



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Zimmermann, Ademir; Jaeger, Silvia; Wypych, Fernando; Faria Zawadzki, Sonia
Nanocompósitos Poliméricos de Polietileno de Alta Densidade Contendo Hidróxidos Duplos
Lamelares Intercalados com Ânions Derivados de Corantes Azo
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 24, núm. 3, -, 2014, pp. 332-343
Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47031155009>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Nanocompósitos Poliméricos de Polietileno de Alta Densidade Contendo Hidróxidos Duplos Lamelares Intercalados com Ânions Derivados de Corantes Azo

Ademir Zimmermann, Silvia Jaerger, Fernando Wypych

*Laboratório de Química de Materiais Avançados – LAQMA,
Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná*

Sonia Faria Zawadzki

*Laboratório de Polímeros Sintéticos – LABPOL,
Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná*

Resumo: O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Zn/Al na razão molar 2:1, os quais foram intercalados com íons cloreto hidratados e ânions derivados dos corantes azo alaranjado de metila (AM) e alaranjado II (AII). Após caracterização, os materiais foram utilizados como cargas em polietileno de alta densidade (PEAD) e nanocompósitos foram preparados por extrusão e injeção, seguindo a norma ASTM D638-10. Os teores de cargas variaram de 0,1 até 2% (incluindo-se os sais de sódio dos corantes) e os nanocompósitos homogêneos foram avaliados em relação as suas propriedades estruturais, térmicas e mecânicas. De modo geral, após a adição das cargas existe somente uma pequena influência na temperatura de fusão e cristalização do PEAD. Para os HDLs contendo o pigmento intercalado com o ânion do corante AM e sais de sódio de ambos os corantes, as propriedades mecânicas apresentaram leve aumento do módulo e tensão de ruptura e diminuição do alongamento em relação ao polímero puro e um comportamento inverso foi observado para o ânion AII, além do HDL contendo ânions cloreto hidratados.

Palavras-chave: *Polietileno de alta densidade, nanocompósitos, hidróxidos duplos lamelares, corantes azo, intercalação.*

High-Density Polyethylene Nanocomposites Containing Layered Double Hydroxides, Intercalated with Anions Derived from Azo Dyes.

Abstract: The present work describes the synthesis and characterization of Zn/Al layered double hydroxides (HDL) in the molar ratio 2:1, which were intercalated with hydrated chlorine ions and anions derived from the azo dyes methylorange (AM) and orange II (AII). After characterization, the materials were used as fillers into high density polyethylene (HDPE) and the nanocomposites were prepared by extrusion and injection, following the norm ASTM D638-10. The filler contents varied from 0.1 to 2% (including the sodium dye salts) and the homogeneous nanocomposites were evaluated in relation to their structural, thermal and mechanical properties. In general, after the fillers' addition there is only a small influence in the melting and crystallization temperature of HDPE. For HDLs intercalated with the anionic dye AM and both sodium dyes, the mechanical properties presented a small influence on Young's modulus and tensile strength and an increase in elongation compared to pure HDPE and an inverse behavior was observed for the anion AII, in addition to the HDL containing hydrated chlorine anions.

Keywords: *High density polyethylene, nanocomposites, layered double hydroxides, azo dyes, intercalation.*

Introdução

Materiais nanocompósitos poliméricos tiveram o seu descobrimento nos laboratórios de pesquisa da Toyota no Japão (Toyota Central Research Development Laboratories- TCRDL), no início dos anos 90 do século passado^[1-3]. Primeiramente os materiais utilizados como cargas foram os argilominerais trocadores catiônicos do tipo 2:1, os quais para compatibilização com polímero hidrofóbicos foram submetidos a reações de troca iônica, com cátions de sais de amônio. Desde as primeiras descrições dos materiais nanocompósitos poliméricos, muitas foram as fases utilizadas como cargas, dando

especialmente ênfase aos materiais lamelares, devido as suas características “sui-generis”, obtidas pelo empilhamento de lamelas “bidimensionais” ao longo do eixo basal e separáveis por íons hidratados, que podem ser facilmente substituídos por reações de troca iônica^[4].

Os argilominerais, devido à disponibilidade e baixo preço, são uma boa fonte de cargas funcionais porém existem vários inconvenientes como o alto teor de contaminantes, composição química variável, caráter hidrofílico, tamanho de cristais variável, etc, o que torna o seu uso difícil em qualquer processo industrial.

Autor para correspondência: Fernando Wypych, Centro de Pesquisa em Química Aplicada – CEPESQ, Universidade Federal do Paraná – UFPR, CP 19081, Jardim das Américas, CEP 81531-980, Curitiba, PR, Brasil, e-mail: wypych@ufpr.br

Além dos argilominerais trocadores catiônicos, outros materiais lamelares sintéticos têm sido recentemente propostos como agentes de carga em polímeros, os quais possuem uma série de vantagens como serem baseados em matérias primas de baixo custo e atóxicas, serem de fácil síntese, possuir a possibilidade do controle da composição química, tamanho e morfologia dos cristais, poderem ser obtidos na forma hidrofílica ou hidrofóbica e com várias densidades de carga, o que permite o ajuste do teor de ânions intercalados, etc.

Dentre os materiais lamelares, a classe mais difundida é dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) trocadores aniónicos^[5]. Porém, existe uma grande lacuna a ser preenchida por essa classe de materiais lamelares, especialmente porque existe uma infinidade de possibilidade de combinar diferentes metais e ânions intercalados, o que torna essa classe de materiais extremamente atraente do ponto de vista da pesquisa e da aplicação industrial.

Baseado na lacuna existente na literatura no que consiste a pigmentos constituídos de corante imobilizados em matrizes inorgânicas, foi desenvolvido o presente trabalho o qual consiste na investigação de nanocompósitos poliméricos utilizando polietileno de alta densidade e hidróxidos duplos lamelares de Zn e Al, hidrofílicos (intercalados com íons cloreto) e hidrofóbicos coloridos (intercalados com íons corantes azo como o alaranjado de metila e alaranjado II). Esses ânions derivados de corantes azo e outros ânions hidrofóbicos já foram anteriormente intercalados em HDLs e outra classe de materiais lamelares e utilizadas como cargas funcionais em nanocompósitos poliméricos hidrofílicos e hidrofóbicos, especialmente no nosso grupo de pesquisas^[6-16], porém não em polietileno de alta densidade.

Experimental

Síntese do hidróxido duplo lamelar – HDL-Cl

O hidróxido duplo lamelar de Zn e Al na razão molar 2:1 foi obtido pelo método de co-precipitação. Foram preparadas duas soluções, a solução A contendo 20,0 mmols de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 40,0 mmols de ZnCl_2 e a solução B contendo NaOH 1 mol L^{-1} em 100 mL e 200 mL de água destilada e descarbonatada, respectivamente. As soluções A e B separadamente, foram gotejadas em um reator contendo 100 mL de água descarbonatada sob agitação constante, temperatura ambiente, atmosfera dinâmica de N_2 , mantendo o pH igual a 7,0. A suspensão obtida permaneceu em contato com a solução mãe sob agitação magnética por 24 h, o precipitado separado por centrifugação, lavado com água destilada (5x) e seco em estufa à vácuo –350 mmHg, a uma temperatura de 60 °C por um período de 48 h.

Síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) intercalados com os ânions alaranjado de metila (AM) e alaranjado II (All)

Os hidróxidos duplos lamelares de Zn e Al na razão molar 2:1, intercalados com os ânions alaranjado de metila

(HDL-AM) e alaranjado II (HDL-All) foram obtidos pelo método de co-precipitação. De forma idêntica à síntese do HDL-Cl, as duas soluções foram gotejadas em um reator contendo 100 mL de uma solução com um excesso estequiométrico de três vezes (em relação à capacidade de troca aniónica do HDL) do sal de sódio do corante de interesse. Os precipitados de coloração laranja foram separados por centrifugação, lavados com água destilada (10x), secados em estufa a vácuo –350 mmHg a 60 °C por um período de 48 h.

Preparação dos nanocompósitos poliméricos de polietileno de alta densidade (PEAD)

Os nanocompósitos foram confeccionados em uma extrusora Marca HAAKE Minilab II, com dupla rosca sem fim e giro de ambas no mesmo sentido. A proporção massa/massa de PEAD com as cargas: HDL-Cl, HDL-AM, HDL-All, Na-AM e Na-All foram de: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 %. As condições de trabalho para a preparação dos nanocompósitos na extrusora foram: 160 °C, velocidade da rosca de 110 rpm, tempo de 5 minutos. Os corpos de prova foram preparados em uma injetora marca HAAKE modelo MINIJET II, nas seguintes condições: 160 °C, temperatura do molde de 40 °C, tempo de injeção e recalque de 5 segundos e pressão de recalque de 160 bar. Foram realizadas três extrusões para cada proporção, sendo injetados 10 corpos de prova de acordo com a norma ASTM D638-10.

Caracterizações instrumentais

As medidas simultâneas de TGA/DTA foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TG-s-DTA 851 E. As amostras foram alocadas em cadrinhos de platina de 150 μL e submetidas a um programa de aquecimento de 10 °C.min $^{-1}$, sob fluxo de oxigênio de 50 mL.min $^{-1}$.

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento Netzsch DSC 204 F1, empregando ciclos de aquecimento/resfriamento de 10 °C.min $^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de 40 mL.min $^{-1}$. As amostras foram alocadas em cadrinhos de alumínio e submetidas a um processo de aquecimento até a temperatura de 90 °C por 2 minutos e uma rampa de aquecimento/resfriamento de 20 °C até 200 °C. A temperatura de fusão foi monitorada na primeira e segunda varredura de aquecimento enquanto que a cristalização foi registrada somente na segunda varredura de esfriamento.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JSM - 630LV, operando a 15 kV. As amostras foram preparadas por meio da quebra criogênica, alocadas sobre porta-amostras de alumínio e submetidas a um processo de recobrimento com uma fina camada de ouro.

As medidas de difração de raios X foram obtidas depositando-se os materiais em porta-amostras de alumínio e utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação de cobre $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de

40 kV e as medidas foram adquiridas a uma velocidade de varredura de $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de 0,02 graus. As amostras dos HDL's foram preparados na forma de pó, prensados sobre uma cavidade existente em uma lâmina de vidro e/ou alumínio, ou durante a lavagem uma pequena quantidade na forma de suspensão concentrada, aplicada sobre a superfície usada como suporte de amostra no raios X. Para a análise dos corpos de prova preparados por extrusão e injeção, utilizou-se um porta amostra vazado, construído exclusivamente para esta finalidade, cortando no tamanho do espaço vazado, deixando sua superfície na mesma altura do porta amostras de alumínio e fixando o mesmo com uma fita na parte inferior e as medidas foram realizadas com uma velocidade de varredura de $0,5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$.

As medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foram obtidas pelo modo transmissão em um equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr prensadas à 6 ton por 30 segundos, com acumulação de 32 transientes na faixa dos 400 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

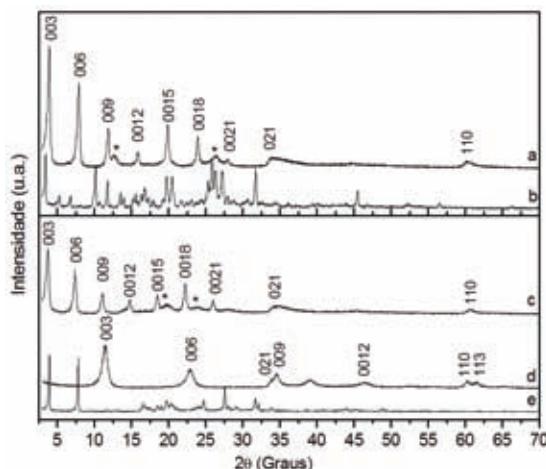


Figura 1. Difratogramas de raios X dos compostos: HDL-AII (a), NaAII (b), HDL-AM (c), HDL-Cl (d), e Na-AM (e).

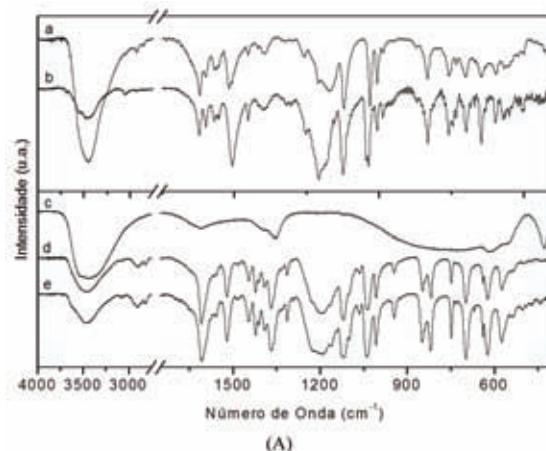


Figura 2. A – Espectros de FTIR dos compostos: HDL-AII (a), Na-AII (b), HDL-Cl (c), HDL-AM (d) e Na-AM (e). B – Expansão dos espectros de FTIR para melhor visualização dos deslocamentos das bandas.

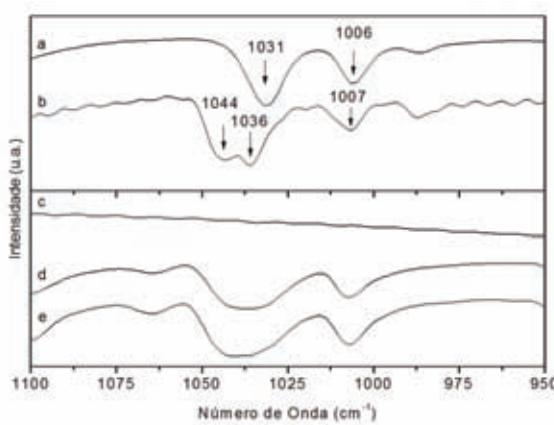
Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal Instron, modelo 5565 Universal AssayApparatus, utilizando-se uma cela de carga de 1 kN. Para cada amostra, utilizou-se de 7 a 9 corpos de prova confeccionados conforme norma ASTM D638-10, os quais foram mantidos em condições ambientais, com umidade variando de $55 \pm 10\%$ e temperatura de $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$. As garras pneumáticas foram distanciadas em 20 mm e a velocidade de ensaio foi de 10 mm/min. Os resultados foram analisados através de curvas Tensão versus Deformação de onde foram obtidos o módulo de elasticidade (E), tensão máxima (σ_u), alongamento (%) e tenacidade (MJ/m³).

Resultados e Discussão

As sínteses dos HDL de zinco e alumínio, com ânion cloreto e intercalado com corantes aniónicos azo (alaranjado de metila e alaranjado II) foram bem sucedidas conforme podemos observar nas caracterizações por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier FTIR, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica (TGA/DTA).

No difratograma de raios X do composto HDL-Cl (Figura 1d) observa-se um padrão característico de material lamelar, com picos basais largos e de baixa intensidade, demonstrando que o material possui baixa cristalinidade e pequeno tamanho de partículas.

A distância basal de 7,79 Å é característica do íon cloreto intercalado^[17]. Nos compostos HDL-AII (Figura 1a) e HDL-AM (Figura 1c), houve a formação de substâncias com distâncias basais de 24,00 e 22,30 Å, respectivamente, o que concorda com a intercalação dos íons dos corantes entre as lamelas do HDL^[18,19]. Em ambos os compostos, picos largos e de baixa intensidade (identificados por *) são provavelmente relacionadas às fases hidratadas ou rearranjo dos íons intercalados entre as lamelas (HDL-AM: 6,95 e 3,38 Å (Figura 1a), HDL-AII: 4,49 e 3,72 Å (Figura 1c)). Em nenhum dos casos foram observadas contaminações atribuídas aos sais de sódio dos corantes demonstrando que o processo de lavagem foi efetivo (Figura 1b, e).



No espectro de FTIR dos HDLs intercalados com os corantes aniónicos AII e AM, observa-se a manutenção da maioria das bandas atribuídas ao grupamento sulfonato do corante, presentes nos sais de sódio dos corantes (Figura 2A-b, e).

No composto HDL-AII (Figura 2A-a) houve um alargamento da banda relativa à S-O(v_s) e uma coalescência e deslocamento da banda relativa à vibração S-O(v_{as}) no sal de sódio do corante (1036 e 1044 cm⁻¹) para 1031 cm⁻¹ no composto intercalado (Figura 2B-a). No composto HDL-AM, essas alterações também ocorrem, porém são menos perceptíveis (Figura 2B-d). Essa é uma evidência clara de que o grupamento sulfonato está interagindo eletrostaticamente com as lamelas do HDL^[20]. O espectro do composto HDL-Cl (Figura 2A-c) é bastante simplificado, onde as bandas principais se situam em 1351 cm⁻¹ (relativas à contaminação com carbonato) e 427 cm⁻¹, relativas à ligação M-O.

Na Figura 3 são mostradas as micrografias dos HDLs intercalados com os ânions dos corantes, obtidas por MEV. Em ambos os casos são observados cristais sub-micrométricos de formato tabular, característico de cristais lamelares. Embora as amostras tenham sido preparadas nas mesmas condições experimentais, os cristais de HDL-AII são maiores do que para o HDL-AM.

As medidas de análise térmica (Figura 4) mostram semelhanças entre os compostos intercalados com os ânions do alaranjado de metila e alaranjado II.

Em ambos os casos, são observados dois eventos de perda de água fisíssorvida e intercalada (até 250 °C), acompanhados de dois picos endotérmicos nas curvas de DTA (123 e 247 °C para HDL-AM e 123 e 266 °C para HDL-AII). Em seguida, é observado um pico exotérmico associado a um evento de perda de massa, o qual é atribuído à queima de matéria orgânica até cerca de 450 °C (picos exotérmicos em 403 °C para HDL-AM e 377 °C para HDL-AII). Por último, observa-se a decomposição de um composto intermediário contendo íons sulfato, aos respectivos óxidos à partir de 700 °C (picos exotérmicos em 490 °C e 466 °C para HDL-AM e HDL-AII, respectivamente).

Os teores de resíduo de 67,7 % e 69,19 % para HDL-AM e HDL-AII respectivamente, levou a determinação das fórmulas moleculares dos compostos obtidos, $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(AM)_{0,33} \cdot 1,75H_2O$ para HDL-AM e $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(AII)_{0,32}Cl_{0,01} \cdot 2,25H_2O$ para HDL-AII.

A Figura 5 mostra uma fotografia obtida com câmera digital dos corpos de prova do PEAD puro (Figura 5A-a, B-a), nanocompósito de PEAD/HDL-AM (Figura 5A-b-f) e PEAD/HDL-AII (Figura 5B-b-f)

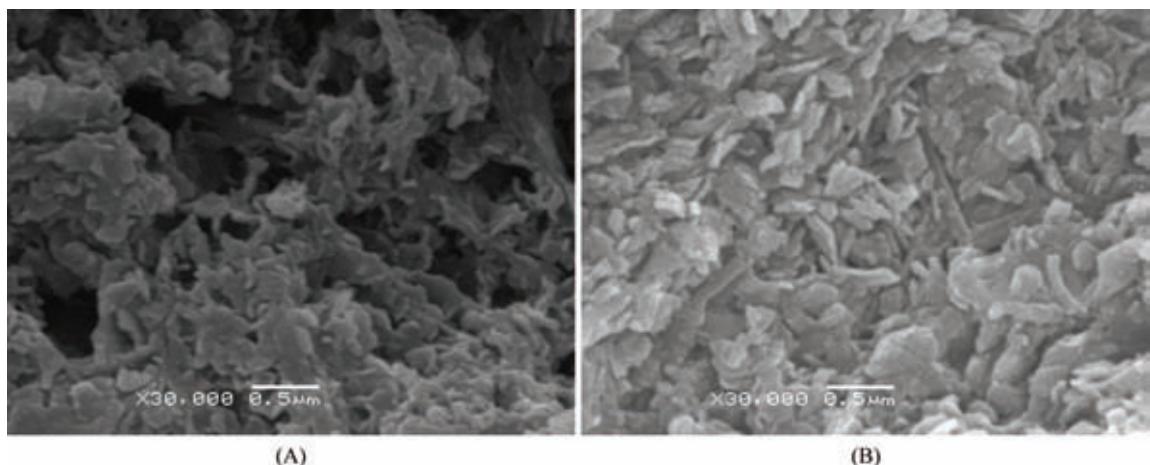


Figura 3. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compostos HDL-AM (A) e HDL-AII (B).

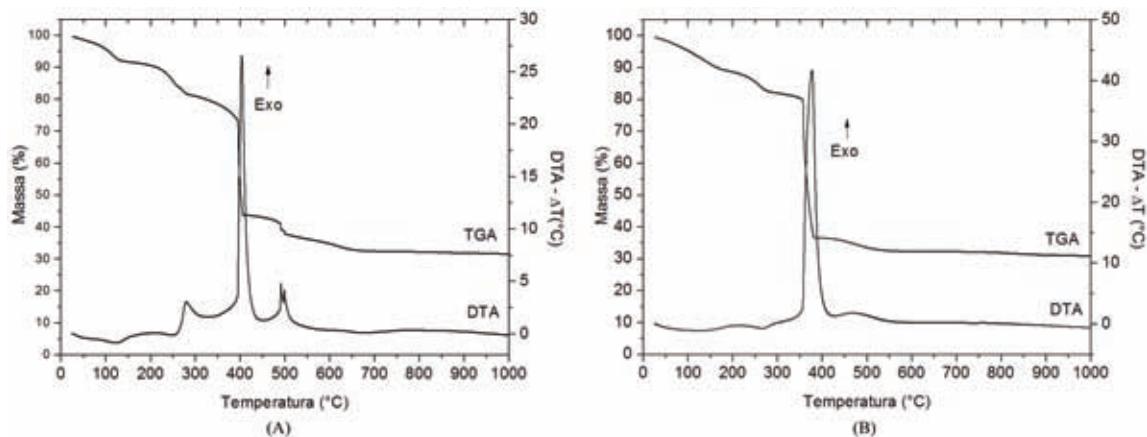


Figura 4. Curvas de análise térmica (TGA/DTA) dos compostos HDL-AM (A) e HDL-AII (B).

obtidos por extrusão/injeção. Observa-se que o PEAD, como esperado para um polímero semicristalino, se apresenta como uma coloração branca leitosa e os nanocompósitos, independente da carga, se apresentam como coloração típica, a qual aumenta de intensidade quando do aumento do teor de pigmento.

A Tabela 1 e Figura 6 mostram resultados das propriedades mecânicas: módulo de Young (E), Tensão Máxima (σ_u) e Alongamento (%) dos nanocompósitos de PEAD contendo como cargas HDL-Cl, HDL-AM, Na-AM. Nos nanocompósitos de PEAD contendo HDL-Cl, observou-se pequeno aumento no módulo de Young com até 1,0 % de carga incorporada, aumentando para 10 %

o valor de ganho quando a carga foi de 2,0 %, devido o aumento da rigidez do material nesta proporção utilizada.

Para a tensão máxima e alongamento, estas propriedades se mantiveram praticamente inalteradas quando comparado a matriz polimérica. Para a carga HDL-AM, no módulo de Young, ocorre um aumento de cerca de 10 % se comparado a matriz pura em todas as porcentagens utilizadas de 0,1 a 2,0 %. Este fato ocorre devido à delaminação/esfoliação da carga no processo de extrusão, com a parte hidrofóbica do corante interagindo com as cadeias do polímero fazendo com que sua rigidez aumente. No entanto, não se pode afirmar que a carga age como nucleante do polímero.

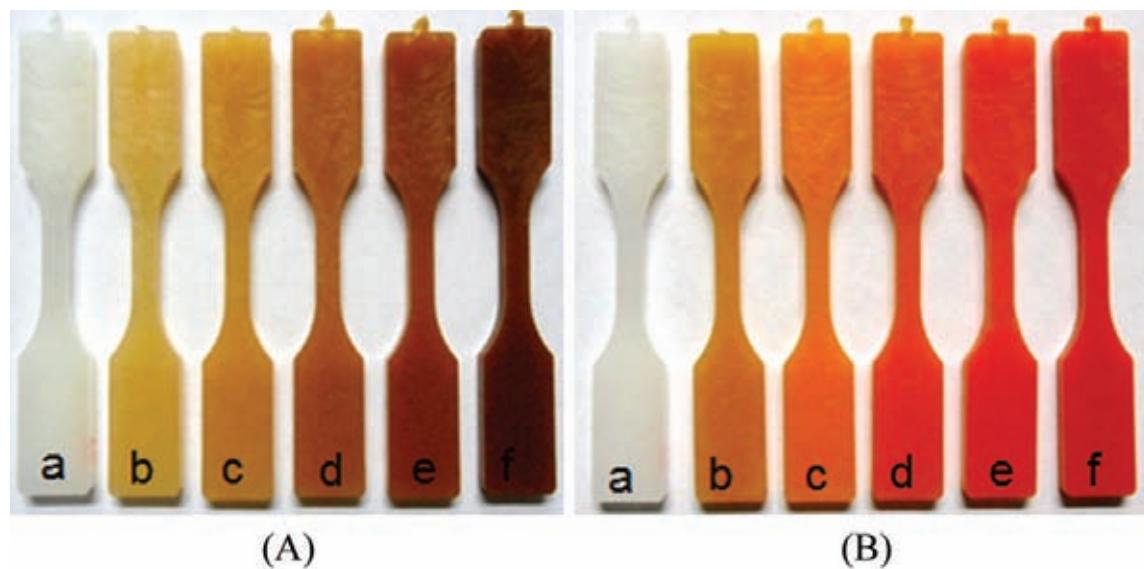


Figura 5. Fotografias dos corpos de prova obtidos com uma câmera digital. A: PEAD puro (a) e nanocompósitos contendo HDL-AM nas proporções de 0,1% (b); 0,2% (c); 0,5% (d); 1,0% (e); 2,0% (f). B: PEAD puro (a) e nanocompósitos contendo HDL-AII nas proporções de 0,1% (b); 0,2% (c); 0,5% (d); 1,0% (e) e 2,0% (f).

Tabela 1. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PEAD contendo HDL-AM, HDL-Cl e Na-AM como cargas.

Carga	Módulo de Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)
HDL-AM			
0,0%	922,64±17,27	26,09±0,51	587,84±36,59
0,1%	1044,13±39,89	28,70±1,65	467,20±38,48
0,2%	1032,19±19,76	27,91±0,46	457,95±30,92
0,5%	1042,05±25,22	28,07±0,88	468,36±27,78
1,0%	1023,93±20,18	27,54±0,49	497,50±26,63
2,0%	1043,49±18,17	27,70±0,41	463,19±42,50
HDL-Cl			
0,1%	974,91±38,60	26,07±0,87	633,01±26,63
0,2%	979,19±39,47	26,90±1,25	699,07±36,17
0,5%	930,47±67,41	25,34±1,21	620,53±66,00
1,0%	955,27±70,81	25,69±1,80	588,84±26,64
2,0%	1017,86±44,95	27,13±1,68	624,39±68,92
Na-AM			
0,1%	83849±17,47	24,31±0,45	961,36±31,72
0,2%	853,44±7,42	23,73±0,85	760,89±74,10
0,5%	880,34±8,87	24,79±0,60	710,80±49,20
1,0%	854,19±15,83	24,75±0,96	909,44±36,20
2,0%	868,28±20,36	24,08±0,85	953,91±80,57

A tensão máxima apresenta um pequeno aumento de 5 a 10 % nas proporções utilizadas, se comparado com o PEAD puro. Para o alongamento, como seria esperado, ocorre redução dos valores provavelmente causados pelo aumento do valor de módulo.

Quando se utilizou o sal de sódio do corante (Na-AM), verificou-se uma diminuição nos módulos de Young e tensão máxima. Isto ocorre porque este material age como lubrificante/surfactante na matriz, facilitando

o deslizamento das cadeias poliméricas umas sobre as outras.

Para os nanocompósitos de PEAD com cargas HDL-AII (Figura 7 e Tabela 2), os valores de módulo e tensão máxima foram menores e maiores para o alongamento, comparado ao PEAD contendo HDL-AM. Isso se deve principalmente porque a carga é provavelmente mais hidrofílica que a carga HDL-AM. No caso do Na-AII, o efeito é semelhante ao Na-AM.

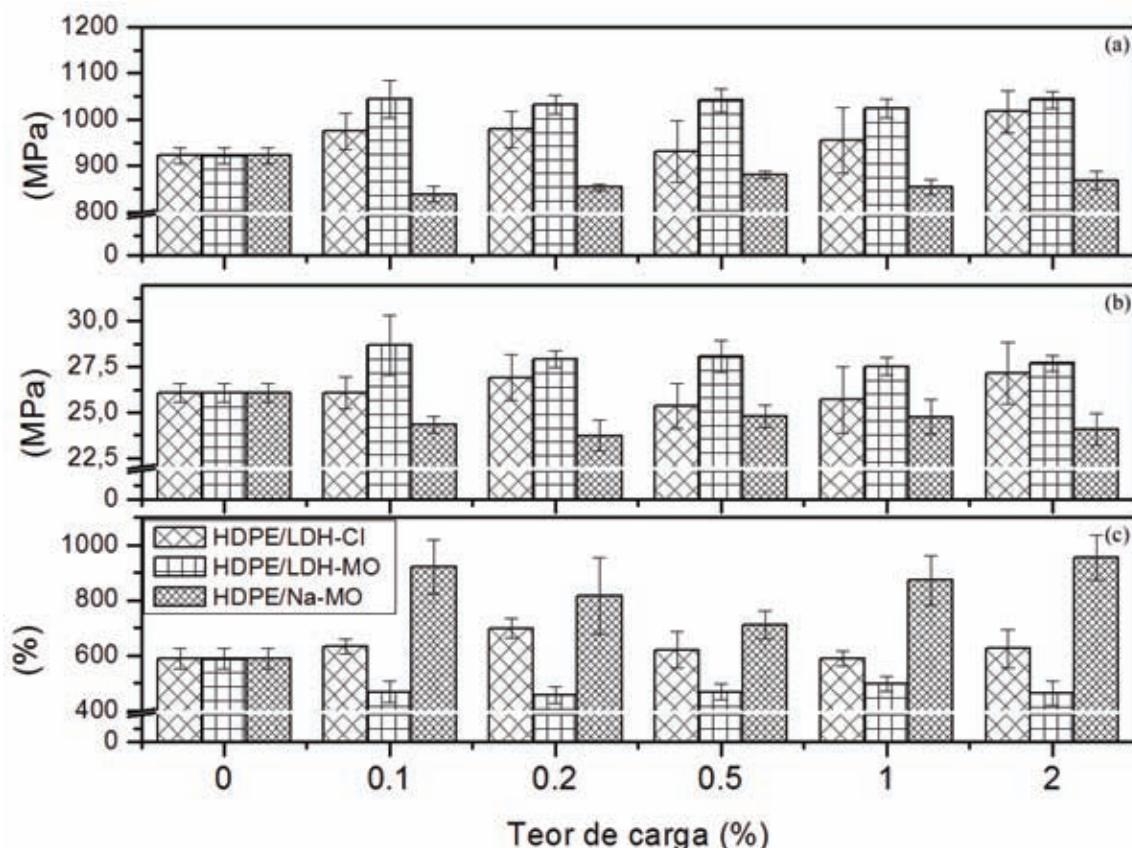


Figura 6. Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos PEAD/HDL-Cl, PEAD/HDL-AM, PEAD/Na-AM. a – Módulo de Young, b – Tensão máxima, c – Alongamento.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PEAD contendo HDL-AII e Na-AII como cargas.

Carga	Módulo de Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)
			HDL-AII
0,0%	922,64±17,27	26,09±0,51	587,84±36,59
0,1%	946,20±91,69	26,70±1,84	506,23±51,48
0,2%	995,53±32,66	20,20±0,97	474,09±29,04
0,5%	972,98±48,02	27,22±1,02	634,53±33,30
1,0%	932,65±53,14	25,54±1,38	590,83±26,58
2,0%	1029,02±38,41	27,97±0,64	566,69±37,86
Na-AII			
0,1%	883,17±26,82	25,10±0,55	607,13±41,08
0,2%	861,07±13,05	24,26±0,82	866,74±52,26
0,5%	885,38±18,38	24,24±1,10	728,13±31,61
1,0%	840,79±26,18	23,60±1,03	707,85±45,54
2,0%	949,15±21,80	25,32±1,02	724,15±46,58

Observa-se de modo geral, que os nanocompósitos de PEAD utilizando HDL-AII como carga apresentaram propriedades mecânicas inferiores aos dos nanocompósitos contendo HDL-AM.

Isso se deve basicamente ao arranjo estrutural de cada um dos corantes, ao caráter provavelmente mais hidrofílico do ânion alaranjado II (mais polar), em relação ao ânion do alaranjado de metila. Sistematicamente, os sais de sódio do corante, diminuem os módulos de Young e tensão máxima e aumentam os alongamentos, isso devido

ao efeito plastificante desses sais na matriz polimérica. Os difratogramas de raios X dos nanocompósitos PEAD/HDL-AM e PEAD/HDL-AII (Figura 8) mostram picos de difração de baixa intensidade, quando teores de 2,0 % são utilizados (mostrados por setas). Essa é uma evidência de que os materiais retêm pelo menos parte da sua estrutura após incorporação no polímero.

Imagens das fraturas criogênicas do PEAD obtidas por microscopia eletrônica de varredura (não mostradas) apresentam uma fratura típica dúctil com uma

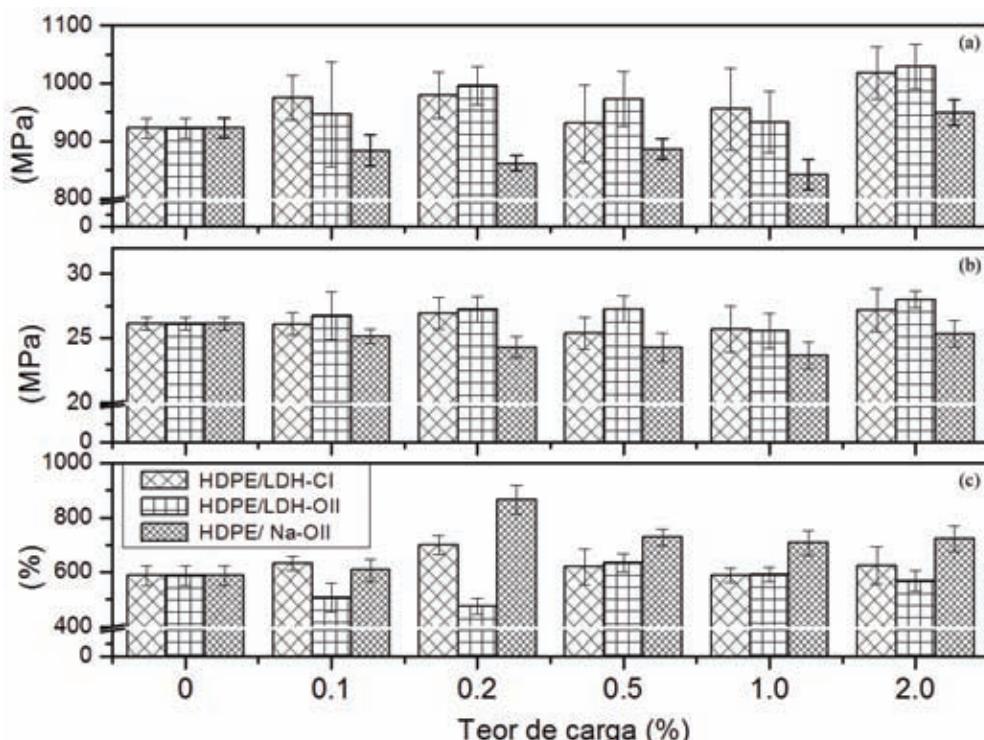


Figura 7. Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos PEAD/HDL-Cl, PEAD/HDL-AII, PEAD/Na-AII. a – Módulo de Young, b – Tensão máxima, c – Alongamento.

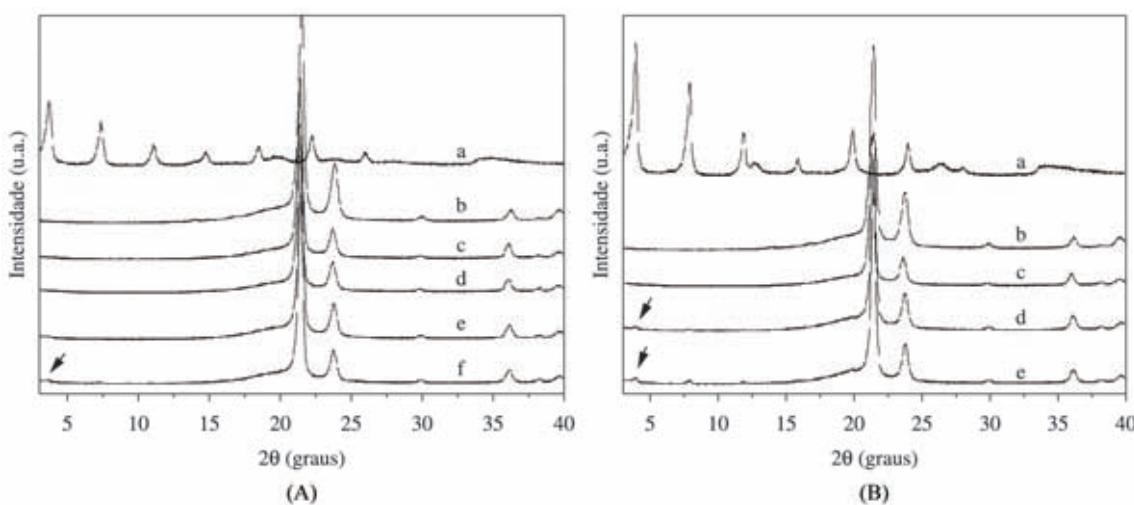


Figura 8. Difratogramas de raios X do PEAD, cargas e seus nanocompósitos contendo: A – HDL-AM (a), PEAD (b), 0,2(c), 0,5 (d), 1 (e) e 2 % (f) de HDL-AM; B – HDL-AII (a), PEAD (b), 0,5 (c), 1,0 (d), e 2,0% (e) de HDL-AII.

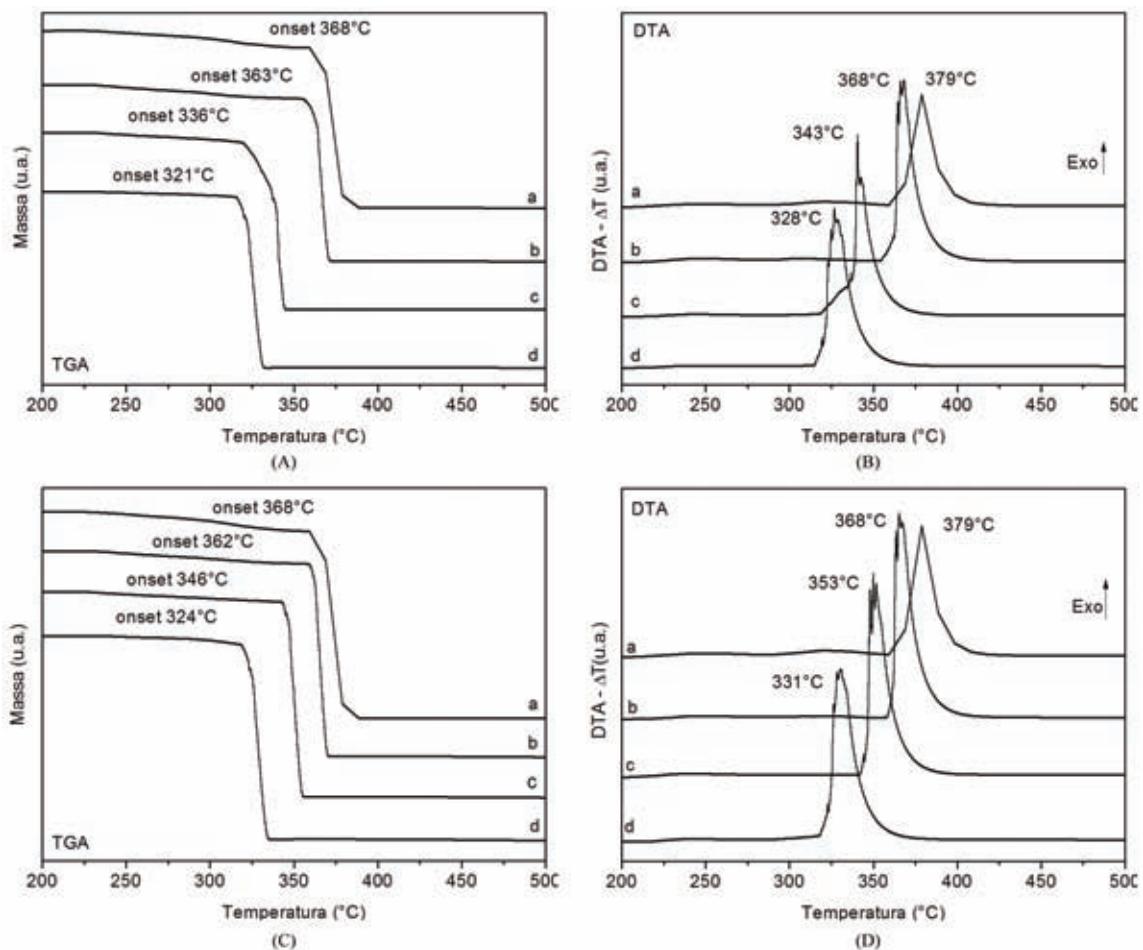


Figura 9. Curvas de análise térmica TGA (A, C) e DTA (B, D) dos nanocompósitos PEAD/HDL-AM e PEAD/HDL-AII, respectivamente. A e B – PEAD puro (a) e PEAD/HDL-AM – 0,1% (b), 0,5% (c) e 2% (d). C e D – PEAD puro (a) e PEAD/HDL-AII – 0,1% (b), 0,5% (c) e 2% (d).

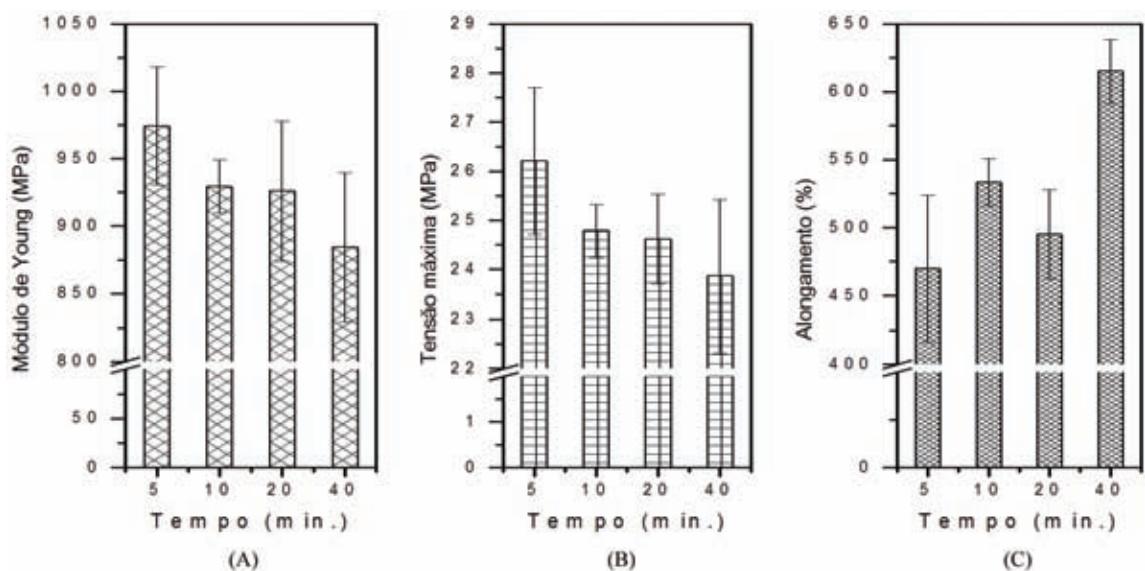


Figura 10. Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PEAD contendo 2% de HDL-AM, extrudados em diferentes tempos.

superfície relativamente lisa na forma de lamelas, onde são observados pequenos glóbulos e fibras típicas do polímero que foram arrancadas da superfície do mesmo no processo de deformação plástica. De modo geral as imagens das fraturas são semelhantes àquelas obtidas quando uma variedade de amostras de polietileno foram fraturadas sob esforço mecânico ou fratura criogênica^[21]. Os nanocompósitos PEAD/HDL-AII e PEAD/HDL-AM contendo 2 % de cargas mostraram uma boa distribuição

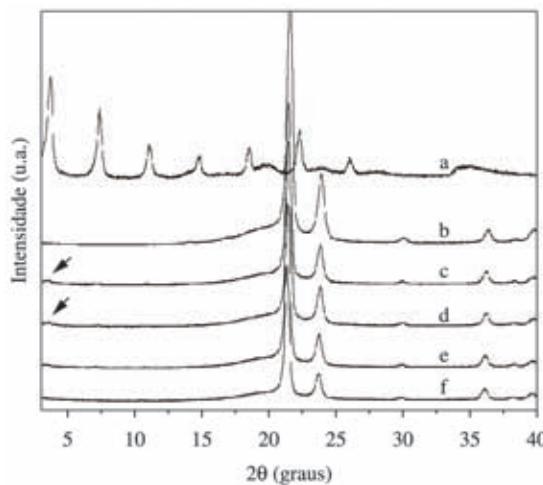


Figura 11. Difratogramas de raios X do HDL-AM (a), PEAD puro (b) e nanocompósitos contendo 2% de HDL-AM (a) submetidos à extrusão por 5(c), 10(d), 20(e) e 40 minutos (f).

Tabela 3. Tempos em minutos, módulo de Young, Tensão máxima e alongamento para o nanocompósito de PEAD/HDL-AM com 2% m/m.

Tempo	Módulo de Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)
5 min.	974,25±43,62	26,21±1,49	469,95±53,81
10 min	929,25±19,71	24,78±0,53	533,32±17,31
20 min	925,73±52,12	24,61±0,91	495,10±32,91
40 min	884,33±55,00	23,86±1,55	614,92±23,41

Tabela 4. Temperaturas de fusão ($T_{\text{fus.}}$) e cristalização ($T_{\text{crist.}}$) dos nanocompósitos de PEAD/HDL-AM e PEAD/HDL-AII, respectivamente.

Carga (%)	PEAD/HDL-AM				
	$T_{\text{fus.}}^*$ (°C)	$T_{\text{fus.}}^{**}$ (°C)	$T_{\text{crist.}}^{**}$ (°C)	$\Delta H_{\text{fus.}}^{**}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{crist.}}^{**}$ (J/g)
0,0	141	-	111	-182,5	180,7
0,1	142	137	115	-209,3	209,7
0,2	143	136	115	-232,8	233,9
0,5	145	139	113	-191,1	189,5
1,0	145	139	113	-206,9	204,3
2,0	142	137	113	-203,8	203,8
Carga (%)	PEAD/HDL-AII				
	$T_{\text{fus.}}^*$ (°C)	$T_{\text{fus.}}^{**}$ (°C)	$T_{\text{crist.}}^{**}$ (°C)	$\Delta H_{\text{fus.}}^{**}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{crist.}}^{**}$ (J/g)
0,1	140	135	115	-220,1	217,7
0,2	143	136	115	-230,6	227,6
0,5	143	136	114	-217,6	217,6
1,0	143	138	113	-215,2	217,6
2,0	141	138	114	-212,5	216,4

*primeiro ciclo de aquecimento / resfriamento, **segundo ciclo de aquecimento / resfriamento.

das cargas dentro da matriz polimérica, evidenciado uma fratura homogênea semelhante ao PEAD puro, sem a presença de cristais que pudessem ser atribuídos a alguma fase inorgânica, mesmo em ampliações de 30.000 X, onde cristais seriam facilmente visualizados (Figura 3). Essa é uma clara evidência de que os cristais das cargas lamelares estão bem distribuídos na matriz polimérica, conforme inspeção visual das amostras obtidas após extrusão/injeção. O efeito dos HDLs é semelhante àquele atribuído ao PEAD quando se utilizou hidroxissais lamelares de zinco intercalados com os mesmos corantes, em polietileno de alta densidade^[22].

Para verificar eventuais diferenças de estabilidade térmica dos nanocompósitos, medidas de TGA/DTA foram realizadas (Figura 9).

Nos pigmentos puros, as decomposições do HDL-AM e HDL-AII ocorrem com picos de DTA em 403 °C e 377 °C, respectivamente (Figura 4) enquanto que o PEAD puro, esse pico ocorre em 379 °C. Observa-se que nos nanocompósitos PEAD/HDL-AM contendo 0,1, 0,5 e 2%, os picos de DTA ocorrem respectivamente em temperaturas de 368, 343 e 328 °C (Figura 9B). Nos nanocompósitos PEAD/HDL-AII contendo 0,1, 0,5 e 2%, os picos de DTA ocorrem em temperaturas de 368, 353 e 331 °C, respectivamente.

Essa observação vai à direção oposta do que é geralmente observado para HDLs utilizados como cargas em polietileno^[23-25], quando maiores cargas, de modo geral, preconizam um aumento da estabilidade térmica do polímero. Esse fenômeno da diminuição da estabilidade do PEAD observado nos picos de DTA e nos onsets das

curvas de TGA, independente do tipo de carga que foi utilizada pode ser interpretado como sendo devido ao baixo nível de interação das cargas com o polímero.

Para avaliar o efeito do tempo de extrusão sobre as propriedades dos nanocompósitos, corpos de

prova contendo 2 % de PEAD/HDL-AM carga foram preparados utilizando-se diferentes tempos de extrusão. Em todos os nanocompósitos observou-se a formação de materiais homogêneos, independente do tempo de extrusão que variou de 5 a 40 minutos (Figura 10 e

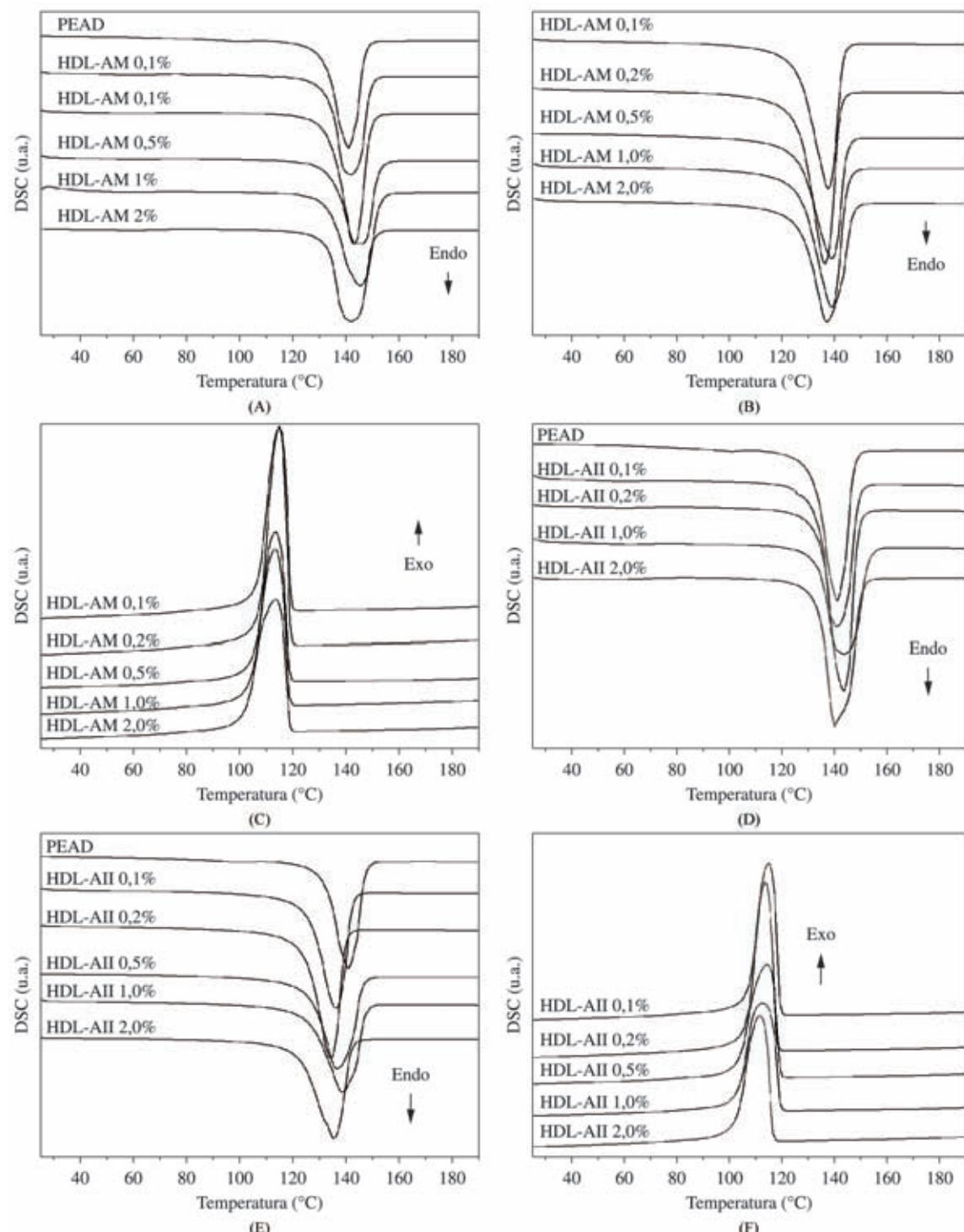


Figura 12. Curvas de DSC do PEAD puro e nanocompósitos de PEAD/HDL-AM e PEAD/HDL-AII. PEAD/HDL-AM: primeiro aquecimento (A), Segundo aquecimento (B), Segundo resfriamento (C). PEAD/HDL-AII: primeiro aquecimento (D), segundo aquecimento (E), segundo resfriamento (F).

Tabela 3). Nos tempos de 20 e 40 minutos, houve a formação de pequenos pontos escuros, que podem ser atribuídos à parcial degradação do polímero pela carga, através da cisão de cadeias e/ou oxidação química.

Com o aumento do tempo de extrusão, embora as barras de erro estejam dentro da mesma faixa, observa-se uma diminuição do módulo de Young e tensão máxima e aumento do alongamento, evidenciando que tempos diferentes de extrusão podem levar a diminuição das propriedades mecânicas do polímero.

Para avaliar a estrutura do nanocompósito obtido, efetuou-se a análise dos corpos de prova por difração de raios X (Figura 11).

Nestes nanocompósitos, os difratogramas mostram que com tempo de 5 à 20 minutos de extrusão, picos de difração característicos do HDL-AM são observados (indicados por setas) enquanto que com o tempo de 40 minutos, esses picos não são mais observáveis, sugerindo que o material está esfoliado dentro da matriz polimérica.

Estudos de calorimetria diferencial de varredura dos nanocompósitos mostraram alterações significativas nas temperaturas de fusão dos nanocompósitos de PEAD avaliados (Figura 12 e Tabela 4), quando são avaliadas a primeira e a segunda varredura de aquecimento, independente do tipo de carga utilizada. Um decréscimo entre 3 e 7 °C foram obtidas, fato que pode ser atribuído a cisão, degradação e mudanças na orientação das cadeias poliméricas após o processo de aquecimento da amostra que ocorreu até 200 °C.

Excetuando-se a amostra contendo PEAD/HDL-AM na proporção de 1 %, todas as amostras contendo PEAD/HDL-AII apresentaram entalpias de fusão maiores que as amostras contendo PEAD/HDL-AM, a mesma tendência foi verificada para as entalpias de cristalização, fato que se deve ao maior efeito nucleador da carga mais hidrofílica.

Conclusões

Hidróxidos duplos lamelares nas razões de Zn/Al para 2:1 foram intercalados com íons cloreto e ânions derivados dos corantes azo alaranjado de metila e alaranjado II. Os materiais puros após caracterização (HDL-Cl, HDL-AM e HDL-AII) foram utilizados como cargas em polietileno de alta densidade, onde amostras homogêneas foram obtidas por extrusão e injeção. No caso dos pigmentos HDL-AM e HDL-AII, os corpos de prova adquirem uma coloração laranja, que aumenta de intensidade quando do aumento do teor de carga. Mesmo no caso da intercalação do íon cloreto (HDL-Cl), corpos de prova homogêneos foram obtidos, atestando uma boa dispersão das cargas no polímero.

Observa-se de modo geral, que os nanocompósitos de PEAD utilizando HDL-AII como carga, embora tenha propriedades melhoradas em relação ao PEAD puro, apresentaram propriedades mecânicas inferiores aos dos nanocompósitos contendo HDL-AM. Isso se deve basicamente ao arranjo estrutural de cada um dos corantes, ao caráter provável mais hidrofílico do ânion alaranjado II, em relação ao ânion do alaranjado de metila. Sistematicamente, os sais de sódio do corante, diminuem os módulos de Young e tensão máxima e aumentaram os

alongamentos, devido ao efeito plastificante desses sais na matriz polimérica.

Medidas de difração de raios X mostram claramente que tempos maiores de extrusão e a utilização de cargas mais hidrofóbicas levam à esfoliação das cargas lamelares, enquanto que cargas hidrofílicas tendem a experimentar somente processo de delaminação.

De modo geral, as cargas até teores de 2%, independente de hidrofílicas ou hidrofóbicas mantiveram pontos de fusão e cristalização praticamente constantes, com pequenas variações na entalpia de fusão e cristalização, especialmente nas cargas mais hidrofóbicas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer as agências de fomento CNPq, FINEP, CAPES e Projeto Pronex Nennan (Fundação Araucária/CNPq). Agradecimentos também à Braskem pela doação do polímero, ao LAMIR-UFPR pelas medidas de TGA/DTA e Centro de microscopia eletrônica da UFPR, pelas análises de MEV.

Referências Bibliográficas

1. Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A. & Kurauchi, T. - *J. Mat. Res.*, **8**, p.1174 (1993). <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1993.1174>
2. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T. & Kamigaito, O. - *J. Mat. Res.*, **8**, p.1179 (1993). <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1993.1179>
3. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T. & Kamigaito, O. - *J. Mat. Res.*, **8**, p.1185 (1993). <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1993.1185>
4. Wypych, F. & Satyanarayana, K. G. - “Clay Surfaces – Fundamentals and applications”, Academic Press (2004).
5. Moujahid, E. M.; Besse, J. P. & Leroux, F. - *J. Mat. Chem.*, **12**, p.3324 (2002). <http://dx.doi.org/10.1039/b205837p>
6. Marangoni, R.; Ramos, L. P. & Wypych F. - *J. Colloid Interf. Sci.*, **330**, p.303 (2009). PMid:19081109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.081>
7. Marangoni, R.; Mikowski, A. & Wypych, F. - *J. Colloid Interf. Sci.*, **351**, p.384 (2010). PMid:20804981. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.006>
8. Marangoni, R.; Gardolinski, J. E. F. C.; Mikowski, A. & Wypych, F. - *J. Solid Stat. Electrochem.*, **15**, p.303 (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-010-1056-2>
9. Silva, M. L. N.; Marangoni, R.; Silva, A. H.; Wypych, F. & Schreiner, W. H. - *Polímeros*, **23**, p.248 (2013).
10. Nogueira, T. R.; Botan, R.; Costa, J.; Wypych, F. & Lona, L. M. F. - *Adv. Polym. Technol.*, **32**, p.660 (2013). <http://dx.doi.org/10.1002/adv.21309>
11. Nogueira, T. R.; Botan, R.; Wypych, F. & Lona, L. M. F. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, p.1764 (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/app.35213>
12. Botan, R.; Nogueira, T. R.; Wypych, F. & Lona, L. M. F. - *Polym. Eng. Sci.*, **52**, p.1754 (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23122>
13. Silva, M. L. N.; Marangoni, R.; Cursino, A. C. T.; Schreiner, W. H. & Wypych, F. - *Mat. Chem. Phys.*, **134**, p.392 (2012).

14. Becker, C. M.; Dick, T. A.; Ramos, J. T. & Wypych, F. - *Macrom. Symp.*, **319**, p.129 (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.201100174>
15. Botan, R.; Nogueira, T. R.; Lona, L. M. F. & Wypych, F. - *Polímeros*, **21**, p.34 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000017>
16. Nogueira, T. R.; Botan, R.; Wypych, F. & Lona, L. M. F. - *Comp. A, Applied Sci. Manuf.*, **42**, p.1025 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.04.006>
17. Cavani, F.; Trifiro, F. & Vaccari, A. - *Catal. Today*, **11**, p.173 (1991). [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
18. Liu, L-Y.; Pu, M.; Yang L.; Li, D-Q.; Evans, D. G. & He, J. - *Mater. Chem. Phys.*, **106**, p.422 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.022>
19. Géraud, E.; Bouhent, M.; Derriche, Z.; Leroux, F.; Prévot, V. & Forano, C. - *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, p.818 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.02.053>
20. Biswas, N. & Umapathy, S. - *J. Phys. Chem. A.*, **104**, p.2734 (2000). <http://dx.doi.org/10.1021/jp9929263>
21. Brough, I.; Haward, R. N.; Healey, G. & Wood, A. - *Polymer*, **45**, p.3115 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.036>
22. Zimmermann, A.; Jaerger, S.; Zawadzki, S. F. & Wypych, F. - *J. Polym. Res.*, **20**, p.224 (2013). <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-013-0224-3>
23. Ding, P. & Qu, B. - *J. Polym. Sci.: B – Polym. Phys.*, **44**, p.3165 (2006).
24. Costa, F. R.; Wagenknecht, U. & Heirinch, G. - *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, p.1813 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.009>
25. Manzi-Nshuti, C.; Songtipya, P.; Manias, E.; Jimenez-Gasco, M. M.; Hossenlopp, J. M. & Wilkie, C. A. - *Polymer*, **50**, p.3564 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.014>

Enviado: 04/07/13

Reenviado: 25/09/13

Aceito: 07/10/13