estrutura é apresentada na Figura 9.

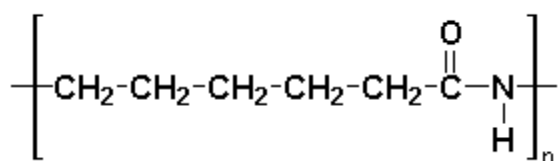


Figura 9: Estrutura molecular da poliamida 6

Fonte: LEITE, 2008

- ✓ Argila bentonítica sódica de nome comercial BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Boa Vista/PB. A argila foi passada em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074 mm), e capacidade de troca de cátions (CTC) de aproximadamente 90 meq/100g (determinada pelo método de azul de metileno).
- ✓ Praepagen HY[®] (Cloreto de alquil dimetil hidroxietil amônio) com 40% de matéria ativa, fabricado pela Oxiteno. Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 10.

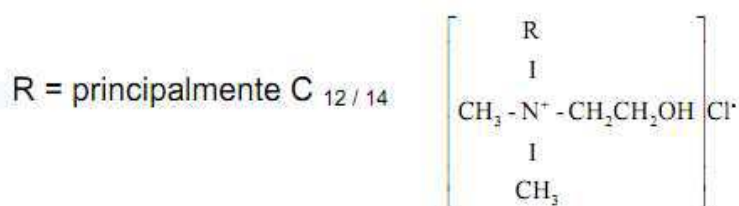


Figura 10: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen HY

Fonte: RODRIGUES, 2009

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Organofilização da Argila

Para a organofilização da argila, foi necessário fazer um tratamento orgânico com a adição de sal quaternário de amônio Praepagen HY, baseando-se na capacidade de troca catiônica (CTC) da argila. A Figura 11 ilustra o esquema de organofilização da argila.

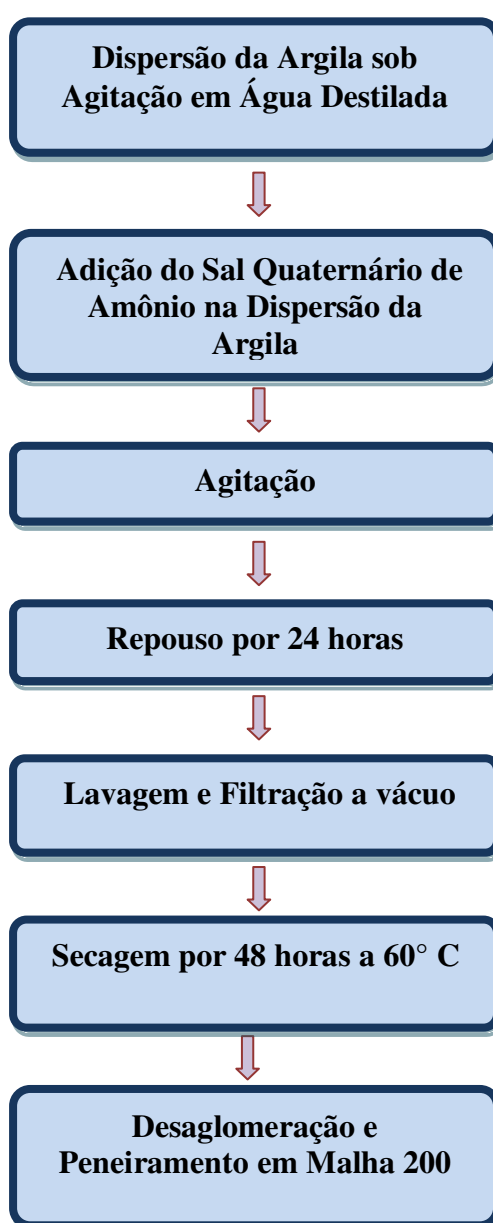


Figura 11: Fluxograma de organofilização da argila

Foi preparada uma dispersão contendo 768mL de água destilada para 32g de argila, na qual a argila foi adicionada aos poucos e com agitação mecânica constante. Após a adição da argila, a agitação continuou por mais 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 13,31mL de água e 22,17g de sal quaternário de amônio e foi efetuada a agitação mecânica e contínua por mais vinte minutos. Posteriormente, o recipiente foi fechado, o qual foi mantido na temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material foi filtrado a vácuo, utilizando-se Funil de Buchner, papel de filtro e kitassato, acoplados a uma bomba de vácuo, para a remoção do excesso do sal, lavando-se com 2000 mL de água destilada. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas e, após secados, foram desaglomerados com auxílio de almofariz manual até que foram obtidos materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ($d = 0,074 \text{ mm}$). A argila sem tratamento foi denominada de AST e, argila tratada organicamente, de ACT.

3.2.2 Preparação dos Nanocompósitos e dos Filmes Poliméricos

Para a preparação dos nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão, foram utilizadas argilas tratadas (ACT) e não-tratadas (AST). Antes de qualquer etapa de processamento, a poliamida 6 foi secada em estufa a vácuo, a 80°C por um período de 24 h. A Figura 12 apresenta o fluxograma do método utilizado.

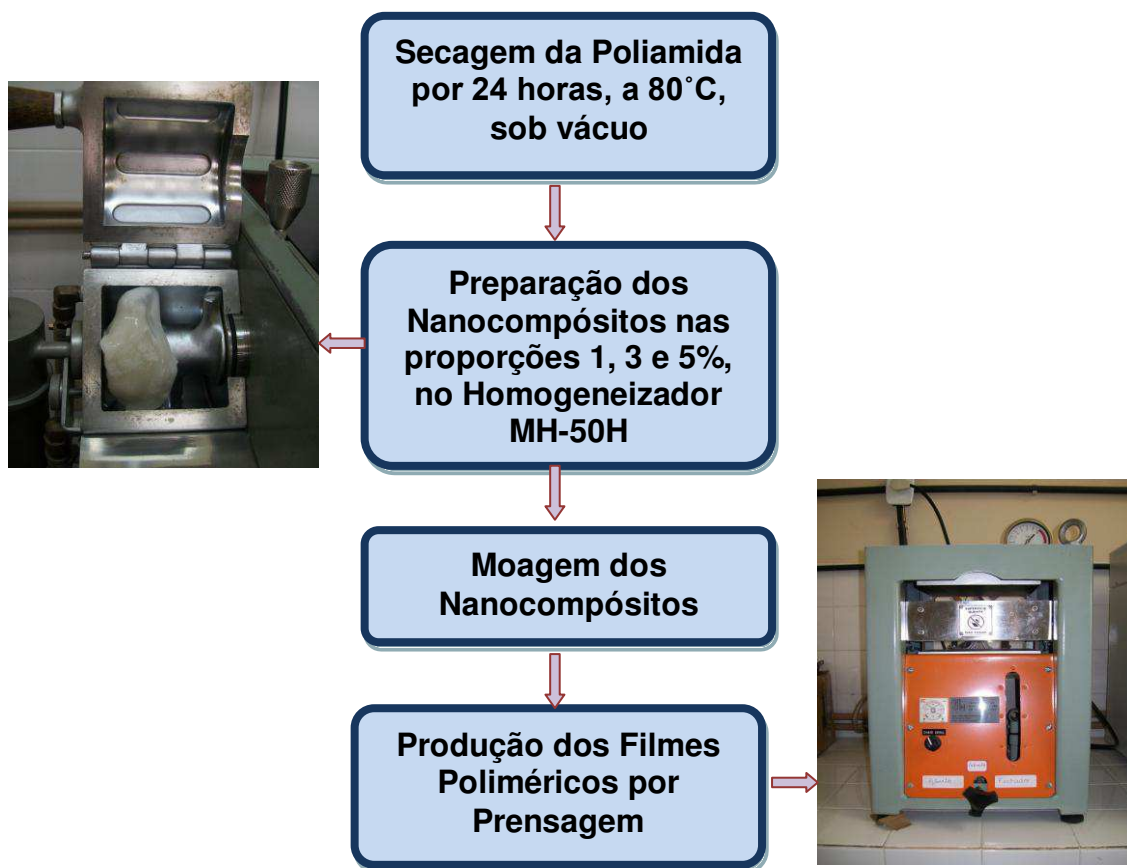


Figura 12: Fluxograma de preparação dos nanocompósitos e dos filmes poliméricos

Em seguida, foram preparados nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em peso de argila sem tratamento e tratada (organofílica), por intercalação por fusão no Homogeneizador, modelo MH-50H da Marca MH Equipamentos, conforme pode ser visto na Figura 13.



(a)



(b)

Figura 13: Fotos do homogeneizador: (a) equipamento com a câmara fechada e (b) com a câmara aberta

O procedimento para a mistura PA6/argila foi o seguinte: aproximadamente 40g de PA6 pura foi colocada dentro da câmara do Homogeneizador MH-50H. Em seguida, o equipamento foi ligado, durante mais ou menos um período de 1 minuto, ou então quando a corrente elétrica (observada no visor do equipamento) atingisse um valor de 10 A, ocorrendo, dessa forma, a fusão da PA6 pura por atrito. O equipamento foi então desligado. Em seguida, foi colocada a argila e, o equipamento foi ligado novamente, por um tempo de 7s. Após esse tempo, o equipamento foi desligado. O material foi retirado da câmara e triturado em moinho de facas.

Os filmes poliméricos foram então produzidos em uma Prensa Hidráulica, modelo Qte/Fria, com Pirômetro, marca MH Equipamentos, a uma temperatura de 240°C. Uma certa quantidade de material foi depositada em placas de alumínio e, então, foi aplicada uma pré-prensagem sem pressão, ou seja, as placas foram apenas encostadas, durante o tempo de 1 minuto, para que fosse feita a remoção da presença de gases. Logo em seguida, foi colocada uma pressão de 3 toneladas por um tempo de 2 minutos para a confecção dos filmes poliméricos e, posteriormente, os mesmos foram desmoldados.

3.3 Caracterização dos Materiais

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas das argilas AST e ACT por fluorescência de raios-X foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais da UFCG, na forma de pastilhas, em um equipamento EDX 720 da Shimadzu, com radiação $K\alpha$ do Cu (1,541 Å), sob atmosfera de Nitrogênio.

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As argilas AST e ACT, bem como os filmes, foram caracterizadas por difração de raios-X, utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) operando a 40kV e 30mA, pertencente ao laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais da UFCG. As amostras

foram submetidas a radiação de raios-x, no intervalo de 2θ de 2,0-30° e foi utilizada a lei de Bragg para o cálculo da distância interplanar basal (SANTOS, 1989).

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia por infravermelho foi realizada em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 500 cm^{-1} do Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais da UFCG. As amostras de argila AST e ACT foram caracterizadas na forma de pó e os filmes poliméricos também foram analisados por esta técnica.

3.3.4 Termogravimetria (TG)

As análises de TG das argilas AST e ACT e dos filmes poliméricos, foram conduzidas em aparelho TGA 51 da Shimadzu (CTGÁS-RN), empregando-se em torno de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente a 900 $^{\circ}\text{C}$, utilizando-se atmosfera de ar.

3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O sal quaternário de amônio, Praepagen HY, as argilas AST e ACT e os filmes foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial, em um equipamento DSC-50 da Shimadzu (CTGÁS-RN), com varreduras partindo-se da temperatura de 20 $^{\circ}\text{C}$ até a temperatura de 450 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.6 Análise Térmica Diferencial (ATD)

As análises dos pós de argila sem tratamento (AST) e de argila tratada (ACT), foram conduzidas em aparelho DTA 50 da Shimadzu (CTGÁS-RN), empregando-se em torno de 10 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 20 a 900 $^{\circ}\text{C}$, utilizando-se atmosfera de ar.

3.3.7 Caracterização Reológica

Para avaliar a influência do teor de argila (AST e ACT) na processabilidade dos nanocompósitos, foram obtidas curvas reológicas com 1, 3 e 5% em peso de argila em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blucher, em condições pré-determinadas: $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ min}$ e 60 rpm. Primeiramente, a poliamida foi introduzida no Haake e, logo após a estabilização do torque da poliamida, cerca de 2 minutos e meio, é que a argila foi introduzida.

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, CTGÁS-RN e no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal dos filmes. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar sua deformação plástica. As amostras foram recobertas com ouro ("sputtering" – Metalizador Shimadzu –IC-50), utilizando-se uma tensão de 20 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos (MALISKA, 2007).

3.3.9 Caracterização Mecânica

3.3.9.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento universal EMIC modelo DL 10000, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, sob a norma ASTM D 882, utilizando uma velocidade de deformação de 5mm/min, com garras apropriadas para a realização do ensaio com filmes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do sal quaternário de amônio

4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

É de grande importância conhecer a estabilidade térmica dos sais quaternários de amônio quando analisados isoladamente e/ou na presença de argilas organofílicas e também na composição dos nanocompósitos, uma vez que estes sais serão submetidos à temperaturas acima de 200 °C nos processos de transformação de polímeros, tais como a mistura em Homogeneizador e compressão a quente. A Figura 14 apresenta a curva DSC para o sal quaternário de amônio Praepagen HY.

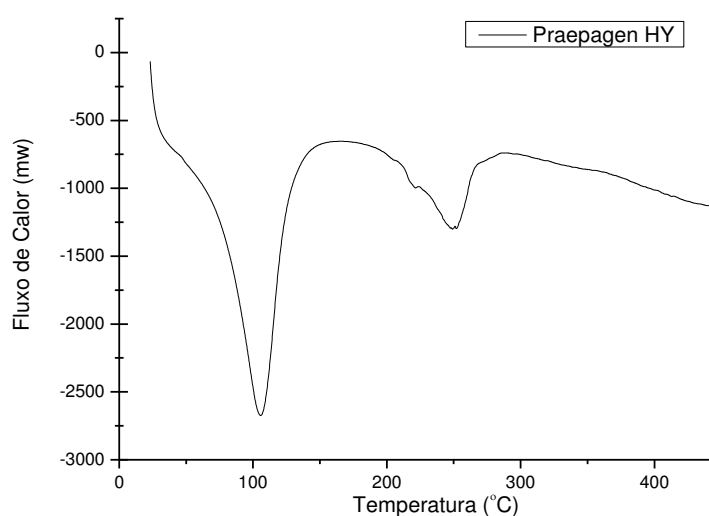


Figura 14: Curva DSC para o sal quaternário de amônio Praepagen HY

Na Figura 15, pode-se observar que na faixa entre 40 e 150 °C ocorreu um pico intenso de decomposição com temperatura máxima em 105°C, o que se deve provavelmente à vaporização, que pode ser proveniente da perda de água e solventes, pois o sal contém em sua estrutura 40% de matéria ativa e 60% de solventes e/ou outras substâncias voláteis. Percebe-se também que na faixa entre 200 e 290 °C ocorreu outro pico de decomposição sendo possivelmente devido à perda da estrutura do sal, com temperatura máxima em 250 °C. Comportamento

semelhante foi observado por Barbosa (2009), que utilizou um sal de estrutura similar ao Praepagen HY. Com base neste resultado, fica evidente que é possível utilizar este sal em temperaturas em torno de 200°C sem grandes perdas de matéria ativa.

4.1.2 Termogravimetria (TG)

Por meio da técnica de termogravimetria foi obtida a curva de perda de massa sob atmosfera de ar para o sal Praepagen HY, como pode ser visto na Figura 15.

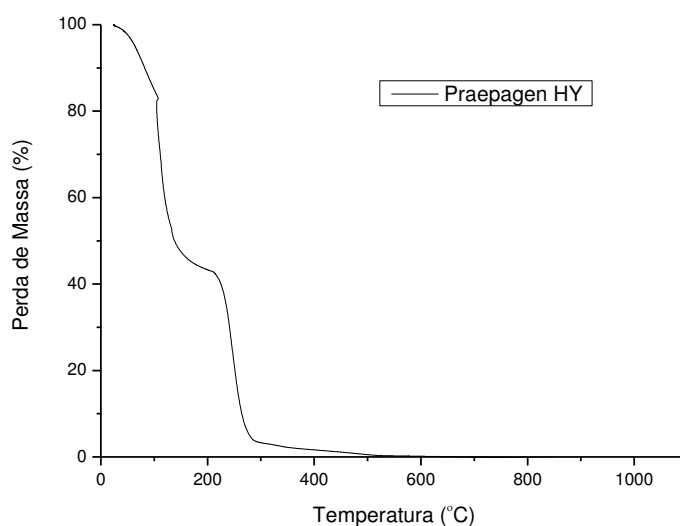


Figura 15: Curva TG para o sal quaternário de amônio Praepagen HY

Observa-se que o sal apresenta dois eventos para a sua composição. Uma primeira perda de massa com um máximo em 100 °C, referente provavelmente à evaporação de água e solvente presentes na composição do mesmo. A perda de massa no intervalo de temperatura entre 210 e 280 °C com um máximo em 250°C refere-se à decomposição da estrutura química ativa do sal. Observa-se também que acima de 300°C o sal perde toda a sua massa, conforme verificado também por Rodrigues (2009), que utilizou o mesmo sal em nanocompósitos de polipropileno. O Praepagen HY tem 40% de matéria ativa e, predominantemente, 12 e 14 átomos de carbonos e 2 grupos CH₃ na sua estrutura. As perdas de

massa nas temperaturas de 100°C e 250°C estão de acordo com as temperaturas dos picos de decomposição obtidos por DSC, como foi visto anteriormente.

4.2 Caracterização das Argilas

4.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Por meio da Fluorescência de Raios-X, verificam-se dados semiquantitativos da composição elementar da argila sem tratamento (AST) e tratada organicamente (ACT) com o sal quaternário de amônio Praepagen HY. A Tabela 1 mostra a composição química em % em peso, em óxidos normalizados a 100%.

Tabela 1: Análise química por fluorescência de Raios-x das argilas AST e ACT com o sal Praepagen HY

Componentes encontrados	AST (%)	ACT (%)
SiO ₂	66,401	67,097
Al ₂ O ₃	17,415	18,032
Fe ₂ O ₃	8,668	9,431
MgO	2,819	2,725
Na ₂ O	1,930	-
CaO	1,365	1,070
TiO ₂	0,793	0,828
K ₂ O	0,316	0,332
BaO	-	0,248
SO ₃	0,186	0,136
MnO	0,039	0,046
Cr ₂ O ₃	-	0,024
V ₂ O ₅	0,032	-
SrO	0,012	0,011
ZrO ₂	0,011	-
ZnO	0,009	0,009
Y ₂ O ₃	0,004	0,005
Br	-	0,005
C	-	-

Como se pode observar houve a presença de elementos específicos da argila bentonítica, como sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Observa-se ainda a presença de traços de minerais acessórios (SrO , ZnO), além de elementos característicos da argila do grupo da bentonita, representados, por óxidos de ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO), titânio (TiO_2), potássio K_2O , conforme indicado por, Santos, (1989). Após a organofilização da argila com o sal quaternário de amônio observou-se também uma eliminação no teor de sódio (Na_2O), evidenciando assim a troca catiônica dos íons sódio pelos cátions orgânicos do sal utilizado.

4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 16 mostra os resultados de DRX das argilas AST e ACT.

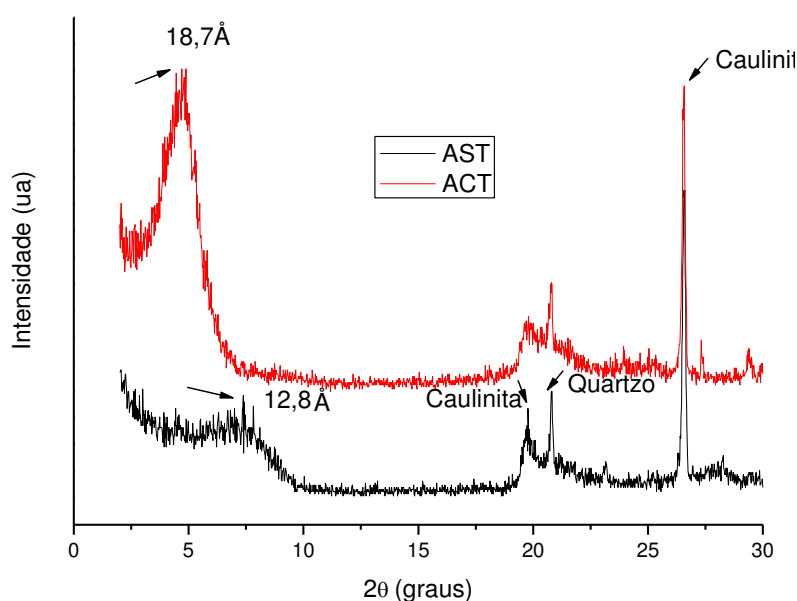


Figura 16: Difratogramas de raios-X das argilas AST e ACT

O difratograma da argila AST apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como caulinita que ocorreu em 19° e 27° e quartzo que ocorreu em 21° , os quais apareceram para as duas amostras. Um pico em $6,85^\circ$, característico da montmorilonita contendo íons Na^+ , indica a distância interplanar basal, d_{001} , de $12,8 \text{ \AA}$, de acordo com Santos (1989).

Para a argila ACT, pode-se verificar o deslocamento do ângulo 2θ para um ângulo de $4,72^\circ$, ou seja, para um ângulo menor do que o da argila sem tratamento (AST), observando-se assim o aumento da distância interplanar basal, d_{001} , para $18,7\text{\AA}$, o que indica a eficiência do processo de organofilização da bentonita utilizada. Os resultados mostram uma intercalação dos íons quaternários de amônio entre as camadas do silicato, conforme também verificado por Rodrigues (2009), que utilizou a mesma argila e o mesmo sal em uma matriz polimérica diferente.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 17 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho da argila sem tratamento (AST) e da argila tratada com o sal Praepagen HY (ACT).

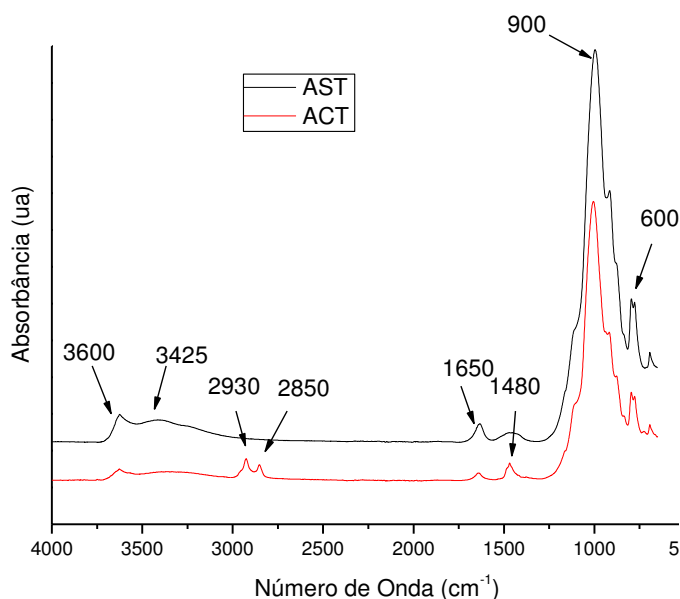


Figura 17: Espectros de FTIR das argilas AST e ACT

Pode-se observar que a amostra da argila AST apresenta absorções a 3425 e a 3600 cm^{-1} características da presença de hidroxilas; a 1650 cm^{-1} característica da água adsorvida; a 900 cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e em 600 cm^{-1} , banda característica da camada octaédrica. Para a argila ACT, verifica-se a presença de novas bandas: a 2930 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; a 2850 cm^{-1} , referente às

vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e a 1480 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, fazendo parte da estrutura química do sal. De acordo também com Rodrigues (2009), estes resultados demonstram a presença do sal na argila, após o processo de organofilização,

4.2.4 Termogravimetria (TG)

Por meio da técnica de Termogravimetria foi possível obter as curvas de perda de massa sob atmosfera de ar das argilas AST e ACT como podem ser visto na Figura 18.

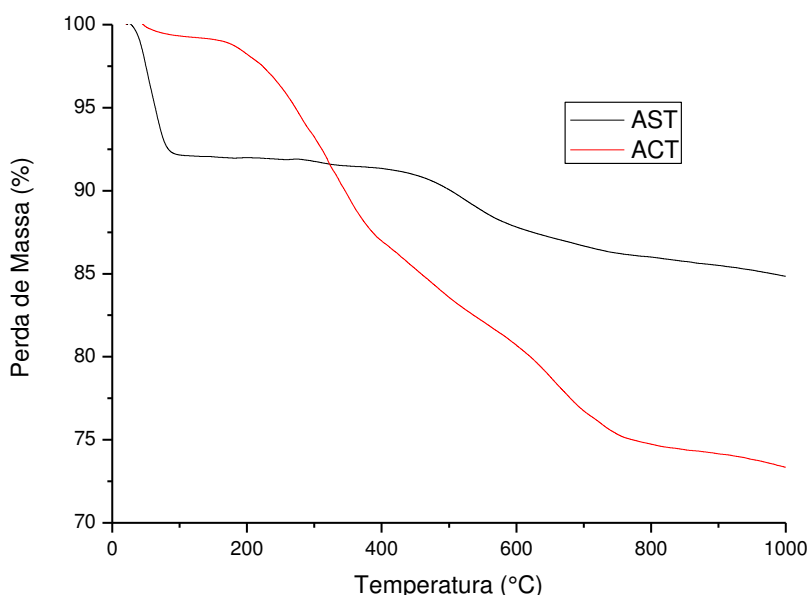


Figura 18: Curvas TG das argilas AST e ACT

Observa-se que para a argila AST houve a ocorrência de duas etapas de decomposição: a primeira perda de massa ocorreu entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à evaporação das moléculas de água livre e adsorvida nos cátions interlamelares da bentonita e, a segunda perda ocorreu entre $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, a qual está provavelmente relacionada à desidratação de moléculas de água do retículo cristalino. Para a ACT, observa-se uma pequena perda de água adsorvida em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma perda de massa na faixa de temperatura de $200 - 405\text{ }^{\circ}\text{C}$, proveniente da decomposição do sal e outra perda acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, referente à

desidroxilação do argilomineral. Este comportamento também foi observado por Rodrigues (2009). Com base nos resultados obtidos é possível confirmar a organofilização da argila pela pequena perda de massa de água adsorvida em relação à argila sem tratamento (AST).

4.2.5 Análise Térmica Diferencial (ATD)

A Figura 19 apresenta as curvas obtidas por meio da técnica de Análise Térmica Diferencial para as argilas AST e ACT.

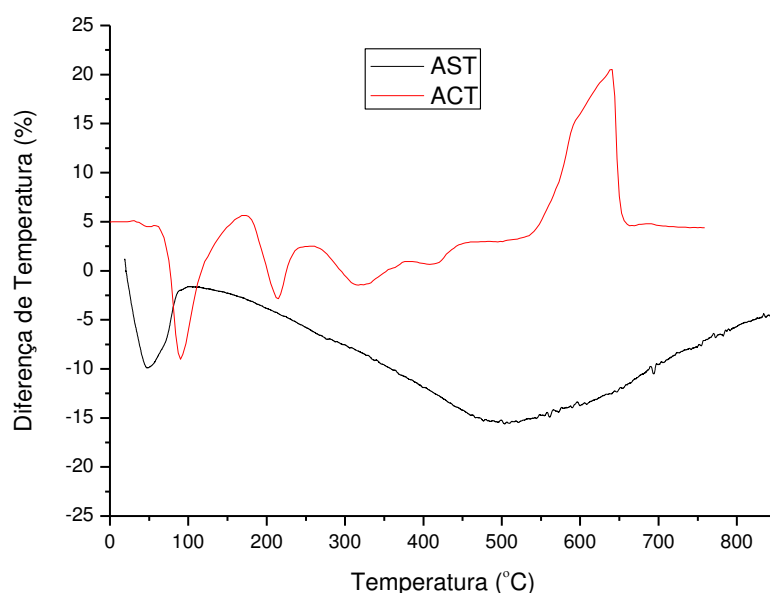


Figura 19: Curvas ATD para as argilas AST e ACT

Observa-se para a argila AST a presença de um pico endotérmico entre 20 °C e 110 °C referente à perda de água livre, e um outro pico endotérmico entre 370°C e 650°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Verifica-se para a argila ACT, um pequeno pico endotérmico na faixa entre 20°C e 60°C atribuído também à perda de água livre. Logo em seguida, podem-se verificar três picos endotérmicos que compreendem as seguintes faixas: de 60 °C a 170 °C, de 172 °C a 250 °C e de 260 °C a 370 °C, todos provavelmente indicando à decomposição das partes do carbono C₁₂ e C₁₄ presentes na composição do sal Praepagen HY. Posteriormente, verifica-se que a faixa entre 500°C e 700°C, ocorre um pico exotérmico, o qual pode estar relacionado à perda de matéria

orgânica. Resultados semelhantes foram observados por Barbosa (2009), que utilizou um sal de estrutura similar ao Praepagen HY.

4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 20 apresenta as curvas DSC para as argilas AST e ACT.

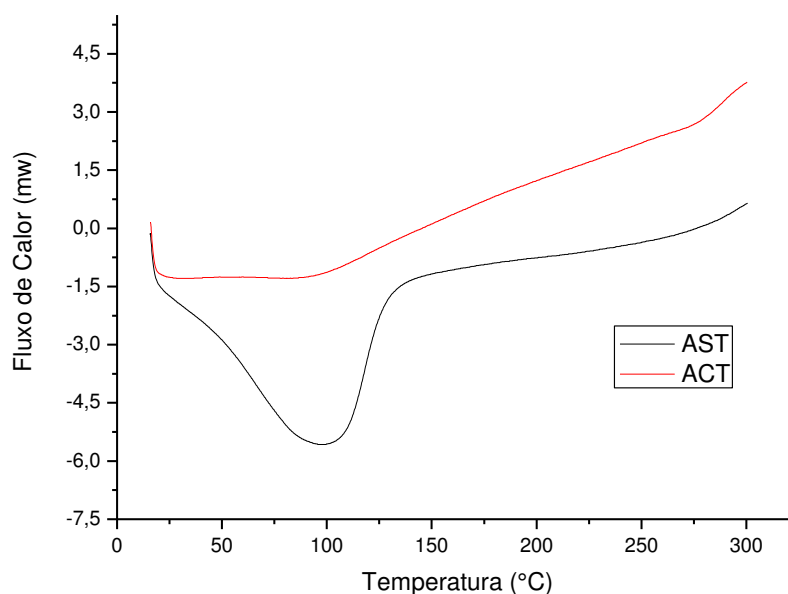


Figura 20: Curvas DSC para as argilas AST e ACT

Verifica-se para a argila AST um pico endotérmico na faixa entre 20 °C e 150 °C, referente à perda de água livre, e acima da temperatura de 150 °C ocorre provavelmente a decomposição da matéria orgânica existente na composição da argila utilizada. Para a argila ACT, observa-se um pequeno pico endotérmico na faixa entre 20 °C e 100 °C, correspondente à perda de água e, acima da temperatura de 100 °C inicia-se o processo de decomposição de substâncias presentes na composição do sal e do próprio sal, visto que o sal Praepagen HY contem em sua estrutura 40% de matéria ativa, como foi observado anteriormente com o seu resultado de DSC (Figura 14).

4.3 Caracterização dos Nanocompósitos

4.3.1 Caracterização Reológica

As Figuras 21 e 22 apresentam as curvas reológicas para a poliamida 6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT, nas proporções 1, 3 e 5%, em peso de argila.

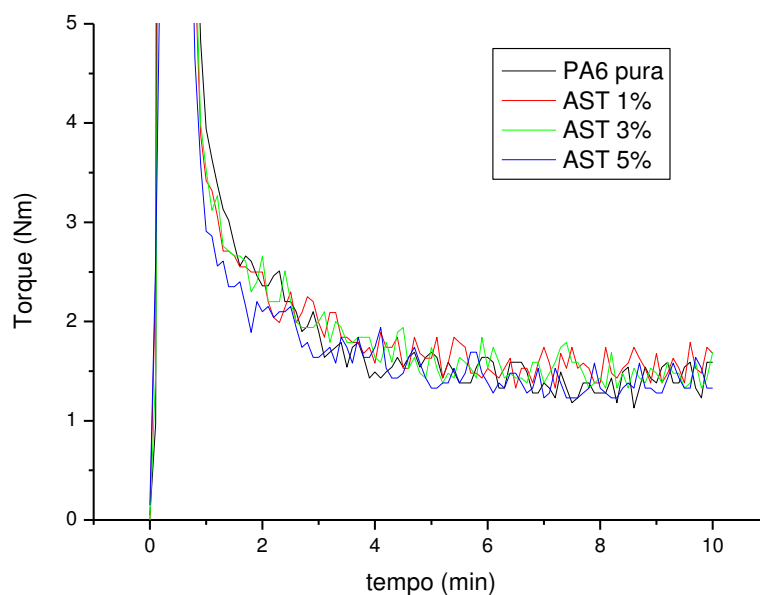


Figura 21: Curvas reológicas para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5%, em peso de argila

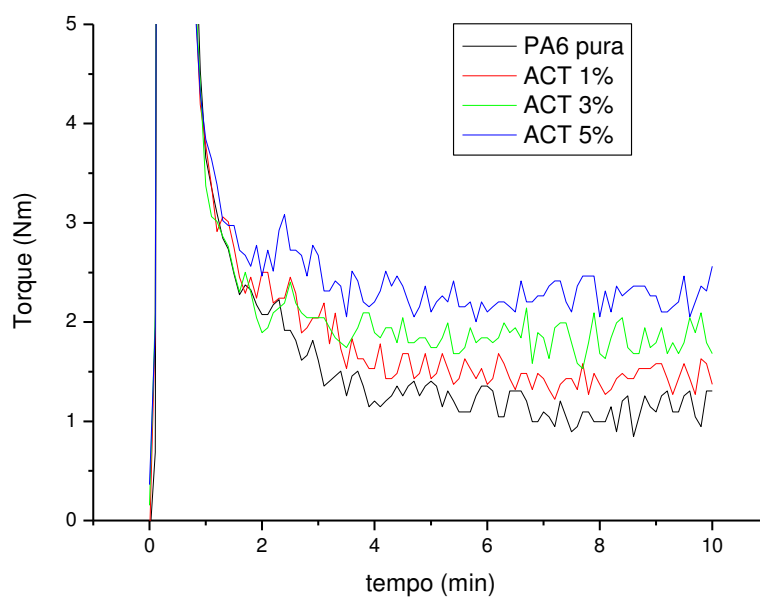


Figura 22: Curvas reológicas para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções 1, 3 e 5% em peso de argila

Pode-se observar que após estabilização do torque, no intervalo de tempo medido, praticamente não houve alteração do torque da poliamida pura e dos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso da argila AST. Por outro lado, para os sistemas com 1, 3 e 5% em peso de argila ACT pode-se verificar que com o aumento do teor de argila o torque aumenta progressivamente, evidenciando assim possíveis interações da argila com o polímero. O aumento do torque pode estar relacionado ao maior contato das moléculas da PA6 com a superfície da argila, favorecido pela melhor dispersão das partículas. Estes resultados são importantes como indicadores da eficiência do tratamento da argila (ACT), pois o aumento do torque sugere que o sal está fixado na superfície da argila, promovendo mudanças na processabilidade dos sistemas. Além do mais, durante o tempo de processo, o sal mostrou-se estável devido à estabilidade do torque.

4.4 Caracterização dos Filmes Poliméricos

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações dos filmes poliméricos de PA6 e dos seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de argilas AST e ACT, obtidos pelo processo de compressão a quente.

4.4.1 Difração de raios X (DRX)

As Figuras 23 e 24 apresentam os difratogramas de raios-X para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT, com 1, 3 e 5% em peso de argila.

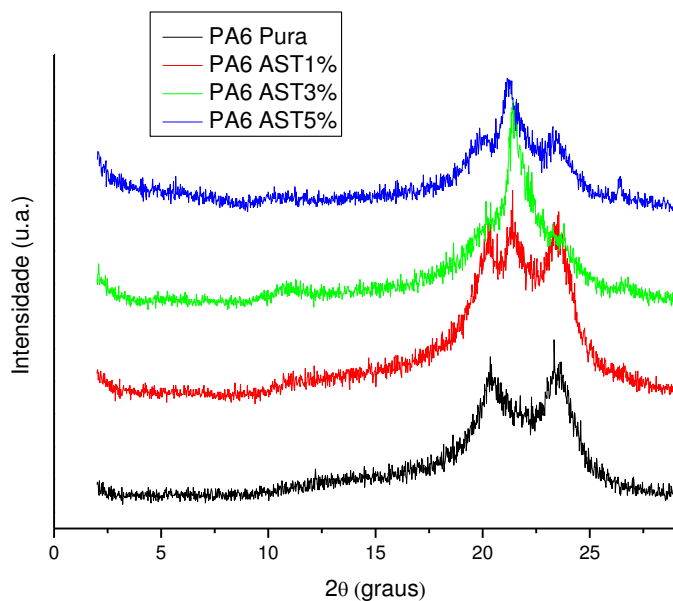


Figura 23: Difratogramas dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

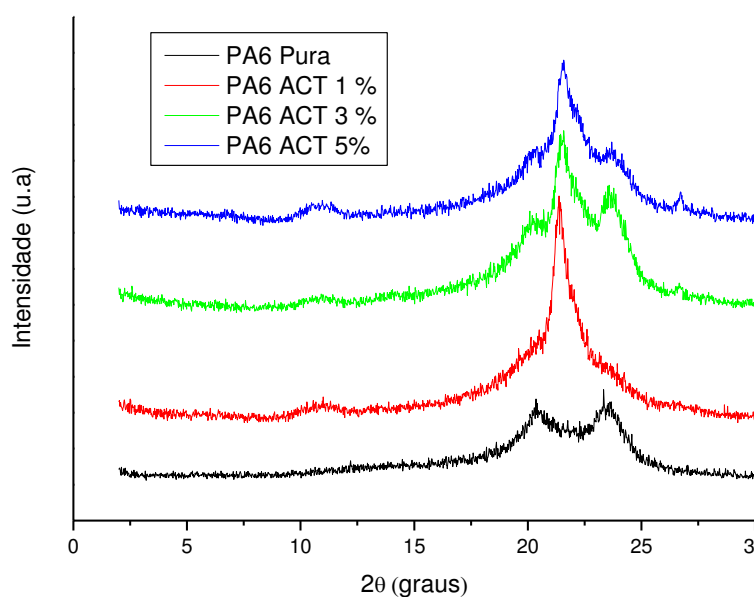


Figura 24: Difratogramas dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

De acordo com os difratogramas de DRX das argilas AST e ACT, Figura 16, pode-se enfatizar aqui o desaparecimento do pico característico da argila, confirmando a esfoliação e/ou esfoliação parcial desta nos filmes produzidos a

partir dos nanocompósitos, conforme também observado por Leite (2008) que obteve membranas microporosas de poliamida 6 com argila organofílica.

Por meio dos gráficos, pode-se perceber ainda a presença de dois picos, cujos valores são de aproximadamente 2θ igual a 20° e 24° , para todas as composições dos filmes. O aparecimento de ambos os picos está relacionado à formação da fase mais estável da fase cristalina da poliamida, denominada de fase α (alfa) (α_1 e α_2), no qual foi observado também por Leite (2008) e Medeiros (2010).

Observa-se também que houve o aparecimento da fase γ menos estável em todas as composições, sendo com maior incidência nas composições AST 3% e ACT 1%. O aparecimento da fase γ é devido à presença da argila que provoca mudanças na fase cristalina α , como foi visto também por Wu (2002).

4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As Figuras 25 e 26 apresentam os espectros de infravermelho dos filmes poliméricos da PA6 pura e seus nanocompósitos, nas composições 1, 3 e 5% das argilas AST e ACT.

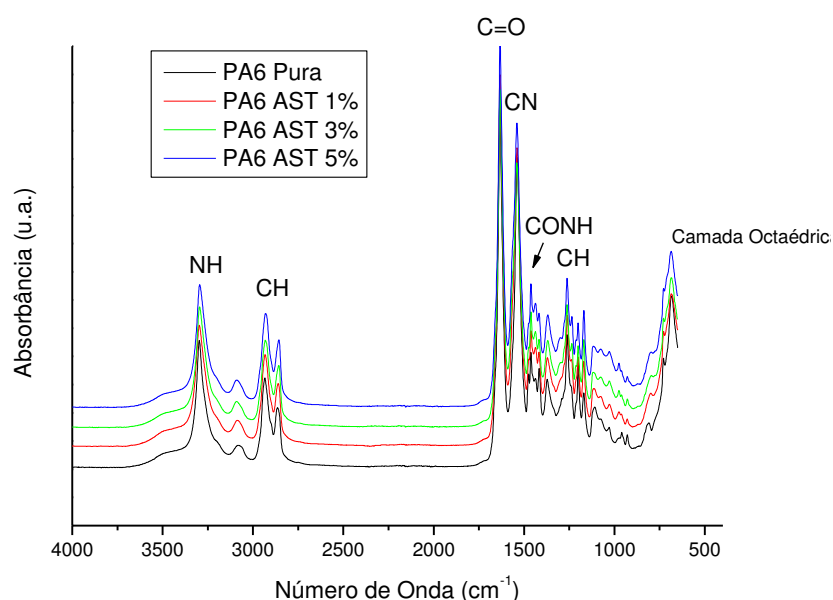


Figura 25: Espectros de FTIR dos filmes poliméricos da PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

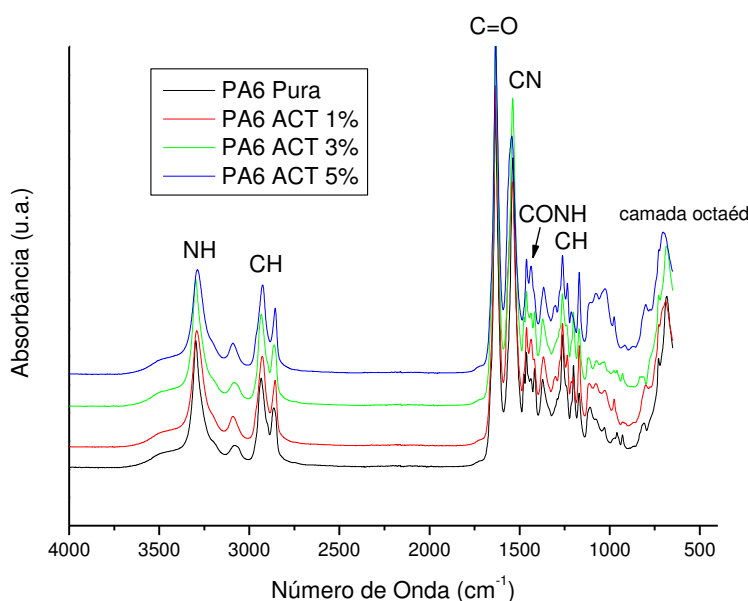


Figura 26: Espectros de FTIR dos filmes poliméricos da PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

Podem-se observar as seguintes bandas características para as poliamidas: cerca de 3300 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1640 cm^{-1} há o estiramento da ligação C=O e por volta de 1545 cm^{-1} o estiramento do grupo C-N adicionada à inclinação de CONH que são características da conformação planar trans do grupo amida. Ocorrem também fortes absorções relacionadas à banda C-H que aparecem em 2940 e 2860 cm^{-1} e uma mais fraca em 1460 cm^{-1} . Estas são as bandas típicas características da poliamida 6 observadas por infravermelho. Observou-se também que há poucas diferenças entre as curvas da poliamida 6 e da poliamida 6/argila, também observado por Paz (2008) e Wu (2002).

4.4.3 Termogravimetria (TG)

Nas Figuras 27, 28, 29 e 30 são apresentadas as curvas TG e DTG para os filmes poliméricos da PA6 pura e seus nanocompósitos, com as argilas AST e ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila, em atmosfera de ar.

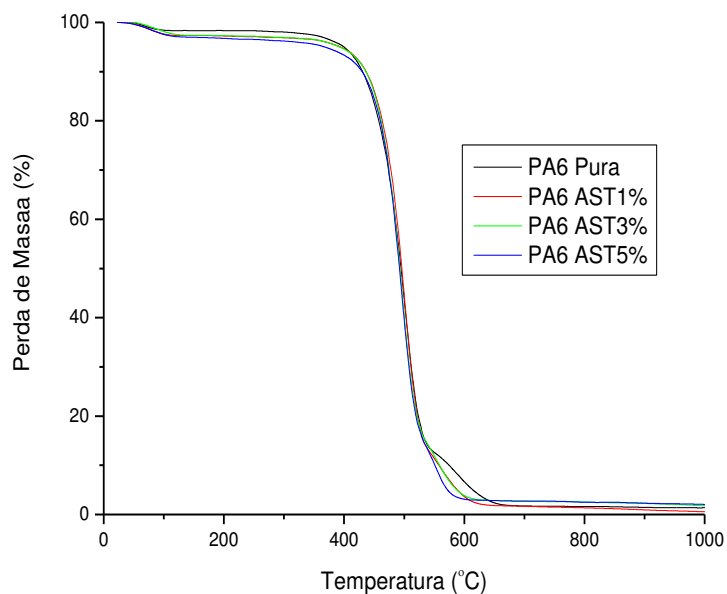


Figura 27: Curvas TG dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

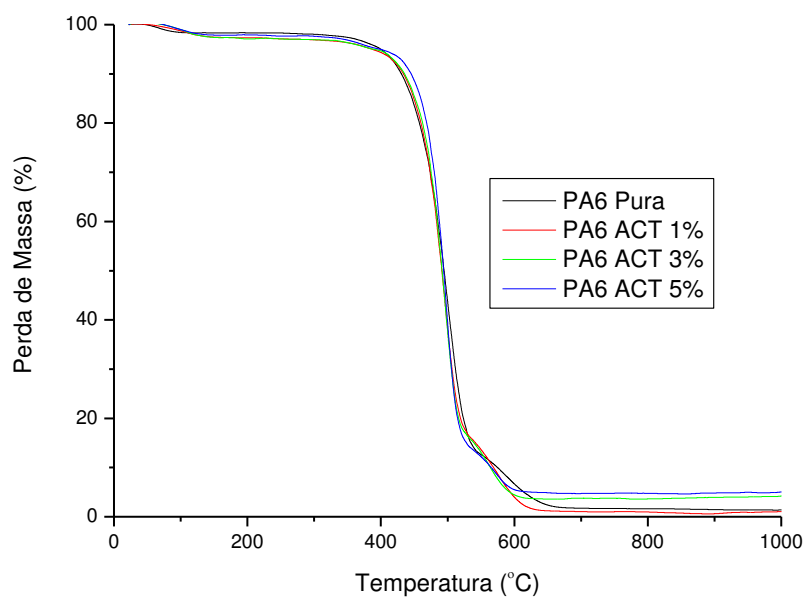


Figura 28: Curvas TG dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

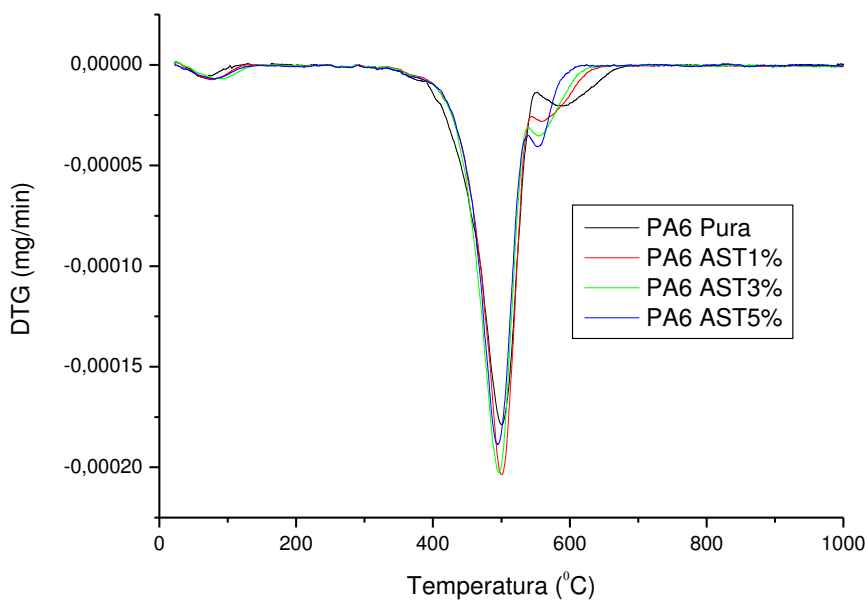


Figura 29: Curvas DTG dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

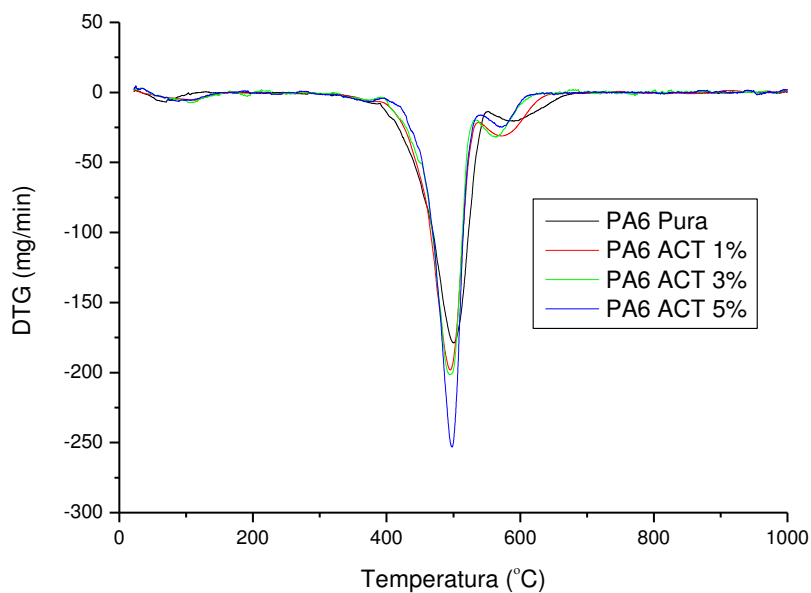


Figura 30: Curvas DTG dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

Pode-se observar que a poliamida 6 e seus nanocompósitos apresentam comportamento térmico semelhante, visto que ocorreu uma perda de massa na

faixa de aproximadamente 400 a 600 °C, com um máximo na faixa de 500 °C, referente à decomposição do nanocompósito. Aparentemente, não houve grandes mudanças do comportamento térmico comparando-se a poliamida 6 e seus nanocompósitos, o que é interessante devido à estabilidade térmica destes materiais na presença das argilas modificadas.

É importante enfatizar que a perda de massa das argilas organofílicas inicia-se em torno de 200°C, ou seja, temperatura inferior quando comparada com a temperatura de degradação dos nanocompósitos. Isto pode ser atribuído a prováveis interações previstos entre as cadeias do polímero e os compostos orgânicos presentes nas argilas modificadas, alterando desta forma a estabilidade térmica do nanocompósito, conforme também reportado por Leite (2008).

4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 31 e 32 apresentam as curvas DSC para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de argilas AST e ACT, em atmosfera de nitrogênio. A Tabela 2 ilustra os dados obtidos a partir dessas curvas.

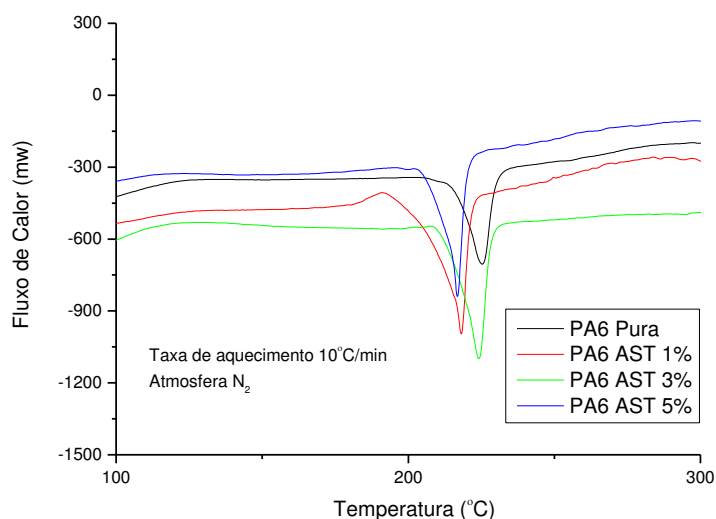


Figura 31: Curvas DSC dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com AST nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

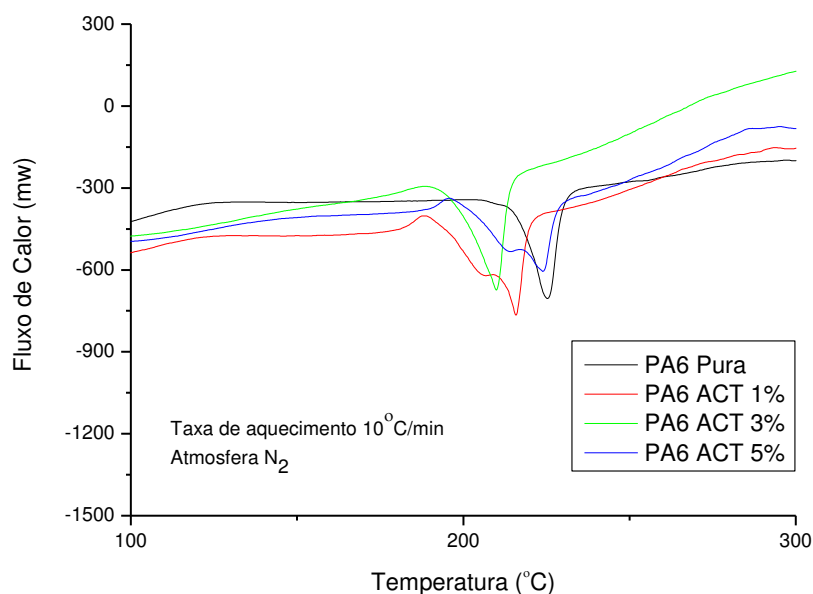


Figura 32: Curvas DSC dos filmes poliméricos para a PA6 pura e seus nanocompósitos com ACT nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila

Pode-se observar nas curvas DSC que os resultados apresentaram algumas variações de temperatura e entalpia de fusão, os quais mostraram mudanças no formato e na posição dos picos de fusão dos nanocompósitos quando comparados com a poliamida 6. Observa-se que para os nanocompósitos ocorreu uma pequena diminuição da temperatura do pico de fusão em relação à poliamida 6 pura, e também, a presença de um pequeno pico exotérmico, podendo ser atribuído a uma recristalização durante o resfriamento na preparação dos filmes de nanocompósitos. Verifica-se também, na Tabela 2, que o grau de cristalinidade aumentou para os nanocompósitos, e um valor considerável foi observado para a composição AST 1%. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da matriz de poliamida. De maneira geral, pequenas quantidades de argila quando adicionadas em matrizes poliméricas alteram o grau de cristalinidade, X_c , o que pode evidenciar um efeito nucleante da argila em nanocompósitos, conforme observado por Paz (2008), Leite (2008), Maia (2008) e Fornes e Paul (2003).

Tabela 2: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_F e X_C para as composições dos filmes poliméricos de poliamida 6 pura e seus nanocompósitos com argilas AST e ACT

Amostras	T_m (°C)	ΔH_F (J/g)	X_c (%)
PA6 Pura	225,36	38,23	20,33
PA6 AST1%	223,00	65,23	34,90
PA6 AST3%	222,14	53,80	28,62
PA6 AST5%	223,63	50,55	26,89
PA6 ACT1%	224,22	43,51	23,14
PA6 ACT3%	224,53	41,99	22,34
PA6 ACT5%	224,87	45,91	24,42

T_m = Temperatura do pico de fusão

ΔH_F = Entalpia de fusão

X_C = Grau de cristalinidade, $\Delta H_F/\Delta H_{F100} \times 100\%$

ΔH_{F100} = Entalpia de fusão da poliamida 6 com 100% de cristalinidade, 188 J/g (KOHAN, 1995).

*As determinações do grau de cristalinidade, X_c , foram normalizadas em relação à poliamida 6.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.4.5.1 Análise de Superfície

As Figuras 33 a 36 ilustram as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície dos filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com argilas AST e ACT, nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de argila.

Para o filme de PA6 pura, observa-se uma superfície lisa e com alguns defeitos (riscos) provenientes das placas de alumínio utilizadas para a prensagem dos mesmos. Para o aumento utilizado, até 1000x, considerado um aumento pequeno, pode-se observar aparentemente que a superfície é densa e homogênea, com ausência de poros. Para as demais composições, foi utilizado um aumento de 300x, aumento considerado também pequeno, onde se pode observar que as superfícies dos filmes com todos os percentuais de argila AST e ACT foram semelhantes no que diz respeito à aparência de uma superfície densa,

com aglomerados de argila envolvidos com o material polimérico, ou ainda, a presença de poros superficiais, que podem ter sido provenientes do processamento. No Apêndice A, encontram-se as fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000 vezes e com EDS, que confirmam a presença de partículas de argila na superfície dos filmes.

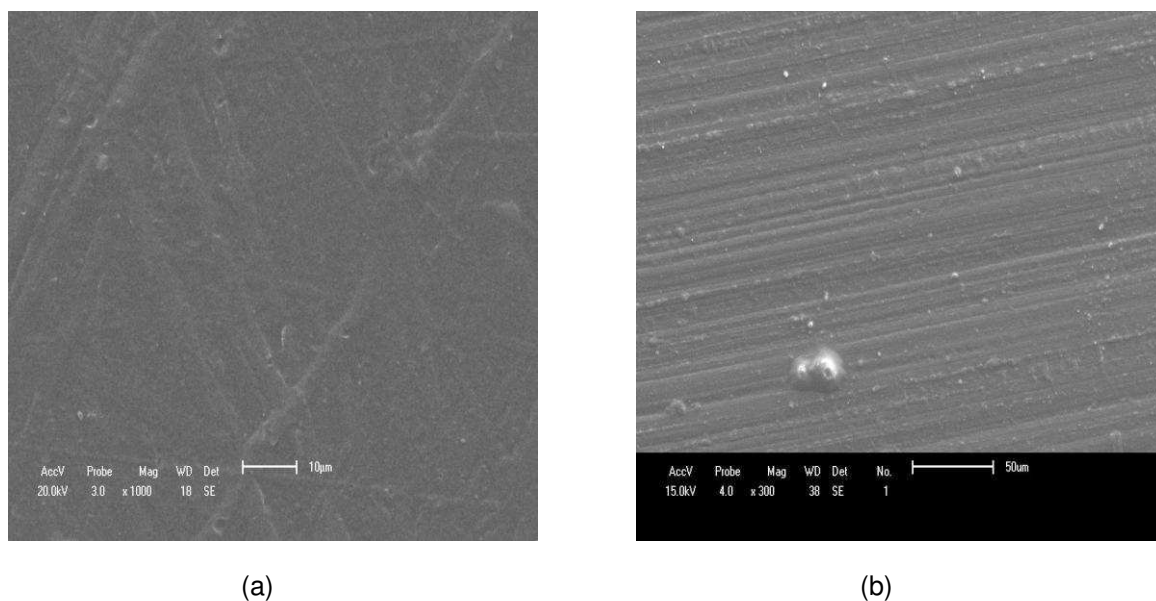


Figura 33: Fotomicrografias obtidas por MEV para os filmes poliméricos de: (a) PA6 pura e (b) PA6 AST1%

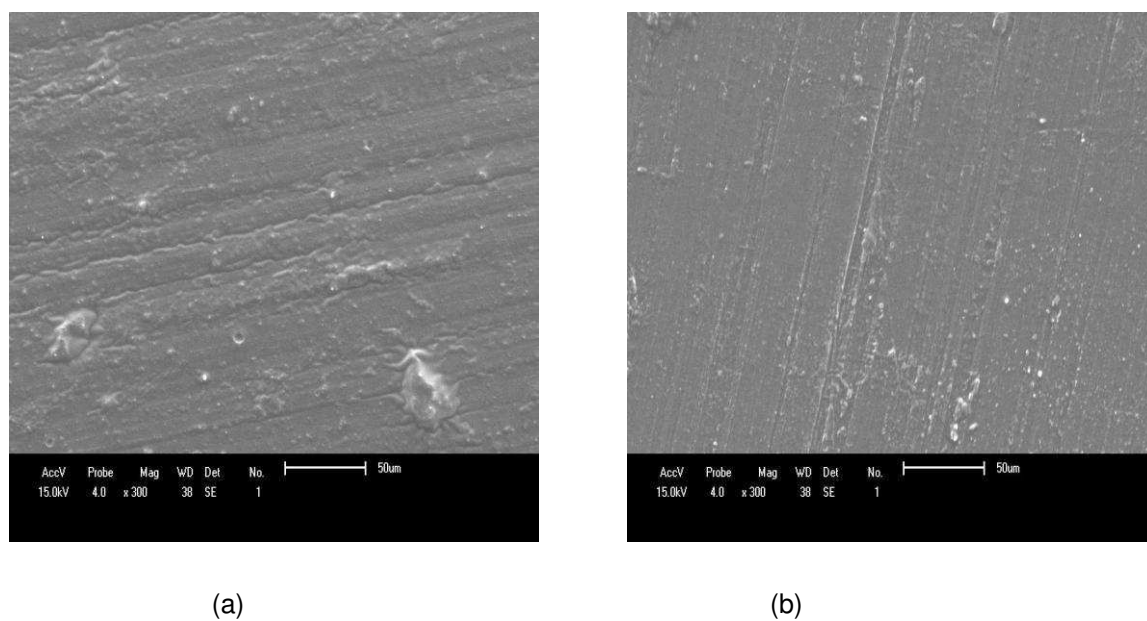


Figura 34: Fotomicrografias obtidas por MEV para os filmes poliméricos de: (a) PA6 AST3% e (b) PA6 AST 5%

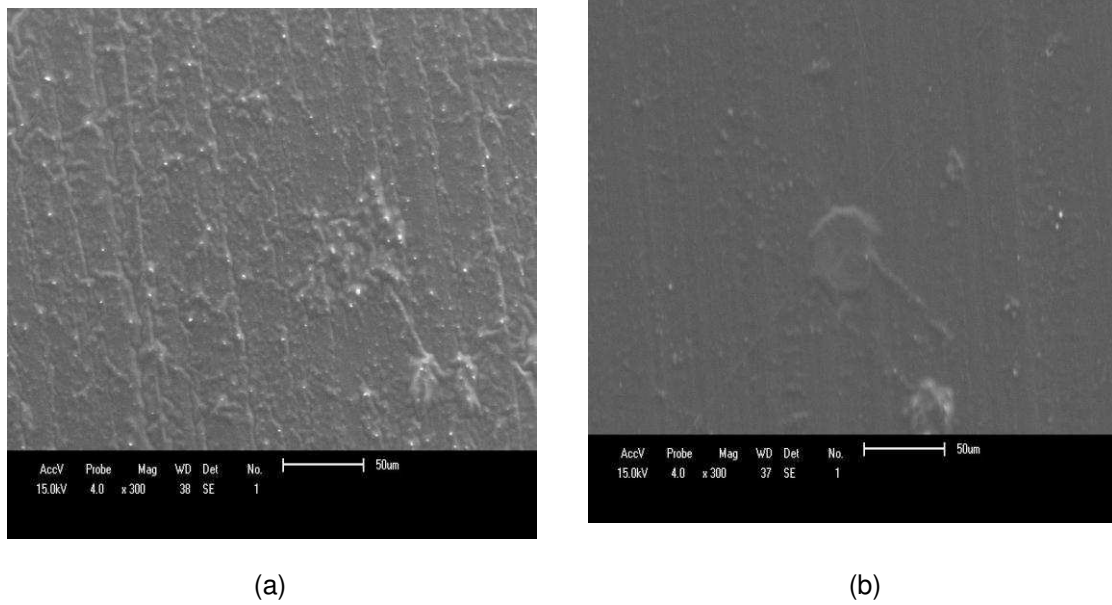


Figura 35: Fotomicrografias obtidas por MEV para os filmes poliméricos de (a) PA6 ACT 1% e (b) PA6 ACT3%

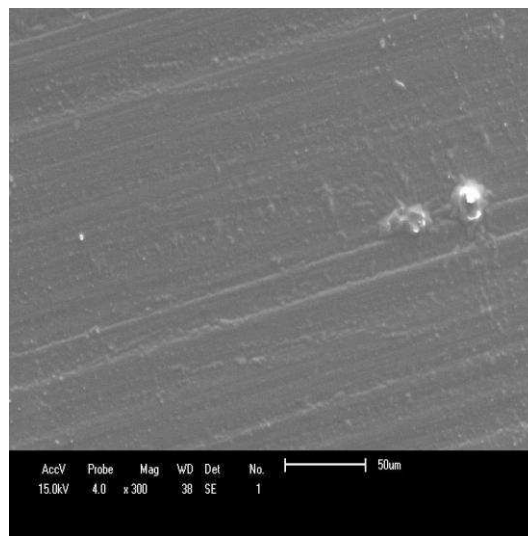


Figura 36: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 ACT5%

4.4.5.2 Seção Transversal

Nas Figuras 37 a 43 são apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV, para a seção transversal dos filmes poliméricos de PA6 e seus nanocompósitos com argilas AST e ACT nas proporções de 1, 3 e 5%, em peso de argila.

Pode-se observar que para todos os filmes obtidos o comportamento ao longo da seção transversal é semelhante. Para o aumento utilizado, 300x consideravelmente pequeno, não se visualiza aparentemente a presença de poros, indicando que provavelmente os filmes possui uma camada densa. Percebe-se ainda que para algumas composições, AST 1%, AST 5% e ACT 1%, visualizam-se regiões com alguma alteração na morfologia, podendo ser atribuída a uma variação de temperatura ao longo da seção transversal, ocasionando assim regiões com texturas diferentes. Observa-se também que houve uma variação de espessuras no filme de 95 μ m até 170 μ m aproximadamente, provavelmente devido ao processamento utilizado ou até mesmo a quantidades de material não uniformes usadas durante a prensagem.

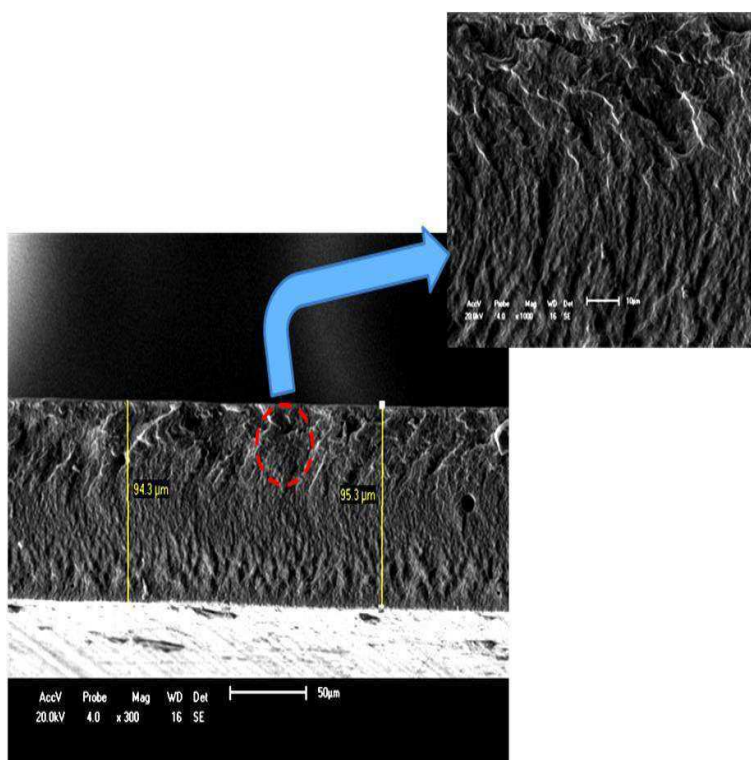


Figura 37: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico PA6 pura

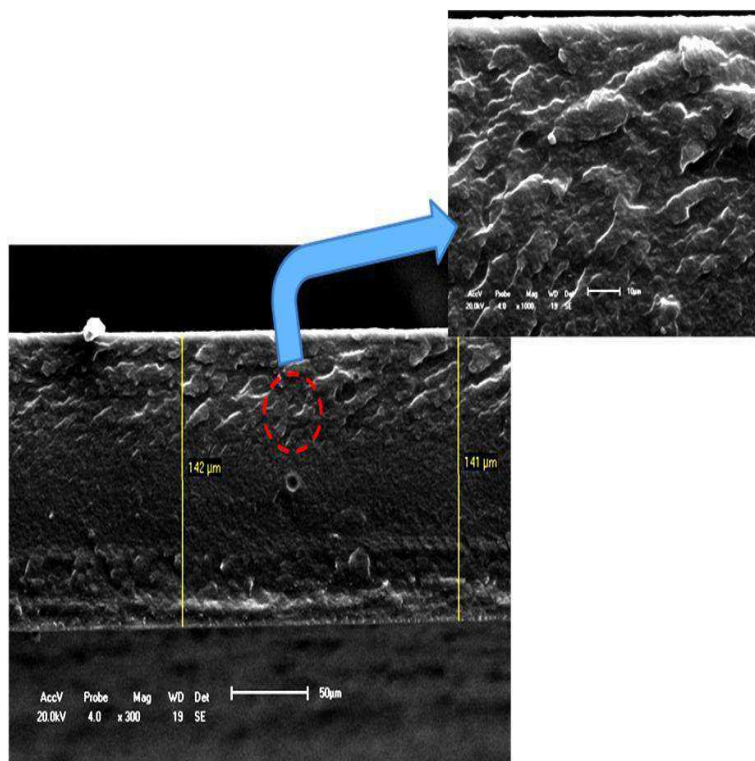


Figura 38: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico PA6 AST1%

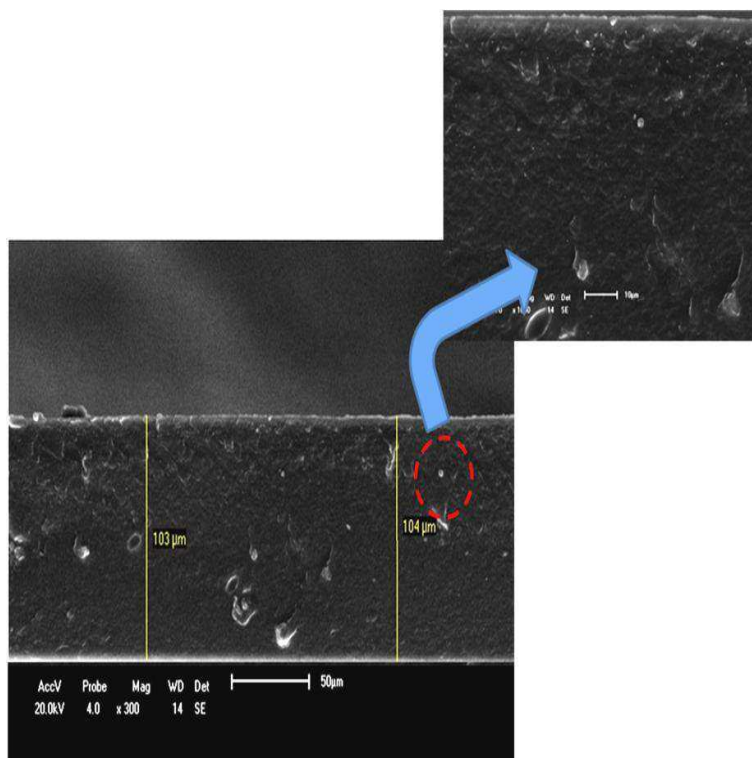


Figura 39: Fotomicrografia obtida por MEV do filme polimérico de PA6 AST3%

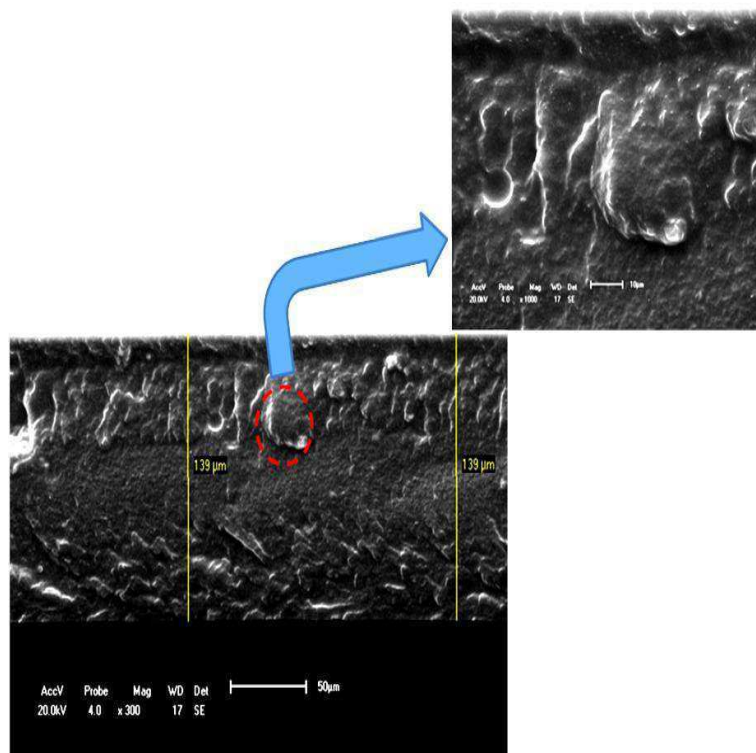


Figura 40: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 AST5%

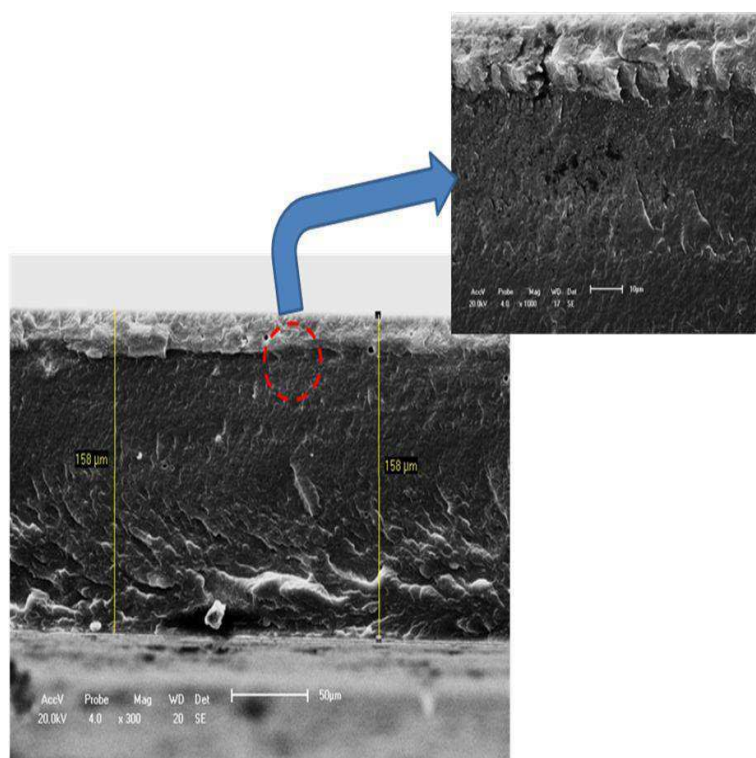


Figura 41: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 ACT1%

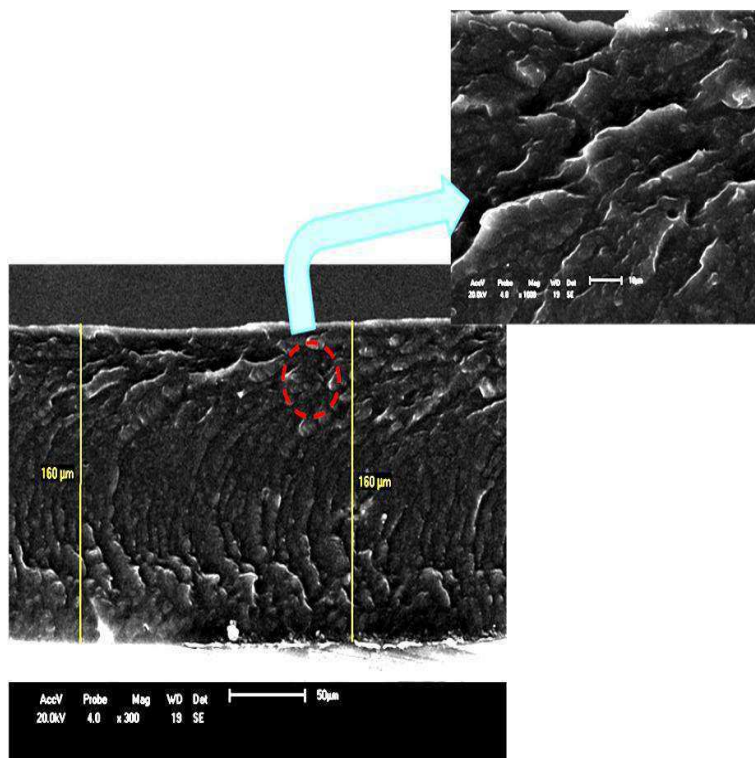


Figura 42: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 ACT3%

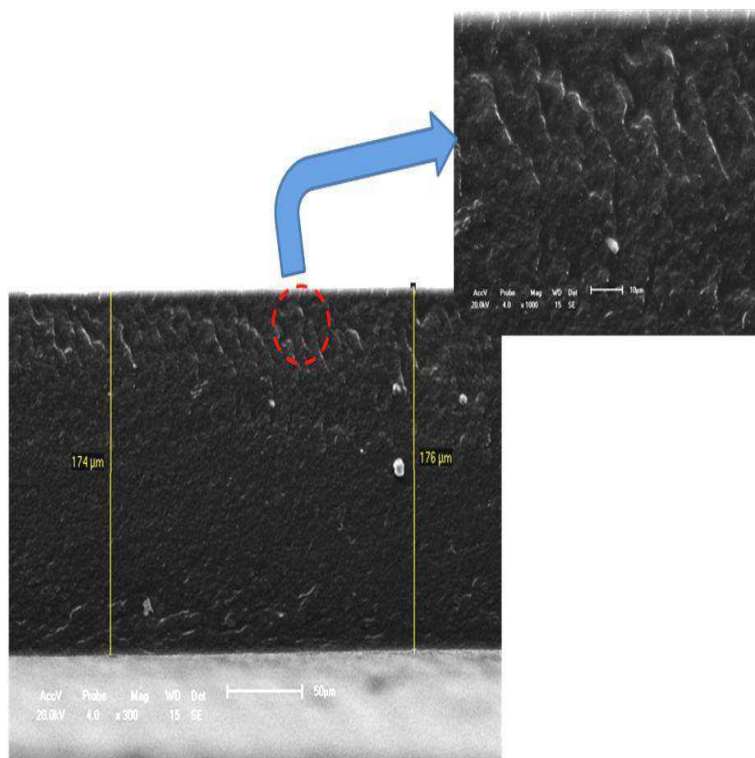


Figura 43: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico de PA6 ACT5%

4.4.6 Caracterização Mecânica

4.4.6.1 Ensaio de Tração

A Tabela 3 e as Figuras 44, 45 e 46 apresentam as propriedades mecânicas sob tração para os filmes de PA6 pura e seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de argilas AST e ACT.

Tabela 3: Propriedades Mecânicas para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT nas proporções 1, 3 e 5% em peso de argila

Material	Módulo (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PA6 Pura	735,8 ± 114,0	46,9 ± 5,4	89,2 ± 7,6
PA6 AST 1%	851,5 ± 14,6	52,1 ± 1,4	38,5 ± 2,9
PA6 AST 3%	722,0 ± 36,3	40,5 ± 2,4	31,6 ± 1,9
PA6 AST 5%	867,7 ± 84,4	45,7 ± 4,6	26,8 ± 7,2
PA6 ACT 1%	602,4 ± 63,1	36,9 ± 3,15	25,2 ± 2,9
PA6 ACT 3%	564,9 ± 136,8	37,6 ± 0,94	36,7 ± 2,4
PA6 ACT 5%	698,5 ± 75,7	39,4 ± 3,5	32,1 ± 3,9

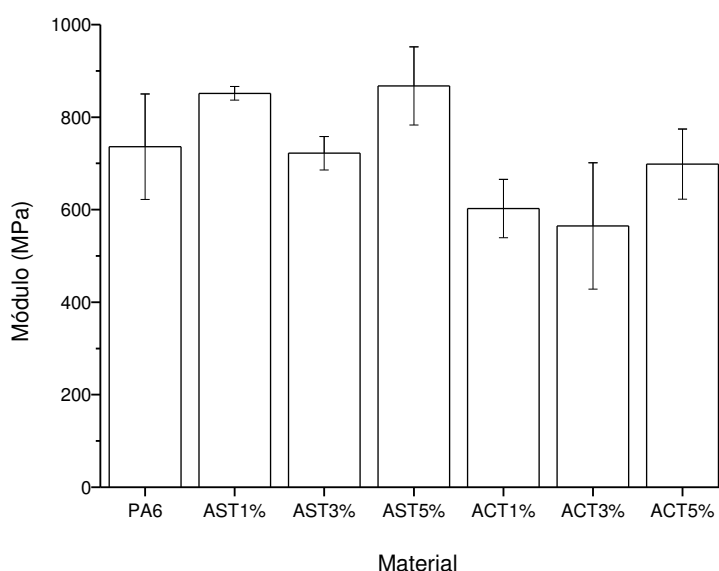


Figura 44: Módulo de Elasticidade para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT nas proporções 1, 3 e 5% em peso de argila

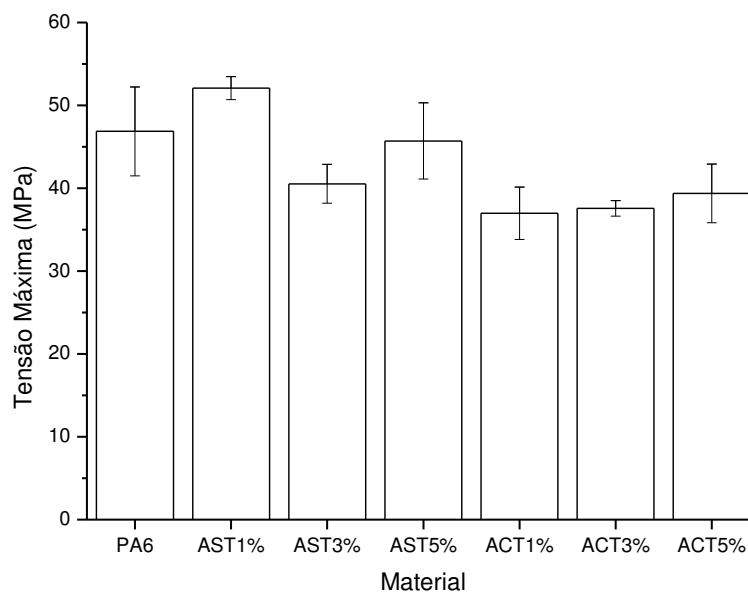


Figura 45: Tensão Máxima para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT nas proporções de 1, 3 e 5% me peso de argila

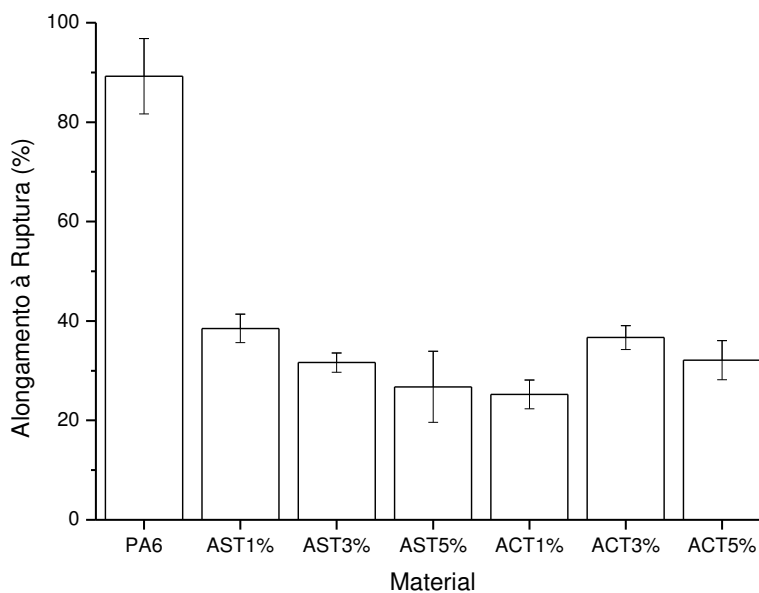


Figura 46: Alongamento na Ruptura para os filmes poliméricos de PA6 pura e seus nanocompósitos com as argilas AST e ACT nas proporções 1, 3 e 5% em peso de argila

Pode-se observar que o comportamento mecânico sob tração dos filmes poliméricos apresentou, em geral, valores de módulo e tensão máxima, próximos,

e para algumas composições, superior ao da PA6 pura. Por outro lado, o alongamento até a ruptura foi reduzido significativamente. Estes resultados são típicos de alguns polímeros contendo cargas, ou seja, a rigidez e a tensão são elevadas e a tenacidade é reduzida. Valores consideráveis foram atribuídos a PA6 AST1%. No Apêndice B, encontram-se os dados obtidos no EMIC para todos os materiais.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e na discussão, têm-se as seguintes conclusões:

- os resultados de DSC e TG indicaram que o sal inicia a degradação acima de 200° C, sendo interessante do ponto de vista de processamento;
- a análise química das argilas por Fluorescência de Raios-X evidenciou a troca catiônica dos íons sódio pelos cátions orgânicos do sal;
- os resultados de DRX das argilas (AST e ACT) mostraram a expansão basal na estrutura da argila organofílica, observada pelo aumento da distância interplanar basal;
- por meio do FTIR das argilas (AST e ACT), ficou evidenciada a presença da molécula do sal Praepagen HY na argila ACT;
- os resultados de TG, ATD e DSC das argilas (AST e ACT), mostraram que as argilas tiveram comportamento semelhante, com perdas de massas correspondentes à decomposição do sal quaternário de amônio utilizado, confirmando também a organofilização da argila;
- as curvas reológicas mostraram que após a estabilização do torque, não houve praticamente alteração do mesmo para a poliamida pura e seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso da argila AST. Por outro lado, para os sistemas com 1, 3 e 5% em peso de argila ACT, pôde-se verificar que com o aumento do teor de argila o torque aumentou progressivamente, evidenciando assim a possível interação da argila com o polímero;
- os difratogramas de DRX dos filmes obtidos com 1, 3 e 5% de argila sugerem a estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada;

- as curvas TG dos filmes obtidos com 1, 3 e 5% de argila, mostraram que não houve grandes mudanças no comportamento térmico da poliamida 6 pura em relação aos seus nanocompósitos;

- as curvas DSC mostraram que ocorreu uma diminuição da temperatura do pico de fusão, da entalpia de fusão e, um grau de cristalinidade maior em relação ao filme de PA6 pura;

- as fotomicrografias obtidas por MEV mostraram, para a seção transversal, uma camada aparentemente densa com ausência de poros, como também observado para a superfície.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter os filmes por outras técnicas, tais como: extrusão de filmes planos ou inversão de fases, para efeito de comparação;

- fazer um estudo comparativo dos nanocompósitos obtidos no Homogeneizador e no Reômetro de Torque Haake, para avaliar o grau da degradação dos mesmos.

7. REFERÊNCIAS

ABRE- Associação Brasileira de Embalagens, Histórico. Disponível em http://www.abre.org.br/apres_setor_historico.php, site acessado em 22/10/2009.

ALEXANDRE, M. & DUBOIS, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. In: Materials Science and Engineering. v.28, p. 1-163, 2000.

ALONSO, J. M. H.; SEDLAKOVA, Z.; MARAND, E. Gas Barrier Properties of Nanocomposites Based on “*in situ*” Polymerized poly (N-Butyl Methacrylate) in the Presence of Surface Modified Montmorillonite. In: Journal of Membrane Science. v. 349, p. 251-257, 2010.

ALONSO-HERRERA, J. M.; MARAND, EVA; LITTLE, JOHN C.; COX, STEVEN S., Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effects of processing conditions. In: Journal of Membrane Science. v.337, p.208-214, 2009.

BARBOSA, R., Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.

BARBOSA, R. Efeito de Sais Quaternários de Amônio na Organofilização de Argila Bentonita Nacional para o Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.

BOESEL, L. F., Nanocompósitos de Poli (tereftalato de etileno) e Argila - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2001.

BRAGANÇA, F. C. Nanocompósitos Poliméricos com Argila Preparados a partir de Dispersões Aquosas: Efeito dos Contra-íons e Auto-adesão. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2008.

CHANG, J. H.; AN, Y. U.; SUR, G. S. Poly (lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I: Thermomechanical properties, morphology and gas permeability. In: Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics. v.41, p. 94-103, 2003.

CHOUDALAKIS, G., GOTSIS, A. D., Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: a Review. In: European Polymer Journal. v.45, p.967-984, 2009.

COELHO, C. P. D. Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argilas Esmectíticas. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CARASTAN, D. J. Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos. Tese Doutorado em Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2007.

DARLEY, H. C. H. & GRAY, G. R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

DNPM- Departamento Nacional de Produção Mineral, Bentonita, Sumário Mineral Brasileiro, 2007.

ESPESO, J.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J. Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. In: Journal of Membrane Science. EUA, v.280, n.77, p.659-665, 2006.

FIEGENBAUM, F. Estudo da Compatibilização das Blendas PP/PA6 e PA6/EPR. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Brasil, 2007.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. In: *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.13, nº 4, p.212-217, 2003.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. In: *Polymer*. v. 44, p.3945-3961, 2003.

FROUNCHI, M.; DADBIN, S.; SALEHPOUR, Z.; NOFERESTI, M. Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites. In: *Journal of Membrane Science*. v.282, p.142-148, 2006.

GAIN, O.; ESPUCHE, E.; POLLET, E. O.; ALEXANDRE, M. O.; DUBOIS, O. Gas barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)/ clay nanocomposites: influence of the morphology and polymer/clay interactions. In: *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. v. 43-2, p. 205-214, 2005.

GUIMARÃES, T. R. Nanocompósitos de Elastômero SBR e Argilas Organofílicas. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.

JIANG, T.; WANG, Y.; YEH, J.; FAN, Z. Study on solvent permeation resistance properties of nylon 6/clay nanocomposite. In: *European Polymer Journal*. v.41, p.459-466, 2005.

LEITE, A. M. D. Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2008.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M.; Caracterização Estrutural de Argilas Bentoníticas Nacional e Importada: Antes e Após o Processo de

Organofilização para Utilização como Nanocargas. *Cerâmica*, v.54, p.303-308, 2008.

KOJUCH, L. R. Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6.6. Monografia ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Brasil, 2010.

MAIA, L. F. Desenvolvimento de Nanocompositos de Nylon6 para Aplicação em Membranas para Separação Óleo/Água. Monografia ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Brasil, 2008.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Santa Catarina, UFSC/EMC/LABMAT/LCMAI, 2007, Apostila. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf .

MARTINS, A. B. Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Relatório ANP/PRH-25, 2007.

MEDEIROS, K. M. Desenvolvimento de Membranas de Nanocompósitos de Poliamida66/Argila Bentonítica Obtidas por Solução para Separação Água-Óleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2010.

MEDEIROS, V. N. Obtenção de Argila Organofílica para Preparação de Nanocompósitos de Poliamida 6.6 para Aplicações em Membranas para Separação Água-Óleo. Monografia ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.

MIRI, V.; PERSYN, O.; LEFEBVRE, J.-M.; SEQUELA, R. Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6. In: *European Polymer Journal*. v.45, p.757–762, 2009.

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

PAZ, R. A. Efeito do Peso Molecular da Poliamida 6 no Desenvolvimento de Nanocompósitos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2008.

PICARD, E.; GÉRARD, J.F.; ESPUCHE, E.; Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melting blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. In: *Journal of Membrane Science*. v.313, p.284-295, 2008.

PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Barrier Properties of Nylon 6-Montmorillonite Nanocomposite Membranes Prepared by Melt Blending: Influence of the Clay Content and Dispersion State. Consequences on Modeling. In: *Journal of Membrane Science*. v. 292, p. 133-144, 2007.

RAY, S. S. & OKAMOTO, M. Polymer/ Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing. In: *Progress in Polymer Science*, v.28, p.1539-1641, 2003.

RANADE, A.; D'SOUZA, N. A.; GNADE, B.; DHARIA, A. Nylon-6 and montmorillonite-layered silicate (MLS) nanocomposites. In: *Journal Plastic Film and Sheeting*. v.19, p. 271-285, 2003.

RODRIGUES, A. W. B; Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.

SANTOS, K. S.; Avaliação das Propriedades Finais dos Nanocompósitos de Polipropileno com Diferentes Argilas Organofílicas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo-SP, v. 1, 1989.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2^a ed. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, v. 3, 1992.

SENGUPTA, R.; BANDYOPADHYAY, A.; SABHARWAL, S.; CHAKI, T. K.; BHOWMICKA, A. K. Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties. In: Polymer. v. 46 p.3343–3354, 2005.

UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. United Kingdom, Rapra Technology Limited, 2004.

WU, Q.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. FT-IR spectroscopic study of hydrogen in PA/clay nanocomposites. In: Polymer. v.42, p.2445-2449, 2002.

YALCIN, B.; ERGUNGOR, Z.; KONISHI, Y.; CAKMAK, M.; BATUR, C. Molecular origins of toughening mechanism in uniaxially stretched nylon 6 films with clay nanoparticles. In: Polymer 49. p.1635-1650, 2008.

ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K; MEIRELES, C.; FILHO, G. R. Morphologic Analysis of Porous Polyamide 6,6 Membranes Prepared by Phase Inversion. In: Desalination. v. 221, p. 294-297, 2008.

APÊNDICE A

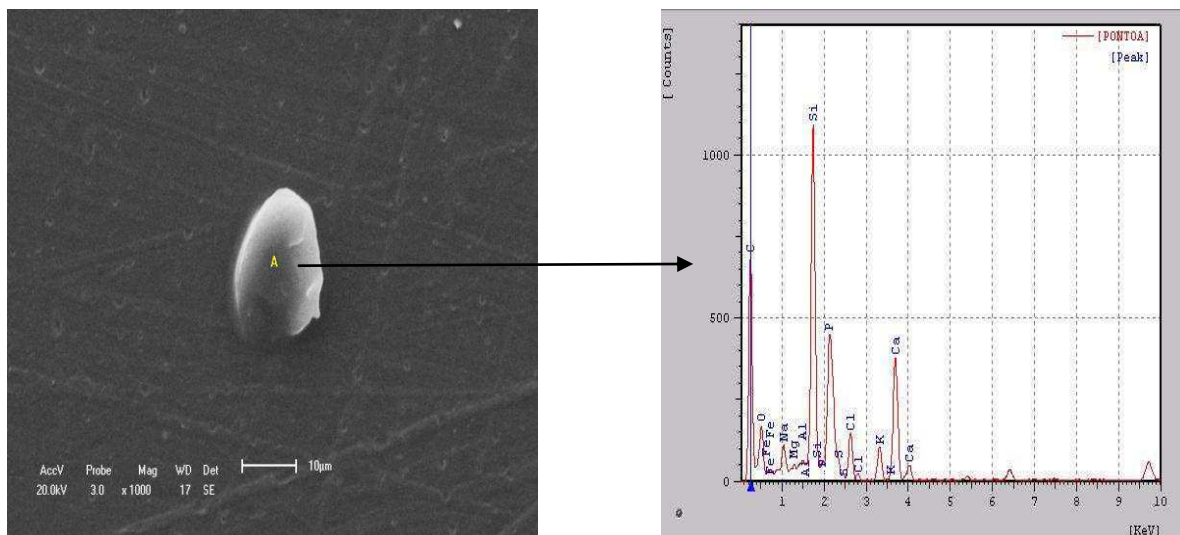


Figura A1: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico PA6 AST1% com a técnica de EDS para avaliar a partícula no ponto A em destaque

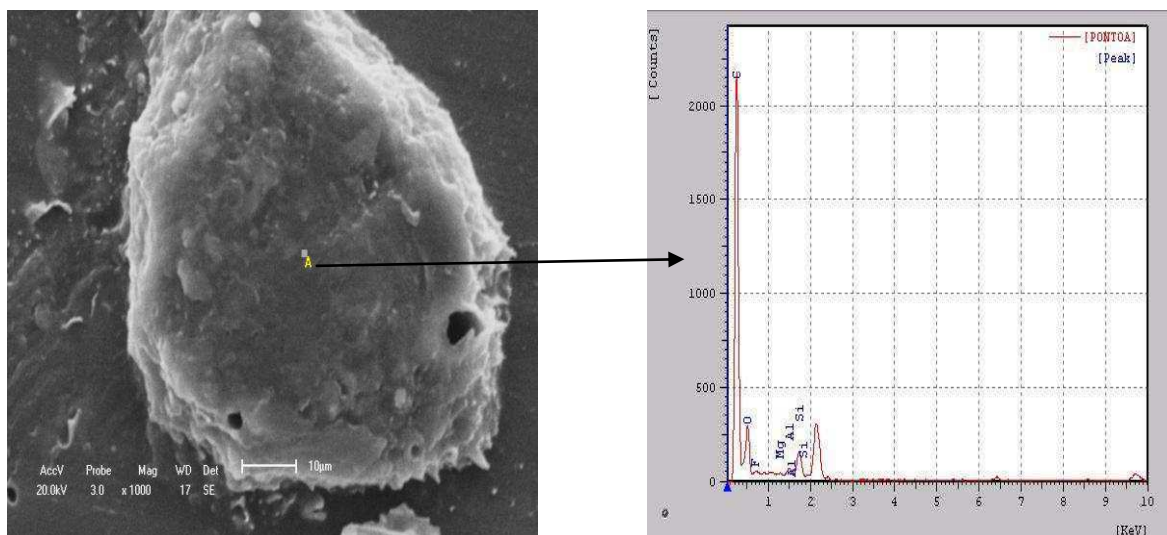


Figura A2: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico PA6 AST3% com a técnica de EDS para avaliar a partícula no ponto A em destaque

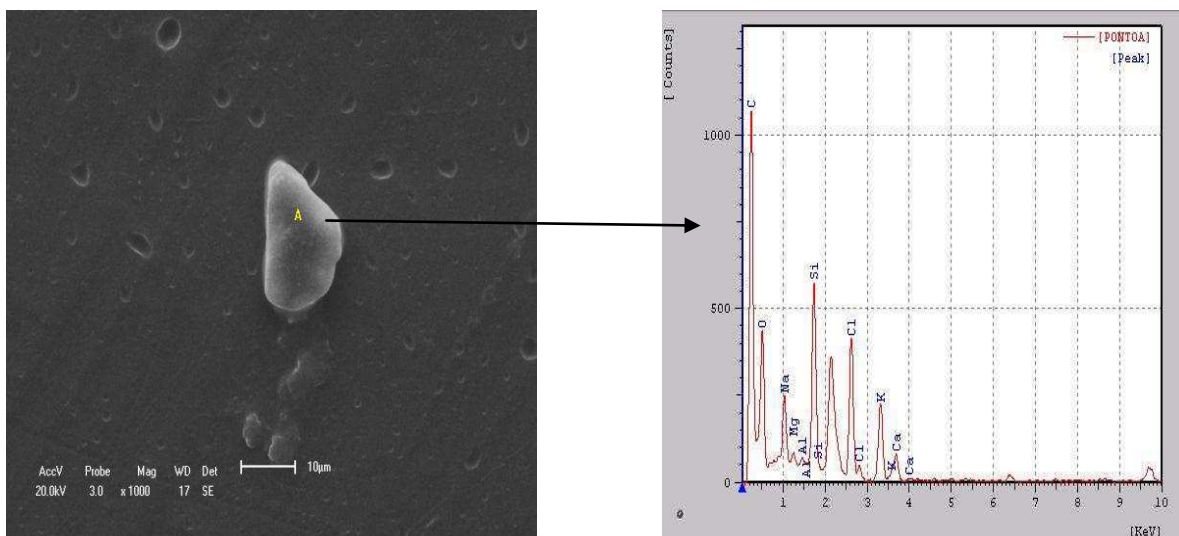


Figura A3: Fotomicrografia obtida por MEV para o filme polimérico PA6 AST5% com a técnica de EDS para avaliar a partícula no ponto A em destaque

