



INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE EPÓXI

Sânia Marques dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Rio de Janeiro
Dezembro de 2011

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ EPÓXI

Sânia Marques dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof^a . Rossana Mara da Silva Moreira Thiré , D. Sc.

Prof^a . Verônica Maria de Araújo Calado, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2011

Santos, Sânia Marques dos

Influência da adição de montmorilonita nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos com matriz de epóxi/ Sânia Marques dos Santos – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2011.

XV, 109 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 92-99.

1. Nanocompósitos. 2. Montmorilonita. 3. Resina epóxi.
4. Nanoargilas organofílicas. 5. Dutos aéreos. I. Bastian, Fernando Luiz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus avôs Benedito (*in memorium*) e Eunice, que apesar de terem pouca cultura, sempre fizeram questão de me incentivar a estudar desde os dois anos de idade.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me conduzir pelos caminhos da vida e me dar forças para segui-los.

Agradeço à minha família, em especial à minha irmã Júlia e ao meu namorado Marco Aurélio pelo encorajamento, suporte emocional, amor e compreensão de sempre.

Ao Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro pela formação que me permitiu chegar até aqui. Também à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE pela oportunidade de ampliar meus horizontes.

Ao meu orientador de mestrado Professor Doutor Fernando Luiz Bastian, pela orientação, incentivo e compreensão.

Às empresas BF-CLAY Especialidades Ltda. e Inpal S.A. Indústrias Químicas, por doarem as nanoargilas utilizadas para realizar este estudo.

Aos Professores Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., Marysilvia Ferreira da Costa, Verônica Maria de Araújo Calado e Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, por toda a disponibilidade em me ajudar e, às duas últimas professoras, por também aceitarem participar da defesa desta dissertação.

Aos técnicos do PEMM/ UFRJ: Ana Paula, Carla, Roberto, Robson e Rodrigo. Às técnicas Rosana, da Escola de Química (EQ)/ UFRJ e Noemia do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF), localizado no Centro de Ciências da Saúde (CCS)/ UFRJ, pela grande disponibilidade e carinho de sempre. Aos pós-graduandos Emanuel do Laboratório de Recobrimentos do PEMM e Geovânio do Laboratório de Polímeros que se disponibilizaram a realizar os ensaios de dureza. Ao funcionário da secretaria Francisco de Assis, que sempre trata a todos os alunos com carinho, respeito e dedicação.

À amiga de longa data, Roberta Helena Mendonça, por me apresentar ao PEMM/ UFRJ e me incentivar a fazer parte dele. Ao amigo e Mestre Luiz Antônio por plantar a idéia inicial deste estudo e estar sempre à disposição para ensinar e ajudar. Aos amigos que fiz nesta instituição, pela amizade, força e cooperação nos momentos difíceis: Aldeci, Ana Angélica, Camila, Carolina, Edilberto, Ledjane, Letícia, Marcelo, Marta, Miguel, Taila, Tatiana, Vitor.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE EPÓXI

Sânia Marques dos Santos

Dezembro/2011

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho inclui a pesquisa e desenvolvimento de nanocompósitos de matriz epóxi com quatro tipos de montmorilonitas organofílicas brasileiras. O objetivo é desenvolver uma matriz nanocompósita com morfologia intercalada, capaz de ser utilizada, futuramente, na fabricação de dutos aéreos, utilizando nanoargila brasileira. Os nanocompósitos foram produzidos via polimerização *in situ*, sob agitação mecânica durante 1h, a 4000 rpm e 2h de sonificação. A morfologia das argilas puras foi observada através de MEV. A morfologia intercalada e esfoliada dos nanocompósitos foi observada através de DRX e MET. Através de FTIR comprovou-se a estrutura organofílica das argilas estudadas, bem como a existência de interações entre a matriz e as nanoargilas. O nanocompósito de NANOLITE APA 30C 5%p/p destacou-se, apresentando melhores propriedades mecânicas, como maior resistência à tração, maior deformação antes da ruptura e, conseqüentemente, maior tenacidade. Em seguida, foram confeccionados nanocompósitos da argila NANOLITE APA 30C a 2,5; 5 e 7,5%p/p para verificar a influência da concentração nas propriedades térmicas (TGA e DMA) e mecânicas (ensaios de tração). Novamente o nanocompósito de NANOLITE APA 30C 5%p/p apresentou melhores resultados e, por isso, foi escolhido para ser submetido ao envelhecimento em água destilada a 65°C durante 100, 200, 350, 500, 1000, 1500 e 2000h. Verificou-se que o máximo de absorção foi atingido em 1500h, quando a resina pura absorveu 0,95% de água e o nanocompósito absorveu quase o dobro (1,74%). A 100h, o compósito se mostrou 22,5% mais resistente à tração, 62,9% mais tenaz e se deformou 41,8% a mais que a resina pura. Após este tempo, não houve diferença significativa entre as propriedades do nanocompósito e da resina pura.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

INFLUENCE OF MONTMORILLONITE ADITION ON THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY MATRIX NANOCOMPOSITES

Sânia Marques dos Santos

December/ 2011

Advisor: Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Material Science Engineering

This work includes research and development of epoxy matrix nanocomposites produced using four types of Brazilian organophilic montmorillonite clay as reinforcing phase. The goal is to develop an intercalated nanocomposite which can be used in future in the manufacture of air ducts. The nanocomposites were produced via *in situ* polymerization under mechanical stirring for 1 hour, at 4000 rpm and 2 hours of sonication. Initially the morphology of pure clay was observed by SEM. The intercalated and exfoliated morphology of nanocomposites was observed using XRD and TEM. FTIR confirmed the organophilic character of the clays, as well as the existence of interactions between them and the matrix. The NANOLITE APA 30C 5% w/w nanocomposite stood out among the rest, presenting better mechanical properties such as higher tensile strength, greater deformation before rupture and, consequently, higher toughness. Other nanocomposites were also prepared such as NANOLITE APA 30C to 2.5, 5 and 7.5 % w/w to check the influence of montmorillonite concentration on the thermal properties (TGA and DMA) and mechanical properties (tensile stress). Again NANOLITE APA 30C 5% w/w nanocomposite presented better results. Then, it was subjected to aging in distilled water at 65 ° C for 100, 200, 350, 500, 1000, 1500 and 2000h. It was found that the maximum absorption took place at 1500h, when the pure resin absorbed 0.95% of water while the nanocomposite absorbed almost twice (1.74%). At 100h, the material showed an increase of 22.5% in tensile strength, 62.9% in toughness and deformed 41.8% more than the neat resin. After this time, there was no significant difference between the properties of the nanocomposite and neat resin.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Nanocompósitos poliméricos.....	4
2.2. Montmorilonita.....	6
2.2.1. Estrutura da montmorilonita.....	6
2.2.2. Modificação da montmorilonita.....	7
2.3. Matriz de resina epóxi.....	8
2.4. Métodos de preparação de nanocompósitos.....	14
2.4.1. Dispersão da montmorilonita na fase matriz.....	14
2.4.2. Produção de nanocompósitos.....	16
2.5. Caracterização morfológica.....	18
2.5.1. Caracterização por difração de raios-X.....	18
2.5.2. Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão.....	20
3. MATERIAS E METODOLOGIA.....	21
3.1. Preparação dos nanocompósitos.....	21
3.1.1. Preparo das amostras de resina pura.....	24
3.1.2. Preparo das amostras dos nanocompósitos.....	25
3.2. Ensaio para a seleção da nanoargila mais adequada.....	26
3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
3.2.2. Difração de raios-X (DRX) com 2θ variando de 2 a 10°	29
3.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	30
3.2.4. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.2.5. Ensaio de tração.....	33
3.3. Ensaio para a seleção da concentração de nanoargila mais adequada..	35
3.3.1. Difração de raios-X (DRX) com 2θ variando de 2 a 80°	36
3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	36

3.3.3. Ensaio de tração.....	37
3.3.4. Análise termogravimétrica (TGA).....	37
3.3.5. Análise dinâmico-mecânica.....	38
3.4. Ensaio após envelhecimento higrotérmico.....	39
3.4.1. Absorção de água.....	40
3.4.2. Ensaio de tração.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Ensaio para a seleção da argila mais adequada.....	42
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	42
4.1.2. Difração de raios-X (DRX) com 2θ variando de 2 a 10°	47
4.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão.....	53
4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.1.5 Ensaio de tração.....	62
4.2. Ensaio para a seleção da concentração de nanoargila mais adequada..	66
4.2.1. Difração de raio-X (DRX) com 2θ variando de 2 a 80°	66
4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	69
4.2.3. Ensaio de tração.....	73
4.2.4. Análise termogravimétrica (TGA).....	75
4.2.5. Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	77
4.3. Ensaio após envelhecimento higrotérmico.....	80
4.3.1. Absorção de água.....	80
4.3.2. Ensaio de tração.....	83
5. CONCLUSÕES	87
5.1. A partir da etapa de seleção da argila mais adequada.....	87
5.2. A partir da etapa de seleção da concentração de argila mais adequada...	88
5.3. Após ensaios de envelhecimento higrotérmico.....	89
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

ANEXOS	100
Anexo 1 – Informativo técnico ORGANOCCLAY® AR S-60	100
Anexo 2 – Informativo técnico NANOLITE APA 30 C.....	101
Anexo 3 – Informativo técnico INPALTONE 560 GS.....	106
Anexo 4 – Informativo técnico INPALTONE 565 1 SD.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Esquema para demonstrar a nanoescala de reforços.....	4
Figura 2.2 –	Estrutura da montmorilonita.....	7
Figura 2.3 –	Esquema ilustrativo da modificação da montmorilonita.....	8
Figura 2.4 –	Representação esquemática do grupo epoxídico.....	8
Figura 2.5 –	Molécula de resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).....	9
Figura 2.6 –	Estrutura da rede tridimensional da resina sólida.....	9
Figura 2.7 –	Componentes elétricos e eletrônicos de resina epóxi.....	11
Figura 2.8 –	Utilização da resina epóxi para (a) revestimento com resistência química , (b) adesão de concreto e (c) reparo em tubulações.....	11
Figura 2.9 –	Exemplos de utilização da resina epóxi em adesivos para a indústria naval e de skateboard.....	12
Figura 2.10 –	Exemplos de utilização de laminados de resina epóxi e fibras de vidro.....	12
Figura 2.11 –	Moldes confeccionados em resina epóxi.....	13
Figura 2.12 –	Bijuterias com detalhes em resina epóxi.....	13
Figura 2.13 –	Ilustração esquemática da síntese de nanocompósitos.....	14
Figura 2.14 –	Possibilidades de dispersão da argila esmectita em matriz polimérica. (a) microcompósito convencional com tactóides; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado ordenado e (d) nanocompósito esfoliado desordenado.....	15
Figura 2.15 –	Lei de Bragg.....	18
Figura 2.16 –	Representação esquemática dos três casos extremos, típicos, de compósitos “polímero-argila” que podem ser obtidos na interação entre polímero e argilomineral.....	19
Figura 3.1 –	Fluxograma da seqüência de etapas para o preparo dos nanocompósitos e das amostras de resina epóxi pura.....	23
Figura 3.2 –	Estufa utilizada para aquecimento dos moldes e cura das amostras de resina epóxi pura e dos nanocompósitos.....	25
Figura 3.3 –	Imagens do (a) agitador mecânico e do (b) banho ultrassônico utilizados para o preparo dos nanocompósitos.....	26
Figura 3.4 –	Seqüência de ensaios para selecionar a argila mais adequada.....	27
Figura 3.5 –	Fotografias dos (a) stubs com as amostras, aguardando evaporação do etanol, antes de serem recobertos com ouro e (b) após o recobrimento.....	28

Figura 3.6 –	Fotografias do (a) metalizador, da (b) câmara de metalização aberta e do (c) detalhe interno da câmara.....	28
Figura 3.7 –	Microscópio eletrônico de varredura.....	29
Figura 3.8 –	Fotografias dos corpos de prova utilizados para DRX. (a) NLT 5%p/p e (b) RP.....	29
Figura 3.9 –	(a) Difratômetro de raios-X e do (b) detalhe do goniômetro vertical.....	30
Figura 3.10 –	Fotografias do (a) ultramicrótomo, da (b) vista superior da faca com ponta de diamante, (c) vista lateral da mesma faca e da (d) escala de cores utilizada para identificar a espessura dos cortes....	31
Figura 3.11 –	Imagens do (a) corpo de prova e (b) corte transversal suportado em tela de cobre.....	31
Figura 3.12 –	Microscópio eletrônico de transmissão.....	32
Figura 3.13 –	(a) Espectrofotômetro de absorção no infravermelho e do (b) detalhe da ponteira.....	33
Figura 3.14 –	(a) Máquina eletromecânica e (b) detalhe do extensômetro.....	34
Figura 3.15 –	(a) Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2. (b) Corpos de prova (NLT5%p/p mais acima e RP) após ensaio de tração.....	35
Figura 3.16 –	Molde utilizado para a fabricação dos corpos-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2. Vistas (a) superior e (b) frontal.....	35
Figura 3.17 –	Seqüência de ensaios para selecionar a concentração de argila mais adequada.....	36
Figura 3.18 –	(a) Analisador termogravimétrico e do (b) detalhe da microbalança.....	37
Figura 3.19 –	(a) Analisador dinâmico-mecânico e do (b) detalhe da sonda de flexão.....	38
Figura 3.20 –	Banho-maria.....	39
Figura 3.21 –	Seqüência de ensaios após envelhecimento higrotérmico.....	40
Figura 4.1 –	Micrografias de varredura eletrônica das argilas puras, com aumento de 300X. (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.....	43
Figura 4.2 –	Micrografias de varredura eletrônica das argilas puras, com aumento de 1000X. (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.....	44

Figura 4.3 –	Micrografias de varredura eletrônica das argilas puras, com aumento de 5000X. (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.....	45
Figura 4.4 –	Micrografias de varredura eletrônica das argilas puras, com aumento de 10000X. (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.....	46
Figura 4.5 –	Micrografia de varredura eletrônica da argila montmorilonita natural (MMT-Na), com aumento de 2000x.....	47
Figura 4.6 –	Difratogramas das argilas puras em comparação com a resina pura. (a) RP, (b) IGS, (c)ISD, (d) NLT, (e) OGC.....	48
Figura 4.7 –	Difratogramas dos nanocompósitos em comparação com a resina pura. (a) RP, (b) IGS 5%p/p, (c) ISD 5%p/p, (d) NLT 5%p/p, (e) OGC 5%p/p.....	50
Figura 4.8 –	Difratogramas dos nanocompósitos NLT 5%p/p e OGC 5%p/p.....	51
Figura 4.9 –	Difratogramas dos nanocompósitos em comparação com a resina pura e as argilas puras. (a) IGS, (b) ISD, (c) NLT, (d) OGC.....	52
Figura 4.10 –	Micrografias de transmissão eletrônica, com aumento de 3000X, dos nanocompósitos a 5%p/p das argilas (a) IGS, (b) ISD, (c) OGS e (d) NLT.....	54
Figura 4.11 –	Micrografias de transmissão eletrônica, com aumento de 5000X, dos nanocompósitos a 5%p/p das argilas (a) IGS, (b) ISD, (c) OGS e (d) NLT.....	55
Figura 4.12 –	Micrografias de transmissão eletrônica, com aumento de 85000X, dos nanocompósitos a 5%p/p das argilas (a) IGS, (b) ISD, (c) OGS e (d) NLT.....	56
Figura 4.13 –	Espectros de FTIR para a (a) resina pura e para as argilas puras (b) IGS, (c) ISD, (d) NLT e (e) OGC.....	57
Figura 4.14 –	Esquema representativo das ligações hidrogênio entre a resina epóxi e as camadas de argila.....	60
Figura 4.15 –	Espectros de FTIR para a (a) resina pura e para os diferentes nanocompósitos (b) IGS 5%p/p, (c) ISD 5%p/p, (d) NLT 5%p/p e (e) OGC 5%p/p.....	60
Figura 4.16 –	Gráficos de tensão x deformação para a (a) RP e para os nanocompósitos de (b) IGS, (c) ISD, (d) NLT e (e) OGC.....	62
Figura 4.17 –	Gráficos para a comparação da (a) tensão, (b) deformação e (c) tenacidade máxima da resina pura com os nanocompósitos.....	63

Figura 4.18 –	Difratogramas dos materiais puros (a) RP, (b) NLT e dos nanocompósitos (c) NLT 2,5%p/p, (d) NLT 5%p/p e (e) NLT 7,5%p/p.....	67
Figura 4.19 –	Espectros de FTIR para a (a) RP, (b) NLT, (c) NLT 2,5%p/p, (d) NLT 5%p/p e (e) NLT 7,5%p/p.....	70
Figura 4.20 –	Gráficos de tensão x deformação para a (a) RP e para os nanocompósitos (b) NLT 2,5%p/p, (c) NLT 5%p/p e (d) NLT 7,5%p/p.....	73
Figura 4.21 –	Gráficos para a comparação das médias de (a) tensão, (b) deformação e (c) tenacidade da resina pura com os nanocompósitos à 2,5; 5 e 7,5%p/p.....	74
Figura 4.22 –	(a) Curvas de degradação térmica para a resina pura e para os nanocompósitos de NLT à 2,5; 5 e 7,5%p/p. (b) Detalhe do final das curvas de degradação térmica.....	76
Figura 4.23 –	Curvas de $\tan \delta$ x temperatura, obtidas por DMA para os materiais (a) RP, (b) NLT 2,5%p/p, (c) NLT 5%p/p e (d) NLT 7,5%p/p.....	78
Figura 4.24 –	Comparação entre as curvas de $\tan \delta$ x temperatura, obtidas para os materiais em estudo.....	80
Figura 4.25 –	Gráfico de % absorção de água a 65°C para a resina pura e para o nanocompósito NLT 5%p/p.....	81
Figura 4.26 –	Gráficos para a comparação das médias de (a) tensão, (b) deformação e (c) tenacidade da resina pura com o nanocompósito à 5%p/p.....	84
Figura 4.27 –	Tendências da (a) tensão, (b) deformação e (c) tenacidade para a RP e o NLT 5%p/p com o tempo de envelhecimento.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades típicas da resina epóxi a 23°C.....	10
Tabela 3.1 – Lista de abreviaturas das argilas utilizadas e dos compósitos preparados.....	23
Tabela 4.1 – Picos relevantes e distâncias interplanares das argilas puras, obtidos com base nos difratogramas.....	48
Tabela 4.2 – Picos relevantes e distâncias interplanares dos nanocompósitos NLT 5%p/p e OGC 5%p/p, obtidos com base nos difratogramas de raios-X.....	51
Tabela 4.3 – Números de onda dos picos identificados nos espectros das argilas puras e dos nanocompósitos.....	58
Tabela 4.4 – Resumo dos resultados obtidos através do ensaio de tração para os nanocompósitos das argilas IGS, ISD, NLT e OGC e para a resina pura.....	63
Tabela 4.5 – Picos característicos dos planos cristalinos de segunda ordem do plano (001) e distâncias interplanares da argila pura e dos nanocompósitos.....	67
Tabela 4.6 – Picos obtidos com base nos difratogramas da resina e da argila puras e dos nanocompósitos.....	68
Tabela 4.7 – Números de onda dos picos identificados nos espectros da resina pura, da argila pura e dos nanocompósitos a 2,5; 5 e 7,5%p/p.....	72
Tabela 4.8 – Resumo dos resultados obtidos através do ensaio de tração para a resina pura e os nanocompósitos à 2,5; 5 e 7,5%p/p.....	74
Tabela 4.9 – Resultados obtidos através da degradação térmica dos materiais.....	76
Tabela 4.10 – Resultados de Tg a partir do máximo da curva de $\tan\delta$ x temperatura.....	79
Tabela 4.11 – Porcentagem em massa de água absorvida para a resina pura e o nanocompósito NLT 5%p/p ao longo do tempo de envelhecimento.....	82
Tabela 4.12 – Resumo dos resultados obtidos através do ensaio de tração variando-se os tempos de envelhecimento para os nanocompósitos NLT 5%p/p para a resina pura.....	85

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são materiais multifásicos, nos quais pelo menos uma das fases constituintes possui dimensões menores que 100nm (AJAYAN *et al*, 2003). O prefixo *nano* vem do grego antigo e significa anão. Para se ter uma noção de tamanho, o nanômetro equivale a uma bilionésima parte do metro (10^{-9} m) (PIRES, 2006).

Os nanocompósitos começaram a despertar interesse na década de 80 quando o Laboratório de Pesquisas da Toyota produziu um nanocompósito de poliamida e argila, utilizado na confecção de autopeças para o modelo Toyota Camry (PIRES, 2006). Desde então, o desenvolvimento de nanocompósitos de matrizes poliméricas e nanopartículas inorgânicas tem sido o foco de pesquisas científicas, tendo em vista a necessidade de atender à crescente demanda por materiais com características de durabilidade a longo prazo, estabilidade térmica e dimensional, entre outras, impostas para muitas aplicações em engenharia (WOO *et al*, 2008). Esses materiais se diferenciam dos compósitos convencionais por conta da grande interação interfacial gerada pela dispersão uniforme da nanocarga na matriz.

Diversas matrizes poliméricas, como poli (metacrilato de metila), poliamida, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli (tereftalato de etileno), poli (cloreto de vinila), copoli (acrilonitrila/ butadieno/ estireno), resinas acrílicas e epóxi, entre outras, têm sido empregadas na preparação de nanocompósitos. Nos dias atuais, as aplicações incluem as áreas automobilística, de embalagens, médica, odontológica e farmacêutica, de filmes anti corrosão, de adesivos, de materiais têxteis, de dutos utilizados na indústria de exploração e produção de petróleo, etc. (SANT'ANNA, s/d; PAIVA *et al*, 2006; MAYWORM, 2009; MARTINS, 2009; SOBRINHO, 2009; CHEN *et al*, 2004).

A resina epóxi é um dos polímeros termorrígidos que vem despertando especial interesse em muitas aplicações industriais devido à sua alta resistência mecânica, baixa viscosidade, baixa volatilidade, baixa contração durante a cura, baixa fluência e boa adesão a muitos substratos (ISIK *et al*, 2003).

Dentre os tipos de argila utilizados para a produção de nanocompósitos, a montmorilonita, de origem natural, merece destaque, pois apresenta razão de aspecto bastante elevada devido à sua excelente capacidade de delaminação, além de alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização. Essa argila é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm

unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. Por isso foi enquadrada no grupo dos filossilicatos 2:1. As dimensões laterais de uma folha variam desde 300 Å até várias micra, enquanto sua espessura pode chegar a 1 nanômetro (PAIVA *et al*, 2006). Apesar das suas qualidades, a montmorilonita em seu estado natural é hidrofílica, o que a torna quimicamente incompatível com as cadeias poliméricas. Portanto, é necessário que essa argila sofra um processo de modificação artificial para torná-la organofílica e desta forma, compatível com a matriz polimérica (COELHO *et al*, 2007; PAIVA *et al*, 2008; SILVA *et al*, 2008).

Estudos científicos mostram que a introdução de pequenas quantidades de uma fase inorgânica dispersa em escala nanométrica no polímero provoca melhoras significativas nas propriedades de barreira, resistência à chama, estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência à degradação ambiental (raios ultravioleta e absorção de água), o que a torna potencial candidata para aplicações que exijam alto desempenho (WOO *et al*, 2008; MAYWORM, 2009; ISIK *et al*, 2003; GU *et al*, 2003; CARRASCO *et al*, 2008; ZHOU *et al*, 2006).

No caso de dutos aéreos (estruturas que ficam expostas ao tempo), a análise do comportamento mecânico após um período de exposição aos raios ultravioleta e à absorção de água é necessária, na tentativa de simular a exposição ao sol e à chuva. Dados sobre o efeito combinado desses dois fatores também são de grande valia.

Para que o desempenho solicitado ao material seja alcançado, a incorporação de fibras é essencial. Existem diversos tipos de fibras contínuas que podem ser utilizadas, de acordo com o propósito a que se destinam e das propriedades desejadas para o produto final. As mais utilizadas para a confecção de dutos com matriz polimérica são: fibras de vidro e carbono.

Tem-se observado um crescente desenvolvimento de polímeros reforçados com argila ou com fibras, mas o uso combinado desses dois agentes de reforço ainda não foi muito explorado (MANFREDI *et al*, 2008). Apesar da escassez de dados sobre nanocompósitos de resina epóxi/ montmorilonita reforçados com fibras, existem algumas publicações sobre o assunto (HAQUE *et al*, 2003; KORNMANN *et al*, 2005). Dentro desse contexto, a proposta deste estudo foi avaliar a influência da adição de montmorilonita organofílica no comportamento térmico e mecânico de nanocompósitos dessa argila com resina epóxi. A motivação é a produção de uma matriz nanocompósita (resina epóxi + nanoargila), com morfologia intercalada, posto que, nessa configuração, o material exibe melhor resistência à degradação ambiental (WOO *et al*, 2007). Tudo isso, visando o desenvolvimento de um material de alto desempenho, capaz de ser utilizado, futuramente, na fabricação de dutos aéreos reforçados com fibras.

Na fase inicial, avaliaram-se os nanocompósitos produzidos com quatro montmorilonitas organofílicas diferentes para averiguar qual argila provocou melhora nas propriedades térmicas e mecânicas do material. Para tal, foram produzidos corpos de prova de resina epóxi pura e dos nanocompósitos de resina epóxi/ montmorilonita a 5% p/p (em relação à resina). Em uma etapa posterior, após escolhida uma entre as quatro argilas, foram produzidos corpos de prova de resina epóxi pura e dos nanocompósitos de resina epóxi/ montmorilonita a 2,5; 5 e 7,5% p/p (em relação à resina) para avaliação da influência da concentração de argila nas propriedades. E, por último, foram conduzidos os ensaios após envelhecimento higrotérmico, incluindo absorção de água e resistência à tração, com o intuito de verificar a resistência após a exposição às intempéries (degradação frente a fatores ambientais como chuva ou umidade e temperatura).

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos poliméricos são materiais multicomponentes que consistem de duas ou mais fases, sendo, no mínimo, uma dessas fases, contínua (CALCAGNO, 2007). Nanocompósitos, por sua vez, são materiais compósitos, nos quais a matriz é polimérica e a fase reforço tem pelo menos uma de suas dimensões na faixa nanométrica. Pequenos acréscimos da fase de reforço fazem com que esse tipo de material possua um grande potencial não apenas em termos de melhores propriedades mecânicas, mas também no que diz respeito às propriedades térmicas, elétricas, ópticas, entre outras. A principal razão para a melhoria de todas essas propriedades é a elevada área superficial para um dado volume, que promove uma excelente interação interfacial com a matriz. Já que as interações químicas e físicas são essencialmente controladas pela superfície, os reforços nanofásicos podem apresentar propriedades muito maiores que as das fibras de uso conhecido (MALLICK, 2007).

Nanomateriais tipicamente utilizados como agentes de reforço incluem nanopartículas, nanotubos, nanofibras, nanofios e fuleranos (HUSSAIN *et al*, 2006). Reforços em escala nanométrica apresentam-se em muitas formas e tamanhos. Para facilitar o entendimento, os nanoreforços foram agrupados em três categorias, conforme mostrado na Figura 2.1.

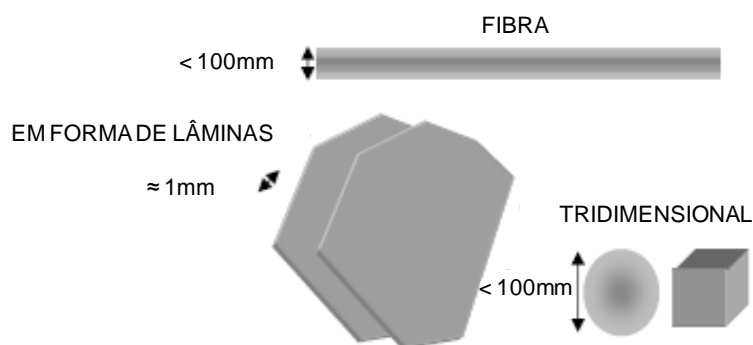


Figura 2.1 – Esquema para demonstrar a nanoescala de reforços (adaptado de AJAYAN et al, 2003).

Fibras ou tubos possuem diâmetros menores que 100nm e razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) de pelo menos 100. As razões de aspecto

podem chegar até 10^6 (nanotubos de carbono). Reforços nanométricos em forma de placas ou folhas são materiais laminados, de espessura da ordem de 1nm, mas com razão de aspecto nas duas outras dimensões de pelo menos 25. As nanoargilas são exemplos de reforços tipo placas ou folhas. Dentro dessa classe mineral, especialmente a dos silicatos, é de grande importância, superando qualquer outra, pois compõe cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais mais comuns. As partículas de dimensões relativamente equiaxiais menores que 100nm, constituem os reforços tridimensionais (3D). Os métodos de processamento e as propriedades dos nanocompósitos resultantes dependem fortemente da geometria desses reforços (AJAYAN *et al*, 2003).

Segundo CALCAGNO (2007), a nanotecnologia é conhecida hoje como uma das áreas mais promissoras para o desenvolvimento tecnológico deste século. A autora reitera afirmando que o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem surgido como uma atividade de pesquisa multidisciplinar, cujos resultados podem ampliar as aplicações dos polímeros em benefício de diversas atividades industriais e econômicas.

Nanocompósitos de silicatos laminados são uma nova classe de compósitos que têm despertado especial interesse industrial e acadêmico desde que pesquisadores da Toyota desenvolveram o nanocompósito de argila com nylon-6, deixando claro que esses materiais exibem propriedades físicas, mecânicas e térmicas superiores às dos compósitos convencionais (macro e microcompósitos). Essa performance é alcançada mesmo adicionando-se pequenas quantidades de argila à matriz polimérica, menos que 5% p/p, segundo alguns autores. Esse fato torna os nanocompósitos muito mais leves que os compósitos tradicionais, facilita seu processamento e os torna competitivos frente a outros materiais para aplicações específicas. Entre os potenciais precursores de nanocompósitos, os filossilicatos (ou silicatos em camada) têm recebido especial atenção, dentre eles, a montmorilonita (MMT). As características que justificam seu uso na preparação de nanocompósitos são:

- o fato de ser a mais abundante da classe dos filossilicatos,
- sua capacidade de se dispersar em folhas individuais, possibilitando um aumento de 100 vezes na razão de aspecto quando comparada com as partículas não dispersas ou parcialmente dispersas e
- a possibilidade de modificar sua superfície química, através da troca de íons com cátions orgânicos ou inorgânicos (BOTTINO *et al*, 2009; MANFREDI *et al*, 2008).

2.2. MONTMORILONITA

São denominadas argilas as rochas encontradas na natureza, constituídas predominantemente de argilominerais, podendo possuir outros constituintes como minerais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos e sais solúveis. A formação dessas rochas, constituídas essencialmente por argilomineral montmorilonítico, se dá pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (SILVA *et al*, 2008).

Este nome foi dado à argila identificada por Knight, em 1896, em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou, na França (PAIVA *et al*, 2008).

A montmorilonita é encontrada na natureza sob a forma de montmorilonita sódica e está disponível em vários lugares ao redor do mundo. No Brasil, ocorre atualmente nos estados da Paraíba, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul. As principais aplicações da bentonita no país são como aglomerante em areias de fundição, com 45% do consumo total, na pelotização de minério de ferro com 30% do consumo, e os outros 25% do consumo estão distribuídos entre a perfuração de poços de petróleo e para captação de água, terra higiênica para gatos, indústrias química e farmacêutica, e clarificantes.

2.2.1. Estrutura da montmorilonita

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante dentro de seu grupo. Sua fórmula química geral é dada por $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, em que M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+1} que balanceia a carga negativa é chamado cátion *trocável*, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. Sua estrutura é cristalina, em camadas, compostas por placas finas e de forma arredondada quando *in natura* (montmorilonita sódica), ou irregular, quando modificada organicamente (montmorilonita organofílica). Possui partículas de tamanhos que podem variar de 0,1 – 2,0 μm em diâmetro, com tamanho médio de aproximadamente 0,5 μm e formato de placas ou lâminas (PAIVA *et al*, 2008). Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas, conforme mostra a Figura 2.2. As forças de coesão entre as diferentes unidades estruturais são menos intensas que aquelas existentes entre os constituintes de uma mesma folha, o que possibilita a delaminação na direção paralela

a das folhas. Tais folhas geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada à argila e, quando bem dispersas na matriz, podem conferir reforço a ela, já que apresentam módulo elevado. (CALCAGNO, 2007).

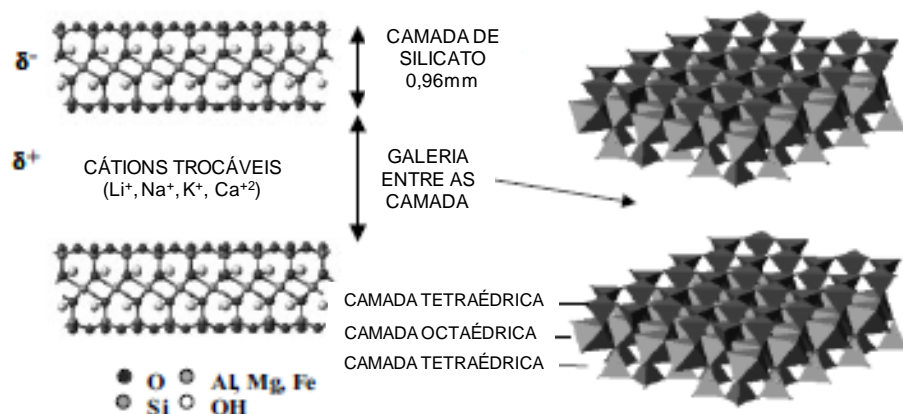


Figura 2.2 – Estrutura da montmorilonita (filossilicato 2:1) (adaptado de AJAYAN *et al*, 2003).

2.2.2. Modificação da montmorilonita

As argilas são substancialmente inorgânicas, não possuindo, a princípio, compatibilidade química com a matriz polimérica, que é essencialmente orgânica. Para torná-las mais compatíveis entre si, é necessária uma etapa de organofilização dessas argilas.

Essa etapa envolve a modificação dos silicatos através da reação com cátions quaternários de alquilamônio. O objetivo é facilitar a intercalação do polímero entre as galerias da argila e, conseqüentemente, favorecer a dispersão dela na matriz. A presença de modificadores orgânicos (surfactantes) diminui a energia superficial do silicato, provoca a expansão do espaço interlamelar e, em alguns casos, estes surfactantes podem reagir com a matriz polimérica ou iniciar a polimerização (MANFREDI *et al*, 2008).

COELHO *et al* (2007) citam que os compostos quaternários de amônio mais empregados nesses produtos são fabricados no Brasil, especialmente a partir de óleo de coco (C12 a C16) e de sebo (C18), ambos ricos em ácidos graxos para a produção das alquilaminas com cadeias de C12 a C18.

A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. A representação esquemática deste processo de organofilização da montmorilonita pode ser vista na Figura 2.3.

Além disso, os surfactantes podem ser propositalmente escolhidos para atuar como compatibilizante entre as superfícies da argila e da matriz polimérica.

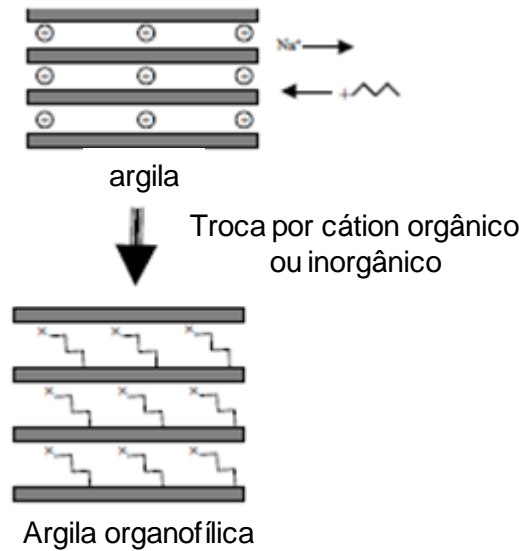


Figura 2.3 – Esquema ilustrativo da modificação da montmorilonita (adaptado de AJAYAN *et al*, 2003).

2.3. MATRIZ DE RESINA EPÓXI

De acordo com Mallick (2007), o termo resina epóxi se refere tanto ao pré-polímero quanto ao sistema resina curada/ endurecedor, sendo o primeiro constituído de oligômeros de baixo peso molecular que possuem um ou mais grupos epóxi por molécula. No geral, o grupo característico possui um anel triangular, no qual existem ligações muito tensionadas entre dois átomos de carbono e um de oxigênio, conforme a Figura 2.4.

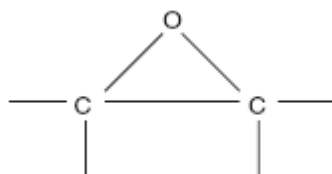


Figura 2.4 – Representação esquemática do grupo epoxídico (MALLICK, 2007).

Essa tensão ocorre porque os ângulos de ligação no anel triangular são muito inferiores aos ângulos de ligação normais C-C e C-O. Isso faz com que estas moléculas sejam bastante reativas, principalmente na presença de doadores de prótons. É daí que vem a facilidade e rapidez de cura desses polímeros (HARPER, 2006).

O diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuja fórmula estrutural está ilustrada na Figura 2.5, é um dos monômeros mais comumente utilizados.

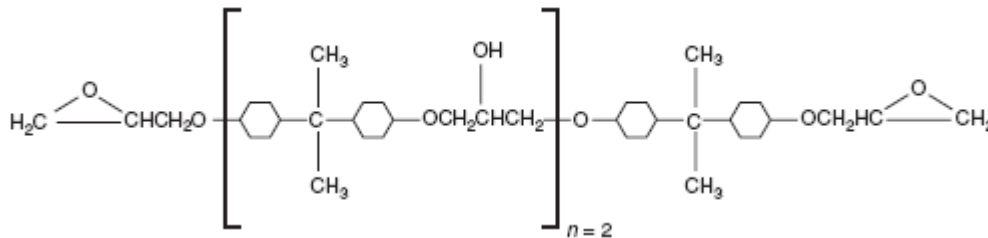


Figura 2.5 – Molécula de resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (MALLICK, 2007).

Pode-se também misturar outros ingredientes ao líquido inicial, como diluentes para reduzir a viscosidade e flexibilizantes para melhorar a resistência ao impacto da resina epóxi curada, já que essa é bastante quebradiça devido às reticulações ou ligações cruzadas que se formam durante o processo de cura. A estrutura tridimensional da resina sólida formada após a cura está esquematizada na Figura 2.6.

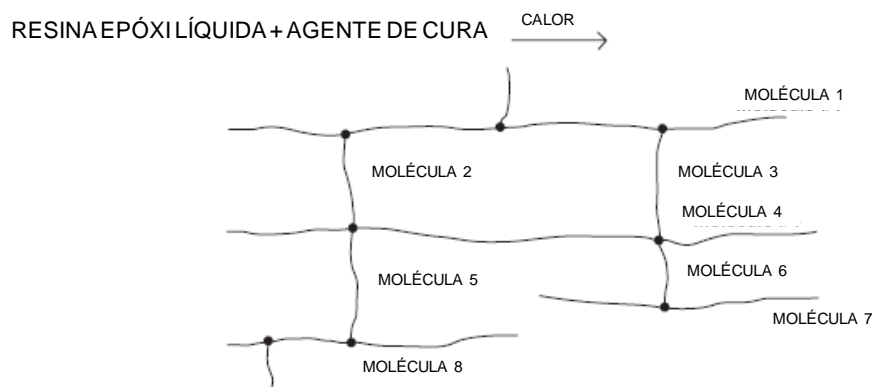


Figura 2.6 – Estrutura da rede tridimensional da resina sólida (adaptado de MALLICK, 2007).

A densidade de ligações cruzadas é o fator determinante das propriedades da resina. Geralmente, seu aumento provoca melhora no módulo de elasticidade, na temperatura de transição vítrea, na estabilidade térmica, bem como na resistência

química. Em contrapartida, a deformação e a tenacidade à fratura são reduzidas. Algumas propriedades típicas da resina epóxi são citadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades típicas da resina epóxi a 23°C (MALLICK, 2007)

PROPRIEDADES TÍPICAS DA RESINA EPÓXI	
Densidade (g/cm ³)	1,2 - 1,3
Resistência à tração, MPa (psi)	55 -130 (8,000 - 19,000)
Módulo de Elasticidade, GPa (10 ⁶ psi)	2,75 - 4,10 (0,4 - 0,595)
Razão de Poisson	0,2 - 0,33
Coefficiente de expansão térmica, 10 ⁻⁶ m/m	50 - 80 (28 - 44)
Contração após a cura, %	1 - 5

Essas resinas estão entre os termorrígidos mais utilizados. Isso ocorre porque essa classe de resinas possui muitas vantagens sobre os demais termorrígidos, a saber:

- ampla variedade de propriedades devido ao grande número de monômeros, agentes de cura e outros modificadores disponíveis comercialmente,
- não libera componentes voláteis durante a cura,
- possui baixa contração durante a cura,
- excelente resistência a solventes e outros produtos químicos,
- excelentes propriedades adesivas, compatíveis com uma gama de reforços, fibras e outros substratos.

Por outro lado, as resinas epóxi são mais caras e, normalmente, necessitam de um longo período para cura (MAI, YOU, 2000; MALLICK, 2007).

As resinas epóxi são utilizadas em várias aplicações na indústria elétrica e eletrônica como isoladores, encapsulantes, adesivos. Elas possuem altas rigidez dielétrica e dureza, excelente aderência, elevada resistência química e podem ser aplicadas à temperatura ambiente ou curadas em estufa, ou seja, são extremamente versáteis. Após aplicadas e curadas as resinas são extremamente resistentes e impermeáveis, ficando os componentes encapsulados totalmente invioláveis. Exemplos desses componentes estão ilustrados na Figura 2.7.

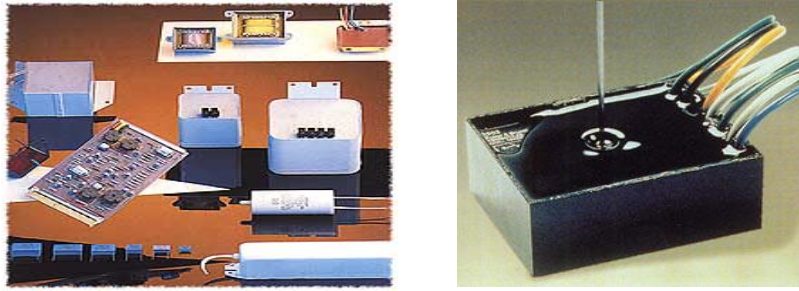


Figura 2.7 – Componentes elétricos e eletrônicos de resina epóxi.

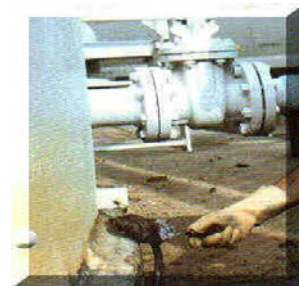
Também são utilizadas em manutenção industrial e como adesivo, agente selante ou calafetante, solda a frio, primer anticorrosivo, revestimento com resistência química, etc. Na construção civil, elas são utilizadas para reconstituição de concreto, adesão de concreto novo com velho, remendo de trincas e fissuras, junta de dilatação e rejunte, piso industrial monolítico e em reparos de emergência onde estão envolvidas situações críticas em linhas de alimentação que não podem parar em indústrias químicas e petroquímicas e plataformas marítimas, além aplicações de revestimentos especiais em reservatórios e pisos. A Figura 2.8 mostra alguns desses exemplos.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.8 – Utilização da resina epóxi para (a) revestimento com resistência química , (b) adesão de concreto e (c) reparo em tubulações .

Além de uso como adesivos nas indústrias eletrônicas e na construção civil, as resinas epóxi também são utilizadas como adesivos de metais e madeiras para colagem automotivas, naval, lazer (ex.: skateboard), moveis, aeronaves, estruturas, aeromodelismo e onde houver necessidade de um adesivo termofixo de grande poder aderente, com boa resistência química, térmica e mecânica, conforme ilustrado na Figura 2.9.



Figura 2.9 – Exemplos de utilização da resina epóxi em adesivos para a indústria naval e de skateboard.

As resinas epóxi líquidas são muito utilizadas em laminados de fibras sintéticas como as de vidro, carbono e kevlar e também com fibras naturais como a juta, o sisal, o algodão, etc. Devido à sua alta resistência mecânica e química, ela é utilizada em laminados especiais onde as resinas convencionais de laminação, como os poliésteres insaturados, não atendem aos requisitos necessários, encontrando aplicação na confecção de tubulações, tanques, aeronaves, embarcações, veículos de alta performance, artigos esportivos, revestimentos especiais, etc (MARTINS, 2009). Na Figura 2.10 é possível visualizar alguns dos exemplos supracitados.



Figura 2.10 – Exemplos de utilização de laminados de resina epóxi e fibras de vidro.

Devido às suas características de alta resistência mecânica e estabilidade dimensional, as resinas epóxi também são usadas para confeccionar protótipos, modelos e moldes com muita rapidez, com um custo muito inferior a moldes metálicos. Possuem boa resistência à abrasão e impactos, o que permite a moldagem a frio. Exemplos destes moldes são mostrados na Figura 2.11.



Figura 2.11 – Moldes confeccionados em resina epóxi.

Podem ser utilizadas em bijuterias, em sistemas de colagem de pedras, metais e plásticos e por possuir brilho e transparência com sistemas de cura a temperatura ambiente ou em leves aquecimentos (40° C) proporcionando uma superfície lisa e brilhante podendo ser pigmentado ou não, são utilizados também como recobrimentos, películas rígidas ou flexíveis, preenchimentos de vãos, imitação de pedras, etc, conforme exemplos ilustrados na Figura 2.12.



Figura 2.12 – Bijuterias com detalhes em resina epóxi.

Materiais de alto desempenho também são fabricados a partir da resina epóxi, como exemplo pode-se citar:

- adesivos com excelente coesão, integridade estrutural e propriedades adesivas para vários tipos de substratos;
- revestimentos ou coberturas para dutos e outros equipamentos situados em plantas de indústrias químicas, o que confere integridade superficial e/ou acabamento a estas estruturas;
- laminados de compósitos reforçados com fibras de vidro (fiber reinforced composites ou FRP's), nos quais as funções da resina ou matriz são distribuir a tensão entre as fibras para melhorar a eficiência estrutural e enrijecer a estrutura para torná-la útil mecanicamente;

- risers rígidos, tubulações usadas para transporte de águas de serviço e as lanças do queimador de gás em plataformas de exploração de petróleo (MARTINS, 2009; FARO, 2008; SILVA *et al* 2006).

2.4. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

O processamento é um dos fatores limitantes para a comercialização de nanocompósitos. As primeiras tentativas de processamento de compósitos poliméricos reforçados por nanoargilas requeriam métodos comercialmente inviáveis. O desenvolvimento da nanotecnologia trouxe novas perspectivas e hoje já existem métodos economicamente viáveis, que foram se desenvolvendo de acordo com o conhecimento adquirido ao longo dos anos.

Uma das maiores dificuldades, neste sentido, é a dispersão adequada da nano fase. Caso ela não ocorra, podem se formar agregados que atuam como defeitos, comprometendo a área superficial e, conseqüentemente, limitando as propriedades do produto final.

O primeiro passo para se conseguir uma boa dispersão das nanoargilas na matriz polimérica, é abrir as galerias existentes entre as lamelas da nano fase. Isto é feito através da troca de cátions inorgânicos ali presentes por cátions orgânicos. Esta etapa de modificação ou organofilização, também favorece a compatibilidade entre a argila e a matriz, já que provoca certa organofilicidade na primeira (COELHO *et al*, 2007; SILVA *et al*, 2008).

2.4.1. Dispersão da montmorilonita na fase matriz

As argilas organicamente modificadas podem ser dispersas nos polímeros através de várias metodologias. A Figura 2.13 ilustra resumidamente as etapas essenciais para a síntese de nanocompósitos.



Figura 2.13 – Ilustração esquemática da obtenção de nanocompósitos.

Polímeros com alta polaridade têm maior afinidade com as argilas, que são materiais essencialmente inorgânicos, e por isso, intercalam-se facilmente entre suas galerias.

Quando uma argila é dispersa em uma fase polimérica, podem se formar três tipos de estrutura, a saber:

- ***Microcompósito***: estrutura de fase separada (formação de tactóides, ou pacotes de lamelas), na qual as cadeias poliméricas não intercalam as camadas da argila, levando à formação de materiais com propriedades similares às dos compósitos convencionais.
- ***Nanocompósito intercalado***: quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores às de um compósito convencional.
- ***Nanocompósito esfoliado***: quando a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, o que maximiza as interações entre estas duas fases, resultando em materiais com propriedades físicas e mecânicas otimizadas (PAIVA *et al*, 2006). A esfoliação pode ser ordenada ou aleatória, dependendo do tipo de processamento.

Pode ainda acontecer uma dispersão híbrida, na qual duas ou mais das estruturas supracitadas estejam presentes (CALCAGNO, 2007).

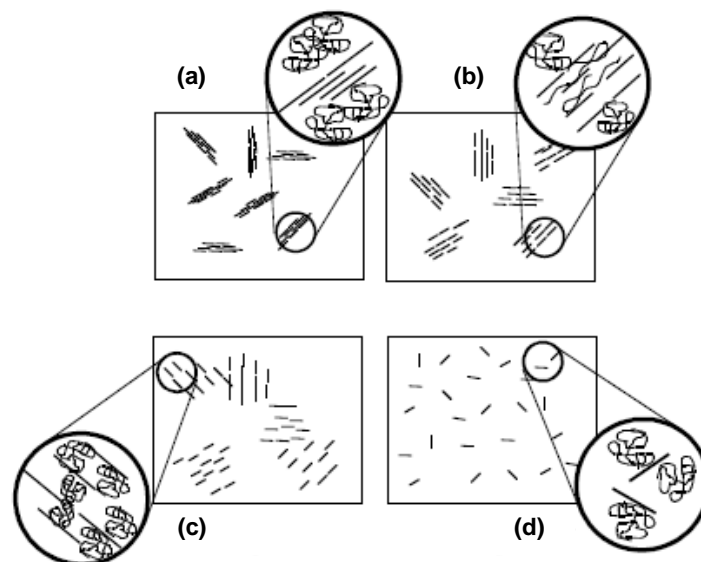


Figura 2.14 – Possibilidades de dispersão da argila esmectita em matriz polimérica. (a) microcompósito convencional com tactóides; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado ordenado e (d) nanocompósito esfoliado desordenado (adaptado de AJAYAN *et al*, 2003).

2.4.2. Produção de nanocompósitos

A polimerização em solução envolve a mistura da argila e do polímero em uma solução comum. As folhas de silicato são dispersas em um solvente no qual o polímero está solubilizado. O polímero adsorve nas folhas delaminadas e quando o solvente é evaporado (ou a mistura é precipitada), obtém-se o nanocompósito. Outras variações deste método são os processamentos em emulsão ou suspensão.

Na polimerização *in situ* a argila e o monômero estão contidos na mesma solução, onde se inicia a polimerização. A argila atrai as moléculas de monômeros polares diretamente para as galerias organicamente modificadas, até que seja atingido um equilíbrio. Esta etapa é denominada “inchamento da argila no monômero”. A polimerização ocorre entre as camadas, reduzindo a polaridade das moléculas que estão intercaladas, deslocando o equilíbrio. Isto permite que novas espécies polares difundam entre as camadas e, progressivamente, promovam a sua dispersão. Esta será a metodologia empregada neste trabalho. Nesta técnica também é possível que o monômero permaneça adsorvido na superfície das placas ou ancorado por técnicas que utilizam radicais livres.

Outra maneira de se promover a intercalação é proceder a mistura da argila com o polímero fundido, fazendo uso ou não de cisalhamento, a temperaturas superiores à de fusão. Este processo é conhecido como intercalação por fusão e só é aplicado para polímeros termoplásticos.

Uma vez que a argila tenha sido intercalada na matriz polimérica, os nanocompósitos podem ser processados através dos métodos convencionais. Esta última etapa do processamento é determinante para as propriedades finais do material produzido. Normalmente, a mistura facilita a dispersão em nanoescala e pode levar ao alinhamento das cadeias do polímero e/ou das lamelas da argila (AJAYAN *et al*, 2003).

O modo de preparo de nanocompósitos de matriz epóxi com montmorilonita organofílica, varia de acordo com a morfologia que se deseja obter do material e também conforme a utilização a que ele se destina. Alguns pesquisadores estudaram as propriedades e o preparo de nanocompósitos de resina epóxi e argilas organofílicas.

Manfredi *et al* (2008) estudou a influência da adição de montmorilonita à matriz de um compósito reforçado por fibras unidirecionais produzido via pultrusão nas propriedades mecânicas e de absorção de água. Para tal utilizou a resina epóxi DER 383 (Dow Chemicals), anidrido Lindride 62 (Dow Chemicals), argilas: Closite® 30B e Closite® 10^a (Southern Clay Products) e fibras de vidro tipo E, com γ -amino-propil-trietóxi-silano: E8208 (Isotex®). As indicações para o preparo dos nanocompósitos foram:

- 1) Misturar sob agitação mecânica a quantidade desejada de argila à resina durante 2h, a temperatura ambiente.
- 2) Preparar o compósito reforçado com fibras por pultrusão à temperatura ambiente.
- 3) Introduzir o molde na estufa para a cura, aplicando o seguinte ciclo térmico: 120 min a 80°C, 90 min a 120°C e 120 min a 140°C.

Zainuddin *et al* (2009) combinaram a aplicação de nanoargilas e experimentos de envelhecimento acelerado para estudar a durabilidade a longo prazo dos nanocompósitos a fim de compreender o comportamento e as diferenças entre os polímeros puros e com adição de argila. Os materiais utilizados foram resina epóxi SC 15 (Applied Poleramic Inc.) parte A: diglicidiléter de bisfenol A e parte B: endurecedor. Para preparar os nanocompósitos, eles seguiram as seguintes etapas:

- 1) Aquecer previamente a quantidade desejada de argila a 100°C por 2h.
- 2) Degaseificar previamente a argila para evitar a formação de bolhas.
- 3) Adicionar a argila à resina mantendo a agitação magnética por 2h a fim de obter uma dispersão uniforme.
- 4) Misturar a dispersão descrita no item anterior com o endurecedor na taxa de 10:3, utilizando um agitador mecânico (800 rpm) durante 5 minutos.
- 5) Manter o sistema reacional dentro de um dessecador a vácuo durante 30 minutos para a remoção de bolhas.
- 6) A cura é realizada a temperatura ambiente durante 24h. argila: Nanomer® I-28 E (Nanocor Inc.)

A produtora de nanoragilas organofílicas Nanocor, afim de mostrar que a adição da argila Nanomer I.30 na resina epóxi melhora a resistência, as propriedades térmicas e de barreira em relação ao polímero puro, indicou, em seus informativos técnicos, o modo para a produção de nanocompósitos:

- 1) Pré-aquecer a resina entre 75-90°C.
- 2) Dosar vagarosamente a argila na resina sob agitação mecânica durante 5-10 min
- 3) (tempo necessário para a formação de uma dispersão uniforme). A agitação deve ser vigorosa o suficiente para compensar o aumento de viscosidade causado pela adição da argila. Este aumento ocorre devido à dispersão de partículas muito pequenas com alta área superficial.
- 4) Adicionar o agente de cura. Não se deve ultrapassar os 100°C, já que partículas muito pequenas podem manifestar efeito catalítico, causando autopolimerização. Além disso, o tempo de gel também é reduzido com a adição de argila.
- 5) O material curado deve ser degaseificado e moldado sob condições normais.

2.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Os métodos mais utilizados para a caracterização de nanocompósitos são a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão. O segundo é o complemento essencial para o primeiro, pois através da técnica de DRX não é possível determinar a distribuição espacial da argila, nem a existência de heterogeneidades no compósito (como por exemplo a existência de estruturas intercaladas e esfoliadas ao mesmo tempo).

2.5.1. Caracterização por difração de raios-X

Este método é amplamente utilizado para fazer a avaliação da dispersão da argila na matriz polimérica, através da comparação entre as medidas dos espaçamentos entre os planos cristalinos (d) das argilas puras e dos nanocompósitos. A técnica se baseia no princípio da difração de raios-X pelos cristais do material em um processo onde estes raios são espalhados pelos elétrons sem a mudança do comprimento de onda (dispersão de Bragg). O feixe difratado (produzido por espalhamento) só apresenta máximos (picos) quando são satisfeitas algumas condições geométricas como o paralelismo entre os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra e a manutenção da distância interplanar (d) destes planos. Para o espalhamento em fase de ambos os planos, a diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimento de onda ($n \lambda$). Esta condição é descrita pela Lei de Bragg (Figura 2.15 e Equação 2.1).

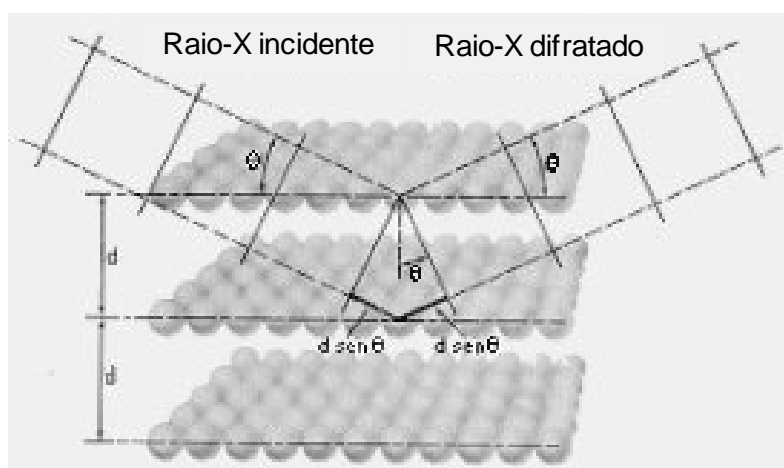


Figura 2.15 – Lei de Bragg

(fonte: <http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raiosx/raiosx-6.htm>)

Equação 2.1

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Onde:

n = número inteiro relacionado com o plano cristalino (neste caso = 1, já que o plano é (001))

λ = comprimento de onda da radiação utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,54060 \text{ \AA}$)

d = espaço entre os planos cristalinos (distância interplanar)

θ = ângulo formado entre a radiação e a superfície do material

COELHO e colaboradores (2007) citam que o nanocompósito pode se apresentar sob diversas morfologias, facilmente identificadas através de DRX. Esta técnica identifica os microcompósito e nanocompósito intercalado. Já o nanocompósito delaminado (ou esfoliado) não apresenta picos na DRX e somente é caracterizado indiretamente, pela variação de suas propriedades, e diretamente, por meio do exame através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de cortes ultrafinos, conforme ilustrado na Figura 2.16.

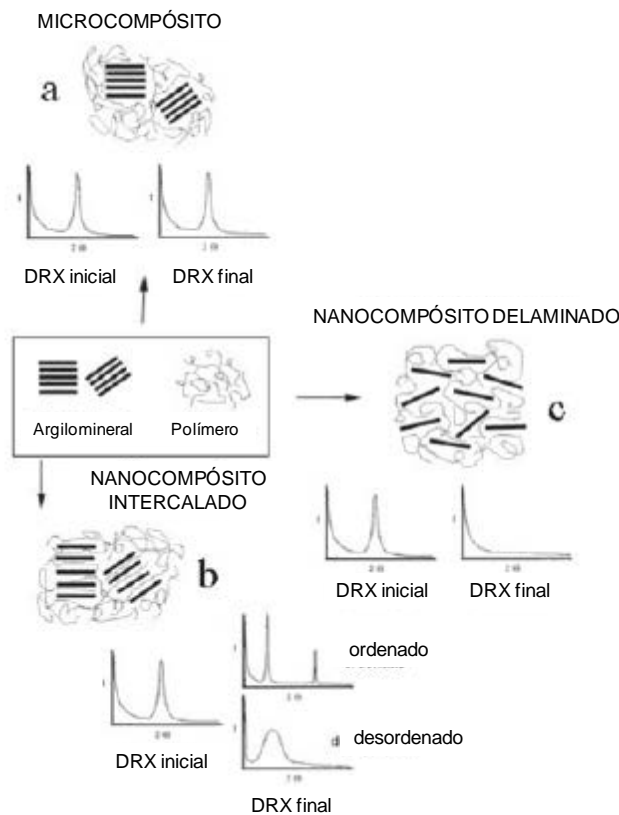


Figura 2.16 – Representação esquemática dos três casos extremos, típicos, de compósitos “polímero-argila” que podem ser obtidos na interação entre polímero e argilomineral (COELHO *et al*, 2007).

2.5.2. Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

Esta análise é complementar à DRX, pois permite uma avaliação qualitativa da estrutura interna e da distribuição espacial de fases diferentes através de uma visualização direta da amostra. Baseia-se nos espalhamentos elásticos e inelásticos originados pelas interações entre o feixe de elétrons e a matéria. Estes espalhamentos ocorrem devido às diferentes densidades dentro da amostra ou às diferentes interações físicas entre os elétrons e a amostra. A diferença de número atômico entre os componentes das argilas (Si, O e Al) e dos polímeros (basicamente C e H) origina contraste na imagem, possibilitando a visualização da morfologia, até mesmo sem o auxílio de técnicas de tingimento para contraste. Através desta técnica também é possível a avaliação do tamanho e da distribuição das partículas.

Além das técnicas para a caracterização morfológica, outras técnicas para a caracterização térmica e mecânica também são de grande valia no estudo do comportamento de materiais. A técnica de ensaio de tração, utilizada para a caracterização mecânica, bem como aquelas para a caracterização térmica (análise termogravimétrica e análise dinâmico-mecânica) serão discutidas adiante, no Capítulo 3.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo será explanada a metodologia empregada, bem como os materiais utilizados para a realização deste estudo. Para estabelecer uma seqüência lógica para a seleção da nanoargila e possibilitar um entendimento claro dos experimentos realizados e seus objetivos, este estudo foi subdividido em quatro etapas:

- 3.1. Preparação dos nanocompósitos
- 3.2. Ensaio para a seleção da nanoargila mais adequada
- 3.3. Ensaio para a seleção da concentração de nanoargila mais adequada
- 3.4. Ensaio após envelhecimento higrotérmico

As três primeiras etapas são consideradas preliminares porque a partir delas foi possível definir:

- a argila que resultou em nanocompósito intercalado com a resina epóxi,
- os melhores tempos de agitação e sonificação para a formação deste nanocompósito e
- a concentração que apresentou melhores propriedades mecânicas e térmicas,

De posse destes resultados, foi realizada uma quarta rodada de ensaios para avaliar o comportamento do material após sofrer envelhecimento higrotérmico (etapa 3.4).

O detalhamento de cada uma destas etapas (de ensaios) será feito à medida que a ordem dos ensaios for sendo descrita.

3.1. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Este item descreve a metodologia empregada para o preparo dos nanocompósitos de MMT-org a 5% p/p + Ep. Esta metodologia foi elaborada baseando-se nos dados descritos por vários pesquisadores como YASMIN *et al*, 2005; LIU *et al*, 2004; JIA *et al*, 2007; WANG *et al*, 2007; KOWALCKZYC *et al*, 2008; WEIBING *et al*, 2003 e MAYWORM, 2009, sabendo-se que não é necessária a completa esfoliação das lamelas para atingir melhoras significativas na resistência térmica, mecânica e à degradação ambiental (ISIK *et al*, 2003; COELHO *et al*, 2007).

Também será descrita a preparação dos corpos de prova de resina pura, que servirão como ensaio em branco para comparação com os nanocompósitos.

As matérias-primas utilizadas para a confecção das amostras de resina pura e dos nanocompósitos foram:

- 1) Sistema epóxi de cura a quente fabricado pela Huntsman, composto por
 - 1.1. Araldite® LY 556 (resina epóxi)
 - 1.2. Aradur® 917 (anidrido, utilizado como agente endurecedor)
 - 1.3. Accelerator DY 070 (imidazol, utilizado como agente acelerador)

- 2) Argilas organofílicas fabricadas pela Inpal S.A. Indústrias Químicas
 - 2.1. INPALTONE 560 GS
 - 2.2. INPALTONE 565 ISD

- 3) Argilas organofílicas fabricadas pela BF-CLAY Especialidades Ltda.
 - 3.1. ORGANOCCLAY AR S-60 (Aditivo reológico sistema alifático/ aromático)
 - 3.2. NANOLITE APA 30-C (Aditivo reológico nanométrico para fluido de perfuração)

- 4) Desmoldante Terebentina fabricado pela Huntsman

- 5) Sistema epóxi de cura a frio para vedação dos moldes para ensaio de tração
 - 5.1. ARALDITE XAW 1465 BR (resina epóxi adesiva)
 - 5.2. ENDURECEDOR XHW 1466

A Tabela 3.1 contém as abreviaturas que serão utilizadas de agora em diante, visando facilitar a descrição das argilas utilizadas e dos compósitos preparados.

Tabela 3.1 – Lista de abreviaturas das argilas utilizadas e dos compósitos preparados

ABREVIATURA	MATERIAL
Ep	RESINA EPÓXI PURA ANTES DA CURA
RP	RESINA EPÓXI PURA CURADA
MMT-org	MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA
IGS	ARGILA INPALTONE 560-GS PURA
ISD	ARGILA INPALTONE 565-1-SD PURA
OGC	ARGILA ORGANOCLAY AR-S-60 PURA
NLT	ARGILA NANOLITE APA-30-C PURA
IGS 5%p/p	NANOCOMPÓSITO DE RESINA EPÓXI + 5%p/p de INPALTONE 560-GS
ISD 5%p/p	NANOCOMPÓSITO DE RESINA EPÓXI + 5%p/p de INPALTONE 565-1-SD
OGC 5%p/p	NANOCOMPÓSITO DE RESINA EPÓXI + 5%p/p de ORGANOCLAY AR-S-60
NLT 5%p/p	NANOCOMPÓSITO DE RESINA EPÓXI + 5%p/p de NANOLITE APA-30-C
NLT 2,5%p/p	NANOCOMPÓSITO DE RESINA EPÓXI + 2,5%p/p de NANOLITE APA-30-C
NLT 7,5%p/p	NANOCOMPÓSITO DE RESINA EPÓXI + 7,5%p/p de NANOLITE APA-30-C

A Figura 3.1 mostra a seqüência de etapas para o preparo dos nanocompósitos e das amostras de resina epóxi pura (para servir de ensaio em branco).

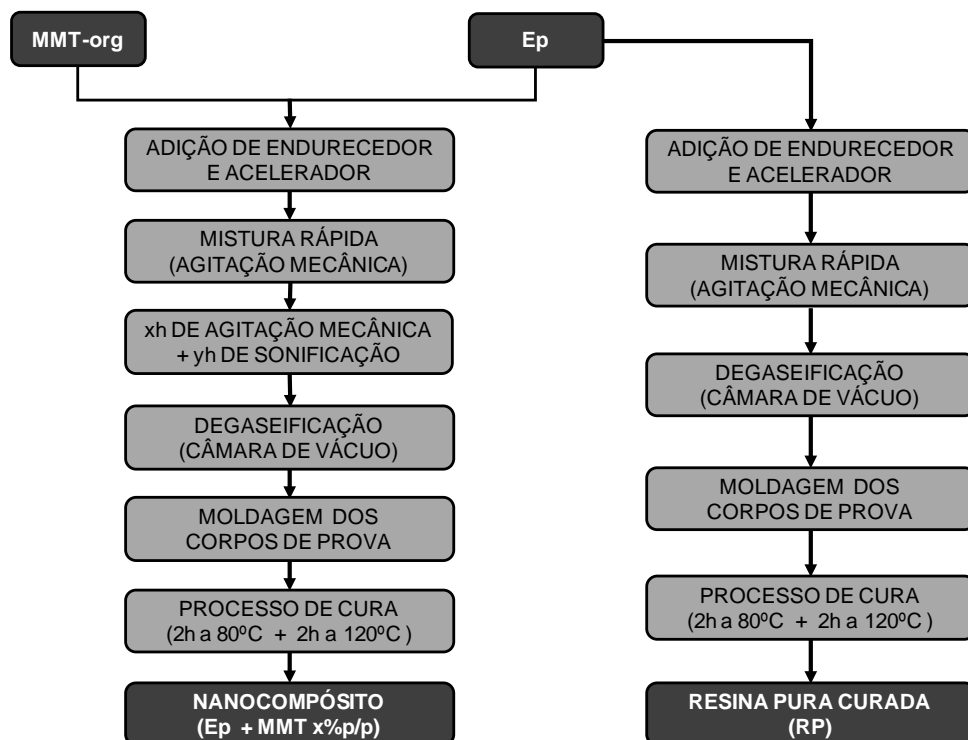


Figura 3.1 – Fluxograma da seqüência de etapas para o preparo dos nanocompósitos e das amostras de resina epóxi pura.

Todas as amostras foram preparadas nos Laboratórios de Compósitos (LACOM) e de Biopolímeros, ambos pertencentes ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/ UFRJ.

3.1.1. Preparo das amostras de resina pura

Em balança analítica Gehaka modelo AG-200, pesou-se o endurecedor (85%p/p em relação à massa de resina) e o acelerador (2%p/p em relação à massa de resina), utilizando-se béquer de 100 ml. Esta mistura foi levemente agitada com bastão de vidro, apenas para homogeneização. Na seqüência, pesou-se a resina pura, dentro do mesmo béquer, e a mistura foi novamente agitada com bastão de vidro, por aproximadamente 1 minuto. Como durante o processo de agitação são geradas muitas bolhas, a mistura foi levada ao um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo (câmara de vácuo) para degaseificação durante 15 minutos, visando diminuir a incorporação dessas bolhas ao material. Enquanto aguardou-se a degaseificação do sistema epóxi, os moldes iam sendo untados utilizando-se um pincel embebido em desmoldante. A mistura degaseificada foi vertida nos moldes previamente aquecidos a 80°C e levada à estufa Quimis, modelo Q317M (Figura 3.2) para a cura. O processo de cura se deu durante 2h a 80°C e mais 2h a 120°C, sendo necessários 30 minutos para elevar a temperatura de 80 para 120°C, totalizando 4,5h. Ao final do tempo de cura, aguardou-se até que fosse atingida a temperatura ambiente para retirar os corpos de prova dos moldes. Os moldes utilizados serão apresentados conforme a apresentação dos ensaios. No caso dos moldes dos corpos de prova para ensaio de tração, foi necessária a vedação com um sistema epóxi adesivo antes do envase para evitar que o seu conteúdo vazasse. O preparo deste sistema adesivo consistiu em pesar os dois componentes na proporção de 1:1, misturar bem com uma espátula e, por último, passar a mistura nas fendas dos moldes, de modo a vedá-los.



Figura 3.2 – Estufa utilizada para aquecimento dos moldes e cura das amostras de resina epóxi pura e dos nanocompósitos.

3.1.2. Preparo das amostras dos nanocompósitos

O preparo dos nanocompósitos se deu de forma similar ao da resina pura. A diferença é que após pesados o endurecedor e o acelerador, foi acrescentado 5%p/p (em relação à massa de resina) de MMT-org. Agitou-se levemente esta mistura, com bastão de vidro e, em seguida, acrescentou-se à resina. Esta mistura final foi levada ao agitador mecânico IKA Ultra-Turrax, modelo T25 digital durante 1h, utilizando a velocidade de 4000 RPM. Na seqüência, o material foi levado ao banho ultrassônico Quimis, modelo Q335 D durante 2h (Figura 3.3). A partir daí, o material foi degaseificado por 15 minutos e levado à estufa para a cura, seguindo a mesma programação utilizada para o preparo da resina pura.



(a)



(b)

Figura 3.3 – Imagens do (a) agitador mecânico e do (b) banho ultrassônico utilizados para o preparo dos nanocompósitos.

3.2. ENSAIOS PARA A SELEÇÃO DA NANOARGILA MAIS ADEQUADA

O objetivo desta etapa foi caracterizar as nanoargilas como recebidas e selecionar, em um universo de quatro amostras, uma nanoargila organofílica que resultasse em nanocompósito de morfologia intercalada, quando misturada à resina epóxi. Para tal, foram realizados ensaios microestruturais como MEV, DRX, MET e FTIR e o ensaio de tração para avaliar o desempenho mecânico dos nanocompósitos, seguindo uma marcha mostrada na Figura 3.4.

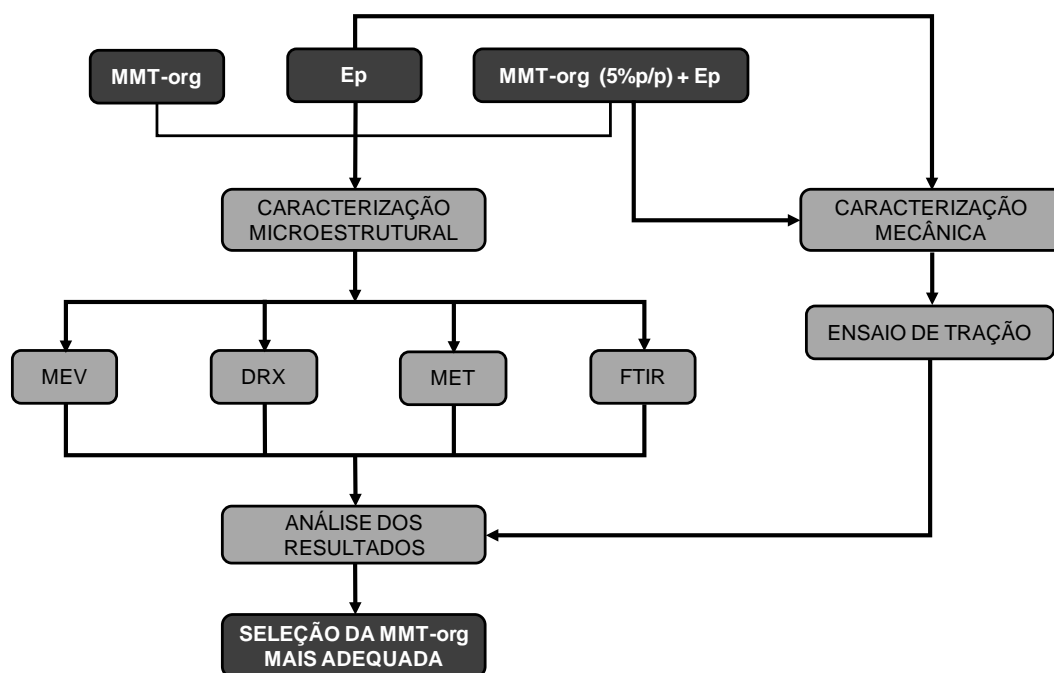


Figura 3.4 – Seqüência de ensaios para selecionar a argila mais adequada.

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens das argilas puras foram feitas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM, modelo 6460LV do Laboratório Multi-usuário de Microscopia Eletônica e Microanálise do PEMM/ COPPE/ UFRJ. Para este ensaio, foram preparadas soluções a 0,02%p/v de cada uma das amostras de argila em etanol P.A. Em seguida, foram colocadas duas gotas de cada solução em quatro diferentes porta-amostras ou stubs. Aguardou-se até que todo o etanol evaporasse e os stubs foram inseridos no metalizador Emitech, modelo K550 para serem recobertos com uma fina camada de ouro. Por fim, os stubs foram levados ao microscópio para a captura das imagens, utilizando sinal elétron secundário e tensão de 20 kV no filamento.

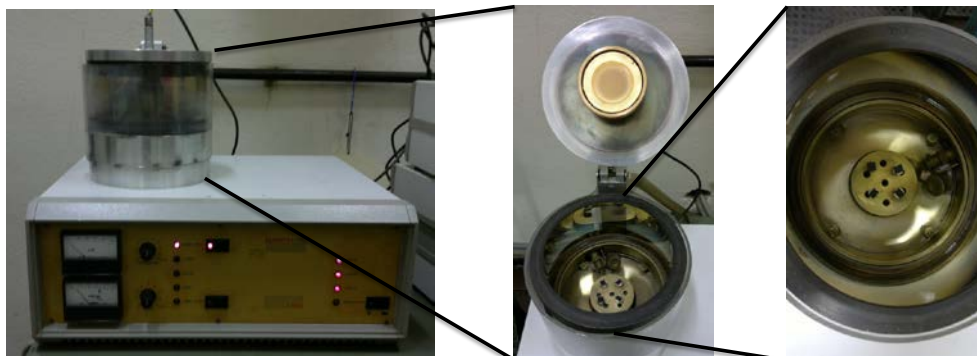


(a)



(b)

Figura 3.5 – Fotografias dos (a) stubs com as amostras, aguardando evaporação do etanol, antes de serem recobertos com ouro e (b) após o recobrimento.



(a)

(b)

(c)

Figura 3.6 – Fotografias do (a) metalizador, da (b) câmara de metalização aberta e do (c) detalhe interno da câmara.

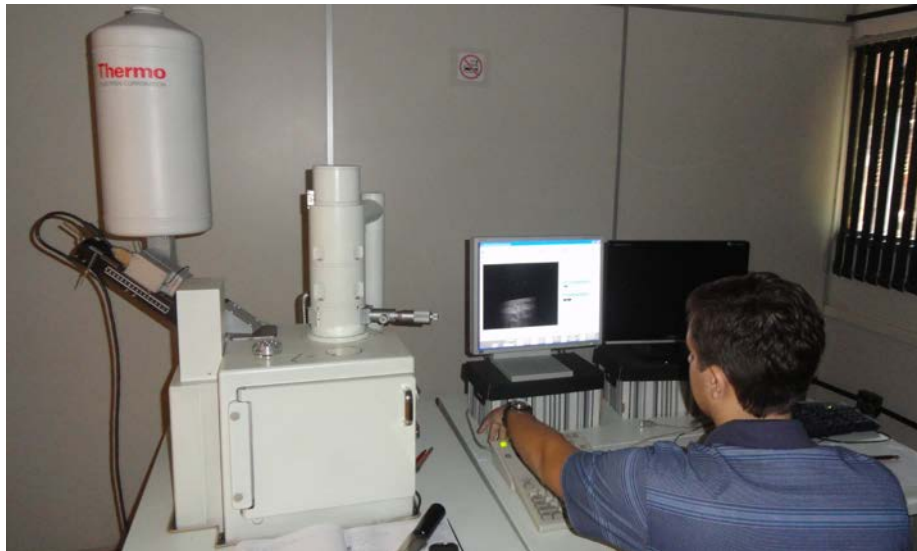


Figura 3.7 – Microscópio eletrônico de varredura.

3.2.2. Difração de raios-X (DRX) com 2θ variando de 2 a 10°

Para esta análise, foram utilizadas as argilas em pó, compactadas no porta-amostras e os nanocompósitos moldados sob a forma de círculos de 1mm de espessura e 15mm de diâmetro (Figura 3.8), de modo a caberem perfeitamente no referido porta-amostras. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório Multi-usuário de Caracterização de Materiais do PEMM/ COPPE/ UFRJ, em difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo DRX6000 (Figura 3.9), cuja fonte geradora de raios-X é composta por filamentos Cu, com radiação $K\alpha$ de comprimento de onda (λ) = 1,54060 Å. As condições de operação foram: 30 kV de potência, corrente de 30 mA e velocidade do goniômetro de 0,02°/s. A varredura se deu de $2\theta = 2$ até 10° .

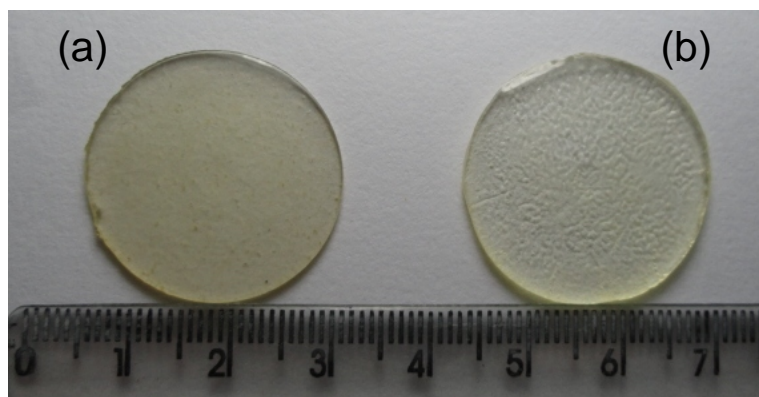


Figura 3.8 – Fotografias dos corpos de prova utilizados para DRX. (a) NLT 5%p/p e (b) RP.

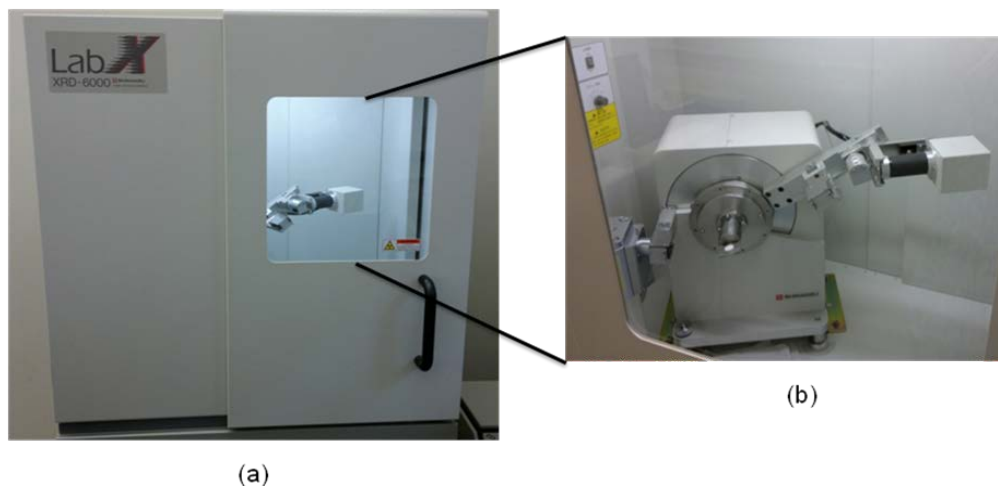


Figura 3.9 – (a) Difratômetro de raios-X e do (b) detalhe do goniômetro vertical.

Este método foi utilizado para fazer uma pré-avaliação da dispersão das quatro argilas utilizadas na matriz de resina epóxi, através da comparação entre as medidas dos espaçamentos entre os planos cristalinos (d) das argilas puras e dos nanocompósitos. É possível quantificar estes espaçamentos através da Lei de Bragg (Equação 2.1) (WOO, 2007).

Na seqüência, para suportar, qualitativamente, as informações morfológicas encontradas, as amostras dos nanocompósitos foram submetidas à microscopia eletrônica de transmissão.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

A preparação das amostras e captura das imagens foram realizadas no Laboratório de Ultra-estrutura Celular Hertha Meyer do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF), localizado no Centro de Ciências da Saúde (CCS)/ UFRJ.

Foram preparados corpos de prova retangulares medindo 15 X 5 X 3 mm. As amostras foram cortadas em ultramicrótomo da marca Leica modelo EM UC6, com o auxílio de faca de diamante Histo Drukker (Figura 3.10) e suportadas em uma tela de cobre (Figura 3.11). A espessura das amostras ficou em torno de 70 nm.

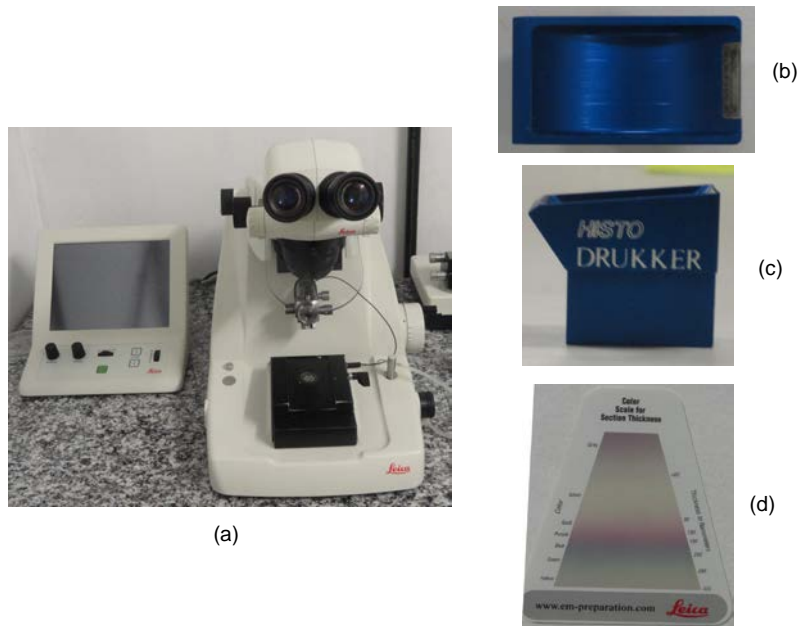


Figura 3.10 – Fotografias do (a) ultramicrótomo, da (b) vista superior da faca com ponta de diamante, (c) vista lateral da mesma faca e da (d) escala de cores utilizada para identificar a espessura dos cortes.

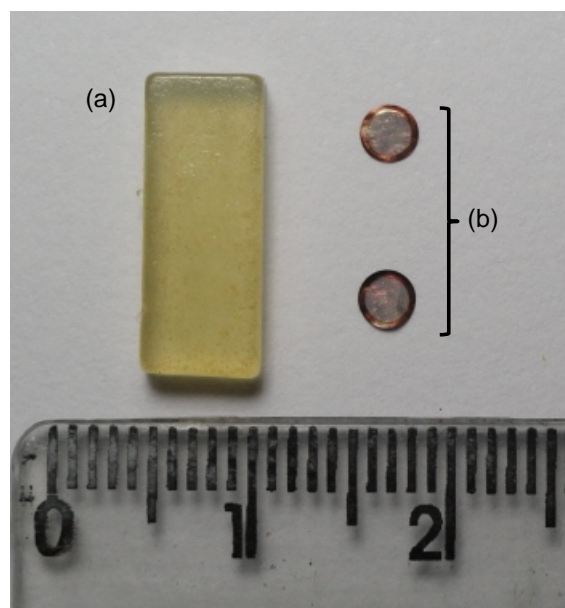


Figura 3.11 – Imagens do (a) corpo de prova utilizado para MET e (b) cortes transversais suportado em tela de cobre.

Em seguida, as imagens das amostras foram capturadas em microscópio eletrônico de transmissão Zeiss EM 900 (Figura 3.12), com auxílio do software Item.



Figura 3.12 – Microscópio eletrônico de transmissão.

3.2.4. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Neste ensaio foram utilizadas as argilas puras (pó), compactadas no porta-amostras e os nanocompósitos sob a forma de círculos de 1mm de espessura e 15mm de diâmetro, idênticos aos utilizados para o DRX. Os espectros foram obtidos no Laboratório Multi-usuário de Caracterização de Materiais do PEMM/ COPPE/ UFRJ, utilizando-se espectrofotômetro de absorção no infravermelho Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 (Figura 3.13), no módulo ATR 32 scan, com 4cm^{-1} de resolução e varredura do número de onda de $4000 - 500\text{cm}^{-1}$.

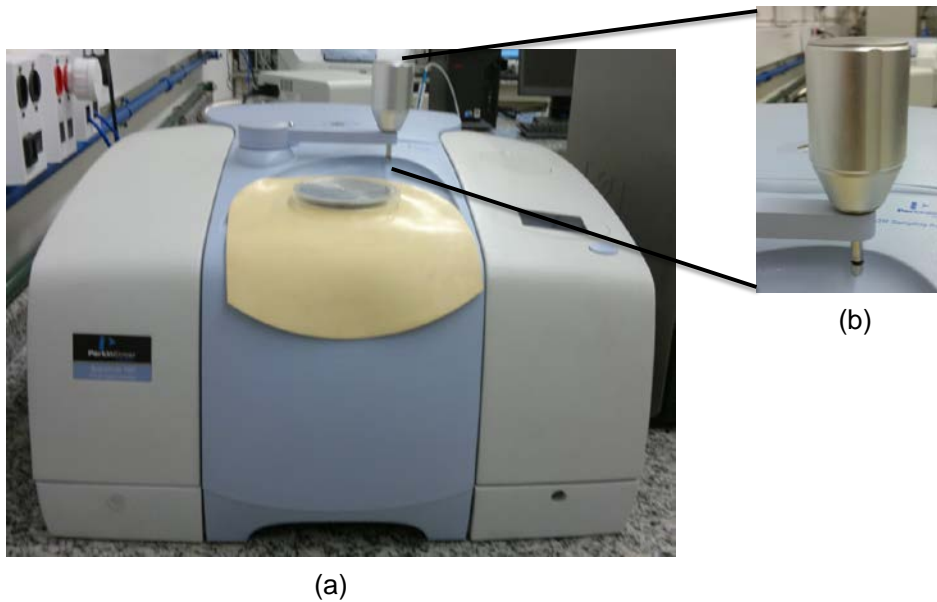


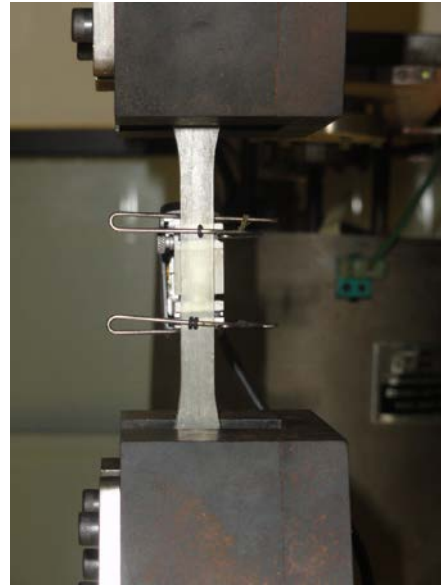
Figura 3.13 – (a) Espectrofotômetro de absorção no infravermelho e do (b) detalhe da ponteira.

3.2.5. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina eletromecânica EMIC, modelo DL 10000, de 100 kN de capacidade, localizada no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM/ COPPE/ UFRJ (Figura 3.14). As seguintes condições experimentais foram adotadas: célula de carga de 5 kN, velocidade de deslocamento do travessão de 2,0 mm/min e extensômetro EMIC posicionado no centro do corpo-de-prova, apresentando um distanciamento de 26,3 mm entre suas duas garras.



(a)



(b)

Figura 3.14 – (a) Máquina eletromecânica e (b) detalhe do extensômetro.

Os resultados foram adquiridos na forma de carga (N) e deslocamento (mm) e foram devidamente transformados em tensão (MPa) e deformação (%), conforme as equações 3.2 e 3.3.

Equação 3.2

$$tensão = \frac{carga}{área}$$

Equação 3.3

$$deformação = \frac{deslocamento}{largura} \times 100$$

Os corpos-de-prova foram produzidos segundo a Norma ISO 527-2, em moldes de aço. As dimensões indicadas pela Norma e a fotografia do molde são apresentadas nas Figuras 3.15 e 3.16, respectivamente.

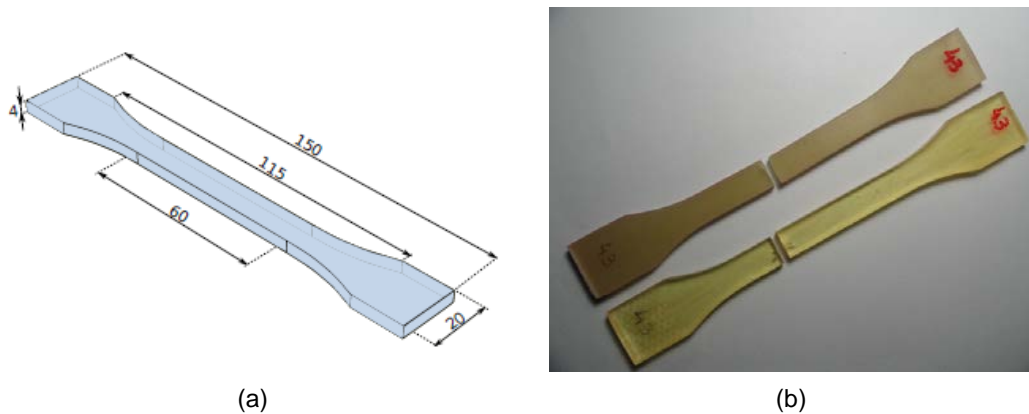


Figura 3.15 – (a) Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2. (b) Corpos de prova (NLT5%p/p mais acima e RP) após ensaio de tração.



Figura 3.16 – Molde utilizado para a fabricação dos corpos-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2. Vistas (a) superior e (b) frontal.

Esses ensaios foram realizados com 8 corpos de prova de cada material. Após tratamento estatístico, este número foi reduzido para 5, de maneira a atender o intervalo de confiança encontrado e, ao mesmo tempo, atender ao número mínimo de amostras exigido pela Norma ISO 527-2.

3.3. ENSAIOS PARA A SELEÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NANOARGILA MAIS ADEQUADA

Nesta etapa foram confeccionados corpos de prova com diferentes concentrações da nanoargila escolhida na etapa anterior (2,5; 5 e 7,5%p/p em relação à massa de resina). O objetivo foi verificar a influência da quantidade de argila na morfologia, nas propriedades mecânicas e nas propriedades térmicas dos

nanocompósitos. Para verificar a morfologia, foi realizado DRX. O FTIR teve o objetivo de verificar se a mudança na concentração afeta as interações químicas entre a argila e a resina. O desempenho mecânico dos nanocompósitos foi avaliado através dos ensaios de tração e microdureza Vickers. E por último, as propriedades térmicas foram analisadas a partir dos ensaios de TGA e DMA. A marcha de ensaios desta etapa está mostrada na Figura 3.17.

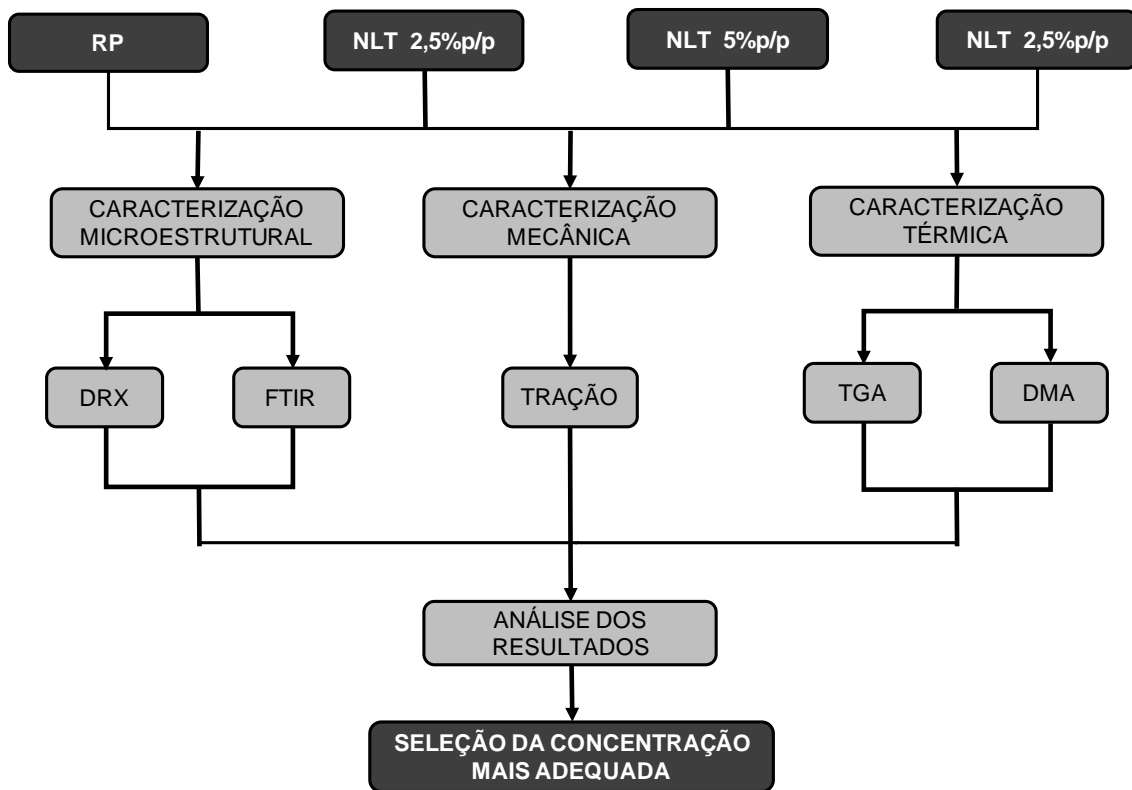


Figura 3.17 – Seqüência de ensaios para selecionar a concentração de argila mais adequada.

3.3.1. Difração de raios-X (DRX) com 2θ variando de 2 a 80°

Esta análise foi realizada de modo semelhante ao da etapa anterior (item 3.2.2), extendendo-se apenas o ângulo de varredura até 80° , para obter difratogramas mais detalhados.

3.3.2. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os procedimentos foram idênticos aqueles descritos no item 3.2.4.

3.3.3. Ensaio de tração

Procedeu-se exatamente da mesma forma descrita no item 3.2.5.

3.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta análise, bem como os demais ensaios térmicos, foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas situado nas instalações do Departamento de Engenharia Química da Escola de Química (EQ/ UFRJ).

O objetivo deste ensaio foi analisar como a adição de MMT-org influenciou na estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos. Para tal, foi necessário cortar os nanocompósitos em pedaços bem pequenos, já que as amostras consideradas mais adequadas são aquelas sob a forma de pó ou partículas pequenas, para evitar que o efeito da forma influencie no resultado do termograma (LUCAS *et al*, 2001).

Utilizou-se um analisador termogravimétrico Perkin Elmer modelo Pyris 1, que é equipado com uma microbalança e um forno, como mostra a Figura 3.18.

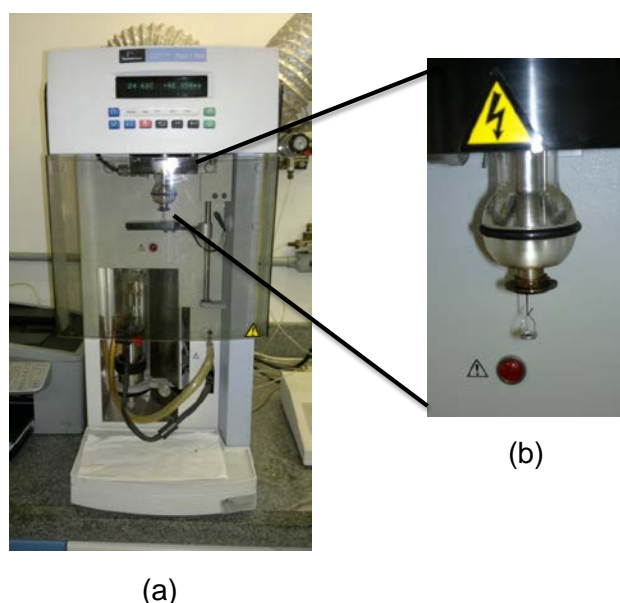


Figura 3.18 – (a) Analisador termogravimétrico e do (b) detalhe da microbalança.

Foram colocados de 5 a 15 mg de amostra na panela ou porta-amostras, de modo a preencher todo o seu fundo. A panela foi acoplada à microbalança. As amostras foram submetidas a um aquecimento que variou da temperatura ambiente até 650°C, com taxa igual a 10°C/ min, sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 20 mL/ min).

3.3.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Esta análise teve por objetivo a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos produzidos, verificando como a adição de MMT-org influencia nessas transformações que ocorrem em nível molecular, posto que esse método é bastante sensível a essas transformações.

Corpos de prova medindo aproximadamente 20 X 7 X 2 mm foram levadas ao analisador dinâmico-mecânico Pekin Elmer, modelo 7e (Figura 3.19). As amostras foram submetidas às seguintes condições experimentais: frequência de oscilação de 1 Hz, amplitude de 10 μm , força estática de 330 mN e força dinâmica de 300 mN. Utilizou-se o sensor 3-point bending. O programa de aquecimento/ resfriamento utilizado consistiu em:

- 1) Resfriamento a 0°C, mantido por 2 minutos
- 2) Aquecimento de 0 – 250°C, com taxa de 3°C/ min.

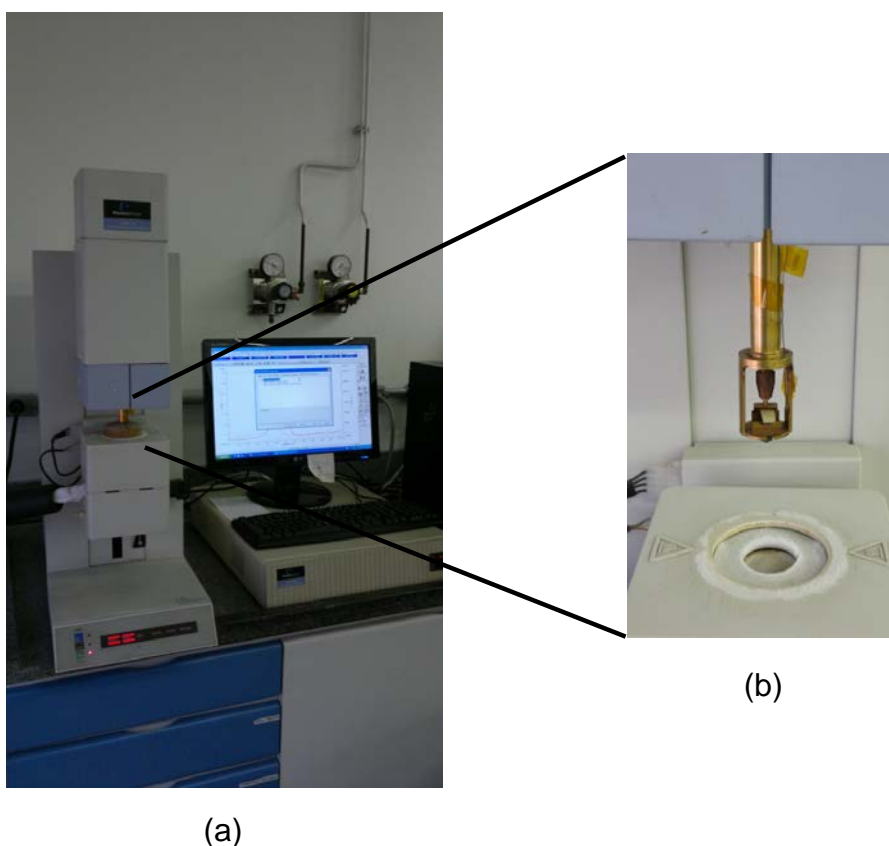


Figura 3.19 – (a) Analisador dinâmico-mecânico e do (b) detalhe da sonda de flexão.

3.4. ENSAIOS APÓS ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO

Esta etapa teve a finalidade de avaliar a resistência mecânica do material após envelhecimento higrotérmico e também a capacidade de absorção de água, já que a proposta inicial era produzir uma matriz compósita capaz de ser utilizada na fabricação de dutos aéreos que, normalmente, ficam expostos às intempéries como sol e chuva.

Após escolhida a argila que apresentou morfologia intercalada e determinada a concentração que resultou em melhores propriedades térmicas e mecânicas, foram confeccionados corpos de prova para sofrer envelhecimento higrotérmico. Para a realização deste ensaio, foi utilizado um banho-maria da marca Quimis, modelo Q334-28 (Figura 3.20), no qual os corpos de prova permaneceram imersos em água destilada, a 65°C e sob pressão atmosférica, por aproximadamente 84 dias. Durante este período, alguns corpos de prova foram retirados em intervalos de 100, 150, 200, 350, 500, 1000, 1500 e 2000h, pesados (para verificar a absorção de água) e submetidos ao ensaio de tração.



Figura 3.20 – Banho-maria.

A seqüência de ensaios realizados durante esta etapa está descrita na Figura 3.21.

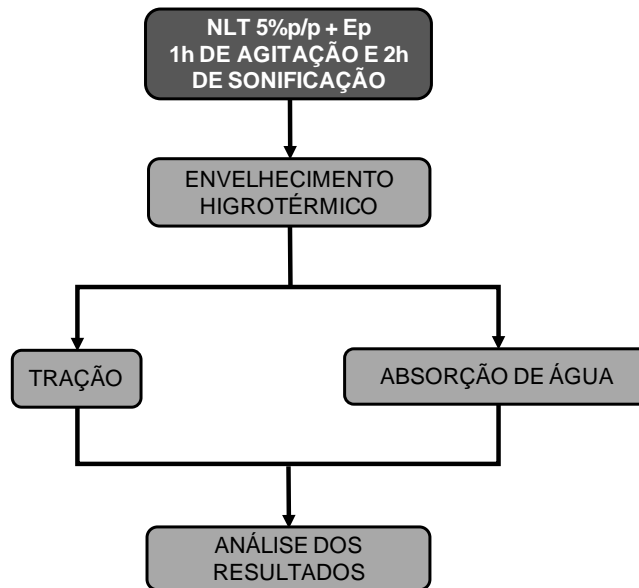


Figura 3.21 – Seqüência de ensaios após envelhecimento higrotérmico.

3.4.1. Absorção de água

Corpos de prova de resina pura e do nanocompósito NLT5%p/p foram confeccionados segundo a Norma ISO527-2, para que os ensaios de tração fossem realizados em seguida. As amostras foram pesadas em balança analítica Gehaka modelo AG-200 (erro = 0,0001g), antes e depois do envelhecimento higrotérmico. Após o envelhecimento, as amostras foram secas cuidadosamente com lenço de papel, antes da pesagem. A água absorvida foi quantificada através da diferença de massa entre os corpos de prova envelhecidos e não envelhecidos, conforme as equações 3.4 e 3.5.

Equação 3.4

$$m_{\text{água}} = m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}$$

Equação 3.5

$$\% m = \left(\frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{inicial}}} \right) \times 100$$

Onde:

$m_{\text{água}}$ = massa de água absorvida pela amostra

m_{inicial} = massa inicial da amostra

m_{final} = massa da amostra após tempo de envelhecimento

$\%m$ = porcentagem em peso de água absorvida pela amostra

Foram submetidos a este ensaio 8 corpos de prova para cada tempo de envelhecimento (100, 150, 200, 350, 500, 1500, 1000 e 2000h), totalizando 64 corpos de prova de resina pura e mais 40 corpos de prova de NLT5%p/p. A metodologia empregada seguiu as recomendações da Norma ASTM D 5229.

3.4.2. Ensaio de Tração

Realizou-se de maneira idêntica àquela descrita no item 3.2.5.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo visa analisar e discutir os resultados obtidos durante este estudo, de acordo com as etapas descritas no Capítulo 3.

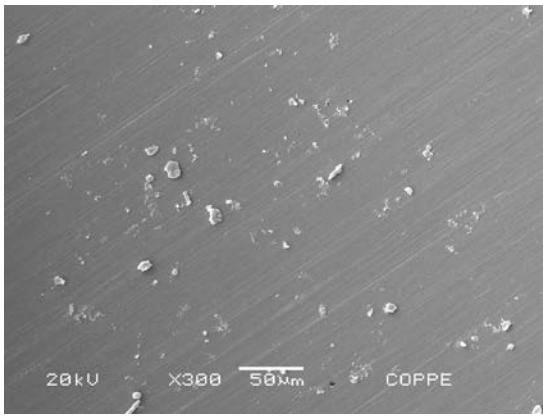
4.1. ENSAIOS PARA A SELEÇÃO DA ARGILA MAIS ADEQUADA

O objetivo desta etapa foi escolher uma em um universo de quatro nanoargilas organofílicas que se misturasse melhor à resina epóxi, resultando em uma estrutura intercalada. Para tal, foram caracterizados com MEV, DRX, MET, FTIR e o ensaio de tração serviu para avaliar as propriedades mecânicas resultantes.

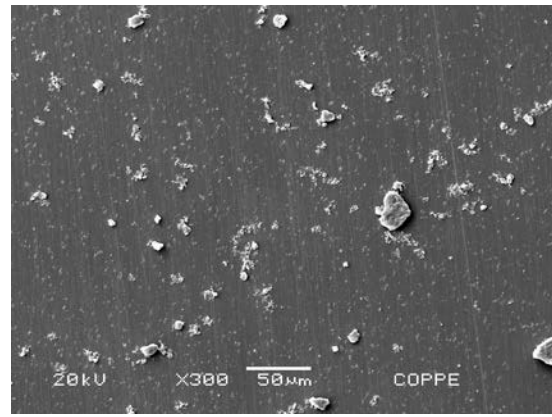
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Este ensaio serviu para avaliar a morfologia dos quatro tipos de argila recebidos.

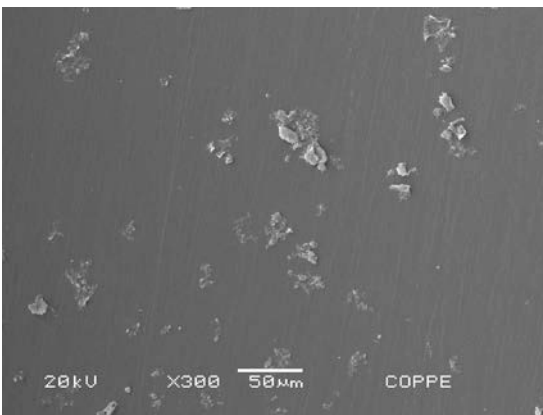
As imagens obtidas no MEV (Figura 4.1) revelaram que todas as argilas têm morfologias semelhantes. No entanto, a argila NLT mostrou maior dispersão quando dissolvida em etanol, após 2h de ultrassom, o que pode ser melhor observado nos aumentos de 300 e 1000X. Também se pode constatar que as partículas da argila NLT são menores do que as das demais argilas e tendem a se aglomerar menos. Isto pode ser visto com mais clareza nos aumentos de 5000 e 10000X, onde se observam apenas grandes aglomerações de partículas nas argilas IGS, ISD e OGC, enquanto que para a argila NLT, as partículas estão mais afastadas umas das outras, com pouca aglomeração.



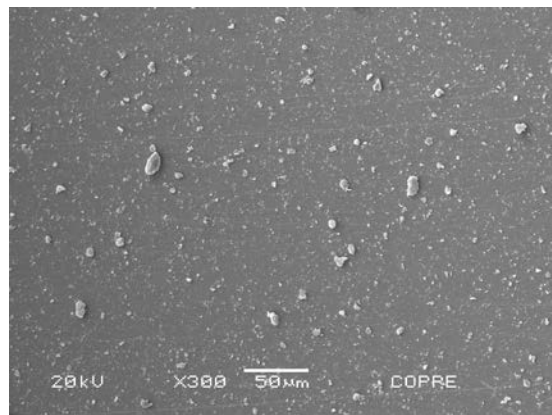
(a)



(b)

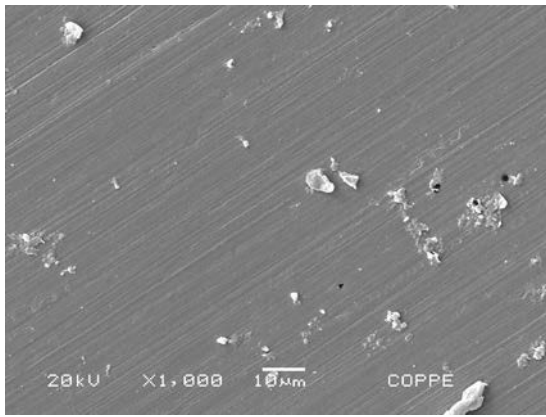


(c)

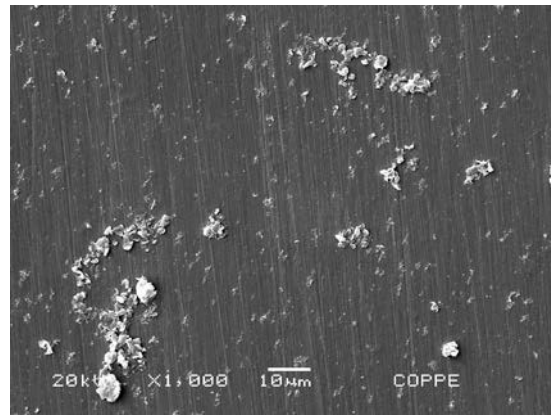


(d)

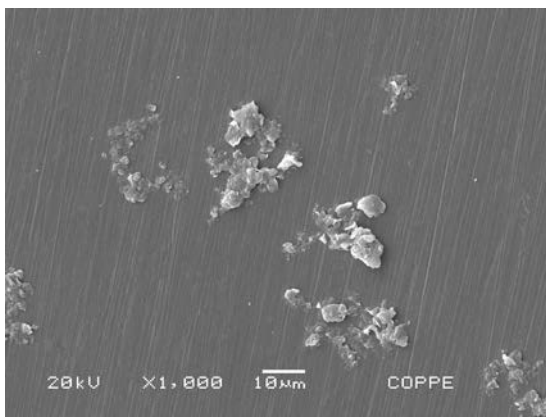
Figura 4.1 – Micrografias de varredura eletrônica das argilas puras, com aumento de 300X. (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.



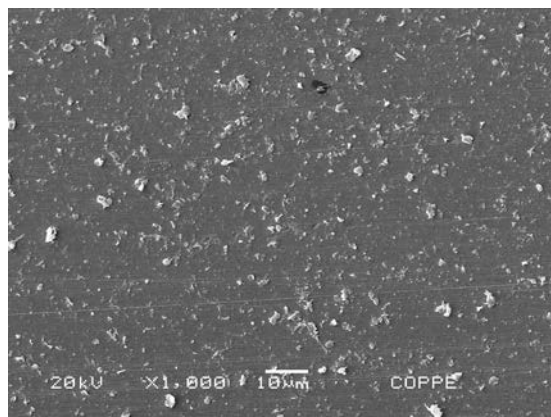
(a)



(b)

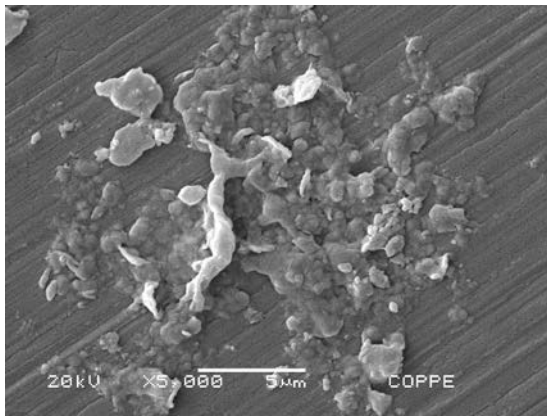


(c)

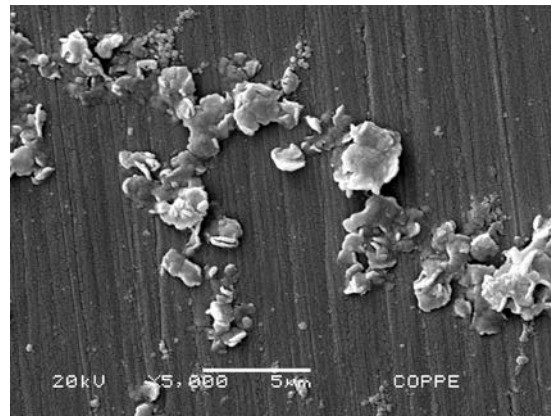


(d)

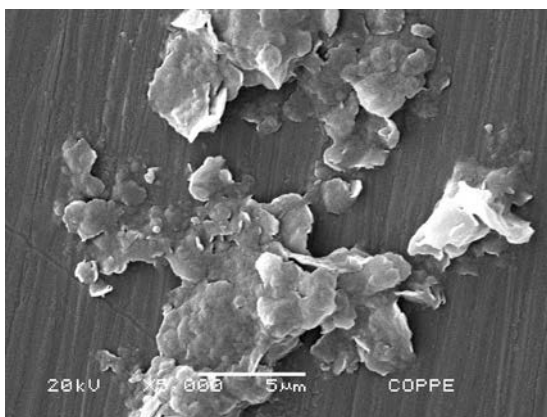
Figura 4.2 – Micrografias de varredura eletrônica das argilas puras, com aumento de 1000X. (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.



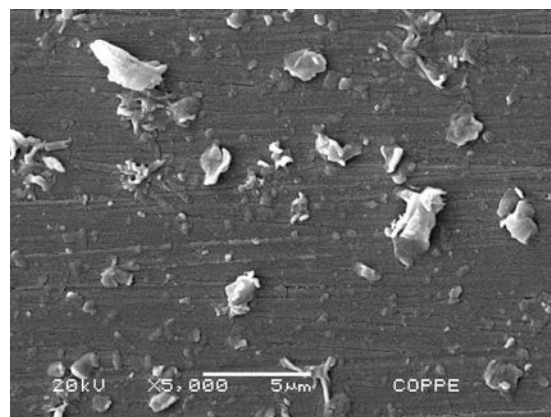
(a)



(b)

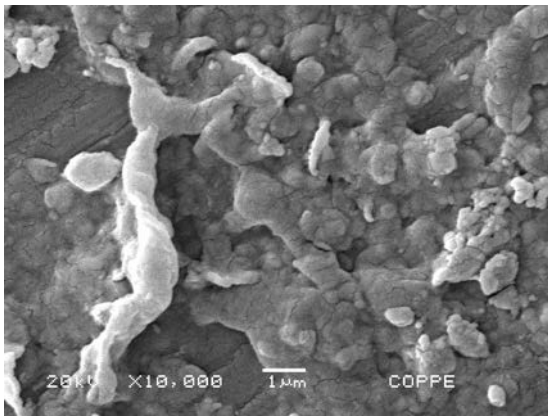


(c)

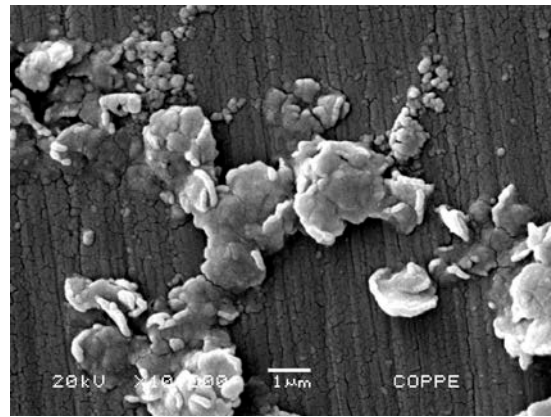


(d)

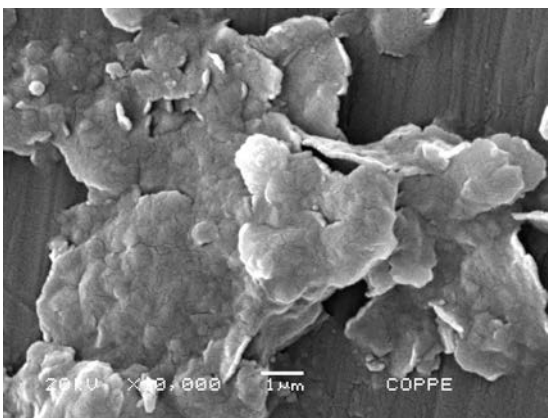
Figura 4.3 – Micrografias de varredura eletrônica das argilas puras, com aumento de 5000X. (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.



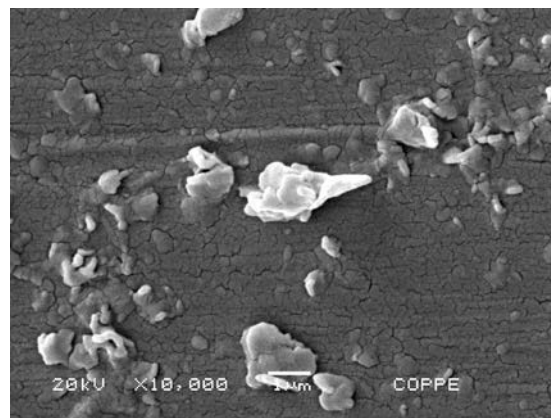
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.4 – Micrografias de varredura eletrônica das argilas puras, com aumento de 1000X. (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.

Além disso, as imagens de MEV também forneceram dados importantes sobre a morfologia das argilas em questão. As micrografias mostram partículas em formato de flocos, pequenas e bem separadas em algumas partes, enquanto em outras, observam-se aglomerados em total desordem. O aspecto de floco das partículas é um indicativo de que houve mudanças no tamanho e na morfologia dos grãos, quando comparados aos grãos de MMT-Na, que, de acordo com as referências estudadas, têm aspecto bem distinto de esfera (Figura 4.5). Estas mudanças estão diretamente relacionadas à intercalação e adsorção de surfactantes entre as lamelas da montmorilonita.

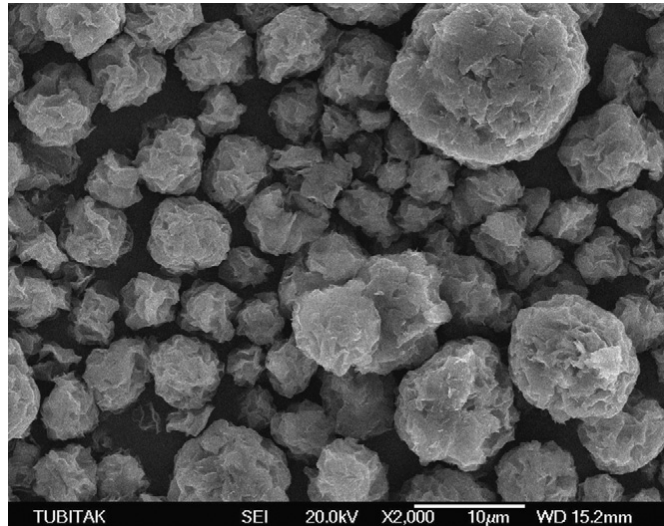


Figura 4.5 – Micrografia de varredura eletrônica da argila montmorilonita natural (MMT-Na), com aumento de 2000x. (SARRIER *et al*, 2010)

4.1.2. Difração de Raios-X (DRX) com 2θ variando de 2 a 10°

Inicialmente, foram feitas varreduras de $2\theta = 2$ até 10° para as avaliações preliminares dos quatro tipos de argila e para a comparação entre estas argilas e seus respectivos nanocompósitos. Isto porque as montmorilonitas (naturais ou modificadas) apresentam arranjos cristalinos ordenados cujo espaço nas galerias d_{001} é da ordem de 10 a 40Å , podendo ser avaliados por DRX em ângulos rasantes ($2^\circ < 2\theta < 10^\circ$) (CALCAGNO, 2007).

A avaliação dos difratogramas dos compósitos foi baseada nas observações de COELHO *et al* (2007), já citadas no Capítulo 2, onde o autor afirma que podem se formar microcompósitos, nanocompósitos esfoliados ou ainda nanocompósitos intercalados.

Os difratogramas obtidos para as argilas puras e para os compósitos, bem como a relação dos picos característicos dos planos cristalinos (001) estão apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7 e nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

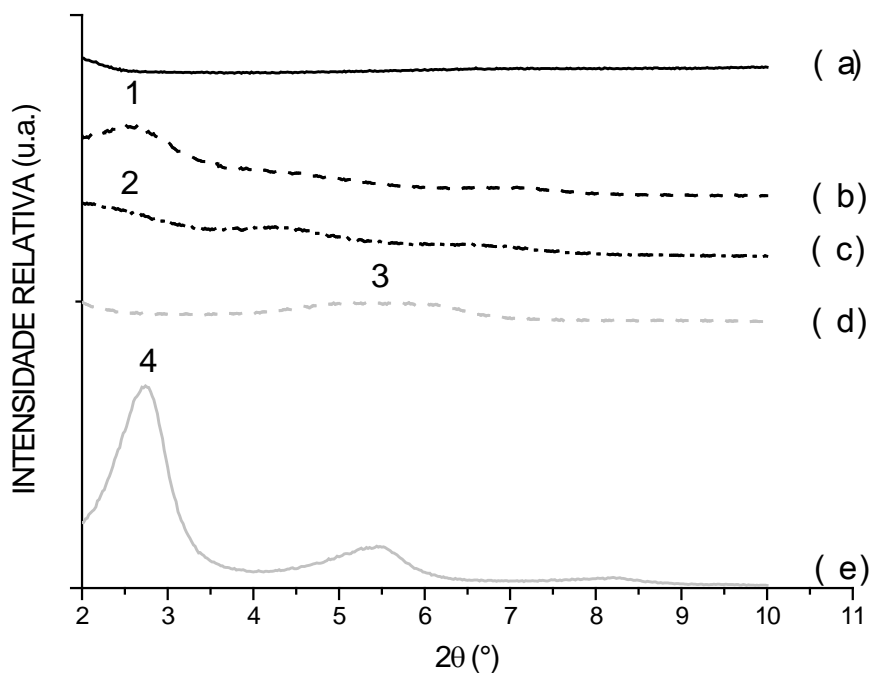


Figura 4.6 – Difratogramas das argilas puras em comparação com a resina pura. (a) RP, (b) IGS, (c) ISD, (d) NLT, (e) OGC.

Tabela 4.1 – Picos relevantes e distâncias interplanares das argilas puras, obtidos com base nos difratogramas

MATERIAL	PICO	INTENSIDADE RELATIVA (u.a)	2θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
IGS	1	6236,00	2,56	34,48
ISD	2	4278,00	2,56	34,48
NLT	3	1798,00	5,48	16,11
OGC	4	17466,00	2,72	32,46

Não foram detectados picos para a resina epóxi pura, dentro da faixa de varredura utilizada.

As argilas ISD e IGS puras exibiram picos com ângulos de difração idênticos para o plano (001) ($2\theta = 2,56^\circ$), diferindo nas intensidades relativas (4278 e 6236, respectivamente) e no formato dos picos. A argila OGC revelou um pico com ângulo de difração parecido com as argilas supracitadas ($2\theta = 2,72^\circ$), porém com intensidade bem superior (17466). Já a argila NLT apresentou um pico mais largo que as demais

argilas ($4,5 \leq 2\theta \leq 6,5$), indicando que o espaçamento basal varia entre 13,59 e 19,62Å.

De acordo com SARRIER *et al* (2010), a reflexão típica da MMT-Na, relacionada com o espaço basal entre os planos aparece em $2\theta = 6,38^\circ$ ($d_{001} = 13,8\text{Å}$). PAIVA *et al* (2008), cita que na montmorilonita sódica (natural ou ativada) o $d(001)$ está em torno de 12 a 14 Å. Contudo, esta distância interplanar aumenta quando moléculas orgânicas (surfactantes) são intercaladas entre as galerias das camadas de argila natural para formar uma argila organofílica. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do surfactante empregado e metodologia de preparação.

PAIVA *et al* (2006) consideram que os picos que estão entre 2 e 3º são referentes aos espaçamentos basais do plano (001), em contrapartida os picos que estão entre 6 e 7º são considerados de segunda ordem, pois é comum encontrarem-se referências às reflexões dos planos (002) e (003) como sendo de segunda e terceira ordens do plano (001). Sendo assim, pode-se considerar que as argilas IGS, ISD e OGC apresentaram picos para os planos (001), enquanto que a argila NLT só apresentou pico para o plano (002).

Todas as argilas analisadas possuem distância interplanar (d) maior que a da MMT-Na (no seu estado natural), o que sugere que realmente foi introduzida uma molécula orgânica, responsável pelo afastamento entre os planos das argilas.

Segundo ZAMMARANO e colaboradores (2005), a cristalinidade é diretamente proporcional à intensidade e inversamente proporcional à largura dos picos de difração. Portanto, por apresentar um pico de difração mais estreito e de maior intensidade, a nanoargila OGC possui a estrutura mais cristalina, enquanto a nanoargila NLT, ao contrário, apresentou um pico de difração mais largo e de menor intensidade, sendo sua estrutura considerada a menos cristalina. Sendo assim, em ordem crescente de cristalinidade tem-se: $NLT < ISD < IGS < OGC$.

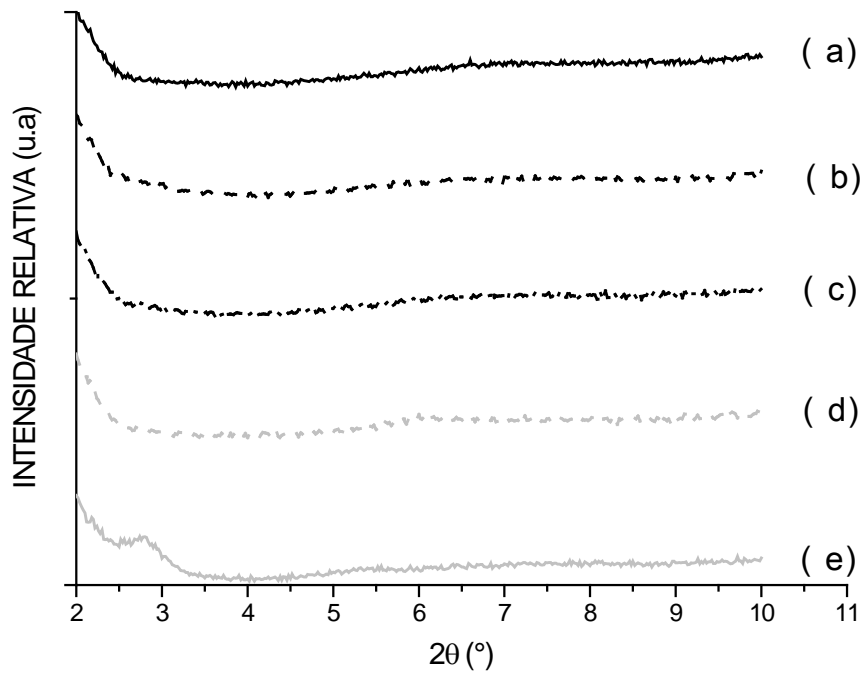


Figura 4.7 – Difratomogramas dos nanocompósitos em comparação com a resina pura. (a) RP, (b) IGS 5%p/p, (c) ISD 5%p/p, (d) NLT 5%p/p, (e) OGC 5%p/p.

A Figura 4.8 mostra a comparação entre os nanocompósitos NLT 5%p/p e OGC 5%p/p, em maior escala para possibilitar a melhor visualização dos picos.

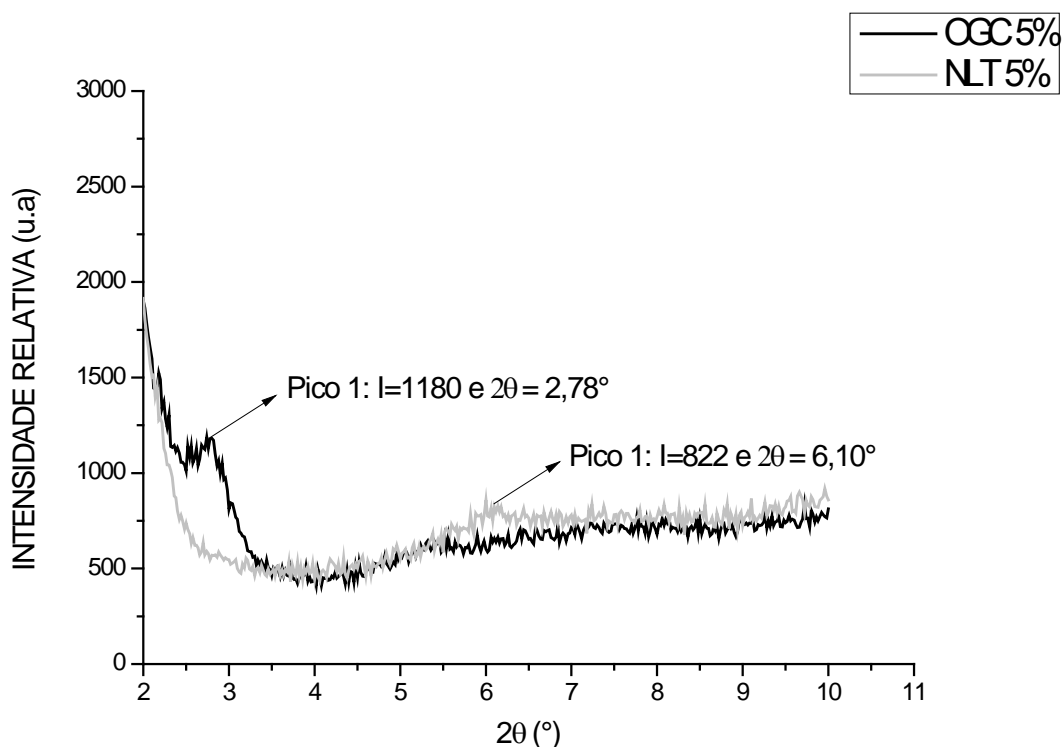


Figura 4.8 – Difractogramas dos nanocompósitos NLT 5%p/p e OGC 5%p/p.

Tabela 4.2 – Picos relevantes e distâncias interplanares dos nanocompósitos NLT 5%p/p e OGC 5%p/p, obtidos com base nos difratogramas de raios-X

MATERIAL	PICO	INTENSIDADE RELATIVA (u.a)	2θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
NLT 5%p/p	1	822,00	6,10	14,48
OGC 5%p/p	2	1180,00	2,78	31,75

Nos nanocompósitos de IGS 5%p/p e ISD 5%p/p não foi possível a observação de picos, o que indica que estas argilas foram totalmente delaminadas ou esfoliadas, quando misturadas à resina epóxi.

O ângulo de difração do plano basal (001) para o nanocompósito de OGC 5%p/p praticamente não foi alterado quando comparado com o da argila OGC pura ($2\theta = 2,78$ e $2,72^\circ$, respectivamente). No entanto, a intensidade relativa para o nanocompósito (1180) teve uma redução de mais de dez vezes em relação à da argila OGC pura (17466). Isto sugere que 'boa parte do material que estava sob a forma cristalina organizada de lamelas na argila pura, passou para a forma delaminada, quando misturada à resina epóxi, enquanto a parte restante permaneceu sob a forma

de tactóide, ou seja, pacotes de lamelas que não sofreram intercalação ou esfoliação. Este comportamento foi observado anteriormente por MAYWORM (2009).

Já o nanocompósito NLT 5%p/p apresentou um pico discreto e bem mais estreito que o da argila pura em $2\theta = 6,10^\circ$ (Figura 4.5), o que indica uma distância interplanar de 14,48 Å, inferior ao d máximo obtido para a argila NLT pura, que variou entre 13,59 e 19,62 Å. JIA e colaboradores (2007) verificaram que um pico de difração relativamente pequeno significa que a estrutura ordenada da MMT-org não foi totalmente destruída, ou seja, há uma mistura de partículas parcialmente intercaladas com partículas parcialmente esfoliadas. WANG *et al* (2007) também fizeram observação semelhante. Além disso, a distância interplanar no nanocompósito diminuiu, possivelmente, devido à contração que ocorre entre as galerias durante o processo de cura da matriz. Este comportamento foi reportado anteriormente para nanocompósitos de resinas epóxi e resol, nos quais a contração do d foi explicada como consequência das diferentes taxas de polimerização dentro e fora das galerias da argila (MANFREDI *et al*, 2008).

Para uma melhor visualização e comparação mais apurada entre as argilas puras e seus respectivos nanocompósitos, também foram plotados os gráficos de cada grupo nanoargila mais nanocompósito em separado (Figura 4.9).

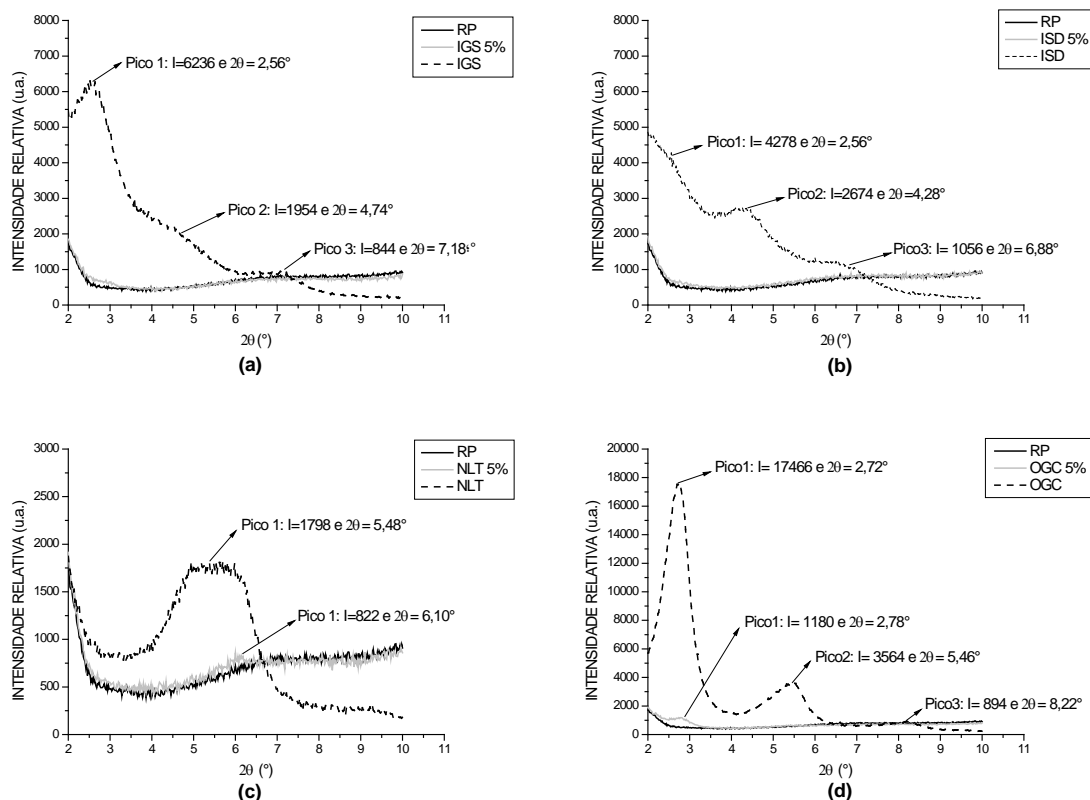
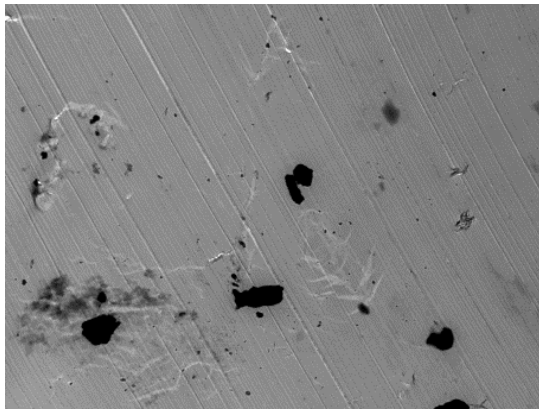


Figura 4.9 – Difractogramas dos nanocompósitos em comparação com a resina pura e as argilas puras. (a) IGS, (b) ISD, (c) NLT, (d) OGC.

Os picos 2 e 3 mostrados nos gráficos (a), (b) e (d), correspondem às distâncias interplanares características de outros planos cristalinos, diferentes do plano (001). Estes picos desapareceram quando as argilas IGS, ISD e OGC foram misturadas à resina para formar os nanocompósitos, o que indica que outros planos destas argilas também sofreram esfoliação. A argila NLT não apresentou estes outros picos.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

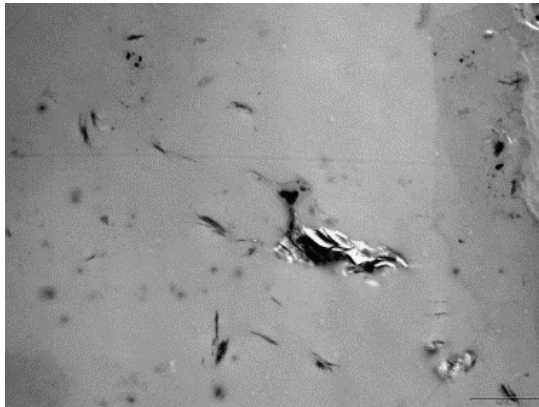
A microscopia eletrônica de transmissão é uma importante ferramenta para estudar a distribuição das argilas na matriz epóxi. Vários estudos, incluindo o de ZAINUDDIN e colaboradores (2009), reportam a utilização desta técnica para suportar os resultados obtidos através da DRX. No entanto, deve ser utilizada com cautela, porque só analisa um pequeno volume da amostra. Por isso, as imagens mostradas neste estudo revelam a predominância morfológica observada para os nanocompósitos, não sendo possível afirmar que estas representam 100% de suas estruturas (BOTTINO et al, 2009). As imagens obtidas a partir do microscópio eletrônico de transmissão são mostradas nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12.



(a)



(b)

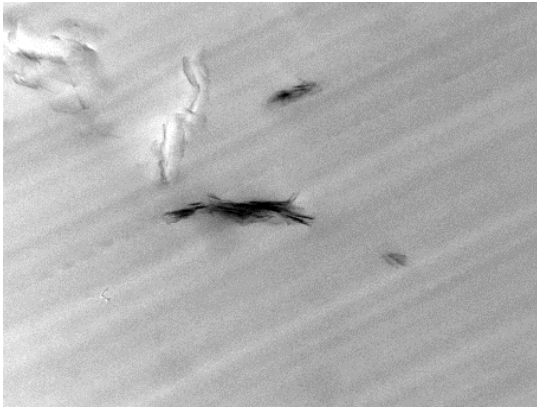


(c)

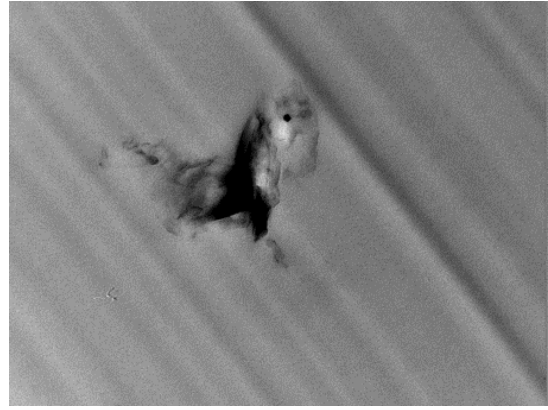


(d)

Figura 4.10 – Micrografias de transmissão eletrônica, com aumento de 3000X, dos nanocompósitos a 5%p/p das argilas (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.



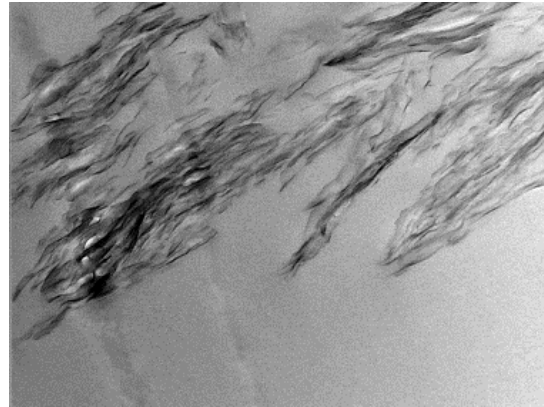
(a)



(b)

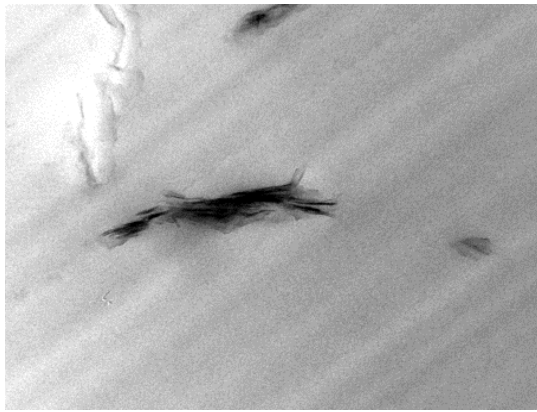


(c)

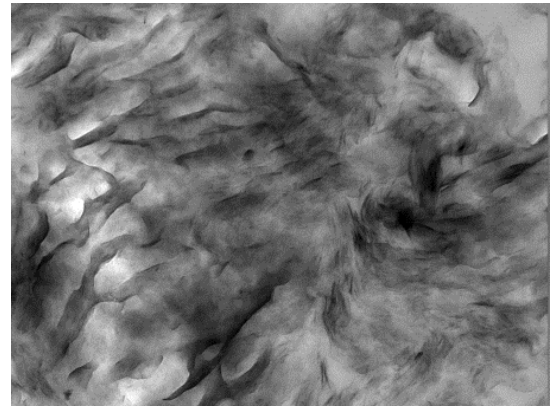


(d)

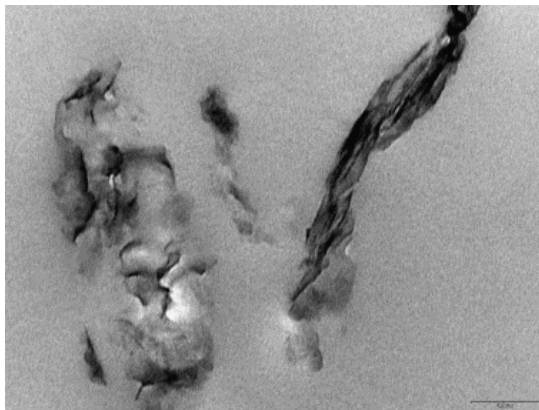
Figura 4.11 – Micrografias de transmissão eletrônica, com aumento de 5000X, dos nanocompósitos a 5%p/p das argilas (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.



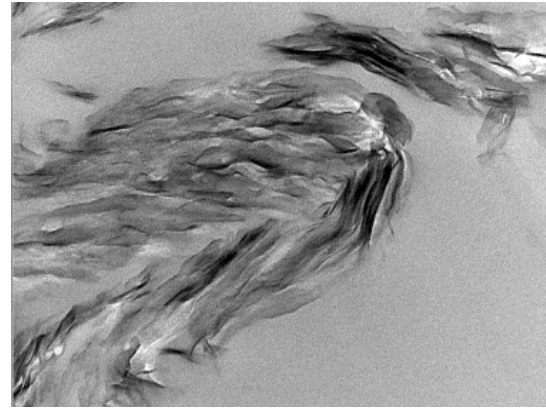
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.12 – Micrografias de transmissão eletrônica, com aumento de 85000X, dos nanocompósitos a 5%p/p das argilas (a) IGS, (b) ISD, (c) OGC e (d) NLT.

As análises dão suporte aos resultados obtidos através da DRX. As multicamadas das nanoargilas IGS e ISD (Figuras 4.10a e b, 4.11a, b e 4.12a e b) revelaram pouca estrutura esfoliada com a observação de alguns aglomerados de lamelas (tactóides), principalmente na argila IGS. Estas estruturas podem ser mais bem observadas nos aumentos de 3000x. Para estas duas argilas podem-se observar poucas lamelas intercaladas. Os aumentos de 50000 e 85000x permitiram observar as estruturas intercaladas na nanoargila IGS. Já para a argila ISD, estes aumentos não proporcionaram a visualização detalhada da estrutura intercalada, ficando visível apenas um amontoado de moléculas sem ordenação estrutural bem definida.

Na nanoargila OGC (Figuras 4.10c, 4.11c, 4.12c), apesar de se observar uma estrutura predominantemente esfoliada (aumento de 3000x), foi possível a visualização de mais camadas intercaladas de lamelas com a matriz epóxi, quando

comparada com as duas argilas citadas anteriormente. As camadas intercaladas podem ser vistas com mais clareza nos aumentos de 50000 e 85000x.

Já a nanoargila NLT (Figuras 4.10d, 4.11d, 4.12d), ao contrário das demais, exibiu estrutura predominantemente intercalada, notando-se, em algumas poucas áreas, arranjo aleatório das lamelas ou esfoliação (aumento de 3000x). Não foram observadas aglomerações desordenadas para esta argila, nos campos observados da amostra de nanocompósito. As lamelas intercaladas com resina epóxi podem ser vistas com riqueza de detalhes nos aumentos de 50000 e 85000x.

4.1.4. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Este ensaio foi realizado com o intuito de verificar se as estruturas químicas das argilas organofílicas eram muito diferentes umas das outras e se houve interação entre as argilas e a resina epóxi. Interações entre a matriz e a carga poderiam revelar afinidade química e justificar a distribuição desta última na primeira. Os espectros para a comparação entre as argilas puras e a resina pura estão mostrados na Figura 4.13.

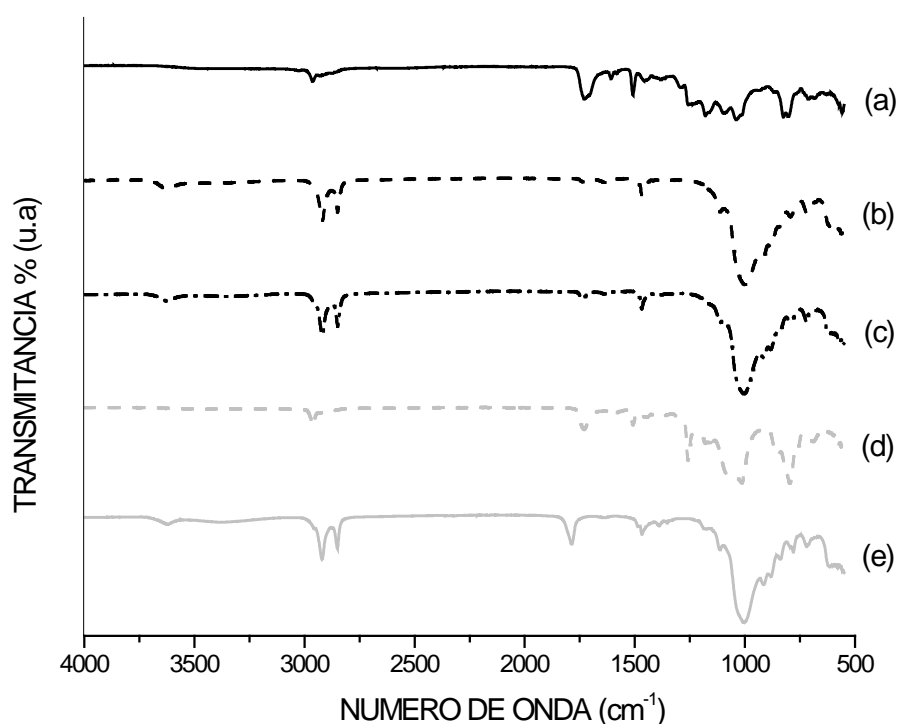


Figura 4.13 – Espectros de FTIR para a (a) resina pura e para as argilas puras (b) IGS, (c) ISD, (d) NLT e (e) OGC.

Os picos registrados nos espectros das argilas puras e dos nanocompósitos estão listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Números de onda dos picos identificados nos espectros das argilas puras e dos nanocompósitos

RP	IGS	IGS 5%/p/p	ISD	ISD 5%/p/p	OGC	OGC 5%/p/p	NLT	NLT 5%/p/p
-	-	-	-	-	3622	-	3618	-
-	2918	-	2918	-	2918	-	2926	-
2963	-	2963	-	2963	-	2963	2977	2963
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	2847	-	2847	-	2847	-	2853	-
1729	1735	1730	-	1730	-	1730	-	1730
-	-	-	-	-	1788	-	-	-
-	1639	-	1639	-	-	-	1633	-
1604	-	1608	-	1608	-	1605	-	1608
-	-	-	-	-	-	-	-	-
1509	-	1507	-	1507	-	1507	-	1507
-	1467	-	1467	-	1466	-	1465	-
-	-	-	-	-	1382	-	1387	-
-	-	-	-	-	1352	-	-	-
-	-	1259	-	1259	-	1259	1289	1259
-	-	-	-	-	-	-	-	-
1183	-	1180	-	1180	1183	1184	-	1187
-	1115	-	1115	-	1115	-	1119	-
1087	-	1085	-	1082	-	1082	-	1079
1036	-	-	-	-	-	-	-	-
-	1001	1013	1001	1013	1001	1013	981	1013
-	916	-	916	-	914	-	911	-
-	883	866	883	866	881	866	880	866
826	836	-	836	-	839	-	833	-
-	793	800	793	797	779	800	795	797
711	720	712	720	708	720	712	726	712
-	-	686	-	683	-	686	-	684
-	618	-	618	-	618	-	618	-

O espectro da resina epóxi pura apresentou bandas na região de 2963 cm^{-1} , características de deformação axial assimétrica de ligações C-H de alcanos terciários, onde duas ligações C-H se estendem, enquanto a terceira se contrai (SILVERSTEIN *et al*, 2007). As deformações angulares assimétricas dos grupos CH_2 são observadas na região de 711 cm^{-1} . Na região de 1729 cm^{-1} observou-se uma banda característica de carboxila que pode ser proveniente de anidridos acíclicos conjugados ou ésteres. Vibrações axiais do anel que envolvem deformação e contração de todas as ligações foram detectadas na região de 1604 cm^{-1} do espectro da resina pura. Outras bandas referentes ao anel benzênico aparecem nas regiões de 1509 cm^{-1} (vibrações de esqueleto que envolvem a deformação axial das ligações C-C do anel) e 558 cm^{-1} (deformações angulares fora do plano do anel). Bandas relativas à deformação axial assimétrica (1183 cm^{-1}) e simétrica (1036 cm^{-1}) de ligações C-O-C de alquil-aril-éteres foram observadas, em concordância com a estrutura da resina DGEBA. Deformações angulares referentes às ligações C-O-C também foram observadas em 826 cm^{-1} (PIRES, 2006). Na região de 1087 cm^{-1} foi detectada uma banda referente à deformação axial da ligação C-O de álcool secundário saturado, que também está em concordância com a estrutura da resina DGEBA. Com exceção das bandas observadas em 1036 e 558 cm^{-1} , as demais bandas supracitadas também foram observadas nos nanocompósitos (Figura 4.10), porém elas são características da resina pura, já que os espectros das argilas puras não apresentaram bandas nestas regiões.

Para as argilas OGC e NLT puras foram observados picos discretos nas regiões de 3622 e 3618 cm^{-1} , respectivamente. Estes picos estão associados à deformação axial assimétrica de O-H “livre”, ou seja, que não participam de ligações hidrogênio. Este pico desapareceu nos respectivos nanocompósitos, indicando que houve interação química entre estas argilas e a matriz epóxi. Em sua pesquisa, JIA e colaboradores (2007), também verificaram este fenômeno e concluíram que o grupo hidroxila é um excelente doador de prótons e, portanto oferece grande potencial para formar ligações hidrogênio com o grupo éter da resina epóxi, que é próton-acceptor (Figura 4.14).

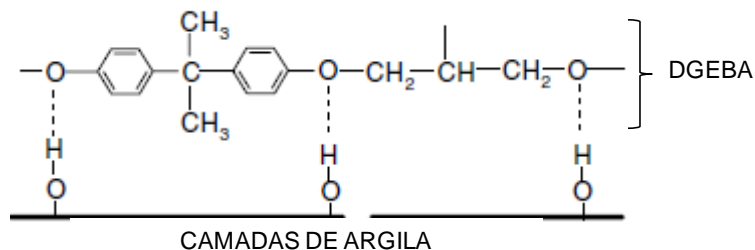


Figura 4.14 – Esquema representativo das ligações hidrogênio entre a resina epóxi e as camadas de argila (adaptado de JIA *et al*, 2007).

A Figura 4.15 contém os espectros dos nanocompósitos em comparação com a resina pura.

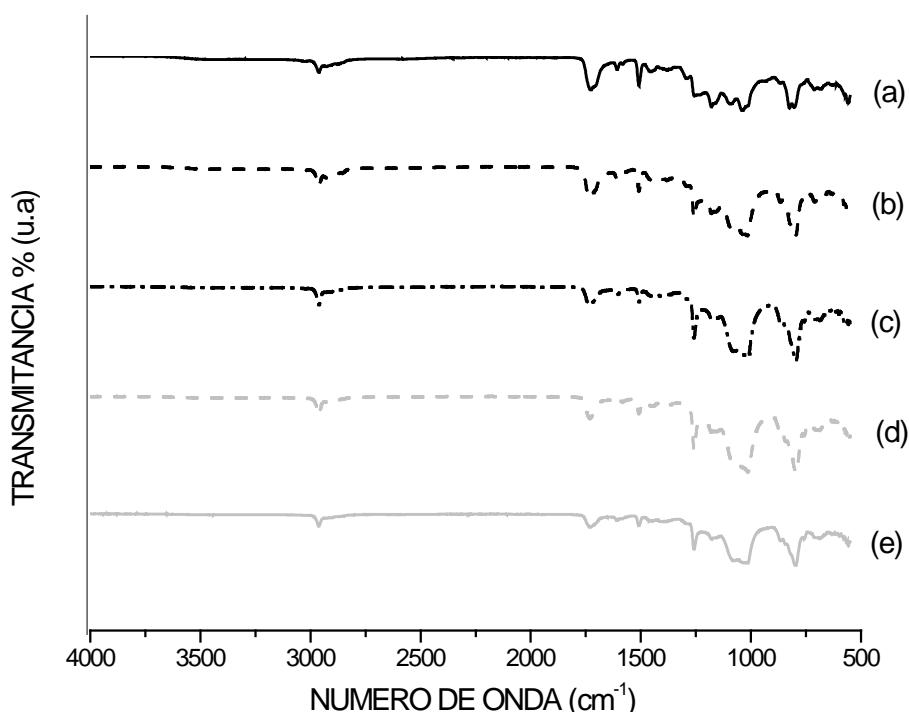


Figura 4.15 – Espectros de FTIR para a (a) resina pura e para os diferentes nanocompósitos (b) IGS 5%p/p, (c) ISD 5%p/p, (d) NLT 5%p/p e (e) OGC 5%p/p.

Nos espectros de todas as argilas organofílicas puras foi observado o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2918 a 2926 cm^{-1} e de 2847 a 2853 cm^{-1} que podem ser associadas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2). Também foram observadas bandas nas regiões em torno de 1467 cm^{-1} que correspondem a estiramentos do grupo C-C. Estes estiramentos comprovam a existência de surfactantes nas lacunas entre as placas da argila.

As argilas IGS e ISD apresentaram bandas na região de 1639 cm^{-1} , enquanto a argila NLT apresentou uma banda na região de 1633 cm^{-1} , que são características das deformações angulares simétricas no plano do grupo H-O-H, onde ocorre a substituição por grupos orgânicos utilizados para tornar as argilas organofílicas. SARRIER *et al* (2010), em seu estudo sobre a modificação de MMT-Na com sais de ácidos graxos, também identificaram uma banda nesta região (1634 cm^{-1}) e a atribuíram ao grupo H-O-H. Portanto, foi possível verificar que ainda existem grupos H-O-H remanescentes, ou seja, não substituídos por surfactantes orgânicos nas argilas IGS, ISD e NLT. Enquanto que foi possível afirmar que na argila OGC, estes grupos foram totalmente substituídos ou que a quantidade de grupos não substituídos está abaixo do limite de detecção deste ensaio, já que não foi observada banda nesta região.

Nas argilas OGC (Figura 4.15e) e NLT (Figura 4.15d) foram encontradas bandas nas regiões de 1382 e 1387 cm^{-1} , que são atribuídas ao íon amônio, indicando que estes podem estar intercalados entre as galerias da montmorilonita. Estes cátions podem ser remanescentes da troca iônica entre os sais quaternários de amônio (surfactantes típicos utilizados na preparação de argilas organofílicas) e os cátions existentes nas galerias da argila (PAIVA *et al*, 2008). O desaparecimento destas bandas para os nanocompósitos OGC 5%p/p e NLT 5%p/p, sugere a interação deste íon com a matriz epóxi.

Foram identificadas as frequências de vibração angular da hidroxila ligada a alumínio no sítio octaédrico (Al-OH-Al), em $911 - 916\text{ cm}^{-1}$ e as deformações axiais da ligação Si-O da rede, fora do plano ($981-1001\text{ cm}^{-1}$) e no plano ($1115 - 1119\text{ cm}^{-1}$) para todas as argilas puras (PORTO *et al*, 2002).

Picos discretos nas regiões entre $793 - 800\text{ cm}^{-1}$, referentes à frequência de vibração da ligação Si-O-Al, apareceram nos espectros de todas as argilas puras e de todos os nanocompósitos evidenciando a significativa substituição de silício por alumínio nos tetraedros.

De acordo com SEPÚLVEDA (2011), a banda na região de 1259 cm^{-1} corresponde à deformação de O-H dos grupos carboxílicos e ao estiramento de C-O de éteres aromáticos. Esta banda apareceu somente para os nanocompósitos, sugerindo que houve alguma interação química entre as argilas e a matriz, que deu origem a estes grupos químicos.

4.1.5. Ensaio de Tração

Para testar a resistência mecânica de cada um dos nanocompósitos foram realizados ensaios tração. Os resultados estão ilustrados na Figura 4.16.

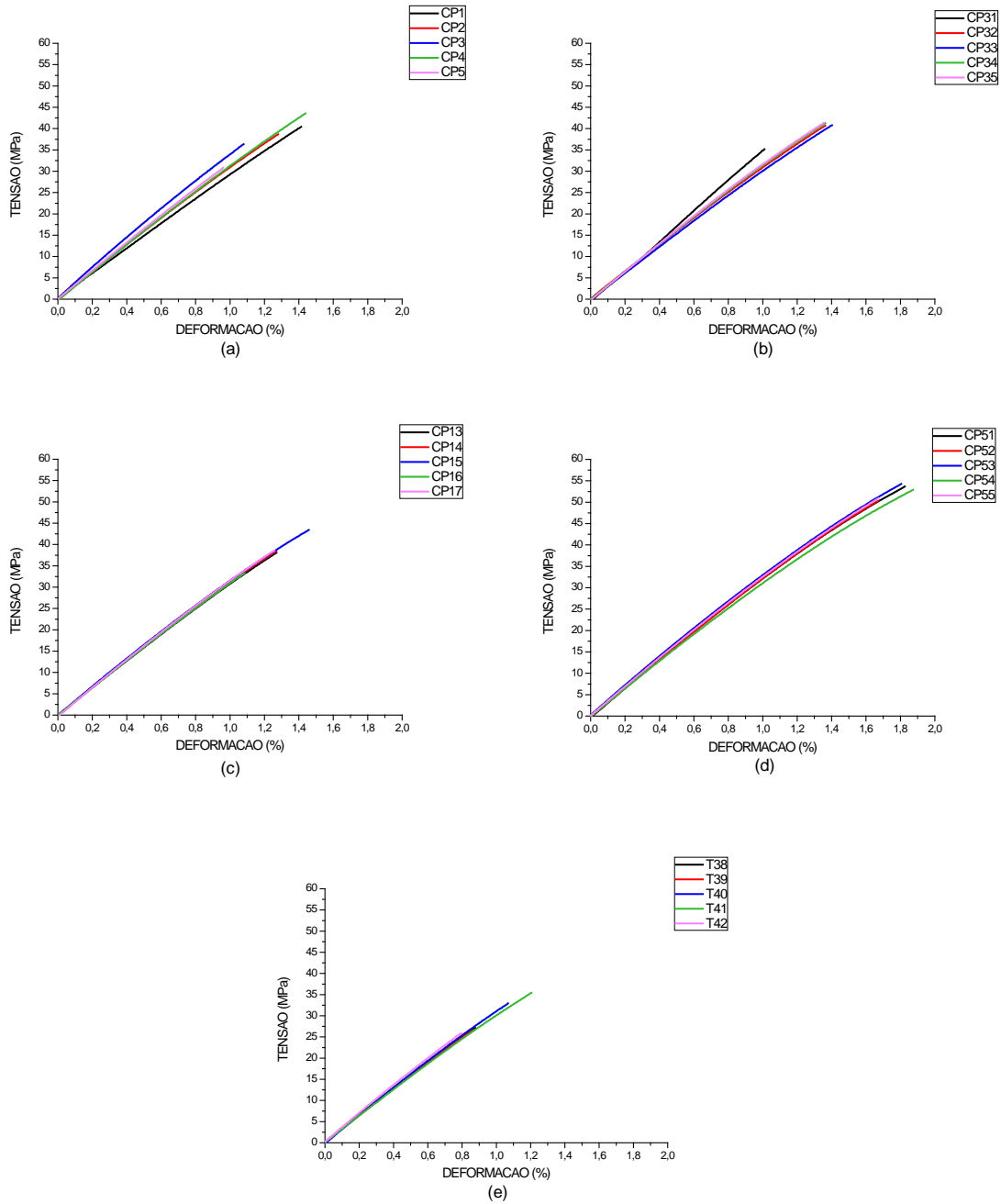


Figura 4.16 – Gráficos de tensão x deformação para a (a) RP e para os nanocompósitos de (b) IGS, (c) ISD, (d) NLT e (e) OGC.

A Tabela 4.4 contém um resumo dos resultados médios para tensão, deformação e tenacidade, incluindo seus desvios, obtidos para a resina pura e para cada um dos nanocompósitos.

Tabela 4.4 – Resumo dos resultados obtidos através do ensaio de tração para os nanocompósitos das argilas IGS, ISD, NLT e OGC e para a resina pura

MATERIAL	MÉDIAS ± DESVIOS-PADRÃO			COEFICIENTES DE VARIAÇÃO		
	TENSÃO MÁX. (MPa)	DEFORM. MÁX.(%)	TENACIDADE (MPa)	TENSÃO MÁX. (MPa)	DEFORM. MÁX.(%)	TENACIDADE (MPa)
RESINA PURA	37,95 ± 0,13	1,24 ± 0,17	24,51 ± 0,28	4,79	0,21	6,86
IGS5%p/p	39,85 ± 0,07	1,30 ± 0,13	26,83 ± 0,20	2,64	0,16	5,25
ISD5%p/p	38,36 ± 0,09	1,27 ± 0,10	25,50 ± 0,21	3,6	0,13	5,32
NLT 5%p/p	52,41 ± 0,03	1,77 ± 0,05	49,38 ± 0,09	1,73	0,09	4,42
OGC5%p/p	29,58 ± 0,15	0,96 ± 0,18	15,01 ± 0,33	4,31	0,17	4,97

A partir da Tabela 4.4, foram construídos os gráficos das Figuras 4.17(a), (b) e (c) para a comparação entre as tensões, deformações e tenacidades dos materiais, respectivamente.

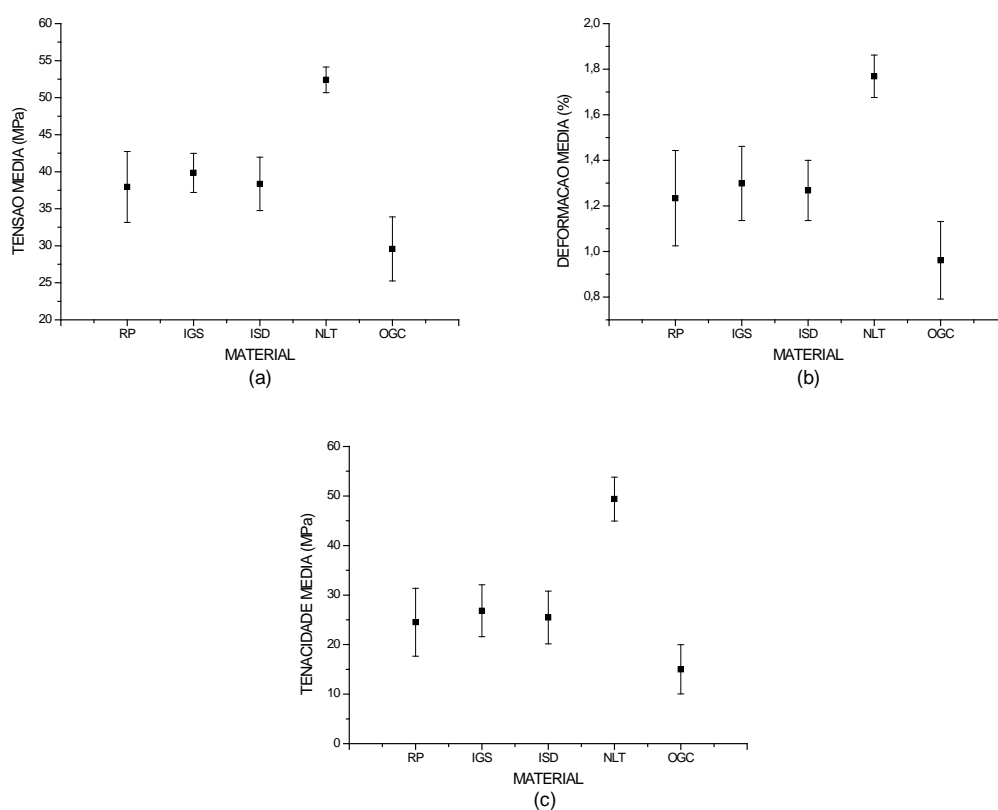


Figura 4.17 – Gráficos para a comparação da (a) tensão, (b) deformação e (c) tenacidade máximas da resina pura com os nanocompósitos.

A dispersão dos dados foi expressa através do coeficiente de variação (CV) (desvio-padrão dividido pela média), que é uma medida de dispersão empregada para estimar a precisão dos resultados experimentais. Segundo Sobrinho (2009) é usual encontrar valores de CV acima de 20% para materiais compósitos, uma vez que a variabilidade dos resultados é inerente ao processo de fabricação. No caso de nanocompósitos, a distribuição da fase reforço na matriz também é um fator determinante para a repetitividade dos resultados. Os coeficientes de variação obtidos para a tensão e deformação máximas foram menores ou iguais a 18%, o que evidencia a repetitividade das medidas experimentais. Já para a tenacidade, os CV's obtidos para a resina pura e para o nanocompósito OGC a 5%p/p apresentaram-se próximos de 30%, caracterizando maiores dispersões para esses materiais.

De um modo geral, os resultados apontam para uma ligeira diminuição na dispersão das propriedades mecânicas quando as MMT-org são adicionadas à resina pura, já que os coeficientes de variação calculados para cada compósito são inferiores àquele da resina pura. A exceção ocorreu para as propriedades do nanocompósito OGC a 5%p/p, que apresentaram dispersões maiores que as da resina pura. Uma possível explicação para essa diminuição na dispersão das propriedades mecânicas seria a formação de cadeias poliméricas mais uniformes, o que pode ter ocorrido devido:

- à capacidade das moléculas de surfactante existentes na argila atuarem como agentes de terminação, o que causaria a diminuição da densidade de ligações cruzadas e/ou a formação de cadeias poliméricas menores e menos ramificadas e
- à formação de fases poliméricas imobilizadas ou parcialmente imobilizadas entre as camadas de silicato devido à tenacidade dessas camadas, o que dificulta a aproximação das cadeias para a formação de ligações cruzadas (PAIVA *et al*, 2006).

Também se verificou que não houve diferença significativa para a tensão, deformação e tenacidade quando os nanocompósitos das argilas IGS e ISD são comparados à resina pura. No caso do nanocompósito da argila OGC, tais propriedades mecânicas mostraram-se inferiores e mais dispersas que as da resina pura. Uma perda na resistência mecânica pode ocorrer quando diferentes velocidades de cura na região da interface entre a resina epóxi e a argila geram tensões internas significativas. Além disso, a incorporação de nanoargila pode aumentar a viscosidade da mistura, tornando o processo de degaseificação mais difícil, o que acarreta na introdução de uma quantidade significativa de nano ou micro-bolhas, o que também contribui para a diminuição das propriedades mecânicas (WOO *et al*, 2008).

Já o nanocompósito de NLT 5%p/p apresentou melhores propriedades mecânicas como maior resistência à tração, maior deformação antes da ruptura (maior ductilidade) e maior tenacidade, em relação aos demais nanocompósitos e à resina epóxi pura.

As principais razões para a melhora na resistência à tração podem ser atribuídas:

- à boa dispersão destas nanocamadas na matriz, melhorando o número de elementos de reforço disponíveis para suportar o carregamento (PAIVA *et al*, 2006) e
- à forte interação interfacial entre a matriz (resina epóxi) e as nanocamadas de argila, devido à grande área superficial das nanocamadas ($\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$), que facilita a transferência da tensão para a fase reforço.

Estes resultados são condizentes com a morfologia observada através do MET, que detectou pouquíssimos aglomerados para o nanocompósito de NLT 5%p/p, indicando uma melhor dispersão desta argila na matriz epóxi, condição de maior relevância para explicar a sua atuação como reforço.

Além disso, os resultados de FTIR também corroboraram para a explanação, já que sugeriram interações químicas entre a matriz e a nanoargila NLT através das bandas:

- nas regiões de 3622 e 3618 cm^{-1} para as argilas OGC e NLT, respectivamente, associados à deformação axial assimétrica de O-H “livre”, ou seja, que não participam de ligações hidrogênio, que desapareceram nos espectros dos respectivos nanocompósitos;
- na região de 1639 cm^{-1} para as argilas IGS e ISD e na região de 1633 cm^{-1} para a argila NLT, características das deformações angulares simétricas no plano do grupo H-O-H, não substituído por surfactantes, que desapareceram nos espectros dos nanocompósitos IGS 5%p/p, ISD 5%p/p e NLT 5%p/p;
- nas regiões de 1382 e 1387 cm^{-1} , para as nanoargilas OGC e NLT, respectivamente, atribuídas ao íon amônio, indicando que estes podem estar intercalados entre as galerias da montmorilonita, que desapareceram nos espectros dos nanocompósitos OGC 5%p/p e NLT 5%p/p;
- na região de 1259 cm^{-1} para todos os nanocompósitos, correspondente à deformação de O-H dos grupos carboxílicos e ao estiramento de C-O de éteres aromáticos, que não aparecem nos espectros das argilas puras.

Apesar de algumas destas interações ocorrerem para um ou outro nanocompósito, todas ocorreram para aqueles contendo a nanoargila NLT. Esta pode

ser a razão pela qual as propriedades mecânicas deste nanocompósito se destacaram daquelas dos nanocompósitos das argilas IGS, ISD e OGC.

O fato das nanoargilas atuarem como agentes plastificantes, que afastam as cadeias, impedindo parcialmente a cristalização da matriz, explica os aumentos da deformação antes da ruptura e da tenacidade para os nanocompósitos de NLT 5%p/p. Outra razão seria a contribuição da estrutura da própria argila, cujas moléculas de surfactante possuem grupos químicos flexíveis (éteres e carbonilas, por exemplo), já detectados pelo FTIR.

Devido a estas características promissoras, a argila NLT foi escolhida entre as demais para a produção de nanocompósitos, variando-se a sua concentração. Na seqüência, a concentração que exibiu melhores propriedades térmicas e mecânicas, foi selecionada para sofrer envelhecimento higrotérmico e avaliação das propriedades mecânicas após esse envelhecimento.

4.2. ENSAIOS PARA A SELEÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NANOARGILA MAIS ADEQUADA

Como as propriedades dos nanocompósitos de resina epóxi com a argila NANOLITE APA 30C se destacaram em relação às dos demais, foram confeccionados corpos de prova variando-se as quantidades desta argila (2,5; 5 e 7,5%p/p em relação à massa de resina), com o objetivo de avaliar a influência da concentração nas propriedades térmicas e mecânicas destes nanocompósitos. Neste sentido, foram realizados ensaios de TGA, DSC e DMA para analisar propriedades térmicas, tração e microdureza Vickers para a análise das propriedades mecânicas. A microestrutura e as interações com a matriz foram observadas através de DRX e FTIR.

4.2.1. Difração de Raios-X (DRX) com 2θ variando de 2 a 80°

Esta análise foi realizada de modo semelhante ao do item 3.2.2, extendendo-se apenas o ângulo de varredura até 80° , para a obtenção de difratogramas mais detalhados e, conseqüentemente, conseguir extrair mais informações deles.

Os resultados obtidos para a argila NLT pura, a resina pura e para os nanocompósitos, são apresentados na Figura 4.18 e os picos obtidos com base nos difratogramas estão listados nas Tabelas 4.5 e 4.6..

O espaçamento basal encontrado para a argila NLT pura foi de 14,02 Å ($2\theta = 6,3^\circ$), diferentemente daquele encontrado na primeira rodada de experimentos ($2\theta =$

5,48° e $d = 16,11 \text{ \AA}$). Esta diferença pode ser atribuída à maneira como o material foi compactado no porta-amostra, já que os dois experimentos foram realizados por operadores diferentes. No entanto, este fato não deve invalidar a comparação entre os resultados para cada uma das etapas (itens 4.1.2 e 4.2.1), visto que cada operador concluiu uma etapa inteira.

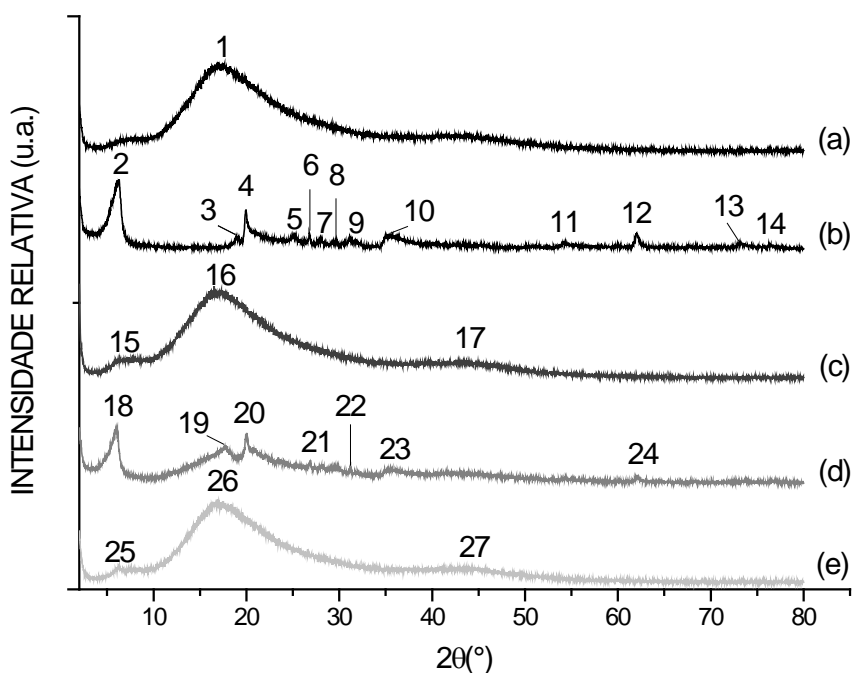


Figura 4.18 – Difratogramas dos materiais puros (a) RP, (b) NLT e dos nanocompósitos (c) NLT 2,5%p/p, (d) NLT 5%p/p e (e) NLT 7,5%p/p.

A relação dos picos característicos dos planos cristalinos de segunda ordem do plano (001) está listada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Picos característicos dos planos cristalinos de segunda ordem do plano (001) e distâncias interplanares da argila pura e dos nanocompósitos

MATERIAL	PICO	INTENSIDADE RELATIVA (u.a)	2θ (°)	d_{001} (Å)
NLT	2	7148	6,3	14,02
NLT 2,5%p/p	15	4030	6,72	13,14
NLT 5%p/p	18	814	5,98	14,77
NLT 7,5%p/p	25	416	6,3	14,02

Tabela 4.6 – Picos obtidos com base nos difratogramas da resina e da argila puras e dos nanocompósitos

MATERIAL	PICO	INTENSIDADE RELATIVA (u.a.)	2 θ (°)
RP	1	9199	16,94
NLT	2	7148	6,3
	3	6158	19,06
	4	6620	19,94
	5	6206	25,18
	6	6226	26,78
	7	6122	27,96
	8	6090	29,6
	9	6156	31,14
	10	6198	35,68
	11	6070	54,14
	12	6204	61,96
	13	6040	73,22
	14	6022	76,3
	NLT 2,5%p/p	15	4030
16		5238	16,58
17		3942-3806	35-51
NLT 5%p/p	18	814	5,98
	19	2512	17,76
	20	2730	20,02
	21	2254	26,9
	22	2146	31,2
	23	2118	35,68
	24	1974	62,02
NLT 7,5%p/p	25	416	6,3
	26	1566	16,86
	27	316-240	35-51

Conforme a argila se dispersou na matriz epóxi, verificou-se que o nanocompósito 2,5%p/p teve o pico relacionado ao plano (001) (pico 15 da Figura 4.18 c) deslocado para 6,72°, que se refere ao $d_{(001)} = 13,14 \text{ \AA}$. Existem duas hipóteses para explicar tal observação. A primeira e mais simples, é que os picos observados

para este nanocompósito estão associados à matriz epóxi, já que a concentração de argila é muito pequena e, no difratograma, não é possível ver os demais picos associados à argila. Esta hipótese está de acordo com os resultados encontrados por Wang e colaboradores (2007), que verificaram que os picos de difração relacionados à argila só começam a aparecer discretamente a partir de 3%p/p. A segunda é que a diminuição na intensidade (de 7148 na argila NLT pura, para 4030), indica que parte das partículas sofreram esfoliação (JIA *et al*, 2007), enquanto aquelas que permaneceram intercaladas tiveram uma redução no $d_{(001)}$ devido à contração que ocorre entre as galerias durante o processo de cura da matriz, já citada no item 4.1.2 (MANFREDI *et al*, 2008).

Para o nanocompósito a 5%p/p, o ângulo de difração 2θ diminuiu e o espaçamento basal ($d_{(001)}$) aumentou de 14,02 para 14,77 Å, indicando que houve intercalação da resina nas galerias entre as camadas de silicato da argila. A queda drástica na intensidade de 7148, na argila NLT pura, para 814 indica que muitas partículas encontram-se esfoliadas em meio à matriz. Outros picos relacionados à argila puderam ser observados, com pequenos deslocamentos, indicando que outros planos cristalinos além do (001) também sofreram modificações e que nesta concentração houve forte influência da adição de argila na morfologia do material. Segundo WANG e colaboradores (2007) esta influência na morfologia causa efeitos importantes nas propriedades mecânicas.

Já para o nanocompósito a 7,5%p/p, 2θ permaneceu igual ao da argila pura (6,3°), indicando que não houve grandes modificações na morfologia da argila, ou seja, formou-se um microcompósito, onde as camadas de argila permaneceram sob a forma de tactóides. O aspecto do difratograma, bastante semelhante com o da resina pura, sinaliza que a argila não influenciou na morfologia do material, o que reforça a teoria de que a argila permaneceu sob a forma de aglomerados envoltos na matriz.

4.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O objetivo deste ensaio foi verificar se as interações entre a nanoargila e a resina epóxi variam quando diferentes quantidades de argila são acrescentadas nos nanocompósitos, tendo em vista a importância destas interações para justificar a dispersão da argila na matriz e, conseqüentemente a melhora nas propriedades do material.

Os espectros para a comparação entre as argilas puras, a resina pura e os nanocompósitos a 2,5; 5 e 7,5%p/p estão mostrados na Figura 4.19. Os respectivos picos de absorção estão listados na Tabela 4.7.

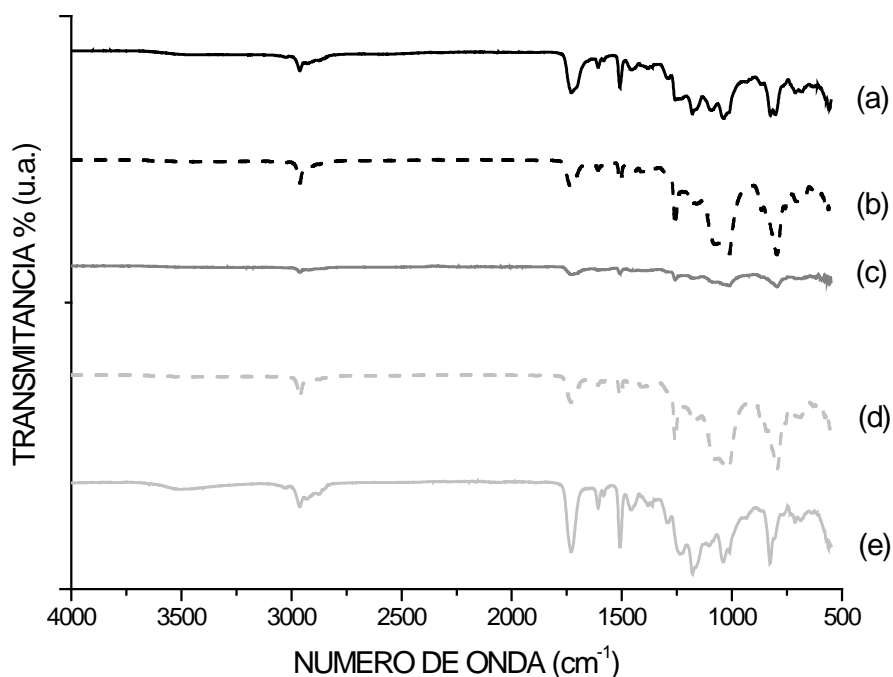


Figura 4.19 – Espectros de FTIR para a (a) RP, (b) NLT, (c) NLT 2,5%p/p, (d) NLT 5%p/p e (e) NLT 7,5%p/p.

Os espectros da resina pura (Figura 4.19a), da argila pura (Figura 4.19b) e do nanocompósito a 5%/p/p (Figura 4.19d) revelaram picos característicos de cada material, já discutidos no item 4.1.4.

Para facilitar a descrição, a discussão será feita para cada região onde apareceram bandas de absorção.

Para o nanocompósito NLT 2,5%p/p, não foi possível a visualização de algumas bandas. Em princípio, esperava-se que esse espectro fosse bem parecido com o da resina pura, devido à pequena concentração de argila em relação à massa de resina, o que poderia ter ocasionado a sobreposição e/ ou desaparecimento destas bandas (SILVERSTEIN *et al*, 2007). No entanto, isso não ocorreu, provavelmente devido à interação da argila com a matriz, identificada anteriormente através de DRX, que gerou contração do espaçamento interlamelar. Contudo, esta hipótese não pôde ser comprovada através do espectro da Figura 4.19c, já que não foram visualizadas bandas que só ocorressem para essa concentração e que poderiam justificar tal

suposição. As regiões de onde as tais bandas desapareceram e/ou foram sobrepostas são:

- 1608 cm^{-1} → característica de deformação e contração de todas as ligações do anel benzênico);
- 1362 cm^{-1} → deformações angulares simétricas no plano de (CH_2) (MATTOS *et al*, 2002).
- $1260\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ → correspondentes à deformação de O-H dos grupos carboxílicos e ao estiramento de C-O de éteres aromáticos.
- 711 referente → às deformações angulares assimétricas dos grupos CH_2 .

Existem bandas que só puderam ser vistas na argila pura e no NLT 7,5%p/p. Uma das possibilidades é a de que o limite de detecção destes picos comece somente a partir desta concentração. Outra hipótese é que ocorreram interações entre a matriz epóxi e a argila, nos nanocompósitos NLT 2,5%p/p e 5%p/p, que não ocorreram para o NLT 7,5%p/p. Estas interações, que tem participação nas diferentes morfologias observadas através do DRX, seriam as responsáveis pelo desaparecimento das bandas citadas a seguir, nos espectros dos nanocompósitos NLT 2,5%p/p e 5%p/p:

- $2926\text{-}2931\text{ cm}^{-1}$ → estiramentos assimétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2).
- $2853\text{-}2871\text{ cm}^{-1}$ → associadas aos estiramentos simétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2)
- $1465\text{-}1453\text{ cm}^{-1}$ → que correspondem a estiramentos do grupo C-C.
- $1387\text{-}1381\text{ cm}^{-1}$ → atribuídas ao íon amônio (que se encontram intercalados entre as galerias da montmorilonita).
- $1119\text{-}1101\text{ cm}^{-1}$ → referente ao estiramento de Si-O (BOTTINO *et al*, 2009)
- 1036 cm^{-1} características de deformação axial simétrica de C-O-C de alquil-aril-éteres, podendo também estar associada ao estiramento simétrico de S=O, de acordo com ZAMMARANO *et al* (2005). Neste último caso, as ligações S=O podem fazer parte tanto da estrutura química dos agentes de cura (endurecedor e/ou acelerador) quanto da estrutura química do surfactante adicionado para organofilizar a argila NLT.
- $911\text{-}935\text{ cm}^{-1}$ → associadas à vibração angular da hidroxila ligada a alumínio na camada octaédrica (Al-OH-Al)
- $833\text{-}824\text{ cm}^{-1}$ → correspondentes às deformações angulares de (NO_2).
- $618\text{-}636\text{ cm}^{-1}$ → correspondentes a modos de deformações angulares de (NO_2) (MATTOS *et al*, 2002).

Tabela 4.7 – Números de onda dos picos identificados nos espectros da resina pura, da argila pura e dos nanocompósitos a 2,5; 5 e 7,5%p/p

RP	NLT	NLT2,5%p/p	NLT5%p/p	NLT7,5%p/p
-	3618	-	-	-
2963	2977	2963	2963	2963
-	2926	-	-	2931
-	2853	-	-	2871
1729	-	1724	1730	1727
-	1633	-	-	-
1604	-	-	1608	1607
1582	1583	1582	1583	1582
1509	-	1503	1507	1506
-	1465	-	-	1453
-	1387	-	-	1381
1362	-	1362	1362	1362
-	1289	-	1259	1290
-	-	1255	-	1233
1183	-	1180	1187	1177
-	1119	-	-	1101
1094	1077	1079	1076	-
1036	-	-	-	1038
-	981	1013	1013	1010
-	911	-	-	935
-	880	865	866	-
826	833	-	-	824
-	795	793	797	761
711	726	-	712	712
-	-	-	684	684
-	618	-	-	636
558	-	-	-	-

Os resultados obtidos nos espectros caracterizam interações que ocorreram entre a resina epóxi e a argila nos nanocompósitos NLT 2,5%p/p e 5%p/p que não ocorreram para o NLT 7,5%p/p, reforçando, assim, os dados obtidos através de DRX,

que mostram que nessa concentração não se formou um nanocompósito, mas sim um microcompósito.

Nenhum dos nanocompósitos apresentou pico na região de 3618 cm^{-1} , indicando que para todas as concentrações foram formadas ligações hidrogênio entre a argila e a matriz epóxi, já que estes picos estão associados à deformação axial assimétrica de O-H “livre”, ou seja, que não participam de ligações hidrogênio e aparece na argila pura. A representação esquemática destas interações encontra-se Figura 4.14 (JIA *et al*, 2007).

4.2.3. Ensaio de Tração

Este ensaio averiguou a influência da concentração de argila na resistência mecânica dos nanocompósitos produzidos. Os resultados estão ilustrados na Figura 4.20.

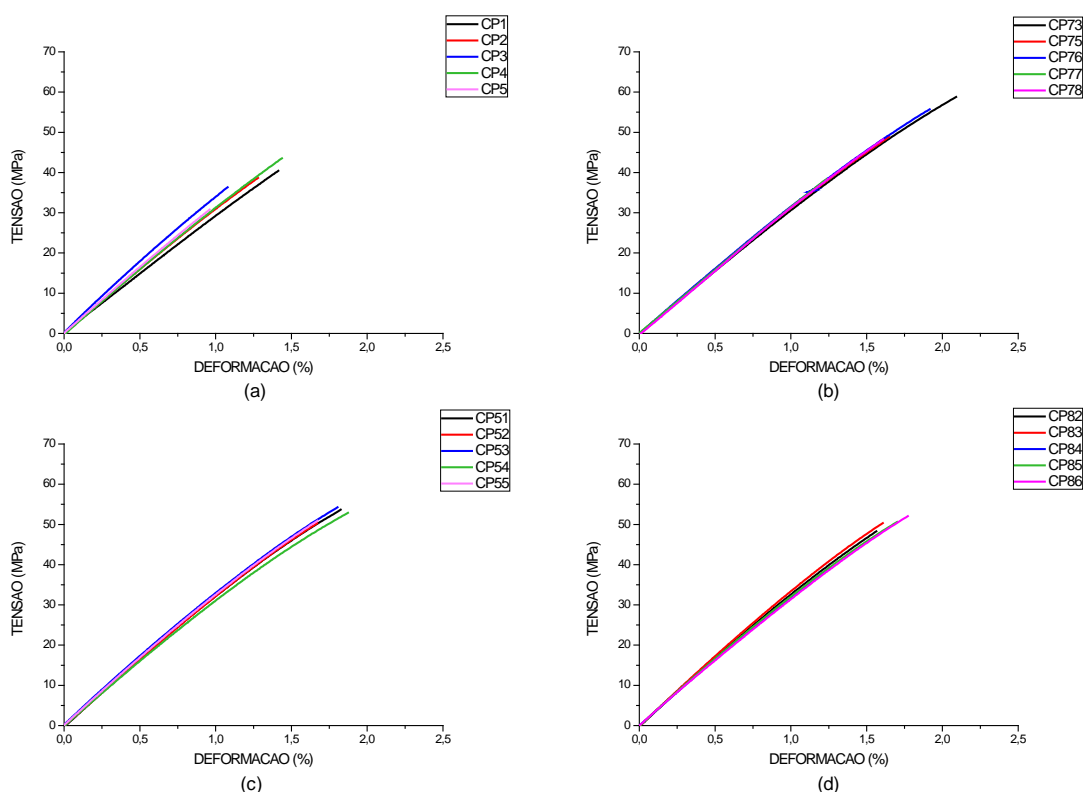


Figura 4.20 – Gráficos de tensão x deformação para a (a) RP e para os nanocompósitos (b) NLT 2,5%p/p, (c) NLT 5%p/p e (d) NLT 7,5%p/p.

A Tabela 4.8 contém um resumo dos resultados médios para tensão, deformação e tenacidade, incluindo seus desvios, obtidos para a resina e a argila puras e para os nanocompósitos.

Tabela 4.8 – Resumo dos resultados obtidos através do ensaio de tração para a resina pura e os nanocompósitos à 2,5; 5 e 7,5%p/p

MATERIAL	MÉDIAS ± DESVIOS-PADRÃO			COEFICIENTES DE VARIAÇÃO		
	TENSÃO MÁX. (MPa)	DEFORM. MÁX. (%)	TENACIDADE (MPa)	TENSÃO MÁX. (MPa)	DEFORM. MÁX. (%)	TENACIDADE (MPa)
RESINA PURA	37,95 ± 4,79	1,23 ± 0,21	24,51 ± 6,86	0,13	0,17	0,28
NLT 2,5%p/p	50,00 ± 7,89	1,70 ± 0,33	45,41 ± 15,84	0,16	0,19	0,35
NLT 5%p/p	52,41 ± 1,73	1,77 ± 0,09	49,38 ± 4,42	0,03	0,05	0,09
NLT 7,5%p/p	48,15 ± 5,07	1,58 ± 0,20	40,42 ± 8,92	0,11	0,12	0,22

A Figura 4.21 ilustra graficamente os resultados listados na Tabela 4.8.

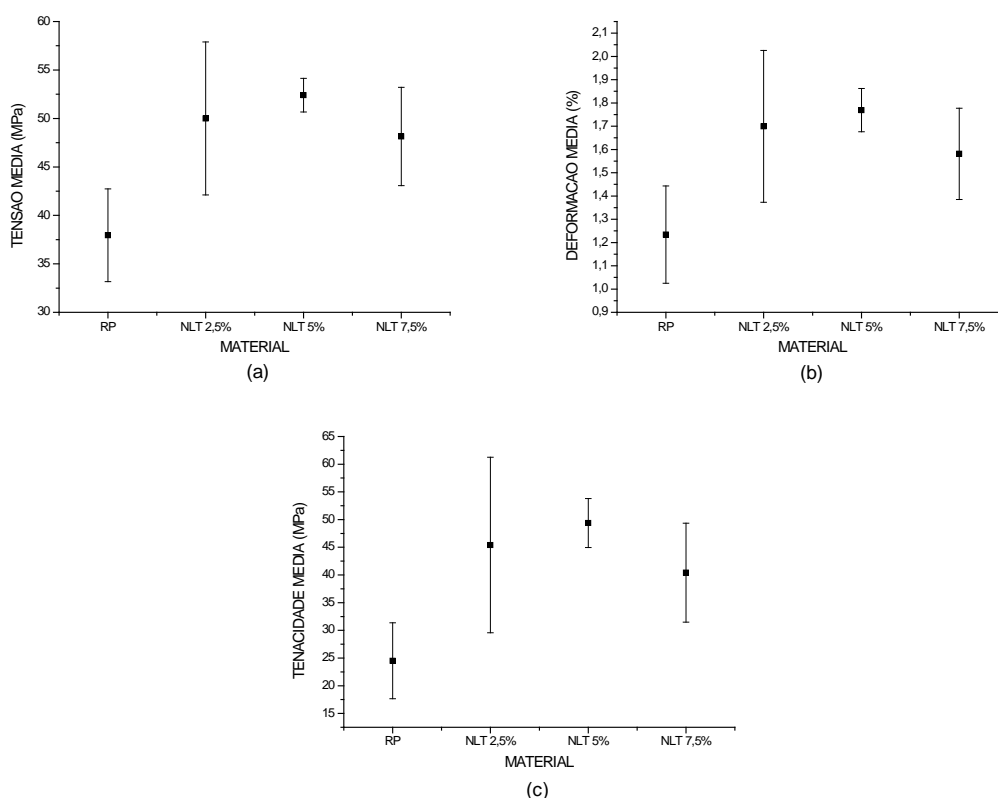


Figura 4.21 – Gráficos para a comparação das médias de (a) tensão, (b) deformação e (c) tenacidade da resina pura com os nanocompósitos à 2,5; 5 e 7,5%p/p.

De modo geral, os resultados demonstraram que a adição de argila, melhora a resistência à tração, a tenacidade e a capacidade de deformação do material, quando comparado com a resina epóxi pura. A explanação para tal fenômeno já foi discutida no item 4.1.5. Contudo, através da Figura 4.21, fica claramente visível que o único compósito que demonstrou melhores propriedades mecânicas em relação à resina epóxi pura foi o NLT 5%p/p.

Observou-se, inicialmente, uma tendência à melhora das propriedades mecânicas à medida que a concentração de argila aumentava. Como as propriedades de um compósito dependem tanto das propriedades da carga quanto daquelas da matriz e a tenacidade da montmorilonita é maior que a da matriz epóxi, a tenacidade do compósito deve aumentar elevando-se a concentração de argila; portanto há coerência entre a teoria e as observações experimentais.

No entanto, a partir de 7,5%p/p de NLT, verificou-se uma queda nos valores destas propriedades, que mesmo assim se mantiveram acima daqueles obtidos para a resina pura. O mesmo comportamento foi observado por ISIK e colaboradores (2003) em seu estudo sobre a síntese e caracterização de nanocompósitos de montmorilonita e matriz epóxi. Eles atribuíram este efeito à alta concentração de tensão causada pelos aglomerados de argila que se formam quando a concentração desta é aumentada. Quando se formam aglomerados, as interações superficiais entre as partículas e o polímero são reduzidas, resultando na diminuição da resistência à tração. A formação destes aglomerados foi constatada através de DRX, conforme discussão anterior (item 4.2.1).

4.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Este ensaio foi realizado para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos, verificando a influência da quantidade de argila adicionada na temperatura de degradação. Foi utilizada atmosfera de nitrogênio para minimizar efeitos oxidativos. A temperatura inicial de degradação (T_d) foi tomada quando a amostra mostrou a primeira variação de massa (onset).

As curvas obtidas (Figura 4.22a) mostraram que todos os materiais analisados se degradaram em um único estágio, comportando-se de maneira similar. Além disso, ficou evidente que a adição de argila não promoveu alterações significativas no mecanismo de degradação da matriz polimérica, posto que a degradação da resina epóxi pura teve início em torno de 399°C, enquanto que para os nanocompósitos, foi em torno de 394-398°C, ou seja, poucos graus abaixo do polímero puro.

LESZCZYNSKA *et al* (2008) afirmaram que apesar de o objetivo da introdução de montmorilonita em matrizes poliméricas ser a melhoria na estabilidade térmica dos referidos polímeros, o efeito dessa nanocarga nas propriedades térmicas dos materiais depende de vários fatores, incluindo a composição química do material surfactante, a estrutura do material nanocompósito, o grau de dispersão da argila na matriz, o método e as condições de preparação do nanocompósito.

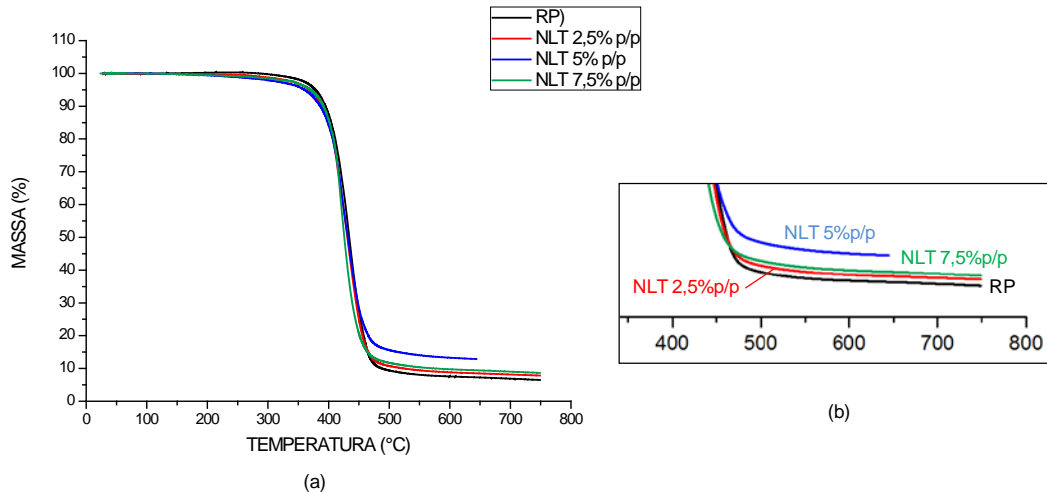


Figura 4.22 – (a) Curvas de degradação térmica para a resina pura e para os nanocompósitos de NLT à 2,5; 5 e 7,5%p/p. (b) Detalhe do final das curvas de degradação térmica.

A Tabela 4.9, contém os resultados obtidos, considerando que:

T_d = temperatura inicial de degradação

%massa_r = massa residual de material não degradado

Tabela 4.9 – Resultados obtidos através da degradação térmica dos materiais

MATERIAL	T_d (°C)	%massa _r
RP	398,81	6,49
NLT 2,5%p/p	394,31	7,85
NLT 5%p/p	397,00	12,88
NLT 7,5%p/p	397,67	8,65

Segundo GU e LIANG (2003), há dois fatores que influenciam de maneira oposta a estabilidade térmica dos nanocompósitos de resina epóxi com nanoargilas. O primeiro, já comprovado através de estudos anteriores, seria a capacidade de a nanoargila reduzir o potencial de cura da resina epóxi, o que foi demonstrado através da diminuição das temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos produzidos. Uma baixa reatividade da resina, geralmente resulta em uma menor densidade de ligações cruzadas na resina curada e maiores cadeias poliméricas entre os pontos de ligações cruzadas. É sabido que cadeias poliméricas mais longas são menos estáveis termicamente que cadeias menores. Em segundo lugar, as camadas de silicato apresentam boa capacidade de barreira a gases como o nitrogênio, podendo isolar o material polimérico subjacente e/ou imobilizar a matriz polimérica entre as suas

lâminas, diminuindo assim, a taxa de perda de massa proveniente dos produtos de decomposição, assumindo que quando restam mais cinzas após o ensaio de degradação, menos material gasoso se desprende da amostra durante a decomposição, por conta do aprisionamento das cadeias poliméricas entre as camadas de silicato da argila. Mais ainda, nanocompósitos esfoliados possuem propriedades de barreira e estabilidade térmica melhores que àqueles intercalados.

PAVLIDOU e colaboradores (2008), também concordam com a teoria da capacidade de barreira das argilas e acrescentam, ainda, que os produtos de decomposição do surfactante contido na argila podem atuar como catalisadores, acelerando a decomposição da matriz, sendo estes dois mecanismos concorrentes entre si. Esta sim, é uma possibilidade para explicar os resultados inferiores obtidos para os nanocompósitos.

Como a nanoargila consiste em material inorgânico, com ramificações de caráter orgânico, espera-se que quanto maior a concentração de argila no compósito, maior será a massa residual após o ensaio termogravimétrico. No entanto, contrariando as expectativas, a massa residual do nanocompósito NLT 7,5%p/p foi menor que a do NLT 5%p/p. Este é mais um indício de que no primeiro caso, devido à maior concentração de argila, houve a formação de aglomerados (tactóides). Conforme discutido anteriormente (item 4.2.3), a má dispersão da argila na matriz impossibilita todas as interações responsáveis pela melhora das propriedades, incluindo as de barreira. Por isso o nanocompósito NLT à 7,5%p/p não foi tão eficaz em isolar o material polimérico subjacente e exibiu massa residual abaixo do esperado, mais ainda maior que a da resina pura.

4.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A influência da adição de MMT-org na temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos produzidos foi avaliada através deste ensaio. Apesar de existirem diferentes técnicas para a determinação da T_g , este método foi escolhido porque é bastante sensível a essas transformações que ocorrem em nível molecular. A temperatura de transição vítrea foi determinada através do máximo da curva de $\tan\delta$ em função da temperatura, conforme a Figura 4.23. Esta análise utilizou o modo de flexão em três pontos, através do qual são determinadas as temperaturas nas quais a deflexão do material atinge um valor específico.

Os resultados obtidos mostraram o aumento da T_g para todos os nanocompósitos, comparando-se com a T_g da resina pura. A princípio, os nanocompósitos à 2,5 e 5%p/p apresentaram T_g 's praticamente iguais (110,34 e

110,70°C). No entanto, o nanocompósito à 7,5%p/p, mostrou uma queda de aproximadamente 5°C em relação aos demais nanocompósitos (Tg =105,21°C). Isso significa que para a mesma temperatura, os nanocompósitos apresentam mobilidade molecular reduzida em relação ao polímero puro. A comparação entre as curvas dos nanocompósitos, excluindo-se a resina pura, pode ser vista na Figura 4.24.

LESZCZYNSKA e seus colaboradores (2008) afirmaram que a melhora nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos pode ser explicada em termos da restrição na movimentação das cadeias poliméricas envolvidas pelas lâminas da nanoargila. Além disso, a orientação dessas nanopartículas e as interações que ocorrem na interface polímero-argila também influenciam as propriedades termomecânicas. Daí a importância da inserção de moléculas de surfactantes na nanoargila.

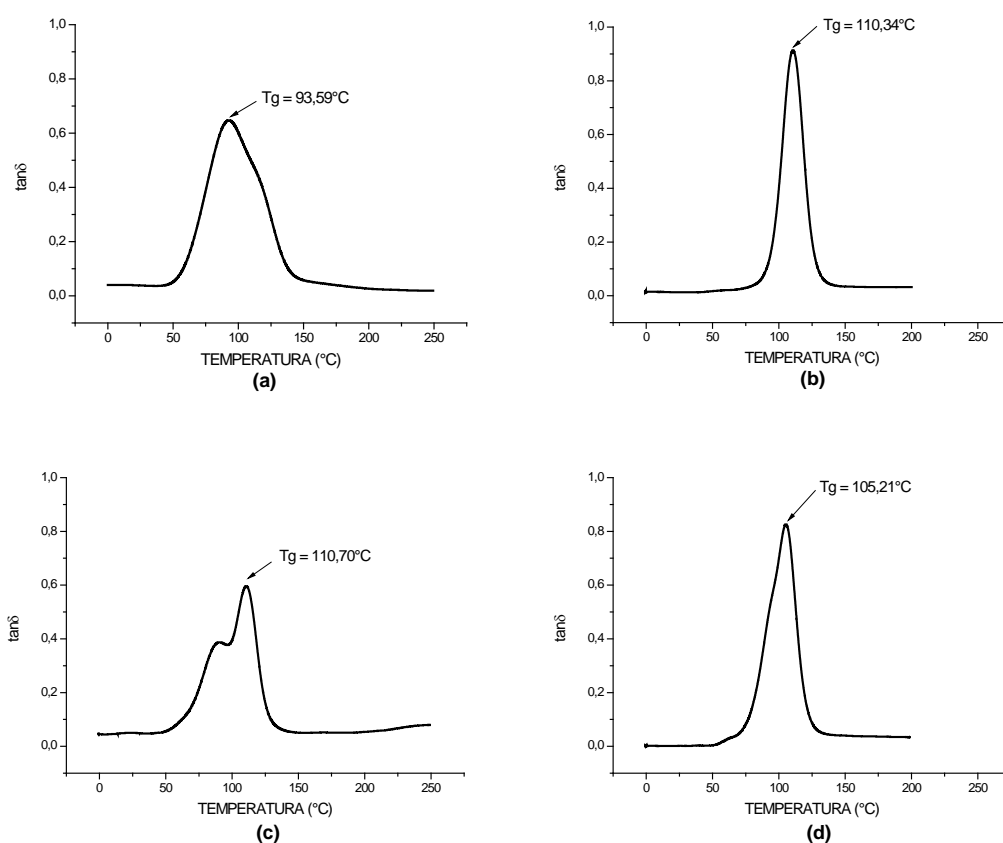


Figura 4.23 – Curvas de tan δ x temperatura, obtidas por DMA para os materiais (a) RP, (b) NLT 2,5%p/p, (c) NLT 5%p/p e (d) NLT 7,5%p/p.

Os mesmos pesquisadores citam que a restrição na movimentação das cadeias poliméricas podem reduzir a magnitude da tangente de perda. Quando essas regiões de movimentação limitada são suficientemente grandes para se sobreporem, uma segunda Tg pode ser identificada na curva de tan δ x temperatura. Esta Tg estaria

supostamente associada a uma relaxação do tipo α' referente à movimentação das cadeias restritas entre as lamelas, considerando-se que a relaxação que ocorre na região de transição vítrea, também é chamada de relaxação primária ou relaxação α para polímeros amorfos. Essa T_g do tipo α' , assim como a do tipo α também é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias, que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal. No entanto, como as cadeias, nesse caso, estão restringidas entre as lamelas da argila, mais energia é necessária para alcançar os primeiros movimentos, por isso ela a T_g é maior que àquela do tipo α .

A explanação acima, serve para explicar o aparecimento de dois picos na curva do NLT 5%p/p. Os demais nanocompósitos exibiram apenas um pico, não sendo possível a fazer a distinção entre as regiões de cadeias imobilizadas e não imobilizadas.

A Tabela 4.10 reúne os resultados de T_g dos materiais produzidos.

Tabela 4.10 – Resultados de T_g a partir do máximo da curva de $\tan \delta$ x temperatura

MATERIAL	T_g (°C)	$\tan \delta$
RP	93,59	0,647
NLT 2,5%p/p	110,34	0,912
NLT 5%p/p	110,7	0,596
NLT 7,5%p/p	105,21	0,826

Considerando que $\tan \delta$ é conhecida como tangente de perda, fricção interna ou amortecimento e corresponde à razão entre a energia dissipada e a energia armazenada, pode-se associá-la à rigidez do material. Materiais mais rígidos exibem menor capacidade de amortecimento e, por conseguinte, menor $\tan \delta$. De acordo com a Tabela 4.10, o compósito NLT 5%p/p é o material mais rígido. OKAMOTO *et al* (2003) relataram um efeito de enrijecimento quando a montmorilonita é modificada por um cátion orgânico contendo grupos carboxílicos ou hidroxilas, que podem interagir fortemente com a matriz durante a cura. Os espectros obtidos na região do infravermelho revelaram que as argilas utilizadas continham estes dois grupos químicos. No entanto, o ensaio de tração, contradiz estas observações, já que através dele foi possível constatar que o nanocompósito NLT 5%p/p foi o material que suportou maior tensão e deformação antes da falha. Portanto, para um melhor esclarecimento sobre o assunto faz-se necessário um estudo mais detalhado, envolvendo mais amostra para verificar a veracidade desta análise.

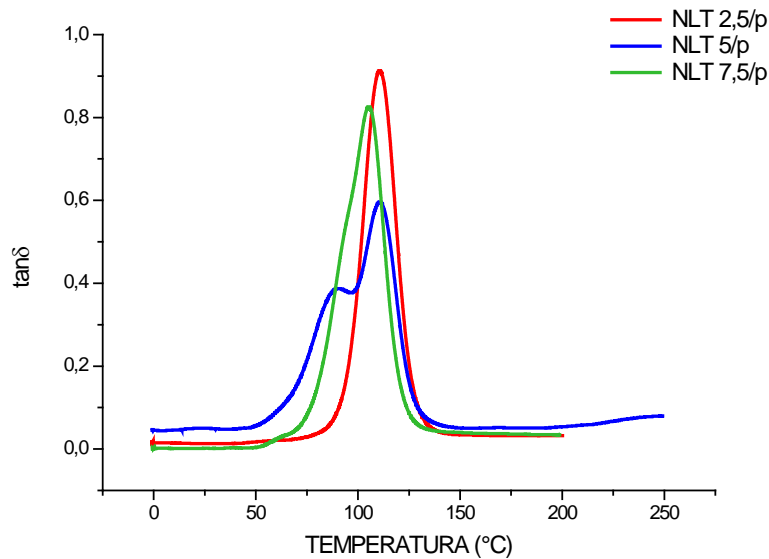


Figura 4.24 – Comparação entre as curvas de $\tan \delta$ x temperatura, obtidas para os materiais em estudo.

4.3. ENSAIOS APÓS ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO

Esta etapa teve como objetivo verificar a resistência mecânica após o envelhecimento em água destilada a 65°C, simulando a situação enfrentada pelo material quando exposto à chuva e calor.

4.3.1. Absorção de água

Este ensaio foi realizado com o intuito de verificar como a adição de nanoargila interfere na absorção de água do material nanocompósito NLT 5%p/p em comparação com a resina pura.

A porcentagem em massa de absorção de água dos materiais durante o ensaio está mostrada na Figura 4.25, onde é possível observar que o nanocompósito absorveu mais água que a resina pura em quase todos os tempos de envelhecimento, exceto para as amostras retiradas em 150h. A absorção não seguiu uma tendência crescente ou decrescente, ao contrário, aumentou e diminuiu várias vezes ao longo do tempo de ensaio. O máximo de absorção foi atingido em 1500h, quando a resina pura absorveu 0,95% de água e o nanocompósito absorveu quase o dobro (1,74%). No entanto, a maior diferença ocorreu em 1000h, quando a porcentagem de água

absorvida pelo nanocompósito atingiu 1,62%, que significou 48% a mais daquela absorvida pela resina pura (0,79%).

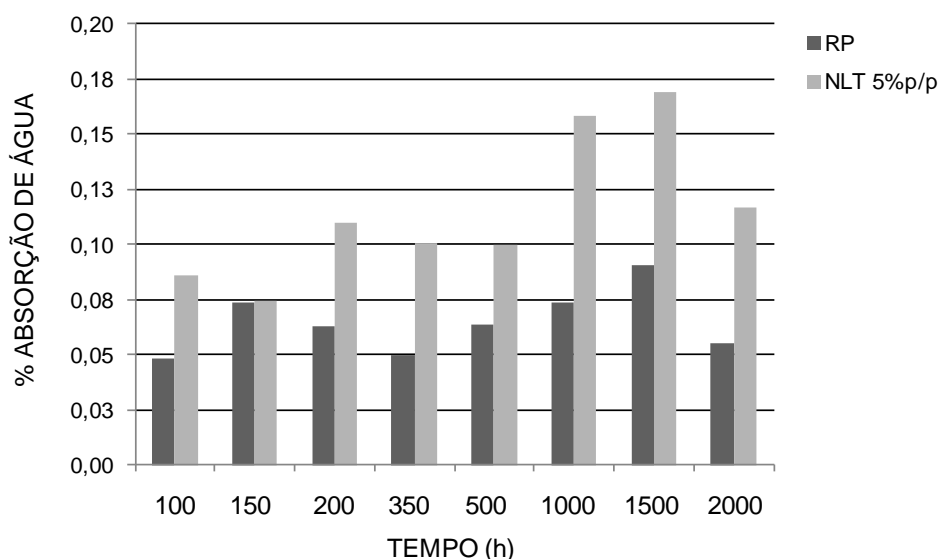


Figura 4.25 – Gráfico de % absorção de água a 65°C para a resina pura e para o nanocompósito NLT 5%p/p.

Inicialmente, esperava-se o efeito contrário, ou seja, que os nanocompósitos absorvessem menos água com o passar do tempo, quando comparados com a resina pura. OKADA *et al* observaram uma redução de 40% na taxa de absorção de água em nanocompósitos de poliamida, quando comparada com a taxa do polímero puro. Eles atribuíram este efeito à grande razão de aspecto das camadas da nanoargila que, quando bem dispersas na matriz, dificultam a passagem das moléculas de água durante a difusão através do nanocompósito (efeito de barreira física).

Contudo, diante dos resultados obtidos, verificou-se uma maior absorção para os materiais nanocompósitos. Pode-se atribuir este fenômeno, principalmente ao aumento da quantidade de poros, causado pela adição de argila na matriz epóxi, tendo em vista que foi observado durante os procedimentos experimentais que a dispersão das camadas de argila nessa matriz aumentou a viscosidade da mistura, dificultando assim a saída das bolhas de ar formadas durante o processo de agitação. Se há mais espaços vazios, mas fácil e rápida se torna a difusão das moléculas de água no material. A variação da taxa de absorção com o tempo pode ser atribuída à concorrência entre o efeito de barreira causado pela nanoargila, o processo de cura (que é favorecido com o aumento da temperatura) e as interações (polímero-nanoargila que desfavoreceram a reticulação). Além disso, existem outros fatores que podem influenciar no processo de absorção de água como o caráter hidrofílico da

matriz e da argila e a presença de poros no material, sendo este último de grande relevância (MANFREDI et al, 2008).

A possibilidade de decomposição do material, principalmente após longos períodos de imersão, também não pode ser descartada e seria ela a responsável pela provável diminuição da massa (observada em 2000h). Ou seja, apesar de ter ganhado massa devido à água absorvida, o material pode ter perdido massa de resina e/ou de argila devido à decomposição e no balanço final, a diferença de massa continuou positiva porque a absorção foi maior e mais perceptível que a decomposição, no entanto, a olho nu, não foram observadas perdas de pedaços das amostras.

A Tabela 4.11 mostra os valores de absorção e seus desvios-padrão para os materiais em estudo.

Tabela 4.11 – Porcentagem em massa de água absorvida para a resina pura e o nanocompósito NLT 5%p/p ao longo do tempo de envelhecimento

MATERIAL	t (h)	%m _{média}	CV da %m
RESINA PURA	0	0,00 ± 0,00	0,00
	100	0,51 ± 0,06	0,11
	150	0,76 ± 0,05	0,07
	200	0,66 ± 0,02	0,03
	350	0,53 ± 0,10	0,19
	500	0,66 ± 0,27	0,41
	1000	0,79 ± 0,16	0,20
	1500	0,95 ± 0,66	0,70
	2000	0,57 ± 0,23	0,40
NLT 5%p/p	0	0,00 ± 0,00	0,00
	100	0,87 ± 0,45	0,51
	150	0,76 ± 0,16	0,21
	200	1,12 ± 0,20	0,17
	350	1,03 ± 0,09	0,09
	500	1,04 ± 0,23	0,22
	1000	1,62 ± 0,22	0,14
	1500	1,74 ± 1,20	0,69
	2000	1,21 ± 0,03	0,02

Nela é possível verificar alguns coeficientes de variação elevados, o que pode ser explicado devido ao longo período de imersão, acrescido de temperatura, que gera, naturalmente a concorrência entre os fenômenos supracitados.

4.3.2. Ensaio de tração

Este ensaio foi realizado para verificar se o tempo de envelhecimento higrotérmico causaria mudanças no comportamento mecânico dos materiais em estudo.

A Figura 4.26 mostra os gráficos contendo resultados de tensão, deformação e tenacidade médias para o nanocompósito NLT 5%p/p em comparação com a resina pura.

Os resultados mostram que só houve diferença significativa nas propriedades mecânicas da resina pura e do nanocompósito NLT 5%p/p até 100h de envelhecimento a 65°C. A 100h, o compósito se mostrou 22,5% mais resistente à tração, 62,9% mais tenaz e se deformou 41,8% a mais que a resina pura. O aumento na resistência pode ser explicado devido à adição da carga com elevada razão de aspecto, enquanto que as melhoras na capacidade de deformação antes da fratura e na tenacidade podem ser atribuídas ao efeito plastificante que a carga confere ao material. Este assunto já foi discutido no item 4.1.5. Já o aumento na resistência da resina pura até 100h pode ser devido ao aumento da reticulação provocado pela temperatura de imersão.

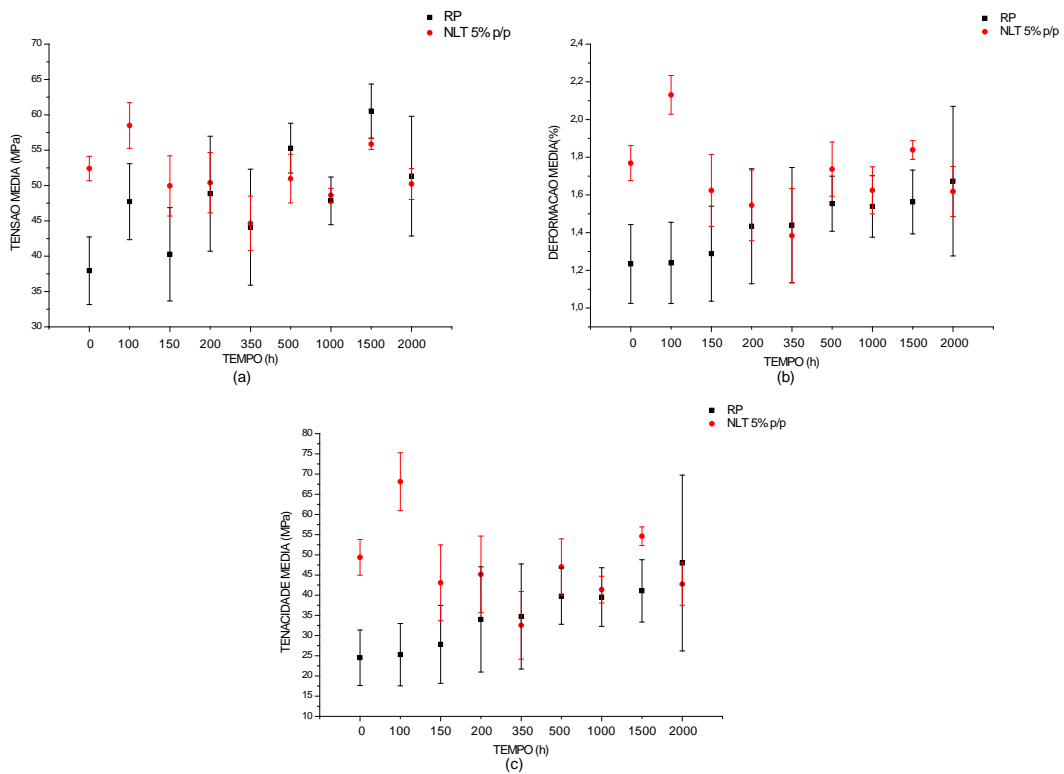


Figura 4.26 – Gráficos para a comparação das médias de (a) tensão, (b) deformação e (c) tenacidade da resina pura com o nanocompósito à 5%p/p.

A partir de 150h, devido aos desvios encontrados para os grupos de amostras não se pode dizer que houve diferença significativa entre os resultados encontrados para o nanocompósito NLT 5%p/p e para a resina pura. A 1500h a tenacidade do nanocompósito se mostrou 24,78% maior que aquela da resina pura, enquanto que a deformação antes da ruptura se mostrou 15,22% maior. Uma explicação plausível seria a remoção de partículas de argila que estariam mais superficiais no material, o que facilitaria ainda mais a difusão das moléculas de água, que por sua vez teriam efeito plastificante sobre o material. Esta remoção teria ocorrido por conta da degradação do material polimérico, devido ao tempo e à temperatura de imersão.

Tabela 4.12 – Resumo dos resultados obtidos através do ensaio de tração variando-se os tempos de envelhecimento para os nanocompósitos NLT 5%p/p para a resina pura

MATERIAL	TEMPO (h)	MÉDIAS ± DESVIOS-PADRÃO			COEFICIENTES DE VARIAÇÃO		
		TENSÃO MÁX. (MPa)	DEFORM. MÁX.(%)	TENACIDADE (MPa)	TENSÃO MÁX. (MPa)	DEFORM. MÁX.(%)	TENACIDADE (MPa)
RESINA PURA	0	37,95 ± 4,79	1,23 ± 0,21	24,51 ± 6,86	0,13	0,17	0,28
	100	47,72 ± 5,38	1,24 ± 0,22	25,29 ± 7,71	0,11	0,17	0,30
	150	40,28 ± 6,59	1,29 ± 0,25	27,83 ± 9,66	0,16	0,20	0,35
	200	48,84 ± 8,13	1,43 ± 0,30	34,00 ± 13,02	0,17	0,21	0,38
	350	44,10 ± 8,20	1,44 ± 0,31	34,73 ± 13,00	0,19	0,21	0,37
	500	55,29 ± 3,51	1,55 ± 0,15	39,76 ± 6,97	0,06	0,09	0,18
	1000	47,82 ± 3,37	1,54 ± 0,16	39,54 ± 7,25	0,07	0,11	0,18
	1500	60,53 ± 3,83	1,56 ± 0,17	41,08 ± 7,71	0,06	0,11	0,19
	2000	51,33 ± 8,46	1,67 ± 0,40	47,97 ± 21,75	0,16	0,24	0,45
NLT 5%p/p	0	52,41 ± 1,73	1,77 ± 0,09	49,38 ± 4,42	0,03	0,05	0,09
	100	58,49 ± 3,23	2,13 ± 0,10	68,12 ± 7,18	0,06	0,05	0,11
	150	49,95 ± 4,26	1,62 ± 0,19	43,07 ± 9,40	0,09	0,12	0,22
	200	50,40 ± 4,26	1,55 ± 0,19	45,16 ± 9,46	0,08	0,12	0,21
	350	44,66 ± 3,85	1,38 ± 0,25	32,54 ± 8,38	0,09	0,18	0,26
	500	50,98 ± 3,45	1,74 ± 0,14	46,98 ± 6,98	0,07	0,08	0,15
	1000	48,62 ± 0,98	1,62 ± 0,12	41,39 ± 3,32	0,02	0,08	0,08
	1500	55,86 ± 0,77	1,84 ± 0,05	54,61 ± 2,31	0,01	0,03	0,04
	2000	50,21 ± 2,19	1,62 ± 0,13	42,75 ± 5,23	0,04	0,08	0,12

Os gráficos de tendência para as propriedades mecânicas dos materiais estudados, ao longo do tempo estão contidos na Figura 4.27.

Através dela, é possível verificar que as deformações máximas e tenacidades da resina pura mantiveram-se próximas da linha de tendência crescente, ao longo do tempo de envelhecimento. Tal fato concorda com a hipótese do efeito plastificante causado pela absorção de água devido ao tempo de imersão e à exposição do material a 65°C. Por outro lado, as tensões máximas desse material mostraram-se mais afastadas da linha de tendência crescente, mantendo-se, por vezes acima, por vezes abaixo dela. Isso evidencia a concorrência entre o aumento da densidade de ligações cruzadas e o efeito plastificante ocorrido durante o ensaio.

Para o mesmo intervalo de tempo, as propriedades mecânicas do nanocompósito variaram e mantiveram-se bem dispersas. Apesar de a linha de tendência traçada mostrar um comportamento decrescente em relação a estas propriedades, não se pode afirmar que essas propriedades seguem uma tendência bem definida. Isto pode estar associado a erros experimentais como, por exemplo, a queda de energia durante o ensaio, o que causaria mudanças na temperatura e, conseqüentemente, alteraria os fenômenos de transporte envolvidos.

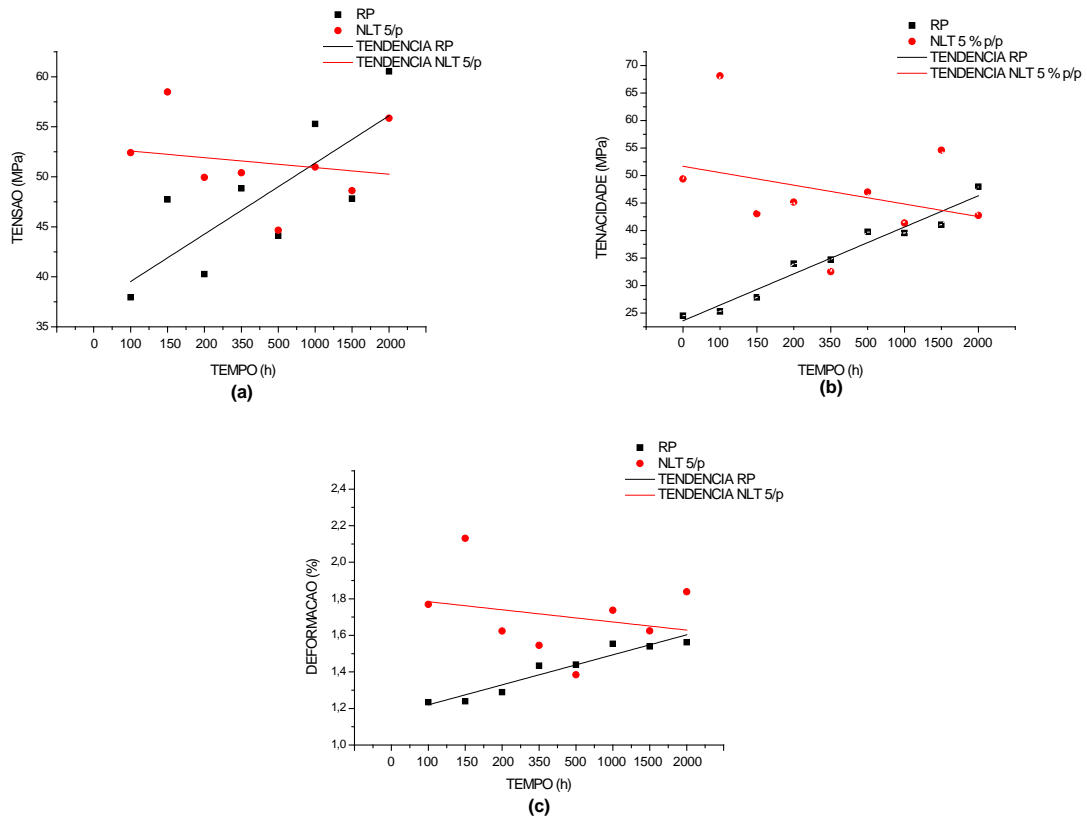


Figura 4.27 – Tendências da (a) tensão, (b) deformação e (c) tenacidade para a RP e o NLT 5%p/p com o tempo de envelhecimento.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Neste capítulo, serão descritas as conclusões formuladas a partir dos resultados discutidos no capítulo anterior.

5.1. A PARTIR DA ETAPA DE SELEÇÃO DA ARGILA MAIS ADEQUADA

Foi possível constatar através das imagens de MEV que as nanoargilas recebidas possuem morfologia em forma de flocos irregulares bem separadas em algumas partes e aglomeradas em outras, o que é característica de montmorilonitas modificadas com surfactantes orgânicos.

A presença destes surfactantes também foi ratificada pela difração de raios-X e por FTIR das argilas puras. No primeiro caso, verificou-se que as distâncias interlamelares, referentes aos planos (001) das argilas recebidas variaram de 16,11 a 34,48 Å, o que indica que houve introdução de moléculas orgânicas entre estes planos, já que, de acordo com a literatura, a montmorilonita em seu estado natural apresenta espaço interlamelar de 12 – 14 Å. No segundo caso, o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2918 – 2926 cm^{-1} e de 2847 a 2853 cm^{-1} , associadas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2) e na região em torno de 1467 cm^{-1} que correspondem a estiramentos do grupo C-C, comprovou a existência de surfactantes em todas as argilas, tendo em vista que as montmorilonitas naturais são de origem inorgânica e contém, primordialmente, Si, Al e alguns cátions de Ca, Mg, entre outros.

Na etapa de seleção da nanoargila mais adequada, após a confecção dos nanocompósitos, a difração de raios-X e a microscopia eletrônica de transmissão permitiram concluir que foi possível produzir nanocompósitos de morfologia intercalada e esfoliada com as nanoargilas organofílicas de origem brasileira, utilizando agitação mecânica a 4000RPM por 1h seguida de 2h de sonificação.

As argilas IGS e ISD apresentaram os maiores espaçamentos entre as lamelas (34,48 Å para ambas), o que, na teoria, as tornaria mais suscetíveis a formarem nanocompósitos de morfologia esfoliada, devido às interações mais fracas entre suas camadas de silicato. No entanto, as imagens feitas através de MET comprovaram que o nanocompósito da argila OGC foi o que apresentou morfologia majoritariamente esfoliada, apesar de exibir espaçamento interlamelar menor que as outras duas (32,46 Å). Estas imagens também permitiram constatar que o

nanocompósito da argila NLT apresentou morfologia intercalada em maior escala que as demais. Já os nanocompósitos das argilas IGS e ISD apresentaram muitos aglomerados e alguma esfoliação.

A espectroscopia na região do infravermelho permitiu verificar a existência de interações químicas entre a matriz de resina epóxi e as quatro argilas em estudo. A nanoargila NLT exibiu maior número de interações químicas com a matriz que as demais argilas.

O nanocompósito de NLT 5%p/p apresentou melhores propriedades mecânicas como maior resistência à tração, maior deformação antes da ruptura (maior ductilidade) e maior tenacidade, em relação aos demais nanocompósitos e à resina epóxi pura. Os motivos para o melhor desempenho mecânico foram atribuídos, principalmente, à:

- boa dispersão destas nanocamadas na matriz, que melhorou o número de elementos de reforço disponíveis para suportar o carregamento;
- interação interfacial existente entre a matriz epóxi e as camadas de argila, ratificada pelo FTIR.

5.2. A PARTIR DA ETAPA DE SELEÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARGILA MAIS ADEQUADA

De modo geral, nesta etapa foi possível concluir que à medida que a concentração de argila foi aumentada, ocorreu:

- aumento na resistência mecânica do material (ensaio de tração);
- manutenção da estabilidade térmica (TGA); e
- aumento de até 17°C na Tg (DMA).

No entanto, ao se adicionarem 7,5%p/p de argila, formaram-se aglomerados que diminuíram a capacidade de reforço da nanoargila. E, por conterem quantidades menores de nanoargila, os nanocompósitos a 2,5%p/p apresentaram características inferiores às apresentadas pelos nanocompósitos a 5%p/p.

Portanto, o NLT 5%p/p destacou-se, em relação aos demais, pois apresentou o maior aumento (de 5%) no espaço interlamelar, quando comparado com o da argila pura. Isto permitiu maior intercalação entre as cadeias poliméricas da matriz e as camadas de silicato da argila, acarretando em melhor dispersão do material na matriz, o que colaborou significativamente para:

- interações químicas mais intensas entre as fases;
- melhor distribuição da carga ao longo do material, aumentando a resistência à tração;

- afastamento das cadeias, aumentando a tenacidade e a capacidade de deformação antes da ruptura;

O aumento máximo na Tg também foi alcançado pelo nanocompósito à 5%p/p e foi relacionado à morfologia híbrida (intercalada e esfoliada), na qual o aprisionamento de algumas cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, dificultou o início da movimentação destas cadeias. Portanto para movimentá-las foi necessário o fornecimento de mais energia para o material.

5.3. APÓS ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO

Os resultados obtidos a partir da absorção de água indicaram que os nanocompósitos NLT 5%p/p absorveram mais que a resina pura. Após 1500h de imersão em água destilada a 65°C as amostras atingiram o máximo de absorção, que foi de 0,95% para a resina pura e de 1,74% para o NLT 5%p/p (quase o dobro). No entanto, a maior diferença ocorreu após 1000h de ensaio, quando este nanocompósito absorveu 1,62%, que significou 48% a mais daquela absorvida pela resina pura (0,79%).

Estas observações contrariaram as expectativas que previam a menor absorção devido ao efeito de barreira causado pelas camadas da nanoargila. Contudo, este fenômeno foi atribuído, principalmente ao aumento da quantidade de poros, causado pela adição de argila na matriz epóxi, conseqüência do aumento da viscosidade da solução polimérica, o que dificultou a saída das bolhas de ar formadas durante o processo de agitação. Além disso, a variação da taxa de absorção com o tempo foi associada à concorrência entre o efeito de barreira causado pela nanoargila, o favorecimento do processo de cura devido à exposição do material à temperatura de 65°C e às interações polímero-nanoargila, que desfavoreceram a reticulação. Outro fator que pode influenciar no processo de absorção de água, como o caráter hidrofílico da matriz e da argila, também deve ser levado em consideração.

A possibilidade de decomposição do material, principalmente após longos períodos de imersão, também não pode ser descartada e seria ela a responsável pela provável diminuição da massa (observada em 2000h). Ou seja, apesar de ter ganhado massa devido à água absorvida, o material pode ter perdido massa de resina e/ou de argila devido à decomposição e no balanço final, a diferença de massa continuou positiva porque a absorção foi maior e mais perceptível que a decomposição, no entanto, a olho nu, não foram observadas perdas de pedaços das amostras.

Quanto aos ensaios de tração, só houve diferença significativa nas propriedades mecânicas da resina pura e do nanocompósito NLT 5%p/p até 100h, quando o compósito se mostrou 22,5% mais resistente à tração, 62,9% mais tenaz e se deformou 41,8% a mais que a resina pura.

Os desvios calculados a partir de 150h, não permitiram dizer que houve diferença significativa entre os resultados encontrados para o nanocompósito NLT 5%p/p e para a resina pura.

A 1500h, a tenacidade do nanocompósito se mostrou 24,78% maior que aquela da resina pura, enquanto que a deformação antes da ruptura se mostrou 15,22% maior. A remoção de partículas de argila que estariam mais superficiais no material justificaria tal fato, já que facilitaria ainda mais a difusão das moléculas de água, que, por sua vez, teriam efeito plastificante sobre o material. Esta remoção teria ocorrido por conta da degradação do material polimérico, devido ao tempo e à temperatura de imersão.

As deformações máximas e tenacidades da resina pura apresentaram uma tendência crescente, ao longo do tempo de envelhecimento, o que concorda com o efeito plastificante causado pela absorção de água com o tempo de imersão. Por outro lado, as tensões máximas desse material oscilaram em torno da linha de tendência e mantiveram-se mais afastadas quando comparadas com as outras propriedades. Esse fato foi atribuído à concorrência entre o aumento da densidade de ligações cruzadas e o efeito plastificante ocorrido durante o ensaio.

Já o nanocompósito não obedeceu a uma tendência, mostrando oscilação nos resultados com o passar do tempo. A justificativa para estas observações foi a possibilidade de erros experimentais como, por exemplo, a queda de energia durante o ensaio, o que causaria oscilações na temperatura e, conseqüentemente, alteraria os fenômenos de transporte envolvidos.

Portanto, para a utilização do material nanocompósito NLT 5%p/p como matriz na fabricação de dutos aéreos serão necessários estudos complementares para ratificar a dispersão dos resultados e, caso este seja o comportamento do material, deve-se compreender com maiores detalhes o mecanismo responsável por ele.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo apresenta sugestões para verificar a viabilidade da utilização do material nanocompósito NLT 5%p/p como matriz na fabricação de dutos aéreos.

Investigar o aumento da viscosidade da solução polimérica após a adição de argila e o quanto isso influencia na formação de poros, buscando técnicas de confecção dos nanocompósitos que minimizem ao máximo este efeito e, por consequência, os fenômenos indesejados atrelados a ele (aumento da absorção de água e redução das propriedades).

Realizar estudos térmicos mais apurados, com maior número de amostras para garantir a repetitividade dos resultados.

Realizar ensaios de envelhecimento com exposição a raios ultravioleta para e analisar a resistência do material após este envelhecimento para ratificar a possibilidade do uso desse material para a confecção de dutos aéreos, já que estes podem ficar expostos ao sol.

Verificar a degradação do material com o tempo de envelhecimento higrotérmico através de FTIR e comparação de cor, para justificar o aumento da tenacidade do nanocompósito a 1500h de envelhecimento.

Estudos futuros podem investigar o método mais adequado de preparo para:

- otimizar o processo de produção dos materiais, de forma a minimizar a ocorrência de poros e
- verificar se os tempos de agitação e sonificação devem ser alterados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M., SCHDLER, L. S., BRAUN, P. V. *Nanocomposite Science and Technology*. Germany, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

ALBUQUERQUE, R. J., *Desenvolvimento de material compósito para reforço de dutos de aço*. Dissertação de M.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

AMERICAN STANDARD OF TESTING MATERIALS, *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non- Metallic Materials*, Designation: G 155-05a, 2005.

AMERICAN STANDARD OF TESTING MATERIALS, *Standard Practice for Operating Ligth-Exposure Apparatus (Xenon Arc Type) With and Without Water for Exposure of Nonmetallic Materials*, Designation: G 26-96, 1996.

AMERICAN STANDARD OF TESTING MATERIALS, *Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials*, Designation: D 5229, 1992.

ANDRADE, H. P. C., et al. “Comportamento de cura de adesivo epoxídico contendo grupo mercaptana avaliado por espectroscopia no infravermelho (MIR/NIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 4, pp. 359-365, 2008.

BF CLAY ESPECIALIDADES Ltda., Informativo Técnico: Aditivo Reológico - ORGANOCLEY[®] AR S – 60.

BF CLAY ESPECIALIDADES Ltda., Informativo Técnico: Aditivo Reológico - NANOLITE[®] EP – 25.

BOTTINO, F. A., et al. “Influence of montmorillonite nano-dispersion on polystyrene photo-oxidation”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, pp. 369–374, 2009.

CALCAGNO, C. I. W. *Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/ PET com montmorilonita*. Tese de D.Sc., PGCIMAT/UFRGS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2007.

CARRASCO, F., PAGE´S, P. "Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature", *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, pp. 1000–1007, 2008.

CASSU, S. N., FELISBERTI, M. I. "Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas", *Quim. Nova*, v. 28, n. 2, pp. 255-263, 2005.

CHEN, D. Z., HE, P. S. "Monitoring the curing process of epoxy resin nanocomposites based on organo-montmorillonite – a new application of resin curemeter", *Composites Science and Technology*, v. 64, pp. 2501-2507, 2004.

CHIN, I. J., THURN-ALBRECHET, T., KIM, H. C., RUSSELL, T. P., WANG, J. "On exfoliation of montmorillonite in epoxy", *Polymer*, v. 42, pp. 5947-5952, 2001.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S. de, SANTOS, H. S. de. "Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão", *Química Nova*, v. 30, n. 5, PP. 1282-1294, 2007.

DIETER, G. E. *Metalurgia Mecânica*. 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A., 1981.

FARO, A. A. S. *Desenvolvimento de tubos compósitos produzidos por enrolamento filamentar para possíveis aplicações como risers rígido*. Dissertação de M.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil 2008.

FERNANDES, J. V., SAKHAROVA, N. A., OLIVEIRA, M. C., ANTUNES, J. M. "Análise Inversa em Nanoindentação", *Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões*, v. 18, pp. 11-22, 2010.

FERREIRA, M. C. *Preparo de amostras para a realização do teste de microdureza*. Apostila utilizada pelos alunos do Laboratório de Pesquisa do Departamento de Estomatologia da UFSC, Florianópolis: [s.n.], 2004. Disponível em:

http://www.ccs.ufsc.br/posodonto/Preparoamostras_microdureza.pdf Acesso em: 13 mai. 2011

GARRÊA, S. A., IOVU, H., BULEARCA, A. “New organophilic agents of montmorillonite used as reinforcing agent in epoxy nanocomposites”, *Polymer Testing*, v. 27, pp. 100–113, 2008.

GU, A., LIANG, G. “Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, pp. 383–391, 2003.

HAQUE, A., SHAMSUZZOHA, M., HUSSAIN, F., DEAN D. “S2-Glass/Epoxy Polymer Nanocomposites: Manufacturing, Structures, Thermal and Mechanical Properties”, *Journal of Composite Materials*, v. 37, pp. 1821, 2003.

HARPER, C. A. *Handbook of Plastics Technologies*. McGraw-Hill, USA, 2006.

HAY, J. L., PHARR, G. M. “Instrumented Indentation Testing”. In: *Hardness Testing*, pp.232-243, s/d. Disponível em: <http://clifton.mech.northwestern.edu/~me382/docu/ASM-handbook-nanoindentation.pdf> Acesso em: 18 nov. 2011

HUNTSMAN, “Hot curing epoxy system based on Araldite® LY 556* /Aradur 917* /Accelerator DY 070*”, In: *Matrix Systems for Industrial Composites*, São Paulo, Brasil, 2003.

HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M, GORGA, R. E. “Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview”, *Journal of Composite Materials*, v. 40, n. 17, 2006.

IA, Q.M., ZHENG, M., ZHU, Y. C., LI, J. B., XU, C. Z. “Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/ polyurethane interpenetrating polymer networks”, *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 35–42, 2007.

INPAL S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS, Informe Técnico: INPALTONE 560 GS ARGILA ORGANOFÍLICA, 2009.

INPAL S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS, Informe Técnico: INPALTONE 565 1 SD ADITIVO REOLÓGICO, 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Plastics – Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*, International Standard ISO 527-2, 1993.

ISHAI, D., DANIEL, I. M. *Engineering mechanics of composite materials*. New York, Oxford University Press, 1994.

ISIK, I., YILMAZER, U., BAYRAM, G. “Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization”, *Polymer*, v. 44, pp. 6371–6377, 2003.

JIA, Q. M., et al. “Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks”, *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 35–42, 2007.

KORNMANN, X., REES, M., THOMANN, Y., NECOLA, A., BARBEZAT, M., THOMANN, R. “Epoxy-layered silicate nanocomposites as matrix in glass fibre-reinforced composites”, *Composites Science and Technology*, v. 65, pp. 2259–2268, 2005.

KOWALCZYK, K., SPYCHAI, T. “Epoxy coatings with modified montmorillonites”, *Progress in Organic Coatings*, v. 62, pp. 425–429, 2008.

LE PLUART, L., DUCHET, J., SAUTEREAU, H. “Epoxy/ montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties”, *Polymer*, v. 46, pp.12267–12278, 2005.

LESZCZYNSKA, A., PIELICHOWSKI, K. “Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/ montmorillonite composites”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.93, pp. 677–687, 2008

LIU, H., ZHANG, W., ZHENG, S. “Montmorillonite intercalated by ammonium of octaaminopropylpolyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with epoxy resin”, *Polymer*, v. 46, pp. 157–165, 2005.

LUBIN, G. *Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites*. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1969.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro, e-papers, 2001.

MAI, Y. W., YOU, Z. Z. *Polymer Nanocomposites*. New York, Woodhead Publishing Limited, 2006.

MALLICK, P. K. *Fiber-Reinforced Composites*. 3rd ed., USA, CRC Press, 2007.

MANFREDI, L.B., DE SANTIS, H., VÁZQUEZ, A. "Influence of the addition of montmorillonite to the matrix of unidirectional glass fibre/epoxy composites on their mechanical and water absorption properties", *Composites: Part A*, v. 39, pp. 1726–1731, 2008.

MARTINS, L. A. L. *Simulação Numérica com tubos de GFRP e estudo de uma resina epóxi aditivada visando a redução da degradação ambiental em dutos aéreos usados em campos de produção onshore*. Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

MATTOS, E. C. da, VIGANÓ, J., DUTRA, R. C. de L., DINIZ, M. F., IHA, K. "Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos – Parte II", *Quim. Nova*, v. 25, n. 5, PP. 722 – 728, 2002.

MAY, C. A. *Epoxi Resins Chemistry and Technologies*, 2 ed. Nova York, Marcel Dekker, Inc., 1988.

MAYWORM, C. D. *Síntese e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com partículas de nanoargila para aplicação odontológica*. Tese de M.Sc., PEMM/ COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

NANOCOR. Technical Data, Lit. T-14, 2006. Disponível em: http://www.nanocor.com/tech_sheets/T14%20-%20I28E.pdf Acesso em: 13 mar. 2009.

OKADA, O., KAWASUMI, M., USUKI, A., KOJIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. "Nylon 6-clay hybrid", *Mat Res Soc Symp Proc*, v. 171, pp. 45–50, 1990.

OWENS CORNING. *Soluções para compósitos*. Disponível em: <http://www.owenscorning.com.br/aplicacao.asp> Acesso em: 08 ago. 2009.

PAIVA, L. B. de, MORALES, A. R., GUIMARÃES, T. R. “Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 2, pp. 136-140, abr.- jun. 2006.

PAIVA, L. B. de, MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V. “Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização”, *Cerâmica*, v. 54, pp. 213-226, 2008.

PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C. D. “A review on polymer-layered silicate nanocomposites”, *Progress in Polymer Science*, v.33, pp. 1119-1198, 2008.

PIRES, G. *Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/ dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas*. Dissertação de M.,Sc., Faculdade de Engenharia/ UNESP, Ilha Solteira, SP, Brasil, 2006.

PORTO, J. P. P., ARANHA, I. B. “Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras” pp. 119-131, 2002. Disponível em: http://cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf Acesso em: 13 set. 2009

RAY, S. S., OKAMOTO, M. “Polymer/ layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”, *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp.1539-1641, 2003.

SANT’ANNA, J. P. Nanotecnologia: Compostos de argila aprimoram resinas. *Revista plástico moderno*, s/d. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd460/atualidades2.htm> Acesso em: 14 ago. 2009.

RODRIGUES, M. R. A. *Estudo da reação de cura da resina epoxy (ARALDIT F) com anidrido ftálico e tritilamina como iniciador*. Dissertação de M.Sc., Ins tituto de Química/UFRGS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 1991.

SARIER, N., ONDERB, E., ERSOYB, S. "The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 371, pp. 40–49, 2010.

SEPÚLVEDA CUEVAS, L. A. *Adsorção de corantes em turfa de origem magalhânica*. Tese de D.Sc., Faculdade de Engenharia Química/Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2011.

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. "Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais", *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 3.3, PP. 1-11, 2008.

SILVA, M. R. R. L., D'ALMEIDA, J. R. M., CALADO, V. "Avaliação da difusividade térmica de compósitos para a indústria do petróleo" *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-204-001.pdf> Acesso em: 25 jul. 2009.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.

SOBRINHO, L. L. *Desenvolvimento de tubos compósitos visando aplicação como risers*. Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil 2009.

WANG, B., QIA, N., GONG, W., LI, X. W., ZHENG, Y. P. "Study on the microstructure and mechanical properties for epoxy resin/montmorillonite nanocomposites by positron", *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, pp. 146–149, 2007.

WEIBING, X., PINGSHENG, H., DAZHU, C. "Cure behavior of epoxy resin/montmorillonite/imidazole nanocomposite by dynamic torsional vibration method", *European Polymer Journal*, v. 39, pp. 617–625, 2003.

WOO, R. S. C., et al. "Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure: Part I Photo-degradation", *Composites Science and Technology*, v. 67, pp. 3448-3456, 2007.

WOO, R. S. C., ZHU, H., LEUNG, C. K. Y., KIM, J. K., "Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure: Part II residual mechanical properties", *Composites Science and Technology*, v. 68, pp. 2149-2155, 2008.

YASMIN, A., LUO, J. J., ABOT, J. L., DANIEL, I. M. "Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites", *Composites Science and Technology*, v. 66, pp. 2415–2422, 2006.

ZAINUDDIN, S., HOSUR, M. V., ZHOU, Y., KUMAR, A., JEELANI, S. "Durability studies of montmorillonite clay filled epoxy composites under different environmental conditions", *Materials Science and Engineering A*, v. 507, pp. 117–123, 2009.

ZAMMARANO, M., et al. "Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides", *Polymer*, v. 46, pp. 9314–9328, 2005.

ZHOU, Y., PRVIN, F.; BISWAS, M. A., RANGARI, V. K., JEELANI, S. "Fabrication and characterization of montmorillonite clay-filled SC-15 epoxy", *Materials Letters*, v. 60, pp. 869–873, 2006.

ANEXO 1



Página 1 de 1

Aditivo Reológico - ORGANOCCLAY® AR S - 60

Informativo Técnico

ORGANOCCLAY AR S - 60 foi desenvolvido para conferir caráter tixotrópico às suspensões de baixa polaridade e às medianamente polares, em especial para formulações de alto sólido e secagem por UV, sem necessidade de adição de ativador polar. **ORGANOCCLAY AR S - 60** promove aumento da reologia e estabilidade nas suspensões, sem alteração de viscosidade. Na formulação de tintas, é um excelente aditivo anti-sedimentante e anti-sag.

1. Princípio e Mecanismo:

ORGANOCCLAY AR S - 60 é um composto inorgânico a base de Silicato de Alumínio e Magnésio organoquimicamente modificado com Quaternário de Amônio, constituído de partículas coloidais com diâmetro médio de 0,1 micron. Para pleno desempenho de suas propriedades tixotrópicas, deverá ser disperso em equipamento apropriado, onde lhe é aplicado cisalhamento adequado para sua completa dispersão e solvatação.

ORGANOCCLAY AR S - 60 não necessita de ativador polar, para sua plena estrutura de gel (pontes de hidrogênio); entretanto, desejando utilizá-lo para conferir maior viscosidade, recomendamos não ultrapassar os 15 % base produto. Na aplicação em formulações de alto sólido, recomenda-se dispersar **ORGANOCCLAY AR S - 60** preparando-se um pré-gel a 15% p/p e adicionando-o durante ou após moagem de pigmentos e cargas ou se preferir, no final da formulação (let down), fazendo-se descontar do volume total de solvente da formulação, o montante referente ao pré-gel.

2. Dosagem:

ORGANOCCLAY AR S - 60 é um produto de alta performance. Sua dosagem irá depender da propriedade que se deseja: anti-sedimentante; anti-sag; tixotropia... Recomenda-se a adição de 0,5 a 2,0% (base 100 %) na formulação total.

3. Propriedades Físico – Químicas (Valores Orientativos)

Itens de Controle	Referência	MI - BF-CLAY®
-Voláteis Totais: (%)	10	MI - 18
-Granulometria + 100 # : (%)	10	MI - 04
-Sedimentação (15 % BaSO ₄ - 48 H): ml	60	MI - 13
-Tixotropia - (2/20 rpm; 25 °C)	10	MI - 12

Embalagem: Sacos de papel Kraft multifoliados – valvulados de 20 Kg

Validade do Produto: indeterminada - estocada em local seco isento de ácidos e álcalis

Consulte-nos para usos específicos

ANEXO 2



1

BF-CLAY USUÁRIO/NANOLITE®

ORIENTATIVO DE USO DOS NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS BF-CLAY - NANOLITE®

Nanocompósitos são partículas que uma vez dispersas no veículo em questão se apresentam com diâmetro médio na faixa de 1 a 100 nanômetros (faixa do visível = 10^{-9} m), com crescente interesse no desenvolvimento de componentes eletrônicos, medicina e engenharia. Em formulações base água, tem especial aplicação como elemento estruturante e suporte de ativos ao se combinarem favoravelmente com outros componentes da formulação, como: Plásticos de Engenharia, Tintas, Cosméticos, Fármacos, etc...

Nanolite® é um nanocompósito produzido pela BF-CLAY Especialidades Ltda., sintetizado a partir de uma matriz natural de argilo-minerais especiais do grupo das esmectitas sódicas – cinzas vulcânicas naturalmente intemperizadas. Esses argilo-minerais são constituídos naturalmente de nanopartículas planares e multifolares, carregados negativamente, com grande afinidade de troca catiônica e densidade de carga interfoliar elevada. Originalmente ocorrem na forma de tactóides - pacotes de lâminas randomicamente sobrepostas, que exigem energia de cisalhamento e condições adequadas para sua plena desagregação. Como um produto de alteração geológica possuem diversas impurezas inertes e muitas vezes, indesejáveis, como: Silte, Gesso, Areia, Rocha não intemperizada e outros argilo-minerais de baixo valor comercial.



Fig.1 – Esmectita sódica in natura

O processo BF-CLAY para produção do nanocompósito **Nanolite**[®] se baseia na substituição do íon nativo Sódio por ativos orgânicos e organometálicos, formando estruturas delaminadas e intercaladas – pilarização ativa. Essa substituição se dá na superfície interlaminar do argilo-mineral, via sítios de troca de ácidos de Broensted e Lewis, por ligações iônicas ou covalentes, fortemente ligadas à estrutura, com efetiva estabilidade química. Esses ativos uma vez propriamente alojados entre as lâminas do argilo-mineral afastam-as de forma homogênea (delaminação) (Fig.2), tornando-as de fácil dispersão e solvatação no meio para qual foram projetadas sua afinidade (água, solventes polares, oxigenados e plastificantes).

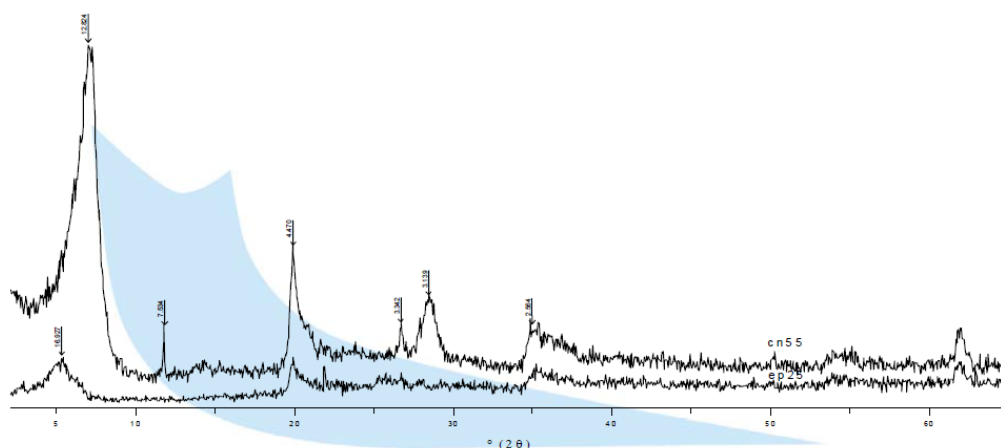


Fig.2: DRX de argilo-mineral in natura e **Nanolite**[®] EP - 25

NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS **NANOLITE**[®]

Cada propriedade atribuída a um nanocompósito **Nanolite**[®] é correspondente e específica ao tipo de ativo intercalado (peso molecular, polaridade, e grau de substituição interfoliar), gerando uma família de aditivos multifuncionais de amplo espectro e possibilidades aplicativas.

Por ser uma matriz ativa, é suscetível de executar adsorções químicas cambiáveis, com a propriedade de atuar como retardante de atividade de ativos, ao alojar componentes de baixa estabilidade em suas galerias nanométricas para posterior liberação controlada. Exemplo: Aumento da retenção e atividade de compostos voláteis, produtos instáveis, efeito ativo prolongado, etc.. (fertilizantes e herbicidas foliares, fungicidas e biocidas em formulações aquosas, catalisadores, etc.).

Nanolite[®] em contato com seu veículo adequado e propriamente disperso, irá se apresentar na forma de um colóide, expondo seus sítios ativos para inúmeras conformações e aplicações, como: **Aditivos Reológicos** multifuncionais ao combinar as funções de **regulador reológico** (anti-sag, anti-sedimentante e viscosificante), **agente de cobertura a úmido**, **estruturante**, **matriz ativa**, **catalisador**, etc...

Em formulações de alto sólido, alta densidade e baixo VOC, são necessários um aditivo reológico de alta poder tixotrópico com baixo impacto na viscosidade da formulação. Essa propriedade é inerente ao tipo e grau de substituição do ativo orgânico polar empregado.

Nanolite[®] ER - 9025 não acrescenta viscosidade nas formulações, sendo totalmente fluido sob stress (Fig.3), mas incorporando forte tixotropia e rápida recuperação de gel em baixo stress (Fig.4). Com a função complementar de agente de cobertura a úmido de pigmentos, contribui de forma efetiva na redução do custo de formulações de primeira linha bem como acrescenta qualidade em formulações de linha econômica.



Fig. 3: **Nanolite[®] ER - 9025**: Suspensão a 10 % p/p após cisalhamento



Fig.4: **Nanolite[®] ER - 9025**: Suspensão a 10 % p/p após 30 seg. em repouso

A produção de Gás/Petróleo em águas profundas e perfuração Direcional (HDI) exigem fluidos lubrificantes e tixotrópicos de alta reologia, não encontrada nos fluidos a base de bentonita sódica natural. **Nanolite[®] APA 30-C** é produzido pela intercalação de ativos orgânicos de baixo peso molecular e alta afinidade e estabilidade, tornando-o um eficiente aditivo reológico para fluido de perfuração vertical como horizontal base aquosa em condições severas (alta densidade, plasticidade, temperatura e pressão). Não impacta viscosidade na lama, reduzindo a energia de transmissão para a perfuratriz. **Nanolite[®] APA 30-C** atua como lubrificante, refrigerante, carreante de detritos, estabilizante de parede e afinador/inibidor de plasticidade.



Nanolite[®] APA 30-C: Aditivo Reológico em lama de perfuração de Petróleo e HDI

Nanolite[®] EP - 25 é o resultado da troca isomórfica de cátion nativo Sódio por cátion orgânico hidrofílico e ativo de alta pureza. É um aditivo reológico indicado onde se busca viscosidade, poder anti-sedimentante e anti-sag (Fig.5). Sua estrutura é altamente delaminada, produzindo suspensões aquosas de tamanho médio de partícula em 500 nanômetros. Esse comportamento nanométrico aliado a sua capacidade de adsorção e interação/afinidade com macromoléculas orgânicas lhe confere aplicações nobres como aditivo reológico para uso cosmético, suspensões aquosas de carga de alta densidade, e nanocompósitos estruturante.

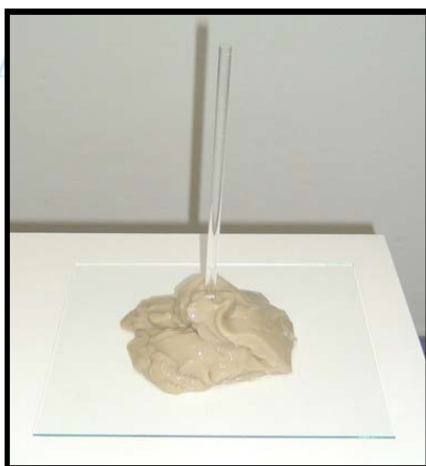


Fig.5: Nanolite[®] EP - 25: Suspensão a 7 % p/p. Altamente viscosificante

Linha de Nanocompósitos Reológicos Multifuncionais - Nanolite[®]

CARACTERÍSTICAS	Metodologia Unidade	ER - 9025	APA - 30C	EP - 25
Alvura	MI-10	10	7	7
Aspecto	Visual	Pó Branco	Pó Creme	Pó Creme
Cor em H ₂ O	Visual	Branco Neve	Esverdeado Claro	Esverdeado Claro
Cor em Óleo de Linhaça	Visual	Branco Esverdeado	Esverdeado Claro	Esverdeado Claro
Absorção de Água	%	140	250	550
Viscosidade Brookfield 2 rpm; 25 °C, 10% p/p	cp	2.000	15.000	1.000.000
Tixotropia 2/20 rpm		10	10	13
Partículas < 1 µ	%	80	90	100
Função / Aplicação		- Aditivo Reológico - Auxiliar de - Cobertura a Úmido - Tintas Alto Sólido	- Aditivo Reológico - Alto Sólido - Resistência Térmica - Perfuração Vertical e HDI	- Nanocompósito Reológico - Tinta de 1 ^a Linha - Cosméticos - Matriz Ativa

ANEXO 3

INFORME TÉCNICO

INPALTONE 560 GS ARGILA ORGANOFÍLICA

INTRODUÇÃO:

INPALTONE 560 GS é um aditivo reológico de última geração para sistemas orgânicos de baixa e média polaridade, e que dispensa a utilização de ativador polar.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS:

Aspecto físico	Pó creme ou creme levemente avermelhado.
Constituição Química	Argila organofílica contendo derivado de amina graxa.
Granulometria (% retido)	# 20 - Zero. # 60 - Máximo 3,0. # 80 - Máximo 5,0. # 100 - Máximo 5,0
Viscosidade Fann (gel em xilol) cP	VA - Mínimo 14,0 VP - Mínimo 3,0

CARACTERÍSTICAS:

- Umectação / Dispersão rápida em solventes alifáticos.
- Inteiramente dispersível em solventes alifáticos através de incorporação por meio de agitação mecânica não requerendo alta velocidade de agitação.
- Estabilidade satisfatória do gel por longo período de tempo.
- Não é recomendado o uso de ativador polar e preparação de pré-gel.
- Não é recomendado para uso em graxas lubrificantes.

APLICAÇÃO:

Recomenda-se utilizar de 0,2 – 2,0 % de acordo com o espessamento desejado, o controle de escoamento (Sag Test) e a sedimentação dos componentes da tinta (pigmentos).

ARMAZENAGEM:

Armazenado protegido do sol em recipiente fechado e em condições apropriadas de temperatura, o produto pode ser estocado por 24 meses.

OBS.: Os dados contidos neste boletim técnico são os resultados de amplos e apurados estudos em nossos laboratórios, não resultando, porém, em garantias, já que não possuímos controle sobre os processos de aplicação industrial.

ANEXO 4

INFORME TÉCNICO

INPALTONE 565 1 SD

ADITIVO REOLÓGICO

INTRODUÇÃO:

INPALTONE 565 1 SD é um aditivo reológico de última geração para sistemas orgânicos de baixa e média polaridade, e que dispensa a utilização de ativador polar.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS:

Aspecto Físico	Pó creme ou creme levemente avermelhado.
Constituição Química	Argila organofílica contendo derivado de amina graxa.
Granulometria (% retido)	# 20 - Zero. # 60 - Máximo 3,0. # 80 - Máximo 5,0. # 100 - Máximo 5,0
Viscosidade Fann(gel em xilol) (cP)	VA - Mínimo 14,0. VP - Mínimo 3,0.
Densidade (g / Cm ³)	2,65 - 2,70

CARACTERÍSTICAS:

- Inteiramente disperso em solventes alifáticos através de incorporação por meio de agitação mecânica.
- Pode ser utilizado em tintas marítimas, tintas industriais, tintas de sinalização de tráfego e em sistemas contendo solventes alifáticos / aromáticos e de fácil incorporação (xilol, benzol, aguaraz etc).
- Dispensa o uso de ativador polar e preparação de pré-gel
- Não é recomendado para uso em graxas lubrificantes.

APLICAÇÃO:

Recomenda-se utilizar de 0,2 - 2,0 % de acordo com o espessamento desejado, o controle do escorrimento

(Sag Test) e a sedimentação dos componentes da tinta (pigmentos).

ARMAZENAGEM:

Armazenado protegido do sol em recipiente fechado e em condições apropriadas de temperatura, o produto pode ser estocado por 24 meses.

OBS.: Os dados contidos neste boletim técnico são os resultados de amplos e apurados estudos em nossos laboratórios, não resultando, porém, em garantias, já que não possuímos controle sobre os processos de aplicação industrial.