

**RAFAELA YOUSSEF SADKA**

**Caracterização de filmes de nanocompósitos  
GS Pla<sup>®</sup> /argilas brasileiras**

**São Paulo**

**2016**

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

RAFAELA YOUSSEF SADKA

Caracterização de filmes de nanocompósitos  
GS Pla<sup>®</sup> /argilas brasileiras

Trabalho Final de graduação  
Apresentado ao Departamento de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Área de Concentração:  
Engenharia de Materiais

Orientadores:

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz  
Prof. Dra. Maria das Graças da Silva Valenzuela

**São Paulo**

**2016**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar meus pais Suzi Chalitta Badaoui Youssef e Ariel Leonardo Sadka e minha madrastra Zyndal Zumerkorn por me apoiarem na decisão de estudar engenharia e me auxiliarem a superar os desafios que essa decisão impôs. Além disso me proporcionaram condições privilegiadas que me tornaram capaz de chegar aonde cheguei.

Agradeço aos meus irmãos Gustavo Youssef Sadka e Julia Zumerkorn Sadka por estarem presentes no meu dia-a-dia, compartilhando as minhas alegrias e acompanhando o meu crescimento.

Agradeço ao corpo docente do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por me fornecerem os subsídios necessários para me tornar uma engenheira competente.

Agradeço aos meus colegas politécnicos que me ensinaram que mesmo quando nos momentos difíceis eu não estava sozinha e me ajudaram mais do que ninguém a chegar ao final dessa jornada.

Agradeço ao meu namorado Guilherme Augusto Fabozzi, veterano na Poli, que me guiou em muitos momentos do curso e foi essencial para a realização do meu trabalho final.

E por fim, agradeço aos meus orientadores Maria das Graças da Silva Valenzuela e Francisco Rolando Valenzuela que fizeram com que esse trabalho de conclusão de curso se tornasse possível, me ensinaram a colocar o que eu aprendi na Poli em prática e me mostraram a importância da pesquisa acadêmica.

## RESUMO

Filmes nanoestruturados de polímeros biodegradáveis e argilas podem apresentar propriedades que os tornam interessantes para diversas aplicações industriais. O objetivo deste trabalho foi analisar as propriedades de nanocompósitos preparados com poli(butileno succinato co-l-lactato) e três argilas naturais brasileiras (montmorilonita, caulim e uma blenda de montmorilonita e caulim), por via úmida modificada. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por MO, MEV, FTIR, DRX e ATG. As análises indicaram que os nanocompósitos foram de fato formados com as três argilas e que a adição de argila em matriz polimérica aumenta a estabilidade térmica do material.

## **ABSTRACT**

Nanostructured films of biodegradable polymers with clays may present properties, which make them available for several industrial applications. The aim of this work was to analyze the properties of nanocomposites prepared by poly(butylene succinate co-l-lactate) and three natural Brazilian clays (montmorillonite, kaolin and a montmorillonite-kaolin blend), using a modified wet method. The nanocomposites obtained were characterized by optical microscopy, SEM, FTIR, XRD and TGA. The results indicated that the nanocomposites were indeed formed with the three clays and the addition of clay in the polymeric matrix increases the thermal stability of the material.

## Lista de Figuras

Figura 1- (a) Tetraedro (b) Folha Tetraédrica <sup>2</sup> .....	2
Figura 2- (a) Octaedros cis e trans (b) Folha Octaédrica <sup>2</sup> .....	3
Figura 3- Lamela composta por duas folhas tetraédricas (extremos) e uma octaédrica (centro) <sup>2</sup> .....	3
Figura 4- Estrutura molecular da Montmorilonita com cátions trocáveis entre as lamelas <sup>3</sup> .....	4
Figura 5- Estrutura do caulim <sup>14</sup> .....	6
Figura 6- Polímeros Biodegradáveis classificados de acordo com sua fonte de obtenção <sup>9</sup> .....	9
Figura 7- Forma molecular do poli(butileno succinato) .....	9
Figura 8- Três tipos de resultado da mistura de polímero e argila .....	12
Figura 9- Materiais utilizados no trabalho: PBSL, MMT, VMF1, K. ....	15
Figura 10- Esquema do aparato experimental. 1-200mL de clofórmio. 2,3,4-50mL de clorofórmio .....	16
Figura 11- Microscopias ópticas com aumento de 100x dos filmes: A-PBSL puro. B-PBSL/MMT. C-PBSL/K. D-PBSL-VMF1 .....	19
Figura 12- Imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL puro em diferentes escalas. A-500µm. B-20µm. C-10µm. ....	20
Figura 13- Pontos do filme de PBSL puro que serão analisados pelo EDS .....	21
Figura 14- Análise do filme PBSL puro realizada pelo EDS .....	21
Figura 15- Imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL/MMT em diferentes escalas. A-500µm. B-50µm. C-10µm. ....	22
Figura 16- Pontos do filme PBSL/MMT que serão analisados pelo EDS .....	23
Figura 17- Análise do filme PBSL/MMT realizada pelo EDS .....	24
Figura 18- Imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL/K em diferentes escalas. A-500µm. B-50µm. C-10µm. ....	25
Figura 19- Ponto do filme PBSL/K que será analisado pelo EDS .....	26
Figura 20- Análise do filme PBSL/K realizada pelo EDS .....	26
Figura 21- Imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL/VMF1 em diferentes escalas. A-500µm. B-50µm. C-10µm. ....	27
Figura 22- Ponto do filme PBSL/VMF1 que será analisada pelo EDS .....	28
Figura 23- Análise do filme PBSL/VMF1 realizada pelo EDS .....	28

Figura 24- Resultados do FTIR da argila MMT, do filme PBSL/MMT e do filme PBSL puro .....	29
Figura 25- Resultados do FTIR da argila K, do filme PBSL/K e do filme PBSL puro .....	30
Figura 26- Resultados do FTIR da argila VMF1, do filme PBSL/VMF1 e do filme PBSL puro.....	31
Figura 27- Curvas DRX dos filmes PBSL puro, PBSL/VMF1 PBSL/MMT e PBSL/K.....	32
Figura 28- Termogravimetria do filme PBSL puro. ....	33
Figura 29- Termogravimetria da argila MMT. ....	33
Figura 30- Termogravimetria do filme PBSL/MMT .....	34
Figura 31- Termogravimetria da argila VMF1 .....	34
Figura 32- Termogravimetria do filme PBSL/VMF1.....	35

## Lista de Tabelas

Tabela 1- Resultados de FRX das argilas MMT, K e VMF1.....	18
--	----

## Sumário

<b>1. Introdução</b>	1
<b>2. Revisão Bibliográfica</b>	2
<b>2.1. Argilas</b>	2
2.1.1. Bofe Branco	5
2.1.2. Caulim	6
2.1.3. VMF1	7
<b>2.2. Polímeros</b>	8
2.2.1. Poli(butileno succinato co-l-lactato)	9
<b>2.3. Nanocompósitos polímero-argila</b>	11
<b>3. Objetivo</b>	13
<b>3.1. Objetivos específicos</b>	13
<b>4. Materiais e métodos</b>	14
<b>4.1. Materiais</b>	14
<b>4.2. Métodos</b>	16
4.2.1. Obtenção dos filmes	16
4.2.2. Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)	17
4.2.3. Microscopia óptica	17
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	17
4.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)	17
4.2.6. Difratografia de Raio-X (DRX)	17
4.2.7. Análise Termogravimétrica (ATG)	17
<b>5. Resultados e discussões</b>	18
<b>5.1. Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)</b>	18
<b>5.2. Microscopia óptica (MO)</b>	18
<b>5.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)</b>	19
5.3.1. MEV e EDS- Filme de PBSL puro	19
5.3.2. MEV e EDS- Filme PBSL/MMT	22
5.3.3. MEV e EDS- Filme PBSL/K	24
5.3.4. MEV e EDS- Filme PBSL/VMF1	26
<b>5.4. Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)</b>	28
<b>5.5. Análise por difração de raios X (DRX)</b>	31
<b>5.6. Análise Termogravimétrica (ATG)</b>	32
<b>6. Conclusão</b>	36
<b>Referências</b>	37



# 1. Introdução

A grande utilização de materiais poliméricos gerou preocupações ecológicas em relação ao descarte. Os plásticos têm uma longa durabilidade e ao final de seu ciclo de uso ficam acumulados em aterros demorando anos para se decompor. A necessidade do desenvolvimento de materiais biodegradáveis é uma preocupação global existindo ainda políticas internacionais que incentivam o uso de materiais "*eco-friendly*" (amigáveis à natureza).<sup>1</sup>

A utilização de polímeros biodegradáveis contribui para a redução do problema ambiental causado pelo grande uso de plásticos no dia-a-dia e possuem grande potencial de expansão. Esses polímeros podem ser consumidos por bactérias fungos ou algas dentro de poucos meses sob condições favoráveis.<sup>1</sup>

A produção de materiais compósitos surgiu como uma alternativa para melhorar as propriedades de materiais já existentes e satisfazer demandas específicas. Compósitos poliméricos, no entanto, necessitam de uma maior concentração de carga para aumentar seu desempenho. Na década de 1980 iniciou-se pesquisas para desenvolver materiais nanocompósitos. A empresa Toyota desenvolveu o primeiro nanocompósito polímero-argila promovendo novas aplicações de nanocompósitos poliméricos, principalmente no segmento automotivo.<sup>2</sup>

Os nanocompósitos permitem a dispersão de cargas em dimensões nanométricas (10-500 nm) em uma matriz. Sua grande vantagem é permitir que baixos níveis de concentração de carga promovam grandes melhorias nas propriedades do material polimérico.<sup>2</sup>

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Argilas

Georgious Agricola (1494-1555) foi o fundador da geologia, ciência que estuda a Terra, seu arcabouço, sua composição, seus processos internos e externos e de sua evolução. No campo da geologia existe um comitê de nomenclatura formado pela Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) e a Clay Minerals Society (CMS), que define argila como sendo um material de ocorrência natural composta primeiramente por minerais de grãos finos, geralmente plásticos com determinadas concentrações de água, e endurecem quando secos ou queimados.<sup>3, 4</sup>

Argilominerais são caracterizados por possuir estrutura lamelar, anisotropia das camadas ou partículas, existência de diversos tipos de superfícies, facilidade de modificação das superfícies, plasticidade e capacidade de endurecer quando submetidos a secagem ou queima.<sup>4</sup>

As lamelas de argilas são compostas de folhas de tetraédros (Figura 1) e de octaédros (Figura 2). Os cátions tetraédricos mais comuns são  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto os octaédricos mais comuns são  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>4</sup>

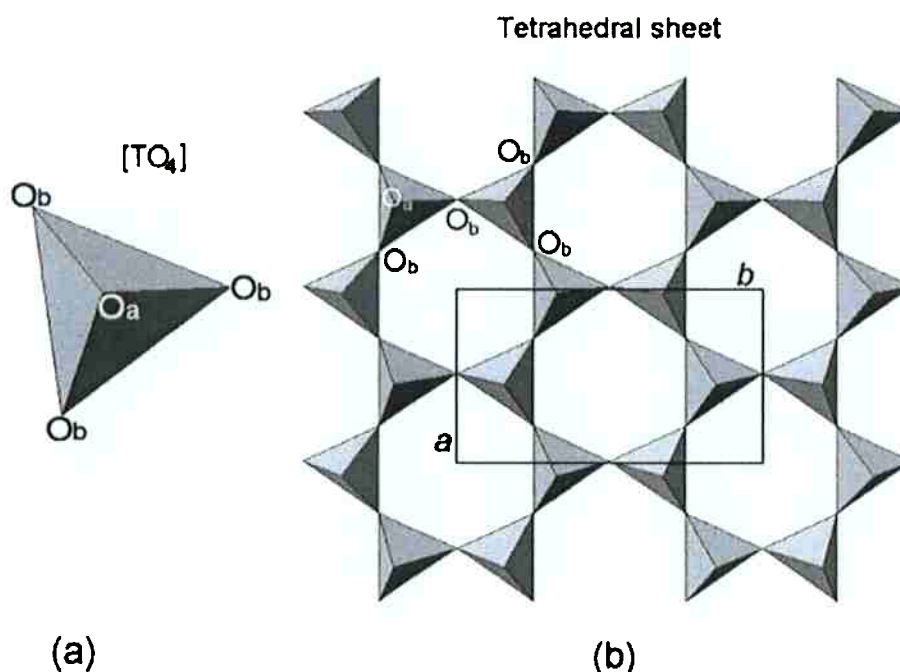


Figura 1- (a) Tetraedro (b) Folha Tetraédrica<sup>4</sup>

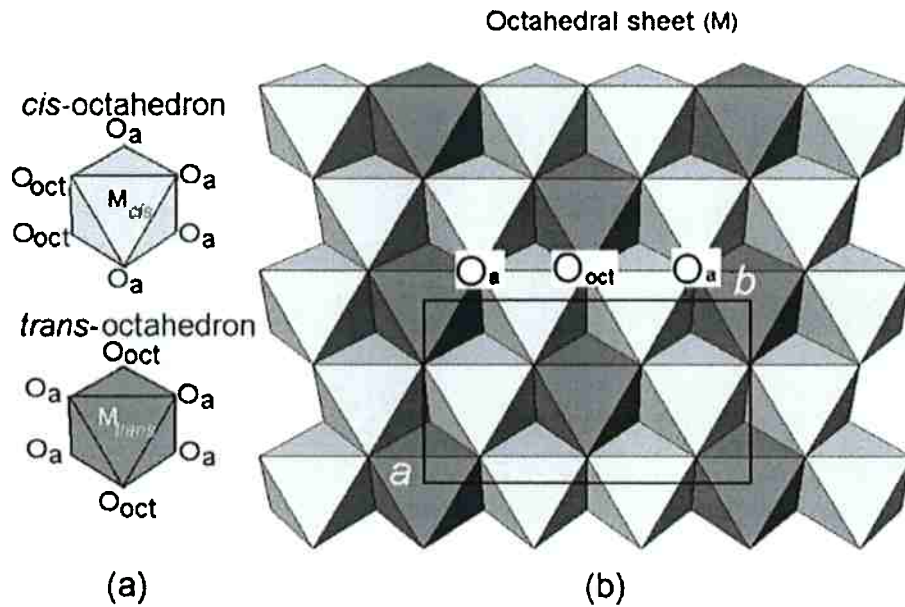


Figura 2- (a) Octaedros *cis* e *trans* (b) Folha Octaédrica<sup>4</sup>

Cada lamela é composta por folhas tetraédricas e octaédricas unidas por ligação química, como evidenciado na Figura 3.

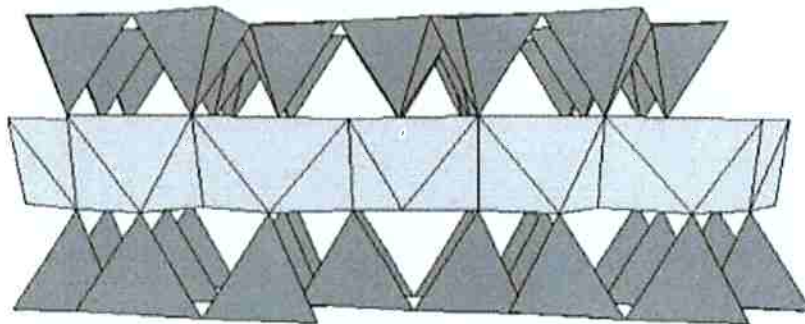


Figura 3- Lamela composta por duas folhas tetraédricas (extremos) e uma octaédrica (centro)<sup>2</sup>

As lamelas são unidas por forças polares fracas e forças de Van der Waals e entre elas existem íons trocáveis. A Figura 4 é um exemplo de estrutura molecular da argila Montmorilonita que possui cátions entre suas lamelas.<sup>5</sup>

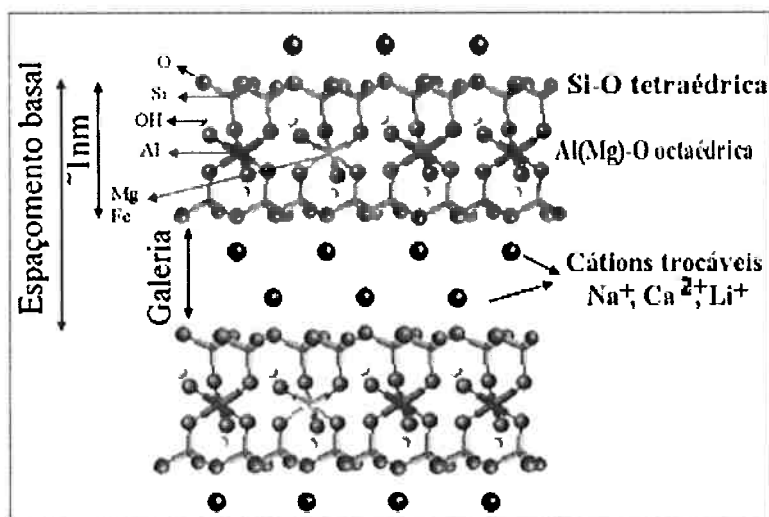


Figura 4- Estrutura molecular da Montmorilonita com cátions trocáveis entre as lamelas <sup>5</sup>

A plasticidade das argilas é resultado da movimentação entre as lamelas, promovida pela lubrificação da água que existe entre elas. As forças intermoleculares de atração não permitem o rompimento da estrutura com a deformação. <sup>6</sup>

Algumas aplicações industriais da argila são:

- Cerâmica: A argila é moldada e após a queima o material mantém a forma e se torna resistente mecanicamente. Fabricação de cerâmicas vermelhas (telhas, tijolos, blocos), cerâmicas brancas (louça sanitária, louça de mesa, azulejos) e materiais refratários (materiais capazes de manter sua resistência a elevadas temperaturas) <sup>7</sup>;
- Papel: A argila é utilizada como carga e cobertura, que permite corrigir a irregularidade da superfície da celulose <sup>7</sup>;
- Metalúrgica: A argila aglomera a areia utilizada para a fabricação de moldes de fundição <sup>7</sup>;
- Agricultura: A argila adsorve os minerais livres do solo <sup>7</sup>;
- Plásticos: A argila é usada como carga conferindo propriedades mecânicas superiores ao do polímero puro <sup>7</sup>.

### 2.1.1. Bofe Branco

A argila do tipo Bofe Branco é uma bentonita proveniente do estado da Paraíba. As principais reservas se encontram no município de Boa Vista na forma de pequenos depósitos espalhados ao longo de 10 km de extensão. Algumas dessas argilas podem se encontrar intercaladas com basalto alterado, areia, silte e calcedônia. <sup>8</sup>

A bentonita é uma argila que apresenta predominantemente argilominerais esmectíticos, geralmente montmorilonita. São argilas de granulações muito finas com alto teor de material coloidal. Apresentam aspecto de cera, podem ser cortadas em fatias finas e molhadas adquirem aspecto de sabão molhado. <sup>7</sup>

Algumas propriedades interessantes das bentonitas incluem capacidade de troca de cátions, resultante de substituições isomórficas, intercalação de outros componentes, resistência a temperatura e a solventes. Em função dessas propriedades, é possível obter produtos sob medida para diversos usos industriais. Por essa razão as bentonitas possuem mais usos industriais do que todos os outros tipos de argilas combinados. <sup>9</sup>

Segundo dados de 2004 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), as reservas nacionais de bentonita correspondem a cerca de 3% das reservas mundiais, sendo apenas 26,6% no estado da Paraíba. No entanto a Paraíba é o principal produtor nacional de bentonita com 87% da produção brasileira. <sup>9</sup>

A montmorilonita é um argilomineral de fórmula  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  porém com composição muito variável podendo conter FeO, CaO, Na<sub>2</sub>O ou K<sub>2</sub>O. Pertence ao grupo de alumino-silicatos das esmectitas. <sup>7</sup>

Dentre as esmectitas, a montmorilonita é o argilomineral mais abundante. Seu tamanho de partícula pode variar de 0,1 µm a 2 µm. Seu tamanho médio é de 0,5 µm e seu formato é de placas ou lâminas. As lamelas de Montmorilonita têm perfil irregular. Podem se agregar no processo de secagem e têm boa capacidade de delaminação quando em contato com a água. <sup>5</sup>

Embora as argilas do tipo Bofe existam em grande quantidade ainda não possuem amplo uso industrial. Almeida Neto et al. propõem que o Bofe seja utilizado na remoção de metais no tratamento de água e despejos. Além de serem adsorventes, as argilas naturais têm baixo custo e apresentam grande

potencial quando modificadas. Sua característica adsorvente e espessante pode ser melhorada por tratamentos químicos e térmicos.<sup>8</sup>

### 2.1.2. Caulim

O caulim é um silicato de alumínio de cor branca podendo variar devido a impurezas, de granulometria muito fina. O caulim possui fórmula teórica  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Os tipos de caulim variam de acordo com sua alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade forma das partículas.<sup>13</sup>

O caulim pode ser primário, isto é, intemperizado, hidrotermal e solfatara, ou secundário, isto é, caulim sedimentar, areia caulínica, argilas plásticas, refratárias e silicosas.<sup>13</sup>

A caulinita, principal componente do caulim, possui estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, em que cada camada é uma folha tetraédrica e outra octaédrica de silício e oxigênio. A figura 5 exemplifica a estrutura da caulinita.<sup>14</sup>

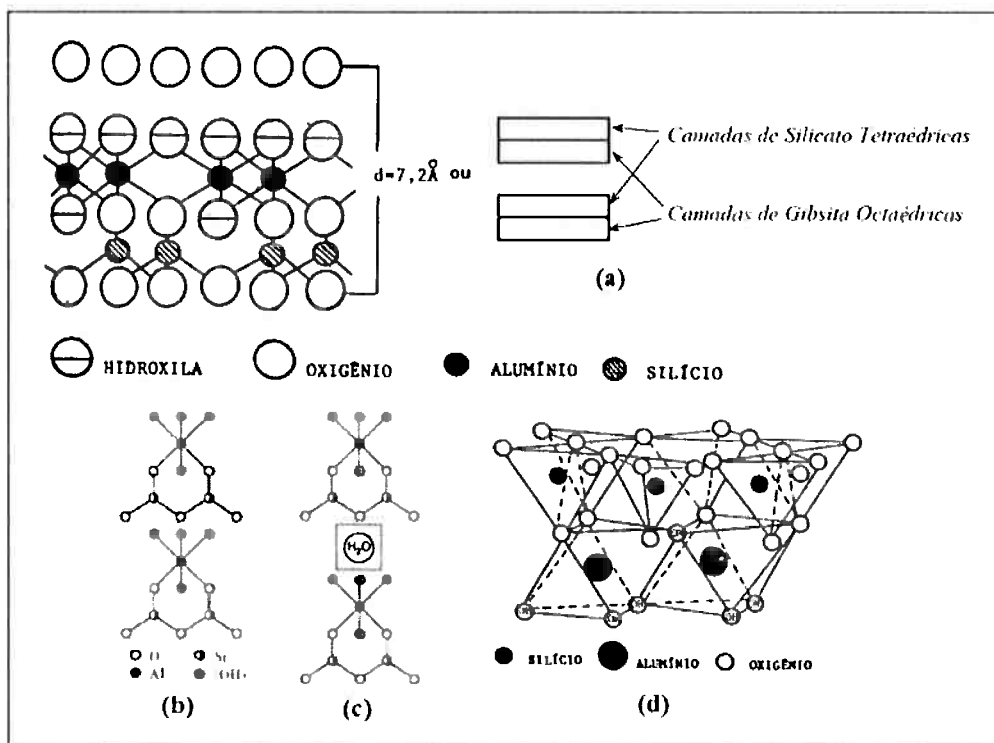


Figura 5- Estrutura do caulim<sup>14</sup>

Em sua composição natural também podem se encontrar mais de um tipo de silicato de alumínio hidratado além da caulinita como haloisita, nacrita e dicrita. No entanto o caulim na forma bruta pode possuir baixo percentual em

massa de material argiloso que após o beneficiamento pode aumentar em até 90%.<sup>14</sup>

O Brasil possui grandes depósitos de caulins primários distribuídos em quase todos os estados brasileiros. As principais reservas se encontram na Paraíba e no Rio Grande do Norte. Sua ocorrência no estado da Paraíba localiza-se na Microrregião do Seridó (Oriental e Ocidental).<sup>13, 14</sup>

### **2.1.3. VMF1**

A blenda VM de argila nordestina possui o argilomineral montmorilonita bem como caulinita em sua composição.

VMF1 é resultado da purificação da blenda de argila nordestina brasileira de denominação VM realizada por Silva-Valenzuela et al. (2012). A purificação foi realizada com base no método por via úmida (-“wet method”-) em que uma dispersão contendo 5% de VM seco em água deionizada foi agitada a 10.000 rpm por 60 minutos e descansou durante a noite. No dia seguinte a dispersão foi agitada novamente sob as mesmas condições e descansou durante a noite. A dispersão apresentou então três fases distintas (VMF1, VMF2 e VMF3) que foram separadas, lavadas a vácuo com abundância de água e secas a 60°C durante 20 horas.<sup>10</sup>

A habilidade de inchar das argilas foi avaliada segundo o método Foster, revelando uma melhora na performance de inchamento de VMF1 em água, solvente SLES (sódio-lauril-éter-sulfato) e solvente CTAC (Cloroeto de 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triazo-1-azonioadamanteno). Além disso o tamanho de partícula de VMF1 foi de aproximadamente 70% menor do que a partícula de VM.<sup>10</sup>

Os autores concluíram que VM pode ser classificada como uma blenda esmectítica com grande potencial para finalidades farmacêuticas e cosméticas.<sup>10</sup>

Esmectita é um grupo de argilominerais de partículas muito finas de composição muito variável pela facilidade de substituições isomórficas. Esses argilominerais são compostos de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica como mostrado na Figura 3.<sup>7</sup>

O inchamento de esmectitas em contato com água ocorre pois não existe uma atração grande o suficiente dos cátions interlamelares para manter as camadas juntas.<sup>7</sup>

## 2.2. Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas pela união de unidades fundamentais repetidas (meros).<sup>11</sup>

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua origem (natural ou sintético), reação de polimerização (adição, condensação), estrutura química (linear, ramificado), fusibilidade (termofixo, termoplástico), composição (homopolímero, copolímero) e comportamento mecânico (plásticos, elastômeros).<sup>11</sup>

A policondensação é um tipo de reação de polimerização em que uma molécula pequena é formada como subproduto durante a união entre dois meros. A poliadição consiste na quebra de uma dupla ou tripla ligação do mero e ligação química entre dois meros distintos sem a formação de subproduto.<sup>11</sup>

Polímeros termoplásticos fundem a altas temperaturas e podem retornar ao estado sólido anterior. Polímeros termofixos possuem ligações cruzadas que, sob ação de calor são desfeitas, fazendo com que o polímero não retorne ao estado anterior.<sup>11</sup>

Polímeros biodegradáveis podem ser consumidos por fungos, bactérias ou algas dentro de poucos meses sob condições favoráveis. Desta forma, evitam a acumulação em aterros, reduzindo o problema ambiental de descarte de plásticos. Eles podem ser provenientes de fontes naturais, sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas, derivados de fonte animal como proteínas ou obtidos de fontes fósseis. A Figura 6 classifica alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.<sup>1</sup>



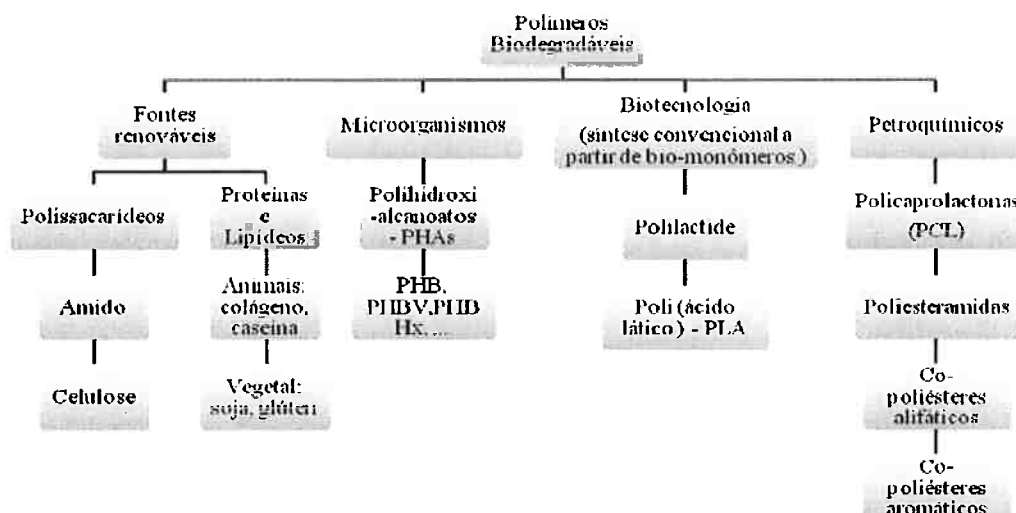


Figura 6-Polímeros Biodegradáveis classificados de acordo com sua fonte de obtenção <sup>1</sup>

As principais aplicações dos polímeros biodegradáveis no Brasil são em sacolas de mão, bens de consumo, agricultura, embalagens de alimentos flexíveis e rígidas. <sup>1</sup>

### 2.2.1. Poli(butileno succinato co-l-lactato)

O PBS ou poli(butileno succinato) é um polímero alifático com boas propriedades mecânicas e biodegradabilidade de forma molecular apresentada na Figura 7. <sup>12</sup>

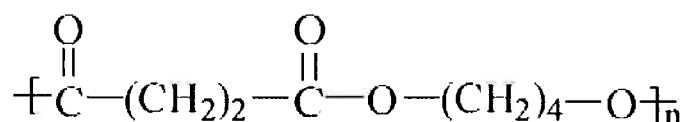


Figura 7- Forma molecular do poli(butileno succinato) <sup>12</sup>

Devido a preocupações ambientais, o desenvolvimento de polímeros alifáticos tem ganhado visibilidade nas últimas décadas devido à sua biodegradabilidade. Na década de 1990, PBS de alta massa molar foi produzido em larga escala pelo método de policondensação seguido de uma extensão de cadeia utilizando diisocianato como agente de acoplamento. O PBS de alta massa molecular pôde então ser usado para a fabricação de filmes, filamentos, laminados, injetados, dentre outros produtos que substituíram plásticos não degradáveis. <sup>12</sup>

A empresa Mitsubishi Chemicals introduziu no mercado em 2003 um produto chamado comercialmente de GS Pla. O GS Pla é o poli(butileno succinato-co-l-lactato) ou PBSL, que é um tipo de PBS produzido diretamente por policondensação, sem extensão de cadeia. O PBSL possui as mesmas propriedades mecânicas do PBS.<sup>12</sup>

### **2.3. Nanocompósitos polímero-argila**

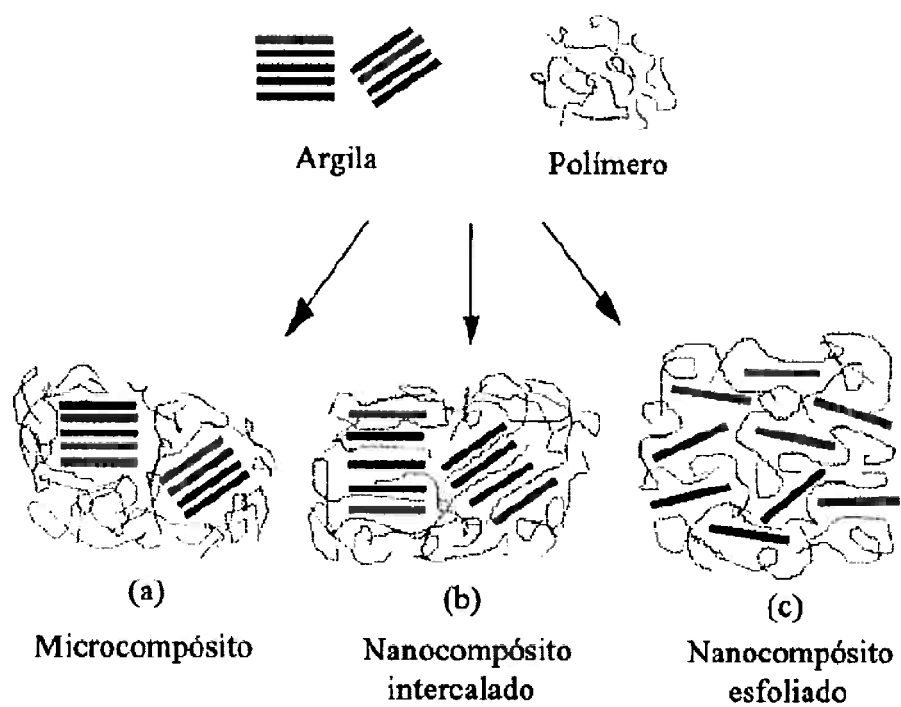
Materiais compósitos são feitos pela união de dois ou mais materiais constituintes de naturezas diferentes que juntos possuem propriedades superiores do que as dos materiais separados. Em geral os compósitos possuem uma fase contínua, matriz, e uma ou mais fases descontínuas. O reforço (fase descontínua) tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas da fase contínua. A matriz, por sua vez, tem como função proteger e distribuir o reforço.

2

Materiais compósitos apresentam melhoria de propriedade quando existe uma grande concentração de reforços. No entanto, essa alta concentração pode levar ao detrimento de outras propriedades do material, como tenacidade ou propriedades ópticas. Isso cria uma limitação de quantidade de carga que pode ser implementada na matriz para determinado tipo de uso. <sup>2</sup>

As cargas nanométricas solucionam o problema da limitação de propriedades de um material compósito uma vez que seu tamanho inferior cria menos concentração de tensão na matriz, permitindo que uma menor concentração de cargas seja necessária para melhorar as propriedades do material.<sup>2</sup>

Nem toda mistura física de argila e polímero forma um nanocompósito. Quando o polímero não é capaz de penetrar as lamelas da argila, um microcompósito é obtido, cujas propriedades são diferentes das de um nanocompósito. A Figura 8 mostra os tipos de mistura entre argila e polímero.<sup>2</sup>



*Figura 8-Três tipos de resultado da mistura de polímero e argila<sup>2</sup>*

### **3. Objetivo**

Este trabalho tem como objetivo estudar como a adição de três diferentes argilas alteram as propriedades de filmes nanocompósitos de matriz PBSL poli(succinato de butileno-colactato)] biodegradável.

#### **3.1. Objetivos específicos**

- 1) Preparação de quatro tipos de filmes: filme de PBSL puro, filme PBSL/MMT, filme PBSL/K e filme PBSL/VMF1;
- 2) Caracterização dos filmes usando as técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR) e análise termogravimétrica (ATG).
- 3) Verificação da formação de nanocompósitos com as diferentes argilas;
- 4) Comparação das propriedades obtidas dos filmes e do polímero puro.

## **4. Materiais e métodos**

### **4.1. Materiais**

O polímero base GS PLA<sup>®</sup> utilizado na produção dos filmes nanocompósitos foi adquirido da empresa Mitsubishi Chemical Corporation em forma de pellets. (PBSL)

As argilas utilizadas como cargas nanométricas foram:

- Bofe Branco (MMT): bentonita brasileira proveniente da mina Lages localizada no município de Boa Vista;
- Caulim (K): caulinita brasileira proveniente da mina Cubati localizada na Microrregião do Seridó Oriental Paraibano;
- VMF1: esmectita brasileira de cor rosa, purificada de uma argila esmectítica bruta procedente de mina localizada no estado da Bahia.

O solvente utilizado foi o clorofórmio.

A figura 9 mostra os materiais utilizados neste trabalho.



Figura 9- Materiais utilizados no trabalho: PBSL, MMT, VMFL, K

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Obtenção dos filmes

Primeiramente foram adicionados 10 g de PBSL a um béquer (béquer 1) contendo 200 mL de clorofórmio. Em um segundo béquer (béquer 2) foram adicionados 0,4 g de MMT em 50 mL de clorofórmio. Em um béquer 3, 0,4 g de K foram adicionados a 50 mL de clorofórmio. No béquer 4, 0,4 g de VMF1 foram adicionados a 50 mL de clorofórmio. As quatro misturas foram colocadas sob agitação magnética (400 rpm), a temperatura ambiente, por 3 horas. A figura 10 é uma representação esquemática dos quatro béqueres.

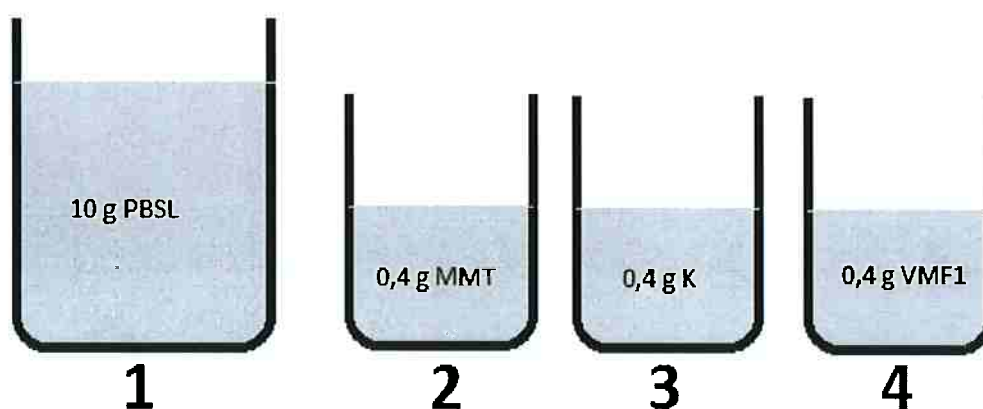


Figura 10- Esquema do aparato experimental. 1-200mL de clorofórmio. 2,3,4- 50mL de clorofórmio

50 mL da solução resultante do béquer 1 foi vertida no béquer 2. O mesmo foi feito para os béqueres 3 e 4. Os béqueres 2, 3 e 4 foram colocados sob agitação magnética novamente por aproximadamente 3 horas. Após o tempo de agitação obteve-se três soluções de nanocompósitos que foram deixadas em repouso por 20 horas. Após o repouso os sobrenadantes das três soluções foram transferidos para seis placas de petri P10 (duas placas de petri para cada solução. Após a evaporação do clorofórmio observou-se a formação dos filmes nanocompósitos.

Os 50 mL restantes do béquer 1 foram transferidos para duas placas de petri P10. Após a evaporação do clorofórmio obteve-se dois filmes de PBSL puros.



#### **4.2.2. Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)**

A composição química das amostras de argila bruta (MMT, K, VMF1) foram determinadas por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro WXRf sequencial Philips PW2400, com ânodo de ródio.

#### **4.2.3. Microscopia óptica**

Utilizou-se a técnica de microscopia ótica para ter acesso a superfície dos filmes, através de um estereomicroscópio marca Zeiss, modelo Stemi 2000C operando com uma câmera Axio Cam ERc5s com aumento de 0-100x.

#### **4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para acessar estrutura e morfologia dos filmes de PBSL puro, PBSL/MMT, PBSL/K, PBSL/VMF1, através de um microscópio Inspect F50. A técnica de EDS foi feita simultaneamente para determinar a composição de pontos das amostras.

#### **4.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)**

Espectros vibracionais das amostras foram obtidos por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier-reflectância total atenuada (ATR-FTIR), por um espectrômetro Nicolet Thermo IS5, no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta técnica, a amostra pode ser analisada sem tratamento prévio.

#### **4.2.6. Difractografia de Raios X (DRX)**

As curvas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro Philips X'Pert PMD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , operando em 40kV e 20mA com escaneamento  $2\theta$  a uma taxa de 0,1°/s.

#### **4.2.7. Análise Termogravimétrica (ATG)**

Análise termogravimétrica das amostras foi realizada no analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Júpiter® da marca NETZSCH, na faixa de temperatura de 0°C a 1200°C.

## 5. Resultados e discussões

### 5.1. Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

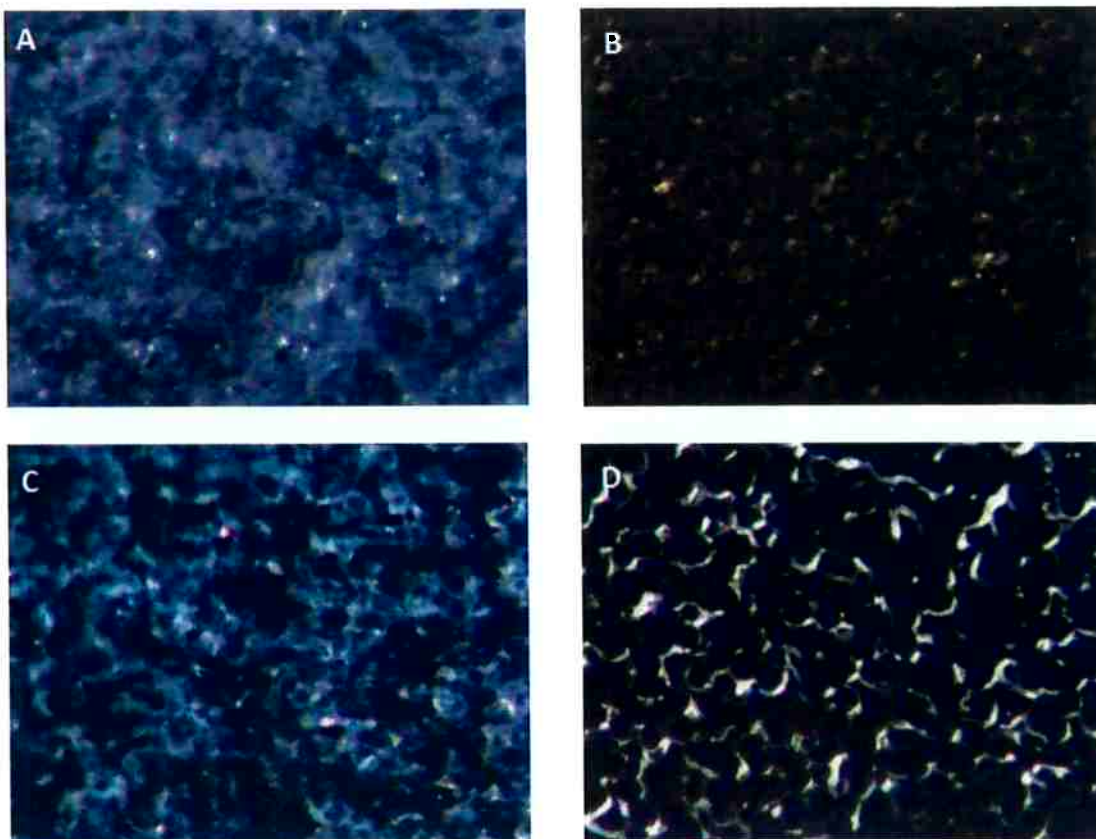
Os resultados de FRX das argilas brutas estão apresentados na Tabela 1. É possível notar que a argila VMF1 possui características intermediárias entre MMT e K, indicando que de fato essa argila é uma blenda das outras duas.

*Tabela 1- Resultados de FRX das argilas MMT, K e VMF1*

MMT		K		VMF1	
Óxidos	(%)	Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
SiO <sub>2</sub>	67,72	SiO <sub>2</sub>	44,18	SiO <sub>2</sub>	51.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,01	K <sub>2</sub> O	1,24	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.81
MgO	1,49	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	MgO	4.01
CaO	1,42	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	Na <sub>2</sub> O	0.152
TiO <sub>2</sub>	0,87	SO <sub>3</sub>	0,05	TiO <sub>2</sub>	0.138
K <sub>2</sub> O	0,29	MnO	0,03	SO <sub>3</sub>	0.044
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	CuO	0,02	CaO	0.134
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	SrO	0,02	Cl	0.026
CuO	0,04	Rb <sub>2</sub> O	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.113
MnO	0,04	ZrO <sub>2</sub>	0,01	K <sub>2</sub> O	0.033
SO <sub>3</sub>	0,03	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	NiO	0.030
ZnO	0,02	PF	13,45	CuO	0.020
SrO	0,02			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.006
NiO	0,01			LOI	13.4
PF	6,28				

### 5.2. Microscopia óptica (MO)

O aspecto visual das amostras dos filmes de PBSL puro, nanocompósito PBSL/MMT, nanocompósito PBSL/K e nanocompósito PBSL/VMF1 pode ser observado nas imagens de microscopia óptica da figura 11. As imagens têm aumento de 100x.



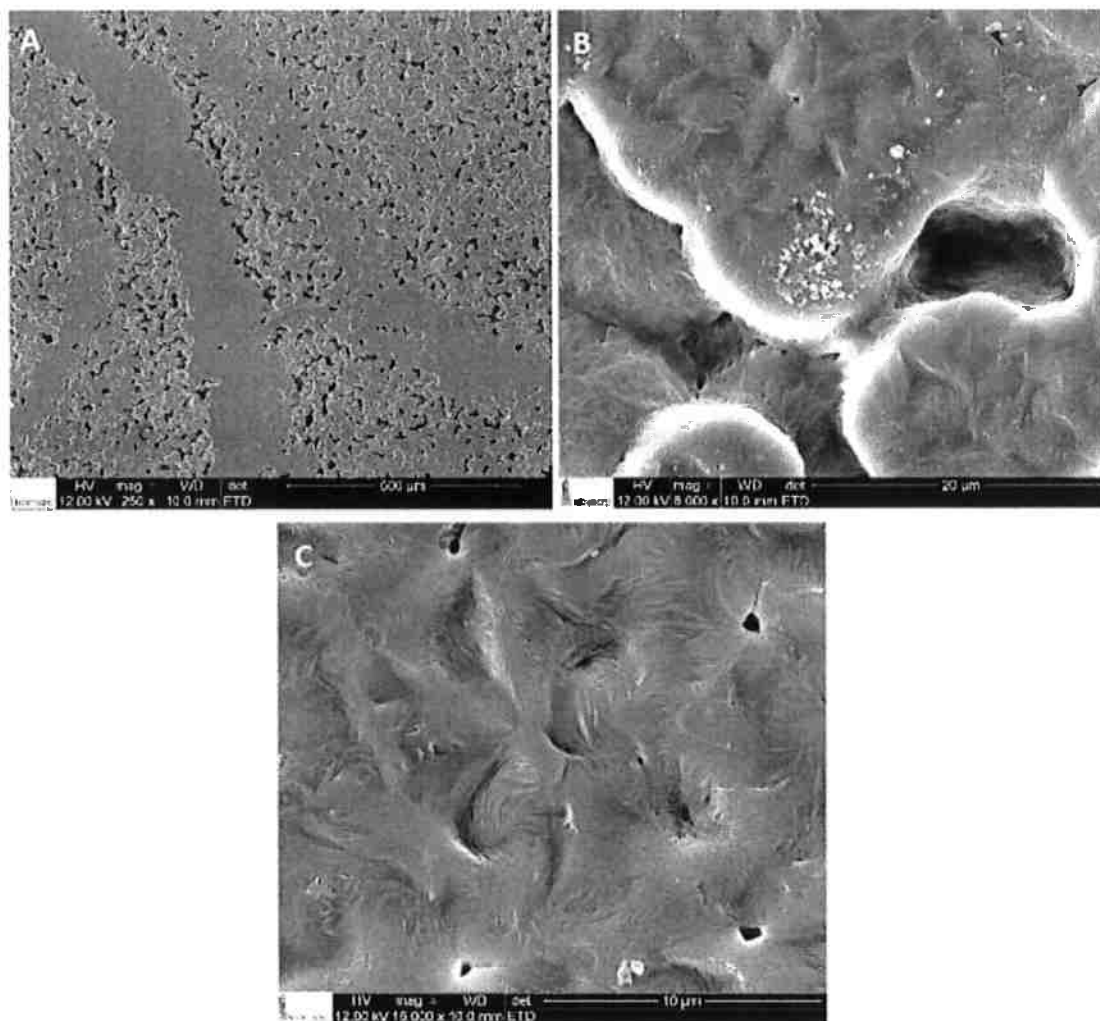
*Figura 11- Microscopias ópticas com aumento de 100x dos filmes: A-PBSL puro. B-PBSL/MMT. C-PBSL/K. D-PBSL-VMF1*

Os relevos nas imagens, de aspecto de bolha, são indicativos de problemas de secagem durante a obtenção dos filmes. Para solucionar esse problema seria necessária uma atmosfera saturada de clorofórmio e temperatura ambiente mais fria, para que o clorofórmio evaporasse mais lentamente.

### **5.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)**

#### **5.3.1. MEV e EDS- Filme de PBSL puro**

A figura 12 mostra as imagens obtidas pelo MEV do filme de PBSL puro em aumento pequeno, médio e grande. A figura 12-A mostra os problemas de secagem do filme. A figura 12-B mostra alguns pontos brancos que o EDS vai identificar posteriormente.



*Figura 12- Imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL puro em diferentes escalas. A-500μm. B-20μm. C-10μm.*

A figura 13 mostra os pontos do filme de PBSL puro que serão analisados pelo EDS.

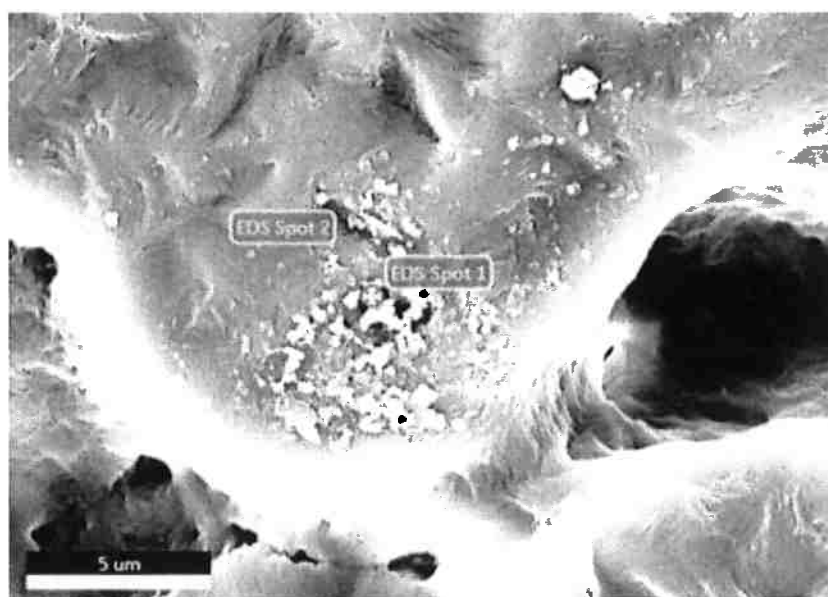


Figura 13- Pontos do filme de PBSL puro que serão analisados pelo EDS

A figura 14 mostra as análises realizadas pelo EDS nos pontos 1 e 2 do filme de PBSL puro.

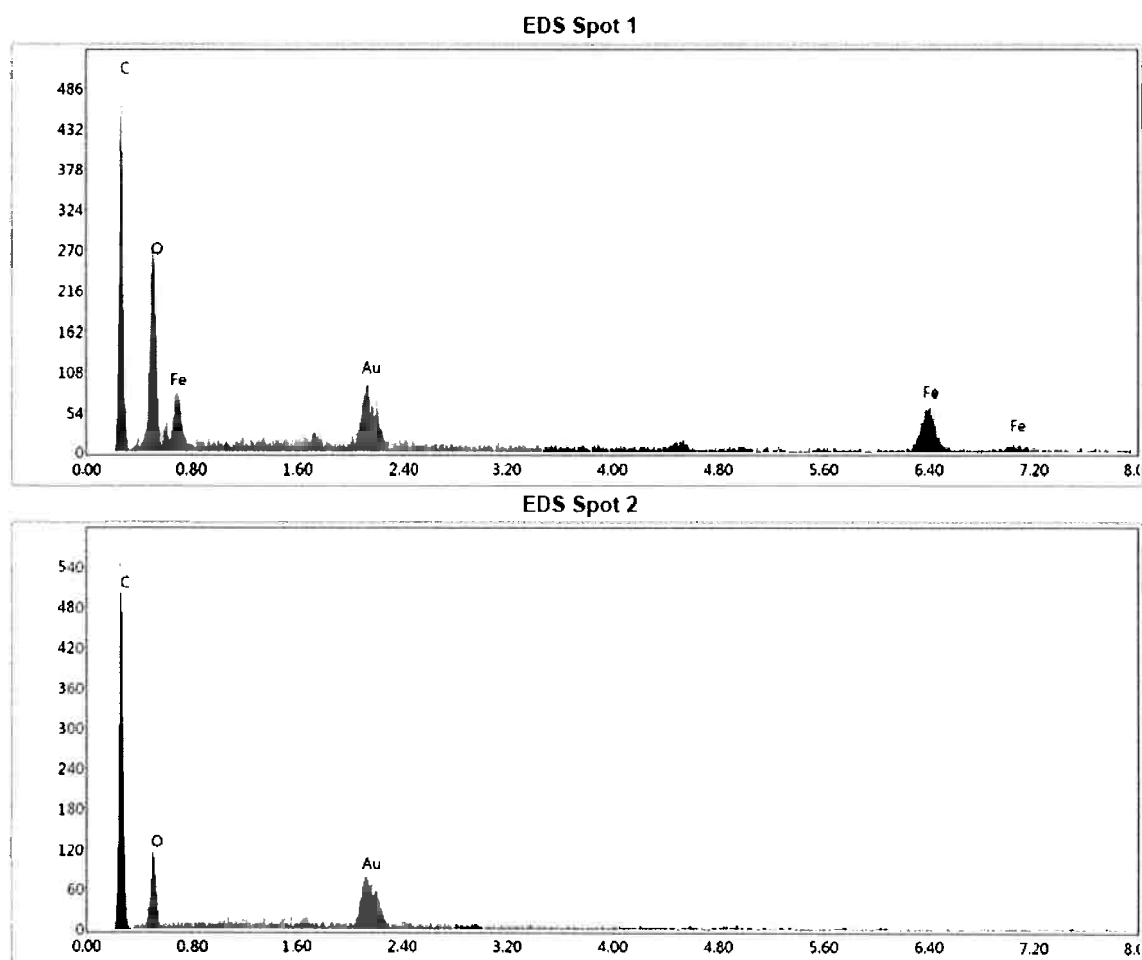


Figura 14- Análise do filme PBSL puro realizada pelo EDS

O ouro é referente à metalização do material para ser observado no MEV. É possível notar que no ponto 1 (Spot 1) existe a presença de Ferro. Como o filme deveria apenas possuir o PBSL, foi concluído que o Ferro é uma impureza do laboratório que ficou incorporada no filme.

### 5.3.2. MEV e EDS- Filme PBSL/MMT

A figura 15 mostra as imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL/MMT com aumento pequeno, médio e grande. É possível observar que a estrutura do filme é diferente daquela obtida pelo PBSL puro, o que pode indicar a formação de nanocompósito.

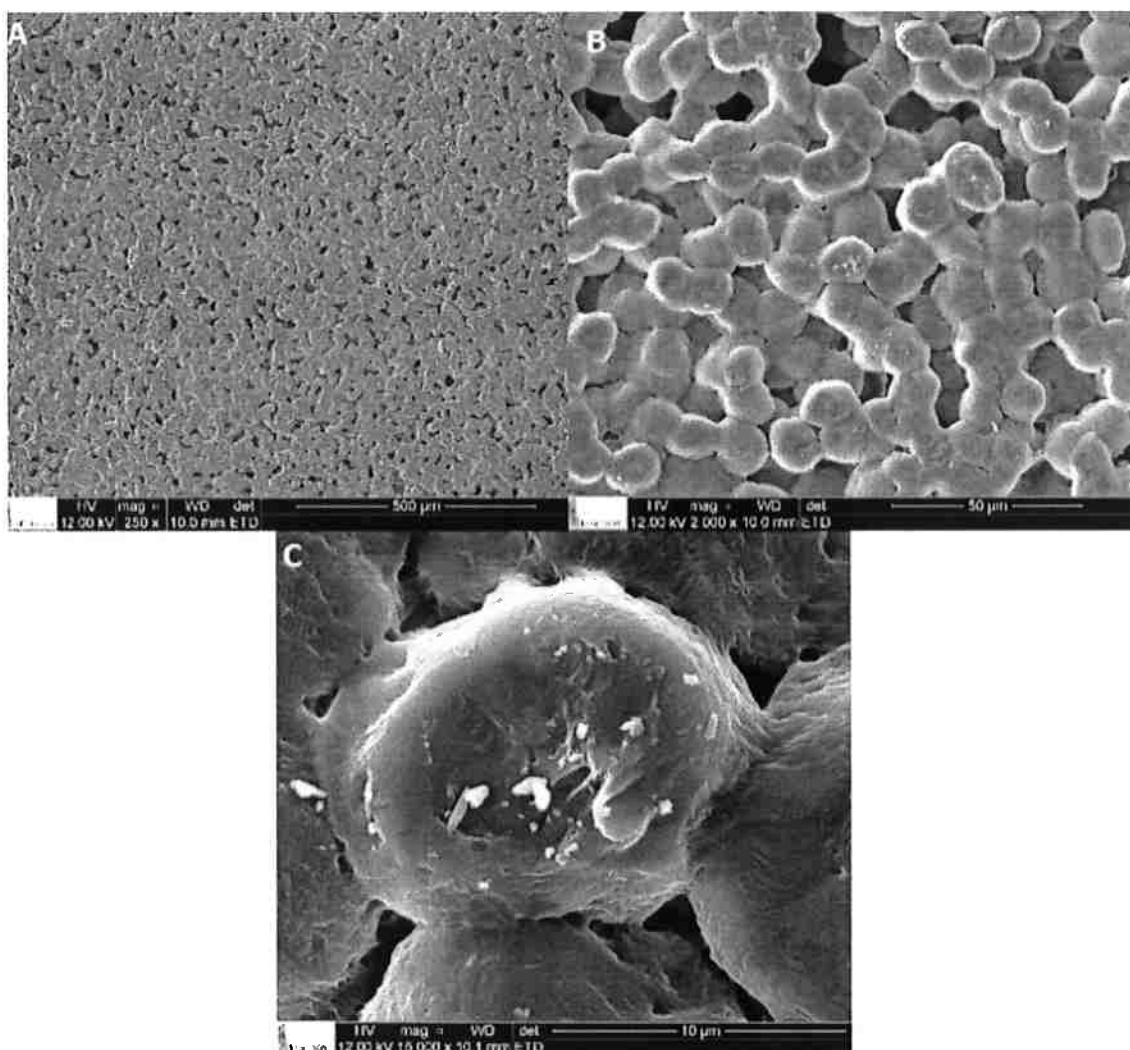
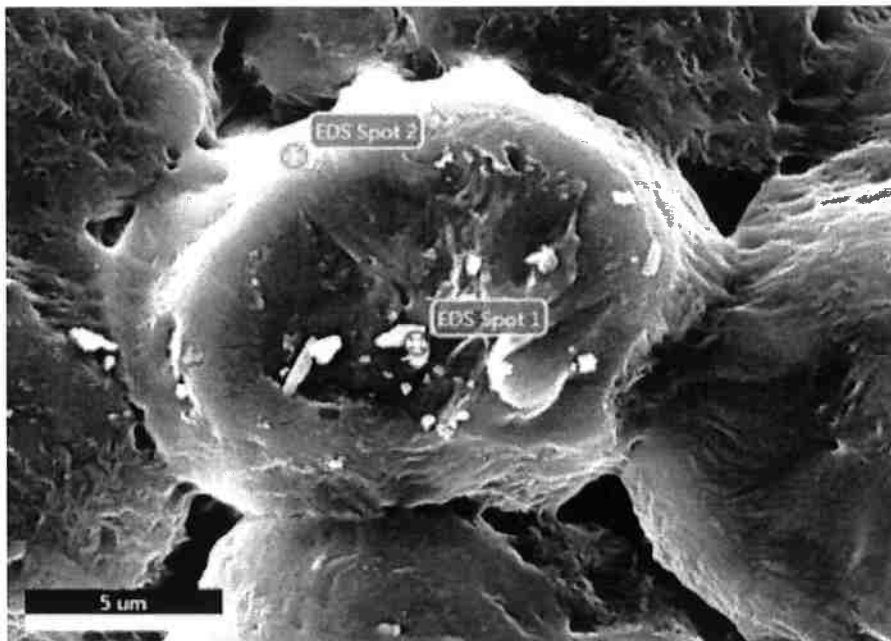


Figura 15- Imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL/MMT em diferentes escalas. A-500μm. B-50μm. C-10μm.

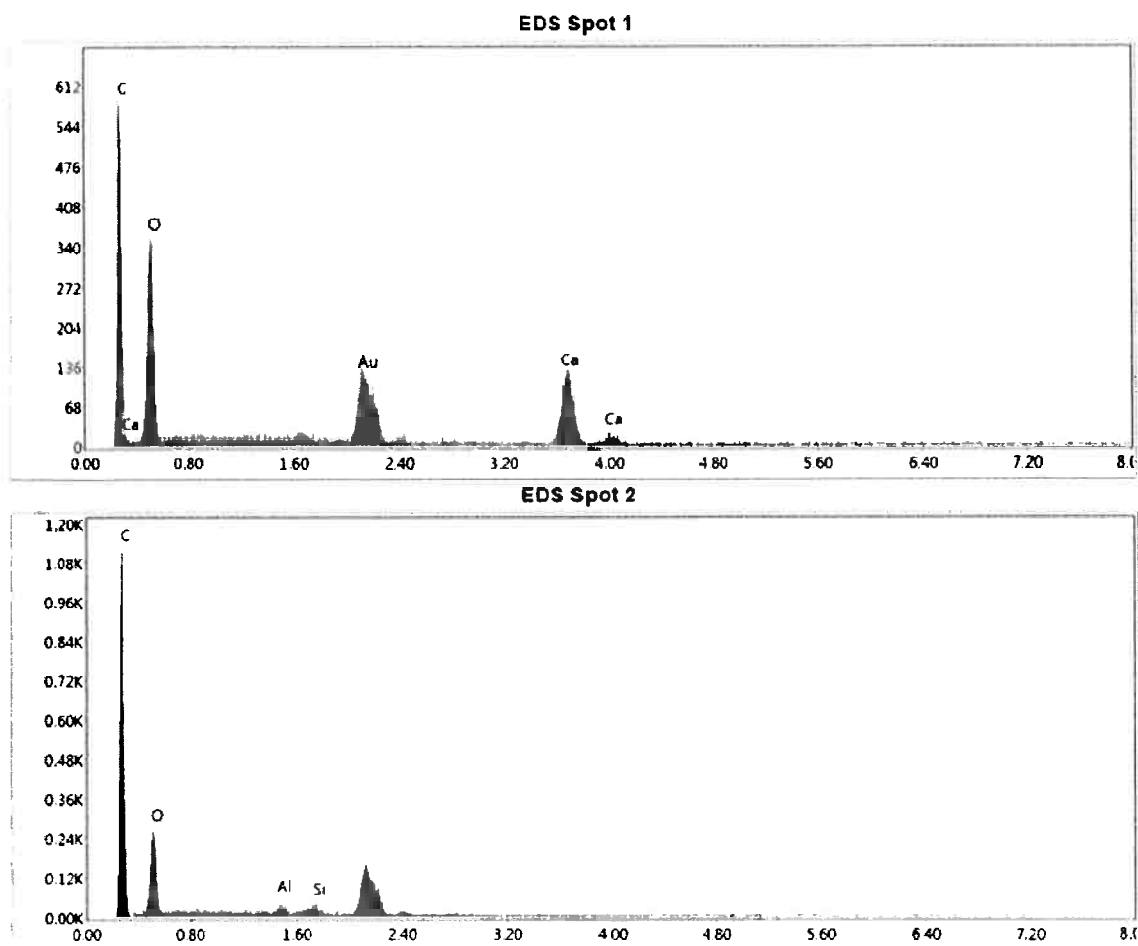
Observa-se também uma distribuição homogênea das lamelas do MMT na matriz polimérica já que não se podem distinguir, de forma geral, nas microscopias, evidenciando assim estarem embebidas e homogêneas na matriz.

A figura 16 mostra os pontos do filme PBSL/MMT que serão analisados pelo EDS.



*Figura 16- Pontos do filme PBSL/MMT que serão analisados pelo EDS*

A figura 17 mostra as análises realizadas pelo EDS. É possível notar outros elementos além de carbono e oxigênio em ambos os pontos. No “spot” 1 se detecta alguma impureza contendo cálcio e no “spot” 2 a presença de argila, pela indicação do silício e do alumínio.



*Figura 17- Análise do filme PBSL/MMT realizada pelo EDS*

### **5.3.3. MEV e EDS- Filme PBSL/K**

A figura 18 mostra as imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL/K com aumento pequeno, médio e grande. É possível observar que sua estrutura se assemelha mais ao filme PBSL/MMT do que com o filme PBSL puro.



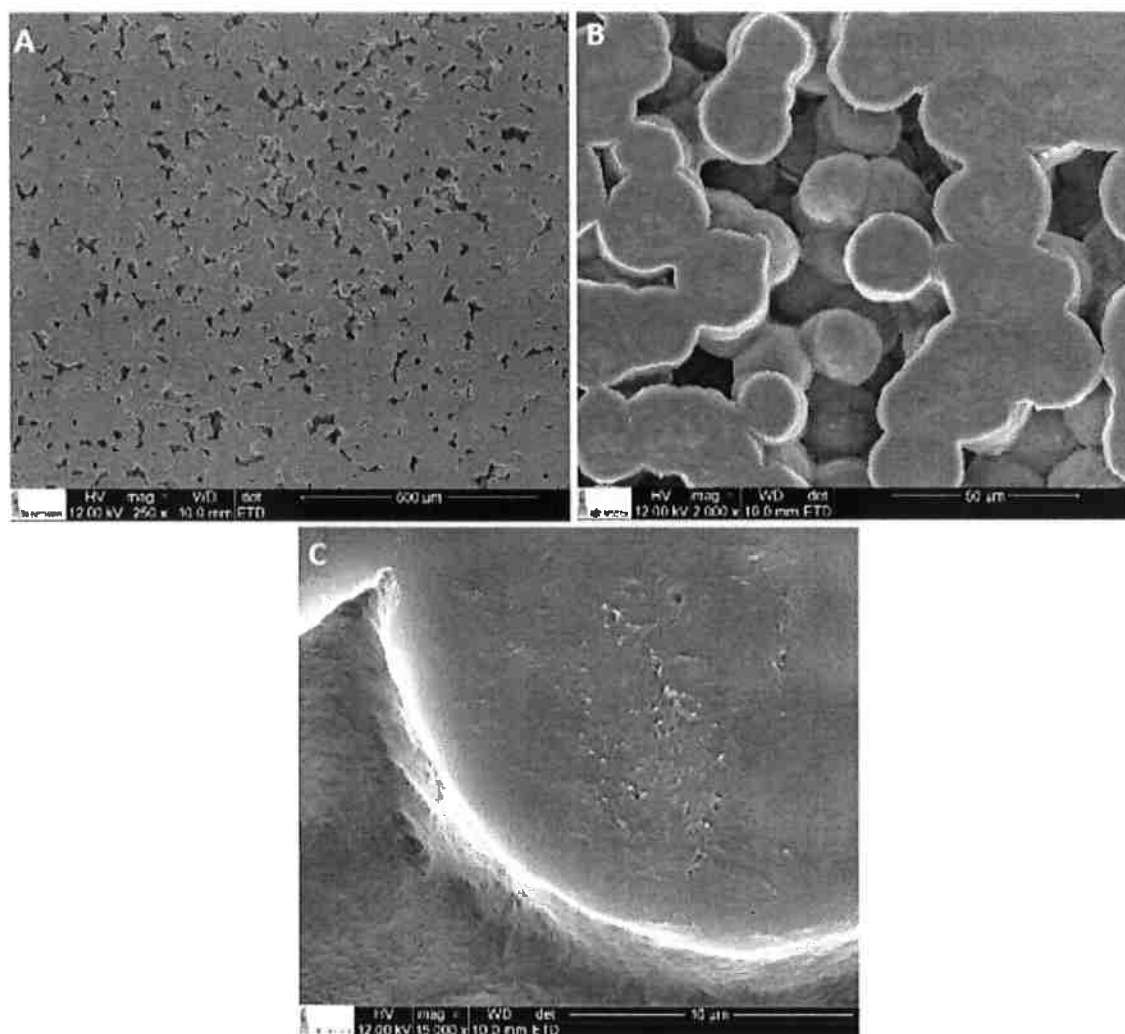
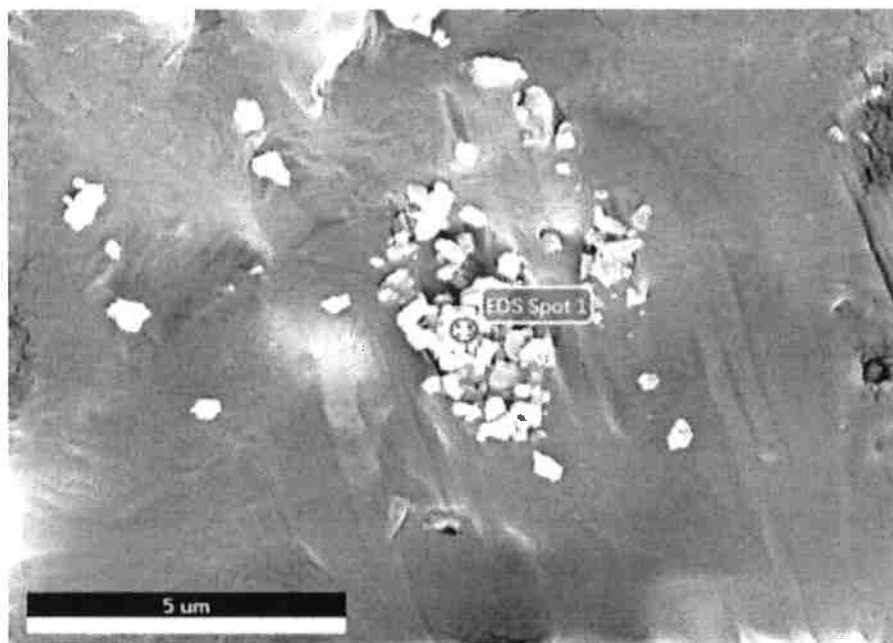


Figura 18- Imagens obtidas pelo MEF do filme PBSL/K em diferentes escalas. A-500μm. B-50μm. C-10μm.

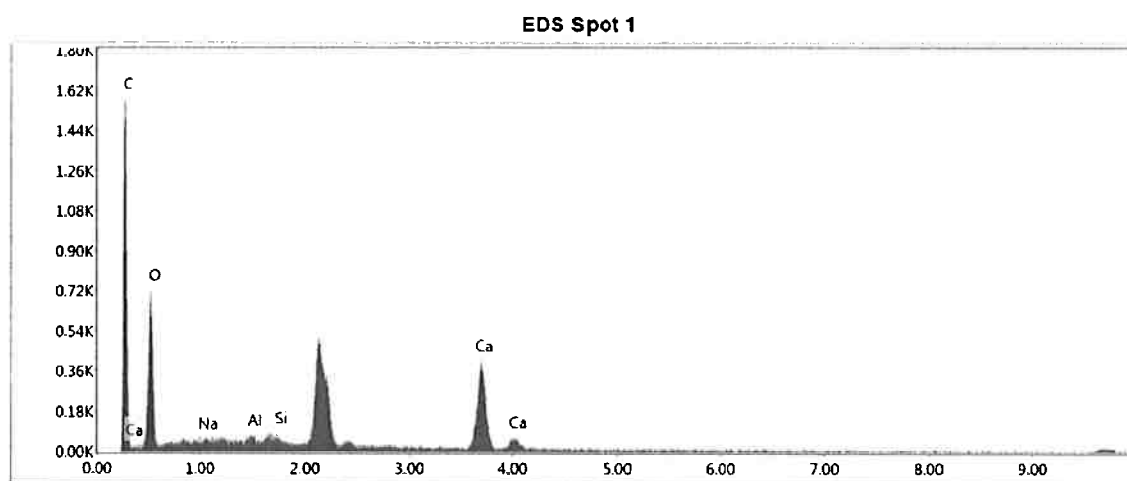
Observa-se também uma distribuição homogênea das lamelas do caulim na matriz polimérica já que não se podem distinguir, de forma geral, nas microscopias, evidenciando assim estarem embebidas e homogêneas na matriz.

A figura 19 mostra o ponto em que foi feita a análise do filme PBSL/K pelo EDS.



*Figura 19- Ponto do filme PBSL/K que será analisado pelo EDS*

A figura 20 mostra a análise do filme PBSL/K que foi feita pelo EDS. É possível notar a concentração de argila.



*Figura 20- Análise do filme PBSL/K realizada pelo EDS*

#### **5.3.4. MEV e EDS- Filme PBSL/VMF1**

A figura 21 mostra as imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL/VMF1 com aumento pequeno, médio e grande.

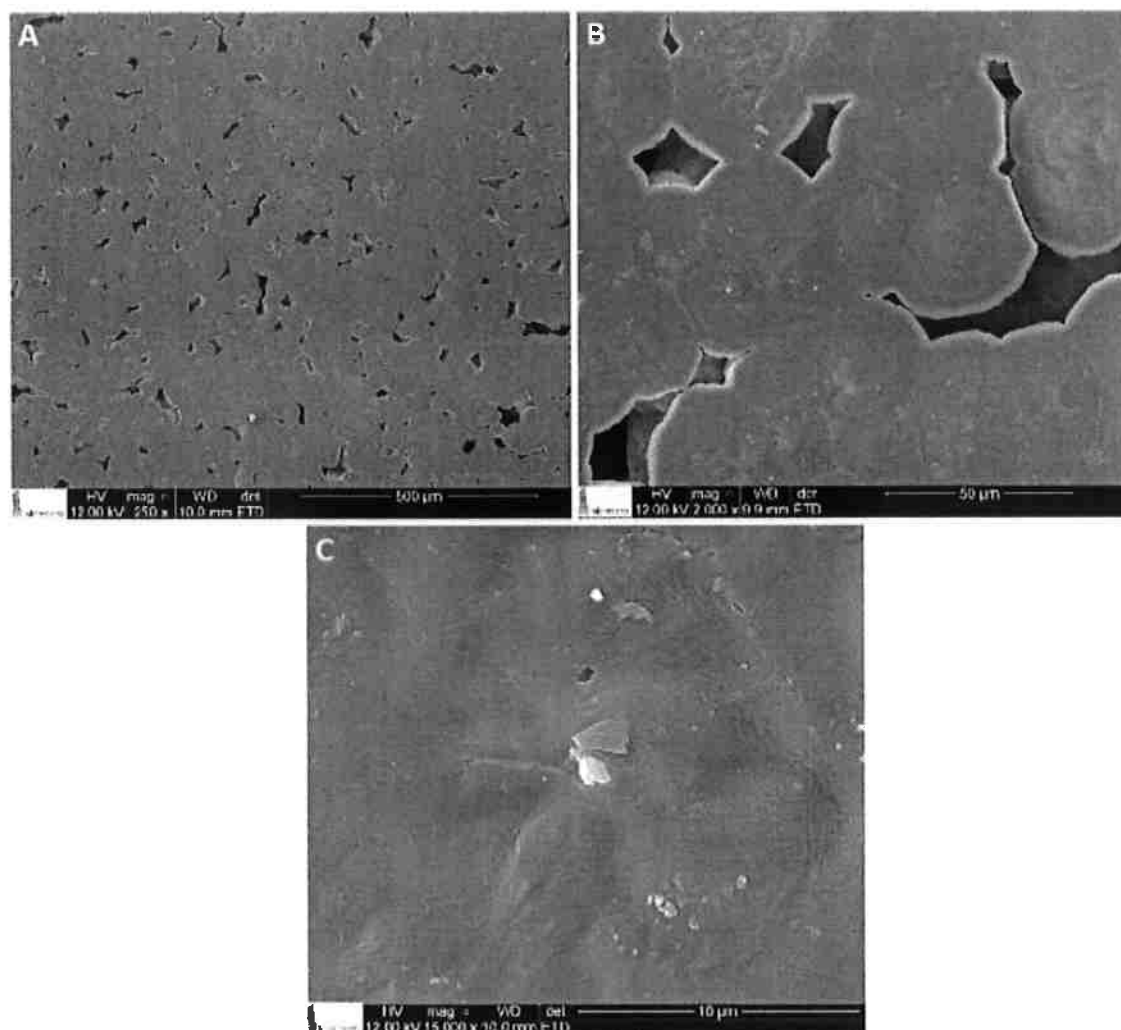
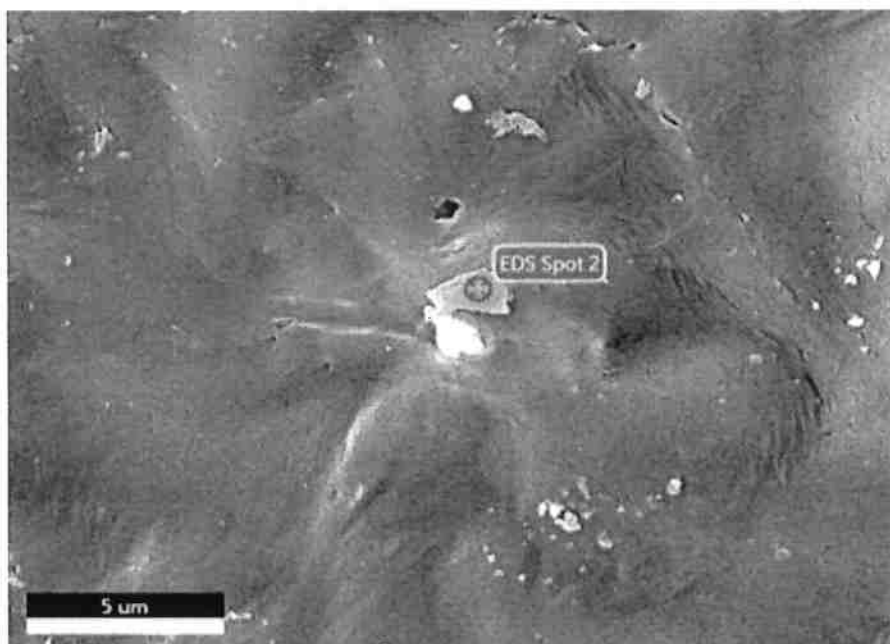


Figura 21- Imagens obtidas pelo MEV do filme PBSL/VMF1 em diferentes escalas. A-500µm. B-50µm. C-10µm.

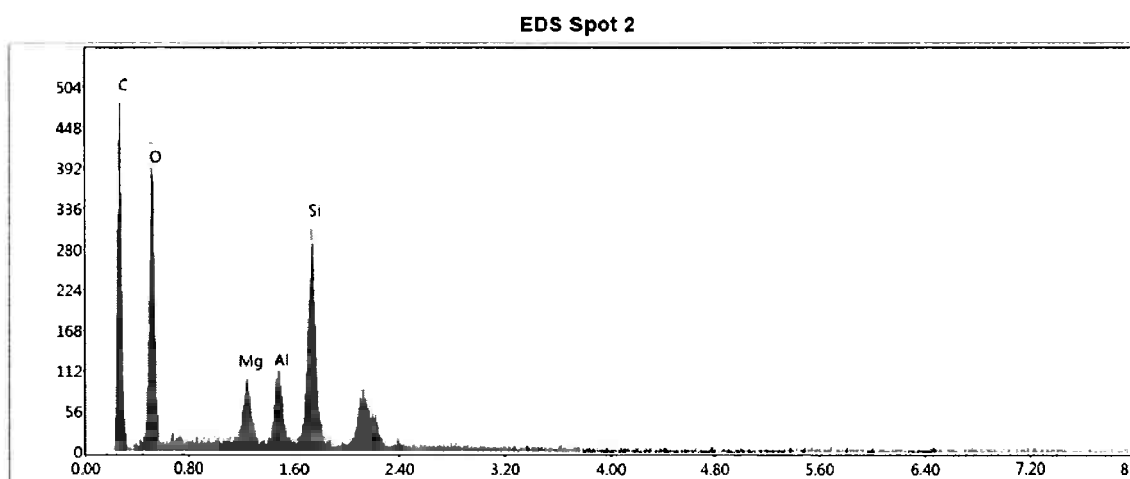
Observa-se também uma distribuição homogênea das lamelas do VMF1 na matriz polimérica já que não se podem distinguir, de forma geral, nas microscopias, evidenciando assim estarem embebidas e homogêneas na matriz.

A figura 22 mostra o ponto em que será realizada a análise pelo EDS.



*Figura 22- Ponto do filme PBSL/VMF1 que será analisada pelo EDS*

A figura 23 mostra a análise do filme PBSL/VMF1 que foi realizada pelo EDS. É possível notar a concentração de argila neste ponto.



*Figura 23- Análise do filme PBSL/VMF1 realizada pelo EDS*

#### **5.4. Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)**

As espectroscopias na região do infravermelho das argilas puras utilizadas neste trabalho foram feitas por Silva-Valenzuela et al.<sup>15</sup> e serão comparadas às espectroscopias dos filmes de polímero puro e polímero/argila.

A figura 24 compara os resultados de FTIR da argila MMT, do filme PBSL/MMT e do filme PBSL puro. Embora as espectroscopias do filme PBSL e do filme PBSL/MMT sejam muito próximas é possível notar pequenas diferenças

nos valores dos picos de até  $6\text{ cm}^{-1}$ , aproximando os picos do PBSL/MMT aos picos da argila. Isso pode indicar que houve intercalação das lamelas da argila e das macromoléculas poliméricas e portanto a formação do nanocompósito.

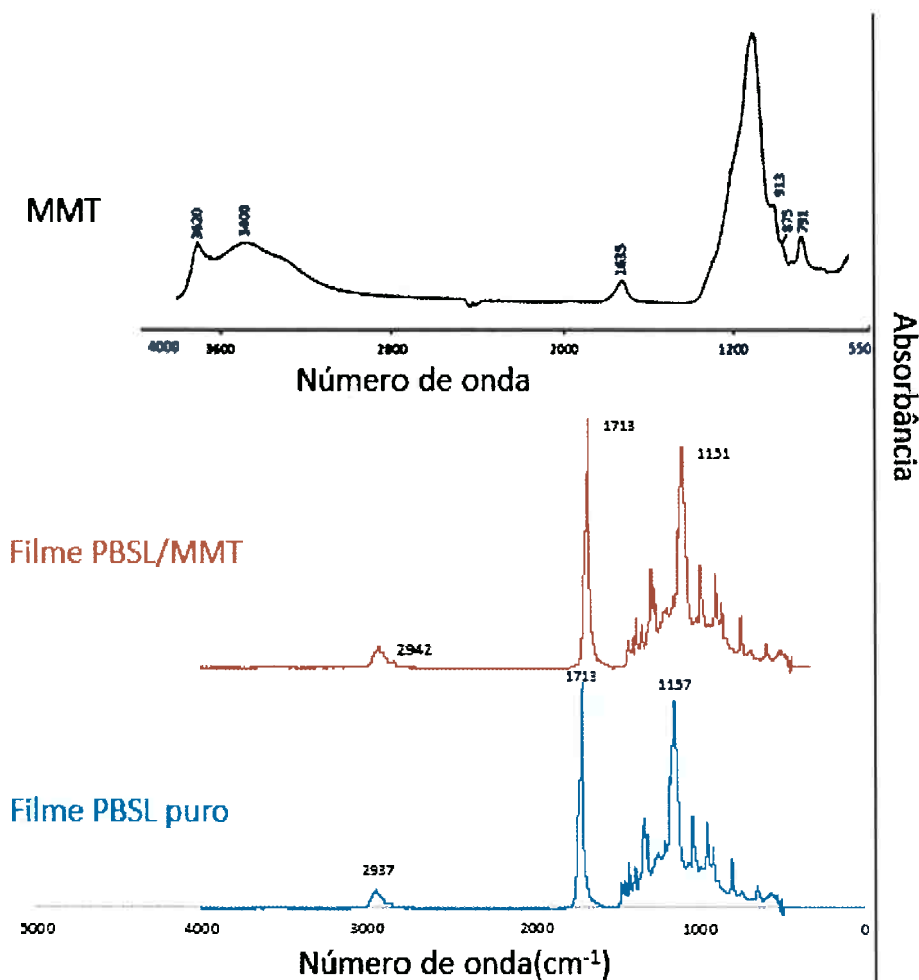


Figura 24- Resultados do FTIR da argila MMT, do filme PBSL/MMT e do filme PBSL puro

A figura 25 compara os resultados de FTIR da argila K, do filme PBSL/K e do filme PBSL puro. Assim como nas espectroscopias da figura 24, as espectroscopias do filme PBSL e do filme PBSL/K são próximas. Porém as pequenas diferenças nos valores dos picos que aproximam os picos PBSL/K aos picos da argila. Isso pode indicar que houve intercalação das lamelas da argila e das macromoléculas poliméricas e portanto a formação do nanocompósito.

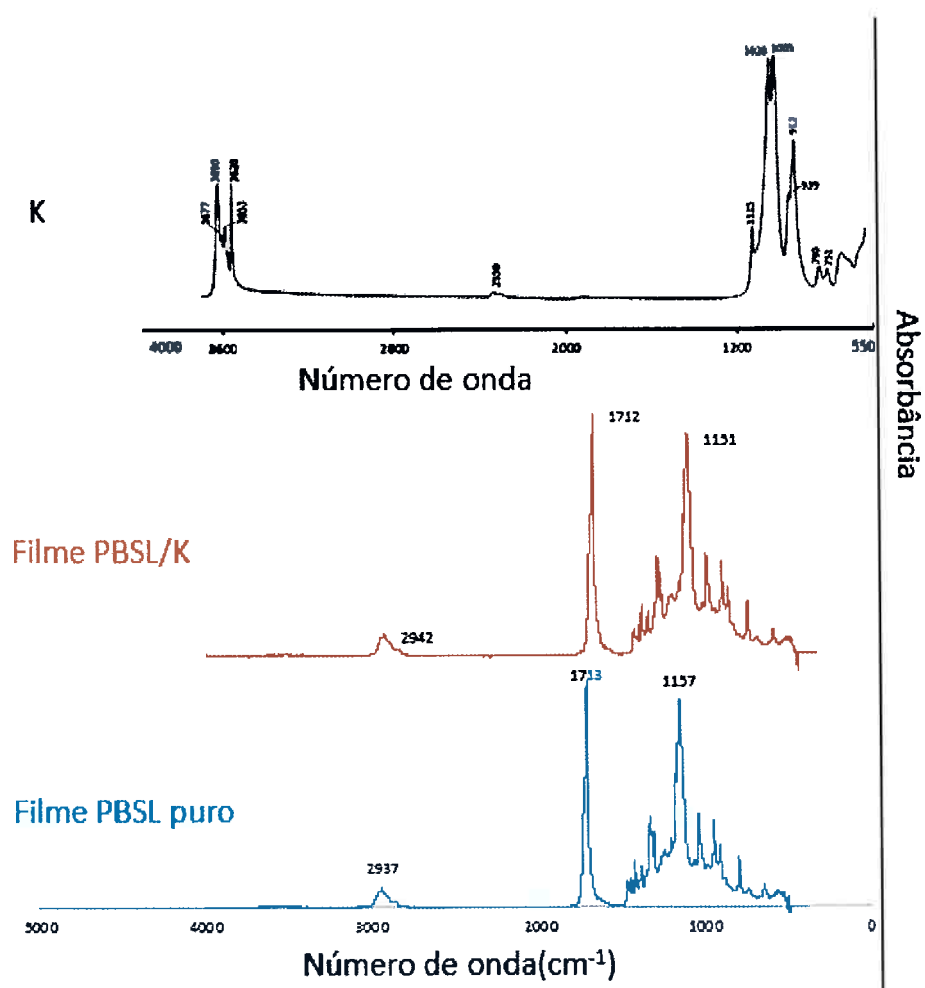


Figura 25- Resultados do FTIR da argila K, do filme PBSL/K e do filme PBSL puro

A figura 26 compara os resultados de FTIR da argila VMF1, do filme PBSL/VMF1 e do filme PBSL puro. Também pode ser indício que houve intercalação das lamelas da argila e das macromoléculas poliméricas e formação do nanocompósito.

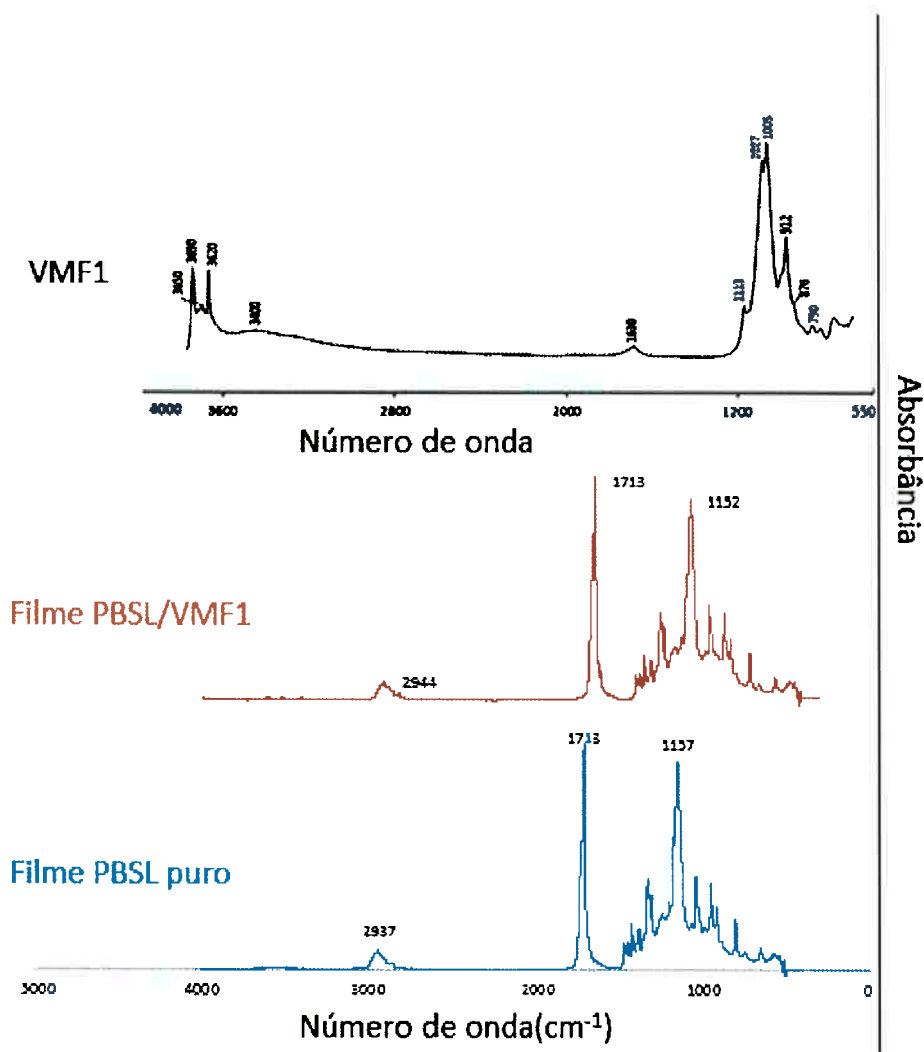


Figura 26- Resultados do FTIR da argila VMF1, do filme PBSL/VMF1 e do filme PBSL puro

### 5.5. Análise por difração de raios X (DRX)

A figura 27 mostra os resultados de DRX dos filmes de PBSL puro, PBSL/VMF1, PBSL/MMT e PBSL/K. Sabendo que a argila VMF1 é uma blenda que possui montmorilonita e caulinita pode-se afirmar que sua porção de montmorilonita participa muito mais do nanocompósito do que a caulinita. Isso pode ser evidenciado uma vez que a curva do filme PBSL/VMF1 se assemelha muito mais à curva do filme PBSL/MMT do que à curva PBSL/K. Fica evidente também a obtenção de nanocompósitos nas bentonitas (PBSL/VMF1 e PBSL/MMT) pois não se observa mais o pico principal das esmectitas (em torno do ângulo  $2\theta$  de  $5,9^\circ$ ), evidenciando a obtenção de nanocompósitos esfolhados. Fica também evidenciada a obtenção de nanocompósitos esfolhados com a caulinita (PBSL/K) pois também não se observa o pico da

principal da caulinita aproximadamente em  $12,4^\circ$ ). Não se observou presença acentuada de quartzo nos filmes obtidos ( $27,3^\circ$ )

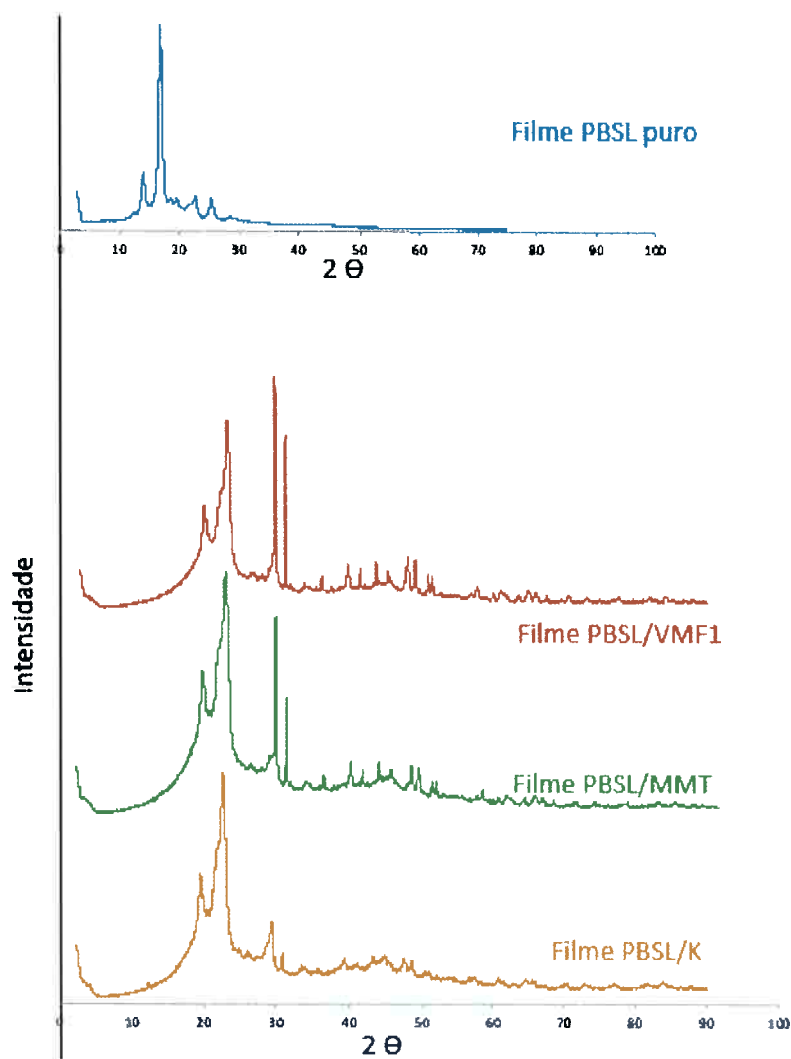


Figura 27- Curvas DRX dos filmes PBSL puro, PBSL/VMF1 PBSL/MMT e PBSL/K.

## 5.6. Análise Termogravimétrica (ATG)

Nanocompósitos de polímero e argila tendem a ter maior estabilidade térmica do que o polímero puro. Isso se dá pois as partículas da argila criam uma barreira que diminui a permeabilidade de voláteis e, com isso, reduz a saída dos produtos de degradação. <sup>16</sup>

A figura 28 mostra a curva termogravimétrica do filme de PBSL puro. A análise indica que o polímero possui temperatura inicial de degradação de aproximadamente  $250^\circ\text{C}$  com máxima velocidade de reação em  $400^\circ\text{C}$ .



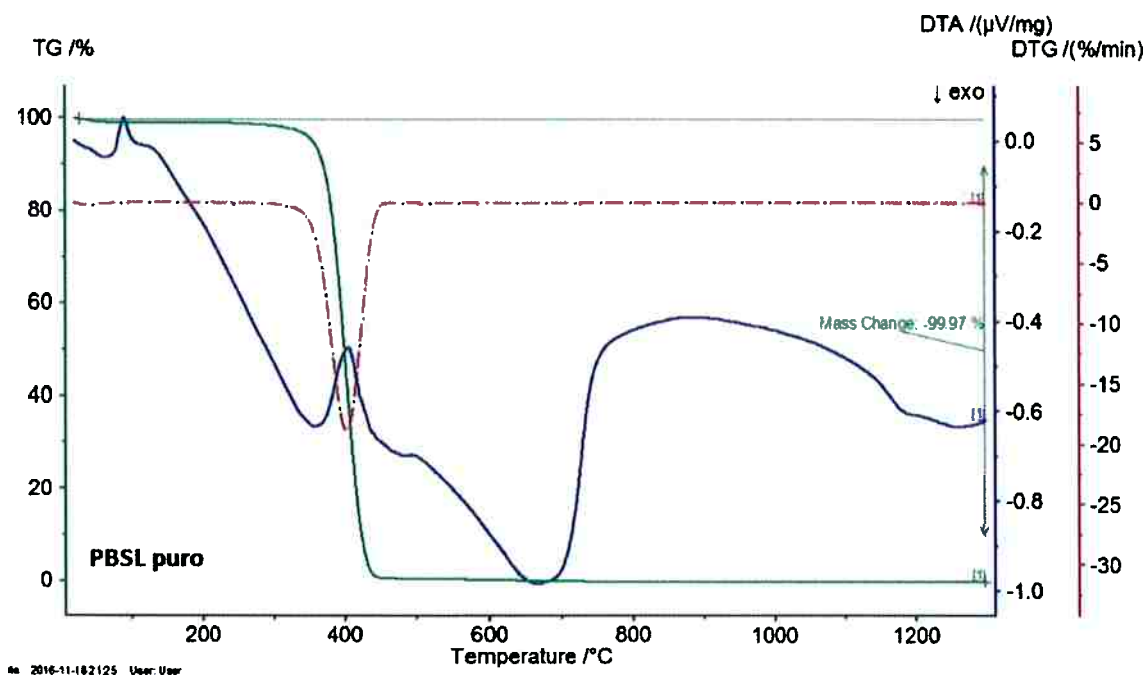


Figura 28- Termogravimetria do filme PBSL puro.

A figura 29 mostra a curva termogravimétrica da amostra de argila MMT.

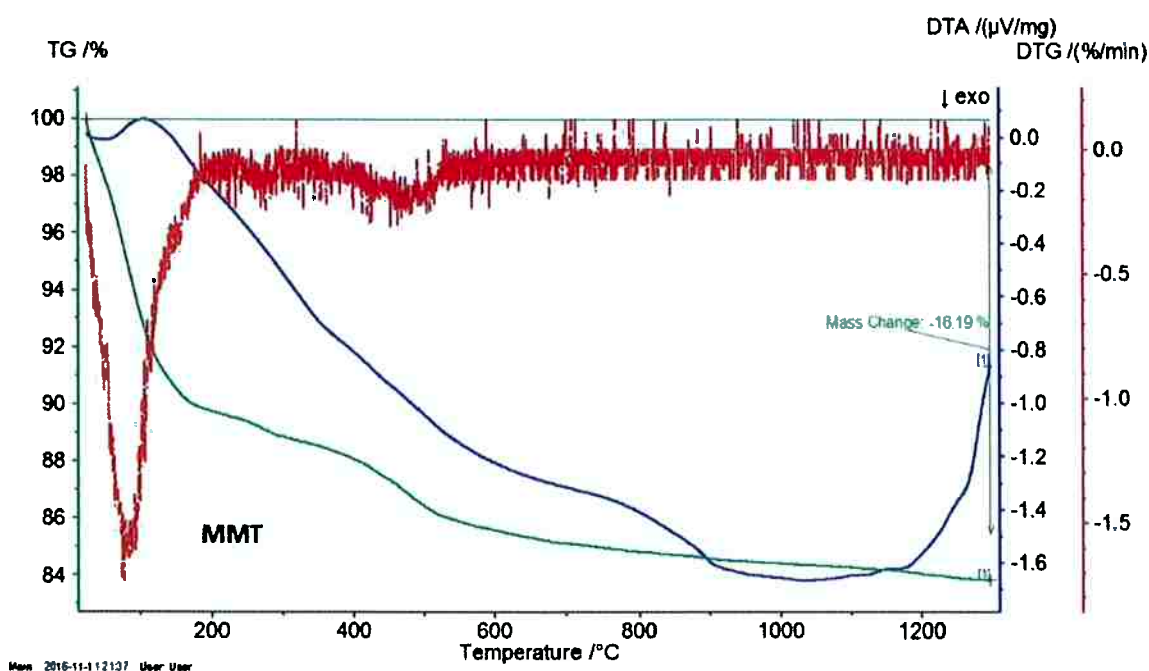


Figura 29- Termogravimetria da argila MMT.

A figura 30 mostra a curva termogravimétrica do filme PBSL/MMT. A temperatura de início de degradação do filme é aproximadamente 290°C com máxima velocidade de reação em 400°C. A adição de MMT na matriz polimérica de PBSL resultou em uma melhora de estabilidade térmica do material.

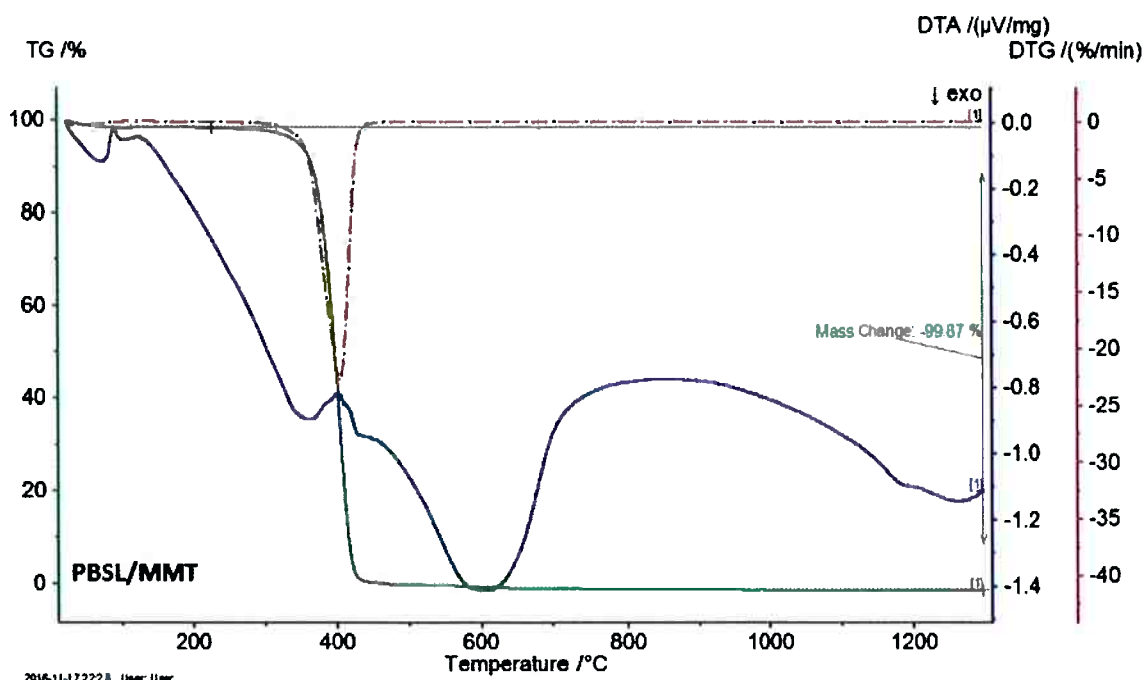


Figura 30- Termogravimetria do filme PBSL/MMT

A figura 31 mostra a curva termogravimétrica da argila VMF1.

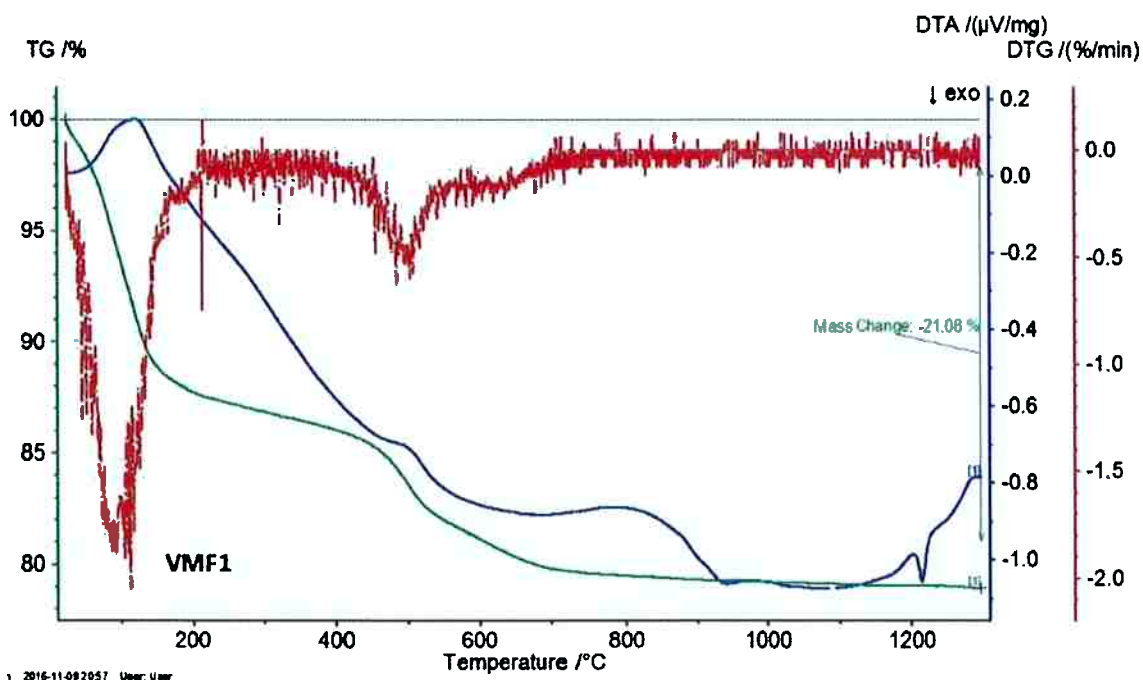


Figura 31- Termogravimetria da argila VMF1

A figura 32 mostra a termogravimetria do filme PBSL/VMF1. Sua temperatura inicial de degradação é de 330°C, indicando um grande aumento de estabilidade térmica.

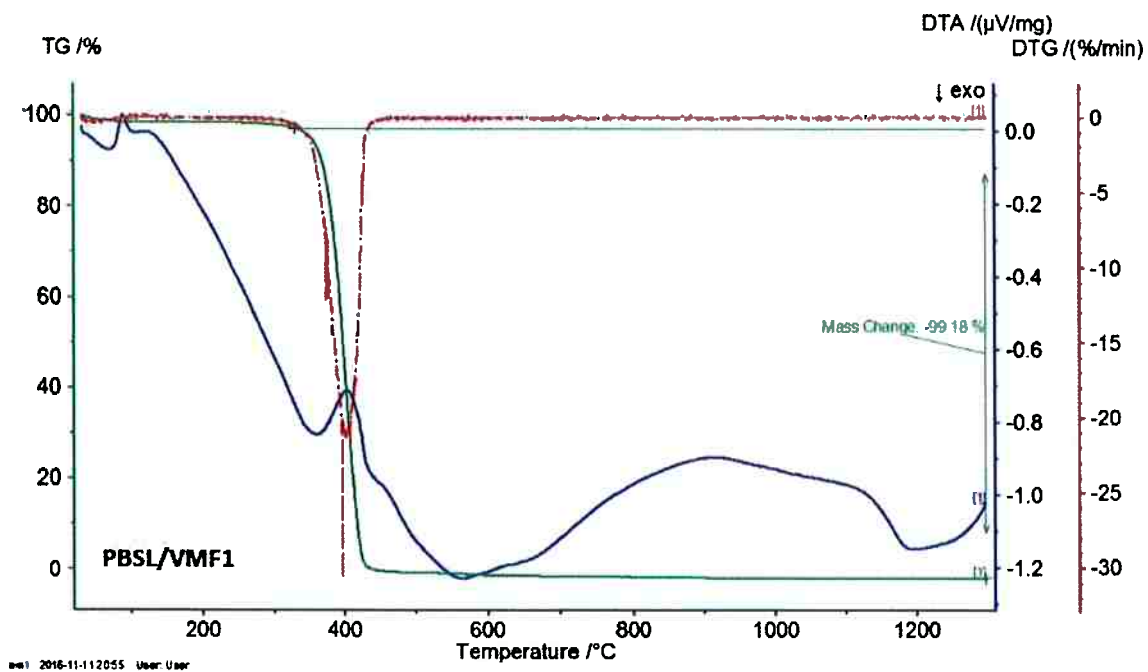


Figura 32- Termogravimetria do filme PBSL/VMF1.

Não foi possível realizar a análise termogravimétrica do filme PBSL/K dentro do prazo de entrega do trabalho.

## 6. Conclusão

- As imagens de microscopia óptica indicam problemas de secagem dos filmes. Para solucionar esse problema seria necessária uma atmosfera saturada de clorofórmio e temperatura ambiente mais fria, para que o clorofórmio evaporasse mais lentamente;
- O MEV e o EDS indicaram possíveis impurezas de cálcio e ferro, possivelmente provindas do ambiente do laboratório. Observa-se também uma distribuição homogênea das lamelas dos argilominerais na matriz polimérica já que não se podem distinguir, de forma geral, nas microscopias, evidenciando assim estarem embebidas e homogêneas na matriz.
- O FTIR mostrou indícios da formação de nanocompósitos com as três argilas estudadas;
- O DRX mostrou que, embora a argila VMF1 seja composta tanto de montmorilonita quanto de caulinita, a montmorilonita é mais relevante no nanocompósito. Os DRX também evidenciam a obtenção de nanocompósitos esfoliados (isto é a intercalação do polímero entre as lamelas dos argilominerais, com desordem das lamelas umas em relação às outras, tanto para os argilominerais esmectíticos como para a caulinita.
- A análise termogravimétrica indicou que a adição de VMF1 na matriz polimérica de PBSL aumenta consideravelmente a estabilidade térmica e assim o filme de PBSL/VMF1 possui grande potencial de aplicação industrial.

## Referências

- <sup>1</sup> BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6.2, Setembro 2011. ISSN 1809-8797.
- <sup>2</sup> PEIXOTO, L. D. S. PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS IN SITU. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, Julho 2012. 1-33.
- <sup>3</sup> MENDONÇA, T. Introdução à Geologia. **Universidade Estadual Vale do Acaraú**, Sobral, 2011.
- <sup>4</sup> BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Orléans e Kiel: Elsevier Ltd., v. 1, 2006.
- <sup>5</sup> DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, Abril e Junho 2008. ISSN 1678-4553.
- <sup>6</sup> CAMPOS, L. F. A. et al. Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. **Cerâmica**, São Paulo, v. 45, n. 295, Maio 1999. ISSN 1678-4553.
- <sup>7</sup> PEREIRA, K. R. D. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo BOFE na obtenção de argilas organofílicas e ativadas, São Paulo, 2008.
- <sup>8</sup> DE ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. A.; DA SILVA, M. G. C. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE ARGILAS BENTONÍTICAS DESTINADAS À REMOÇÃO DE METAIS. **VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico**, Atibaia, Junho 2012.
- <sup>9</sup> SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores