

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM VERMICULITAS

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES REINFORCED WITH VERMICULITES

Janilson Alves Ferreira<sup>1</sup>, Antônio Italcy de Oliveira Júnior<sup>2</sup>, Ledjane Lima Sobrinho<sup>3</sup>

1 Doutorando em Ciência dos Materiais. UFPE, 2018.  
[janilsonengmat@gmail.com](mailto:janilsonengmat@gmail.com).

2 Mestrando em Engenharia Civil. UFPE, 2018.  
[antonioitalcy@hotmail.com](mailto:antonioitalcy@hotmail.com).

3 Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. UFRJ, 2009. Professora da UFCA. Juazeiro do Norte, CE.  
[ledjane.sobrinho@ufca.edu.br](mailto:ledjane.sobrinho@ufca.edu.br).

Recebido em: 10/04/2017 - Aprovado em: 07/06/2018 - Disponibilizado em: 15/06/2018

*RESUMO: As propriedades de proteção de um material por um revestimento polimérico são enfraquecidas por mecanismos térmicos e químicos, onde a reação de corrosão é favorecida na interface entre o material protegido e o material protetor. Para isso, faz-se necessário o estudo de sínteses menos complexas e eficientes de materiais que atuem com essa finalidade. Este trabalho busca analisar o efeito das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas na resina epóxi, a partir da adição de argila vermiculita paraibana nos teores de 1 e 3% em massa numa matriz à base de resina epóxi, após o processo de organofilização das argilas, que se apresentam naturalmente hidrofílicas e sem afinidade à compostos orgânicos. Os resultados mostraram uma estabilidade na temperatura de degradação do nanocompósito e um impressionante aumento na temperatura de transição vítrea. Houve também uma melhora na resistência à tração em relação a resina não modificada, sugerindo a intercalação polímero/argila, estrutura essa, comprovada a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).*

*PALAVRAS-CHAVE: Nanocompósitos Poliméricos. Resina Epóxi. Vermiculita.*

*ABSTRACT: The protective properties of a material by a polymer coating are weakened by thermal and chemical mechanisms, where the corrosion reaction is favored at the interface between the protected material and the protective material. For this, it is necessary to study less complex and efficient syntheses of materials that act for this purpose. This work aims at analyzing the effect of thermal, mechanical and morphological properties on the epoxy resin, from the addition of vermiculite paraibaan clay at 1 and 3% by mass in a matrix based on epoxy resin, after the organophilization process of the clays, which are naturally hydrophilic and have no affinity for organic compounds. The results showed a stability in the degradation temperature of the nanocomposite and an impressive increase in the glass transition temperature. There was also an improvement in the tensile strength in relation to the unmodified resin, suggesting the polymer / clay intercalation, a structure that was proven using the Scanning Electron Microscopy technique (SEM).*

*KEYWORDS: Polymeric Nanocomposites. Epoxy Resin. Vermiculite.*

## 1 INTRODUÇÃO

Os compósitos têm, tipicamente, uma ou mais fases descontínuas envolvidas por uma fase contínua, onde a fase descontínua (reforço) é, usualmente, mais

rígida e mais resistente do que a contínua, denominada de matriz (na condição de assegurar o reforço, geralmente deve haver uma fração volumétrica substancial desta fase). Os híbridos poliméricos têm despertado interesse em diversos

campos relacionados à tecnologia por apresentarem vantagens como bom desempenho funcional, segurança, economia e durabilidade, fazendo destes, excelentes substituintes aos materiais monofásicos (MALLICK, 2007; PERALTA, 2009).

A gravidade dos problemas relacionados à falta de bons revestidores à base de polímeros vão desde a interrupção das atividades desempenhadas pelos materiais até o completo comprometimento de áreas de execução para tais atividades, como exemplo, as indústrias de petróleo e de acabamentos metalúrgicos, gerando gastos que variam de 1 a 3% no do PIB de um país (PIAZZA, 2016). Nos últimos anos, os nanocompósitos poliméricos têm apresentado atratividade por serem uma excelente opção preventiva do problema supracitado e além disso demonstrarem incremento em uma série de propriedades. Esse tipo de compósito apresenta-se promissor não somente em termos de propriedades mecânicas superiores, mas também em termos de propriedades térmicas, elétricas, ópticas e outras. As principais razões dessa melhora estão relacionadas tanto ao fato das propriedades dos nanoreforços particulados serem consideravelmente maiores que das fibras, quanto pela razão da área superficial/volume das nanopartículas ser muito superior, o qual fornece uma grande interação interfacial com a matriz (MALLICK, 2007).

Em se tratando do uso de argila como reforço, comumente chamado de nanoargila, o atributo mais atrativo tem sido o aumento do módulo de elasticidade, que pode ser obtido com somente o incremento de 1-5% em massa. A isso, os nanocompósitos polímero/argila apresentam outras vantagens, tais como aumento da resistência à permeação de gases, vapor e solventes, o aumento da estabilidade térmica e resistência à chama (MALLICK, 2007; PERALTA, 2009; LIU *et al.*, 2009).

Compósitos de matriz polimérica são utilizados em uma grande diversidade de aplicações dentro dos materiais multifásicos. Dentre as resinas utilizadas como matrizes poliméricas podem ser citadas os poliésteres, epóxi, vinil éster, fenólicas, acrílicas e algumas resinas termoplásticas, nylon, policarbonato, poliestireno, entre outras. No entanto, as resinas termorrígidas são as mais utilizadas em aplicações estruturais. Dentre elas, as resinas poliéster, vinil éster e epóxi respondem por cerca de 90% dos sistemas poliméricos de resinas termorrígidas usados em compósitos estruturais (CALLISTER JR, 2008). As resinas epoxídicas tem como característica seu ótimo desempenho nas propriedades de engenharia. Por sua versatilidade, é considerada uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos (CHIKHI; FELLAHI; BAKAR, 2002; FERREIRA *et al.*, 2002) e quando as cadeias desse polímero são inseridas nas lamelas de reforços particulados inorgânicos, por exemplo os filossilicatos, essas propriedades tendem a ser superiores, garantindo eficiência de ambas as fases, não conseguida antes por seus constituintes individualmente (DU *et al.*, 2003). A vermiculita pertence à classe dos materiais filossilicatos, sendo este, um aluminossilicato hidratado, estruturado por tetraedros de silício e octaedros de alumínio numa proporção 2:1. Sua estrutura possibilita que estas apresentem alta capacidade de troca de cátions, permitindo que seus espaçamentos basais sejam facilmente modificados e por consequência, conferindo novas propriedades (WANDERLEY, 2009). Naturalmente as vermiculitas se apresentam hidrofílicas e sem nenhuma afinidade por compostos orgânicos (DU *et al.*, 2003). Os principais responsáveis pela transformação das argilas vermiculitas em organofílicas são os sais quaternários de amônio, que introduzem hidrofobicidade e as tornam capazes de interagir com materiais orgânicos. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados

geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argilas vermiculitas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica (DIAZ, 1994), ou seja, irá ocorrer a diminuição da energia superficial da argila, favorecendo, conseqüentemente, a penetração de moléculas poliméricas entre suas camadas e criando uma barreira impermeabilizante à passagem de eletrólitos (KUSMONO *et al.*, 2010).

A sintetização de nanocompósitos polímero-argila pode ser conseguida por diferentes rotas, entre elas a polimerização *in situ*, que consiste na intercalação a partir de uma solução e pela intercalação a partir do estado fundido. Nessa última, o polímero é misturado com a argila organofílica e processado no estado fundido, permitindo que ocorra a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila (ARAÚJO; MELO, 2012). O desenvolvimento de materiais nanocompósitos orgânico/inorgânicos visa à exploração de novas metodologias de síntese, a combinação de diferentes materiais, a funcionalização de materiais nanocompósitos e também a modificação destes materiais para aplicações industriais (VASILIEV; MOROZOV, 2001).

Técnicas similares de obtenção de nanocompósitos para revestimentos vem despertando interesse desde a década de 80 (PIRES *et al.*, 2005). Porém os métodos empregados utilizam argilas importadas em teores que ultrapassam 10% em massa, em relação à resina. Isso faz com que hajam gastos na obtenção e na formulação do processo de síntese de nanocompósitos.

Este trabalho propõe a síntese de um nanocompósito polimérico a partir da adição de argila vermiculita

nacional (organofilizada por uma rota simples, proposta nesse trabalho) em resina epoxídica. Além de analisar as modificações sofridas pela resina em suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas após a dispersão do reforço nanométrico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas partes. A primeira parte aborda a organofilização das argilas vermiculitas, já a segunda foi dedicada à obtenção dos nanocompósitos e moldagem dos corpos de prova, para serem submetidos às técnicas de caracterização.

### Parte 1: Organofilização das argilas Vermiculitas

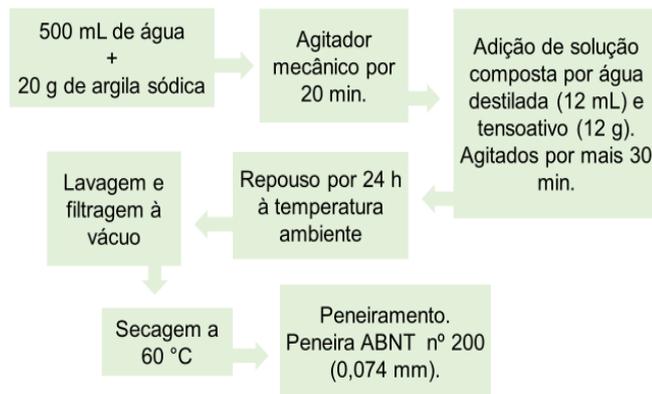
A argila empregada é proveniente do município de Santa Luzia-PB sem nenhum processo de beneficiamento até o momento do início desta pesquisa. A modificação foi iniciada em agitador mecânico, adicionando a argila em água destilada dentro de um béquer e agitando por um tempo de 20 min. Decorrido o tempo de agitação, foi adicionado o sal quaternário de amônio e agitado por mais 30 min. Após esse tempo, a mistura foi conservada em descanso na temperatura ambiente (25 °C) por 24 h.

Passadas 24 h, a solução passou por uma filtragem à vácuo, na qual foi obtido um pó hidratado, para enfim ir para estufa. Na estufa a 60 °C, a umidade restante foi retirada após um período de 24 h, finalizando a etapa de organofilização. A Figura 1 ilustra um resumo desse processo.

A argila, após a organofilização, já apontava para bons resultados do tratamento superficial, sendo que antes de ser tratada, ela apresentava total afinidade com água. Essa, para ser empregada na síntese dos nanocompósitos, sofreu um processo de ajuste

granulométrico, objetivando-se adquirir partículas com tamanho médio de 2  $\mu\text{m}$ .

Figura 1 - Fluxograma do procedimento para organofilização da argila



Fonte - Próprio autor.

## Parte 2: Obtenção do nanocompósito polimérico.

O sistema polimérico empregado é composto por uma resina epoxídica DGEBA, de cura a quente, denominado comercialmente de Araldite-1556; um agente de cura (endurecedor) anidrido, de nome comercial Aradur-917 (na proporção de 85% em relação à massa da resina) e um acelerador/iniciador imidazole, comercialmente apresentado como DY70 (2% de massa da resina).

Em agitador mecânico foram misturados teores de 1% e 3% (com base na massa da resina) da argila vermiculita organofilizada no sistema polimérico epoxídico, por um período de 1 h. Esse tempo, segundo a literatura (FERREIRA, 2014), é suficiente para que haja a dispersão da argila modificada nas cadeias do polímero.

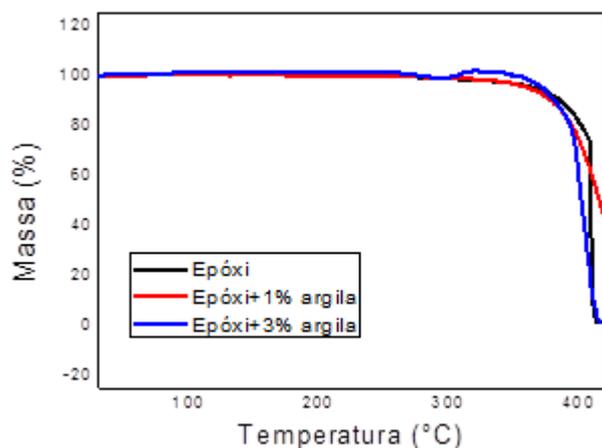
Terminada a incorporação da argila na matriz polimérica, foram moldados os corpos de prova com as misturas nas proporções anteriormente citadas, além da moldagem do sistema polimérico puro (sem a

adição de argila, afim de se aplicar o método comparativo) e encaminhados para análises mecânica (realizados em uma máquina universal de ensaios TIRAtest 24250, utilizando célula de carga de 10 KN e velocidade de 1 mm/min), afim de se obter informações sobre a resistência à tração do nanocompósitos; termogravimétrica (TGA) (corrida térmica que variaram de 23 a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min), revelar as temperaturas de degradação; Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (com taxa de aquecimento de 10 °C/min para promover a completa cura do material, seguida de um resfriamento rápido e reaquecimento na mesma faixa da primeira corrida em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 ml/min), analisar mudanças na temperatura de transição vítrea; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para verificar as mudanças morfológicas com aumento do teor de argila, além de obter informações prévias da estrutura formada. Foram ainda, moldados copos de prova em KBr para realização da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrie (FTIR), para análise dos modos vibracionais presentes nos sistemas sintetizados, na região compreendida entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas obtidas a partir da análise de TGA, vide Figura 2, mostraram que todos os materiais analisados apresentam estágio de degradação similar, evidenciando que a adição de argila promoveu alterações discretas na degradação da resina epóxi.

Figura 2 - Termogravimetria da resina epóxi pura e modificada com 1 e 3% de argila



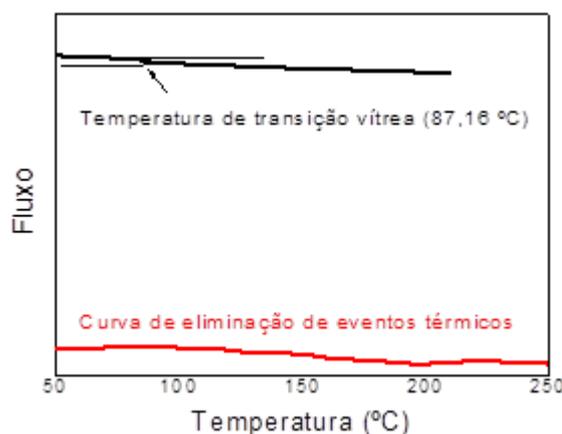
Fonte - Próprio autor.

As temperaturas obtidas foram de 366 °C para a resina pura, 362 °C para a resina modificada com 1% de argila e 364 °C para o material composto por 3% de argila. Segundo Leszczynska e colaboradores (2007a) e (2007b), o aumento da temperatura de degradação de polímeros é uma das melhoras atribuídas à adição de nanoargila e que tal melhora depende de alguns fatores, como composição química do material organofilizador e a eficiente dispersão da argila na matriz, além do método e das condições de preparo do material.

A influência da adição de argila vermiculita organofílica na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi avaliada a partir da técnica de DSC e foi obtida no decaimento da curva da segunda corrida térmica (segundo *scan*), como mostram as Figuras 3, 4 e 5. Nos gráficos é possível observar que os materiais modificados apresentam um aumento na  $T_g$ . A melhora na temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos reforçados com partículas de argila pode ser explicada em termos da restrição na movimentação das cadeias poliméricas envolvidas pelas camadas da argila. O acréscimo de 1% de argila promoveu pouca mudança em relação à resina pura, porém as amostras modificadas com 3%

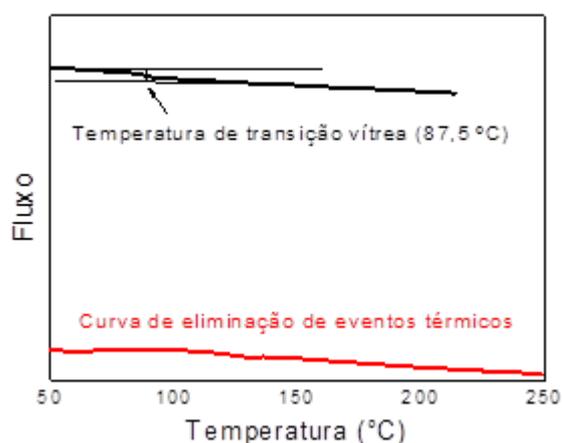
apresentaram um significativo aumento na temperatura de transição vítrea.

Figura 3 - Calorimetria diferencial de varredura da resina epóxi pura



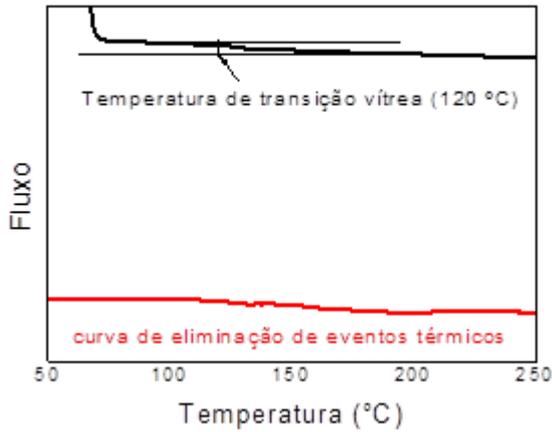
Fonte - Próprio autor.

Figura 4 - Calorimetria diferencial de varredura da resina epóxi modificada com 1% de argila



Fonte - Próprio autor.

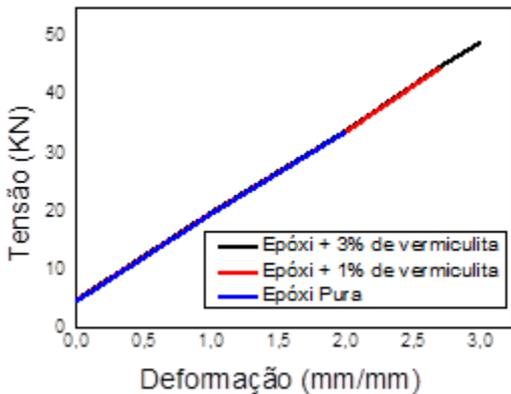
Figura 5 - Calorimetria diferencial de varredura com 3% de argila



Fonte - Próprio autor.

O ensaio de tração foi realizado para averiguar a influência da concentração de argila na resistência dos nanocompósitos sintetizados. É possível observar um ligeiro acréscimo na resistência à tração à medida em que o teor de argila é aumentado, promovendo, conseqüentemente, um aumento na rigidez do material (Figura 6). Para Santos (2016) os resultados nos ensaios realizados são inerentes ao processo de síntese dos nanocompósitos, podendo-se prever que as lamelas das vermiculitas foram eficientemente dispersas entre as cadeias da resina epoxídica, e confirmando essa suspeita nos resultados dos ensaios posteriores.

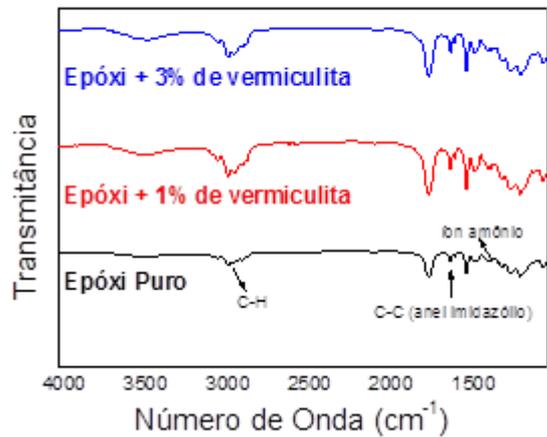
Figura 6 - Curvas de Tensão x Deformação da resina epóxi pura e modificada com 1 e 3% de argila



Fonte - Próprio autor.

A análise de espectroscopia de infravermelho, apresentada na Figura 7, revelou que a resina epóxi pura apresenta bandas na região de 2963  $\text{cm}^{-1}$ , característico da deformação de ligações C-H. O pico em 1509  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado ao anel benzênico presente no grupo epóxi, indicando as vibrações que envolvem a deformação axial das ligações C-C do anel. Essa banda se mostrou praticamente inalterada em todas as análises, sugerindo que não ocorreram grandes variações na estrutura característica dos polímeros epóxis. As bandas apresentadas entre 1382 e 1387  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas ao íon amônio, indicam que este pode estar presente entre as lamelas da argila. Esses cátions são, provavelmente, remanescentes da organofiliação.

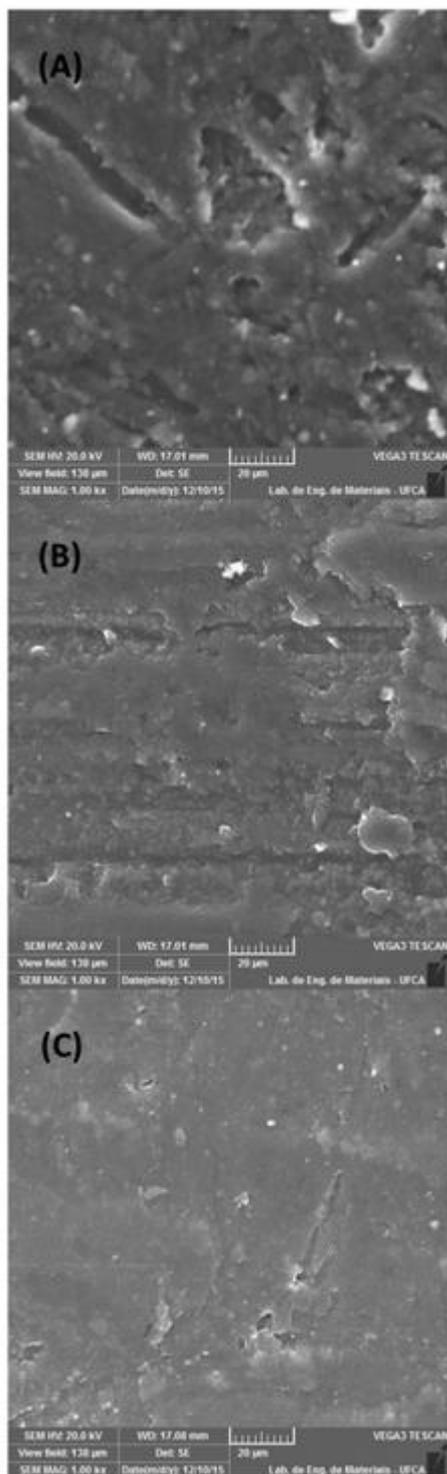
Figura 7 - Espectro de infravermelho da resina epóxi pura e modificada com 1 e 3% de argila



Fonte - Próprio autor.

A Figura 8 apresenta fotomicrografias observadas na superfície de fratura das amostras submetidas aos ensaios de tração do polímero epóxi sem a presença de nanorresforços e também para as composições de 1 e 3% de argilas vermiculitas. É possível observar a distribuição de partículas com dimensões médias de 100 nm dispersas na matriz polimérica, em que é possível notar a ocorrência de uma estrutura intercalada das cadeias poliméricas nas camadas da argila vermiculita.

Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura da resina epóxi pura (A), modificada com 1% de argila (B) e com 3% de argila (C)



Fonte - Próprio autor.

Os resultados das análises realizadas nesta pesquisa, de maneira geral, contribuem para elucidação de um material híbrido novo. Lançando assim, respostas quantitativas e qualitativas para possíveis aplicações de um nanossistema formado por resina epóxi e nanoargila vermiculitas.

#### 4 CONCLUSÃO

A rota de organofilização e de síntese dos nanocompósitos se mostraram eficientes e promissoras. O uso de argilas vermiculitas mostra-se atrativo como fase reforço em nanocompósitos poliméricos.

Os resultados obtidos na técnica de TGA mostraram que ocorreu pouca variação na temperatura de degradação dos nanocompósitos modificados com 1 e 3% de vermiculitas, comparadas com a resina pura. A análise de DSC mostrou um sutil aumento no material com composição de 1% de argila, porém o aumento foi muito expressivo com epóxi reforçado com 5% de argila.

A resistência à tração também foi melhorada com o aumento do teor de argila, garantindo a eficiência da rota tomada na síntese do material.

As análises em MEV comprovam a dispersão da argila e sugerem o êxito da estrutura intercalada do nanocompósitos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Professores do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Cariri-UFCA, especialmente a Pofa. Dra. Ledjane Lima Sobrinho, pela colaboração nas análises de TGA e DSC e ao Prof. Dr. André Wesley Rodrigues Barbosa pela doação da argila.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. D. **Nanocompósitos poliméricos**: pesquisas na UFCG com argilas betoníticas. 1ª. ed. Campina Grande: edufcg, 2012.
- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CHIKHI, N.; FELLAHI, S.; BAKAR, M. Modification of Epoxy Resin Using Reactive Liquid (ATBN) Rubber. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 2, p. 251-264, 2002. Disponível em: doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00194-X. Acessado em 15/11/2016.
- DIAZ, F. R. V. **Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- DU, X. S. *et al.* Synthesis of poly (Arylene Disulfite)-Vermiculite nanocomposite via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers. **European polymer journal**, v. 39, n. 8, p. 1735-1739, 2003. Disponível em: 10.1016/S0014-3057(03)00061-2. Acessado em 20/11/2016.
- FERREIRA, J. A. **Incorporação de argila montmorilonita em resina epóxi**.: Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte -CE, 2014.
- FERREIRA, M. *et al.* Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, p. p.180-187, 2002. Disponível em: dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000300010. Acessado em: 15/11/2016.
- KUSMONO *et al.* Effect of clay modification on the morphological, mechanical, and thermal properties of polyamide 6/polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 31, n. 7, p. 1156-1167, 2010. Disponível em: 10.1002/pc.20902. Acessado em 18/12/2016.
- LESZCZYNSKA, A. *et al.* Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochemica Acta**, v. 453, n. 2, p. 75-96, 2007a. Disponível em: 10.1016/j.tca.2006.11.002. Acessado em 16/01/2017.
- LESZCZYNSKA, A. *et al.* Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. **Thermochemica Acta**, v. 454, n. 1, p. 1-22, 2007b. Disponível em: 10.1016/j.tca.2006.11.002. Acessado em 16/01/2017.
- LIU, S. P. *et al.* Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene/magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 11, p. 1873-1879, 2009. Disponível em: 10.1016/j.compscitech.2009.04.004. Acessado em 20/11/2016.
- MALLICK, P. K. **Fiber-Reinforced Composites**. 3. ed. USA: CRC Press, 2007.
- PERALTA, M. M. C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: 10.11606/D.3.2009.tde-13102009-161509. Acessado em 12/11/16.
- PIAZZA, D. **Obtenção e caracterização de tintas em pó base resina epóxi contendo montmorilonitas modificadas com cério**. Porto Alegre: Tese de Doutorado (Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. Disponível em: http://hdl.handle.net/10183/150646. Acessado em: 29/11/2016
- PIRES, G. *et al.* Caracterização físico-química e mecânica do sistema Éster de Silsexquioxano/resina Epóxi DGEBA/ Dietilenotriamina. **Matéria**, v. 10, n. 2, p. 317-330, 2005. Disponível em: http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10666/. Acessado em 09/01/ 2017.
- SANTOS, F. M. D. F. **Modificação da argila bentonítica e utilização como nanocarga em resina epóxi**.Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte-CE, 2016.
- VASILIEV, V. V.; MOROZOV, E. V. **Mechanics and analysis of composite Materials**. Amsterdam: Elsevier, 2001.

WANDERLEY, A. F. **Vermiculitas reestruturadas por tratamento ácido como suportes para silanos.** João Pessoa: Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPB, 2009. Disponível em: [www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese\\_Albaneide\\_Fernandes.pdf](http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Albaneide_Fernandes.pdf). Acessado em 15/12/2016.