

INFLUÊNCIA DO TIPO DE ARGILA NA FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 PARA A PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

R. da S. B. Ferreira*, C. H. do Ó Pereira, E. B. Bezerra, D. C. Bezerra, A. M. D. Leite, E. M. Araújo

Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 -
Bodocongó, Campina Grande – Paraíba, Brasil

*E-mail de correspondência: rodholfoferreira@gmail.com

RESUMO

Membranas poliméricas foram produzidas a partir de nanocompósitos utilizando duas argilas, uma nacional (Brasgel PA) e outra comercial (Cloisite Na⁺). Os nanocompósitos de Poliamida 6 com as argilas foram produzidos em uma extrusora de rosca dupla corrotacional com a presença de 3 e 5% de argila. As membranas foram produzidas a partir do polímero puro e dos nanocompósitos utilizando a técnica de imersão-precipitação. As argilas e os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X (DRX). Foi observada a formação de nanocompósitos esfoliados e/ou parcialmente esfoliados. A partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as membranas produzidas foram observadas mudanças na morfologia, tamanho e distribuição dos poros, indicando assim a influência do tipo de argila utilizada. Foi visto também a influência da argila nas propriedades de permeação ao vapor d'água.

Palavras-chave: argila nacional, argila comercial, nanocompósitos, poliamida 6, membranas.

INTRODUÇÃO

A incorporação de pequenas quantidades de argila, possuindo essa argila uma estrutura em multicamada e tendo uma elevada razão de aspecto, vêm sendo utilizada para a melhoria das propriedades de polímeros, aumentando a sua estabilidade térmica, melhorando o seu desempenho quanto à resistência mecânica, conferindo melhores propriedades elétricas e magnéticas e

atribuindo também uma melhor resistência à chama e propriedades de barreira. A partícula orgânica utilizada é geralmente um filossilicato de estrutura 2:1, que contém em sua estrutura duas camadas tetraédricas de óxido de silício que envolve uma camada octaédrica de hidróxido de alumínio ou hidróxido de magnésio ⁽¹⁾.

A nanotecnologia vem sendo aplicada com o intuito de desenvolver matérias com melhores propriedades do que os polímeros convencionais ⁽²⁾. Nesse contexto, surgem os nanocompósitos poliméricos, que são materiais híbridos, constituindo uma nova classe de polímeros onde as partículas de dimensões nanométricas são dispersas na matriz polimérica ^(3,4).

Atualmente, a tecnologia de membranas possui uma grande aplicação nos processos industriais. As membranas poliméricas apresentam uma gama de vantagens, como a facilidade do seu emprego em processos de separação, purificação e fracionamento em diferentes ramos industriais ⁽⁵⁾. De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases ⁽⁶⁾. A maioria das membranas poliméricas são obtidas pela técnica de inversão de fases, essa técnica de preparação é dividida em três importantes etapas, como o preparo de uma solução polimérica homogênea, o espalhamento da solução formada a partir do solvente com o polímero formando um filme com certa espessura e a formação da estrutura polimérica da membrana a partir da separação de fases do sistema ⁽⁷⁾.

Este trabalho tem como objetivo analisar a influencia do tipo de argila na morfologia de membranas poliméricas, fabricadas a partir de nanocompósitos poliméricos. Foram realizadas as caracterizações de Difração de Raios-X (DRX) para os nanocompósitos, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Permeação a Vapor d'água para as membranas produzidas a partir dos nanocompósitos poliméricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Argila bentonítica Brasgel PA (argila nacional), CTC = 90 meq/100g, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina

Grande/PB/Brasil, sob a forma de pó passada em malha #200, argila Cloisite Na⁺ (argila comercial) fornecida pela BUN Brasil, CTC = 90meq/100g, a matriz polimérica utilizada foi a poliamida 6 da Polyform B300, de viscosidade IV = 140-160 mL/g, sob a forma de grânulos de coloração branca. Para obtenção das membranas poliméricas foi usado como solvente o ácido fórmico a 98% da VETEC.

Métodos

Para obtenção dos nanocompósitos tanto para a argila Brasgel quanto para a Cloisite, foi utilizada uma proporção de 3 e 5 % em peso de argila em uma extrusora de rosca dupla corrotacional da Coperion. Inicialmente foi obtido um concentrado (50:50 % em massa) em homogeneizador de alta rotação, modelo MH-50H, para posteriormente este ser incorporado ao polímero na proporção de 3 e 5% de argila, em uma extrusora. As condições utilizadas na extrusora foi um perfil de temperatura de 260°C para as 7 zonas existentes, a uma velocidade de rosca de 250 rpm. Para cada etapa de processamento, todos os materiais contendo poliamida 6 foram secos em estufa de ar circulante a 80°C por 2 horas e, logo após, colocados em estufa a vácuo a 80°C por 24 horas.

Para a preparação das membranas foi utilizado o método de inversão de fases através da técnica de imersão-precipitação, conforme reportado na literatura ⁽⁸⁾. A nomenclatura utilizada no decorrer do trabalho é a seguinte: PA6 Pura, PA6 Extrusora (referente a poliamida pura processada na extrusora) e a PA6 + 3%MMT, PA6 + 5%MMT, PA6 + 3%Cloisite, PA6 + 5%Cloisite (refere-se a poliamida com adição de 3 e 5% de argila, bem como a argila utilizada).

Os nanocompósitos obtidos foram analisados por Difração de Raios-X (DRX), em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação Cuka ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 1,5° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. As membranas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento SSX 550 Superscan-Shimadzu, operando em 15kV. Já para as medidas de permeação ao vapor de água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E96.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X (DRX)

Pela análise dos difratogramas de raios-X da Figura 1 é possível observar que a MMT (Figura 1a), apresentou uma distância interplanar basal, d_{001} , de 12,77 Å e para a argila Cloisite sódica (Figura 1b), pode-se verificar a distância interplanar basal, d_{001} , de 14,61 Å, essas duas distâncias interplanares é característico das montmorilonitas contendo íons Na^+ na sua estrutura ⁽⁹⁾.

Por meio dos dois difratogramas, pode-se observar a presença de dois picos na faixa de $2\theta = 20^\circ$ e 23° , que corresponde a inflexões dos planos cristalinos (200) e (002) da fase α , respectivamente, da poliamida 6 ^(8,10,11). É possível perceber que houve o aparecimento do plano cristalino (001) que corresponde à fase γ do polímero. Essa reflexão ocorreu em todas as curvas, sendo com maior incidência para a poliamida 6 extrusada e os seus respectivos nanocompósitos com a argila Cloisite (em torno de $2\theta = 21^\circ$). A partir disto é possível afirmar que o tipo de argila influenciou no arranjo cristalino do polímero. No difratograma que contém os teores de 3 e 5% de argila Cloisite, é possível observar o desaparecimento das duas inflexões referentes aos planos cristalinos (200) e (002) da fase α da poliamida 6, assim observa-se que a argila alterou a estrutura cristalina do polímero.

Nos dois difratogramas analisa-se que ocorreu o desaparecimento do pico característico da argila, podendo indicar que ocorreu uma possível esfoliação e/ou parcial esfoliação dos nanocompósitos, tanto obtidos com a Braggel quanto com a Cloisite. Foi observado um comportamento semelhante ⁽¹²⁾, para os sistemas de poliamida6/argila. Para a amostra PA6 + 3%Cloisite fica evidente o aparecimento de um ombro o que se pode dizer que houve uma intercalação da argila com o polímero, diferentemente para as outras amostras analisadas.

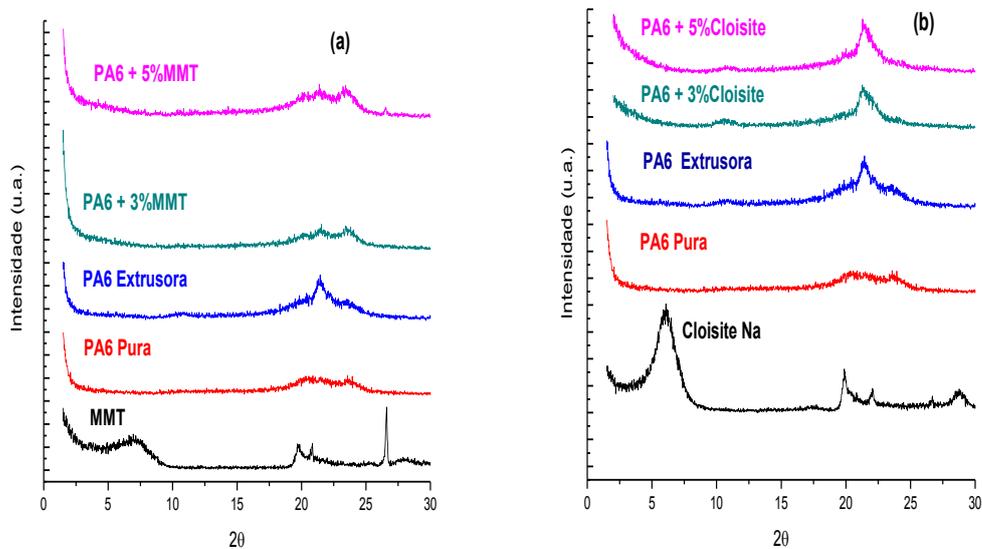


Figura 1: Difratogramas de DRX das argilas, poliamida 6 pura, poliamida 6 processada e os nanocompósitos com seus respectivos teores e tipos de argila.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 2 apresenta as fotomicrografias da superfície de topo das membranas obtidas.

Para a membrana com o polímero puro pode-se observar a presença de uma quantidade significativa de poros em sua superfície, sendo que os poros não estão distribuídos e não possuem tamanho uniforme (Figura 2a). Para a membrana obtida a partir do polímero processado (Figura 2b), observa-se que a sua superfície é densa com quase nenhuma presença de poros quando comparada com a membrana do polímero puro, observando assim que o processamento influenciou diretamente na morfologia da membrana.

As membranas obtidas a partir dos nanocompósitos com a Brasgel (MMT), é possível observar que a argila nos teor de 3 e 5% tornou a superfície da argila mais porosa (Figura 2 b & c), levando em consideração a membrana com o polímero pura e a processada. A argila também melhorou a uniformidade dos poros na superfície da membrana. Já para as membranas obtidas a partir da Cloisite, as fotomicrográficas mostram que a quantidade de poros diminuiu em relação com as membranas obtidas a partir da argila Brasgel. Também é possível verificar a não uniformidade dos poros na

superfície das duas membranas, sendo assim fica evidente que o tipo da argila influenciou diretamente na morfologia da superfície da membrana.

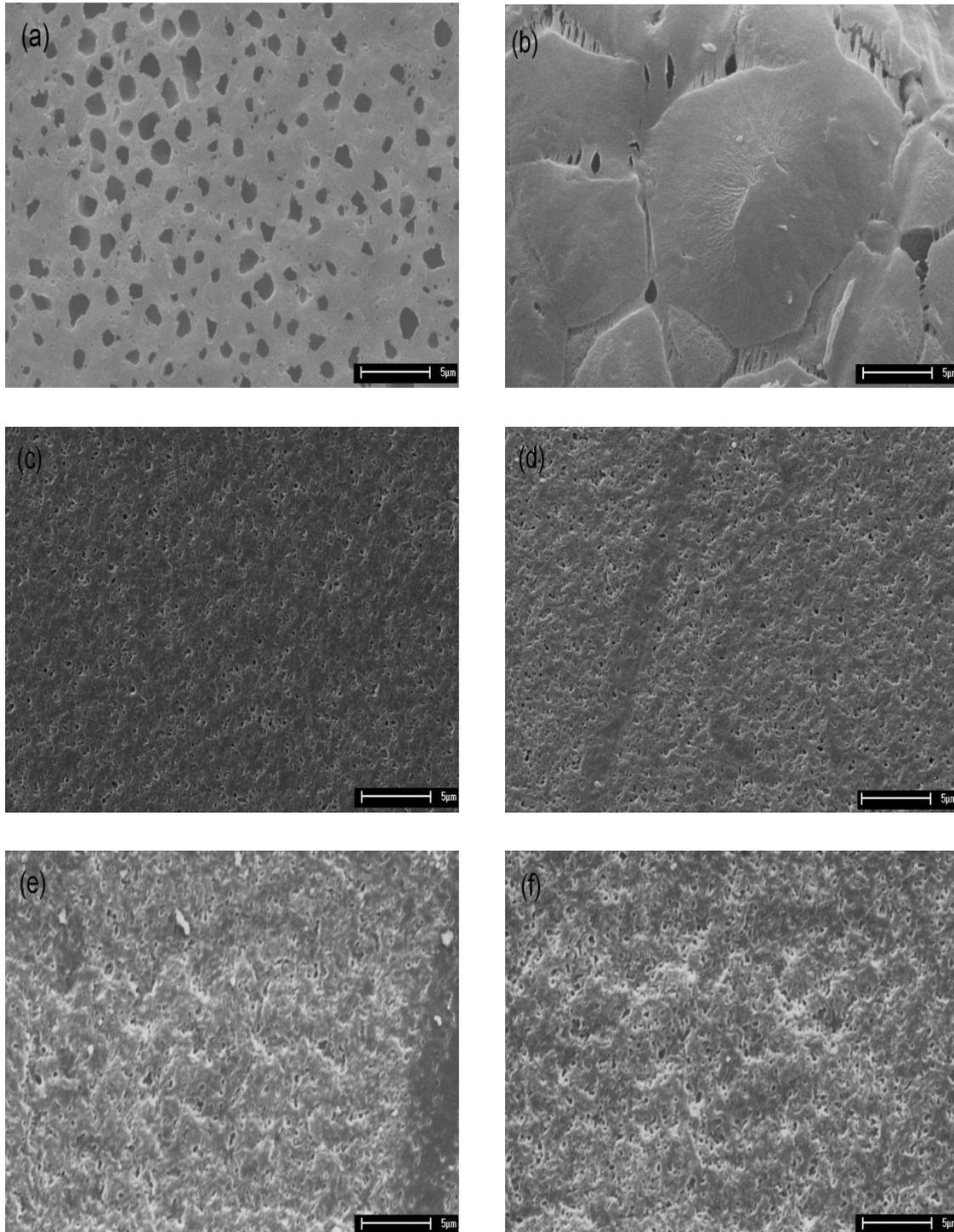


Figura 2: Fotomicrográficas da superfície de topo da membrana de a) PA6 Pura, b) PA6 Extrusora, c) PA6 + 3%MMT, d) PA6 + 5%MMT, e) PA6 + 3% Cloisite e f) PA6 + 5% Cloisite.

Permeação a Vapor d'água

Na Figura 3 estão apresentados os valores da permeação a vapor d'água, em barrer, para as membranas produzidas a partir do teor e do tipo de argila.

As membranas produzidas a partir do polímero puro e do polímero processado na extrusora apresentaram uma baixa permeação quando comparada com as membranas com argila, tanto a Brasgel quanto a Cloisite. Foi observado também que a presença da argila aumentou de maneira significativa à permeabilidade a vapor d'água ao ser comparada com a poliamida pura e a poliamida extrusada. Assim, a presença de argila mudou a característica da membrana quanto à propriedade de vapor d'água. Para a membrana PA6 + 3%Cloisite houve uma maior permeação a vapor d'água quando comparada com as outras membranas obtidas por nanocompósitos, essa característica pode-se dar possível intercalação da argila na matriz da poliamida 6.

A dispersão da argila na matriz polimérica é um dos fatores que influenciam diretamente na permeabilidade da membrana. Porém, a dispersão da argila na matriz do polímero que leva a esfoliação, não é suficiente para poder criar um caminho tortuoso onde ocorrerá a propagação do gás penetrante. Fatores como a interação polímero/argila/solvente tem influencia direta na permeabilidade, como também a morfologia da membrana ⁽¹³⁾.

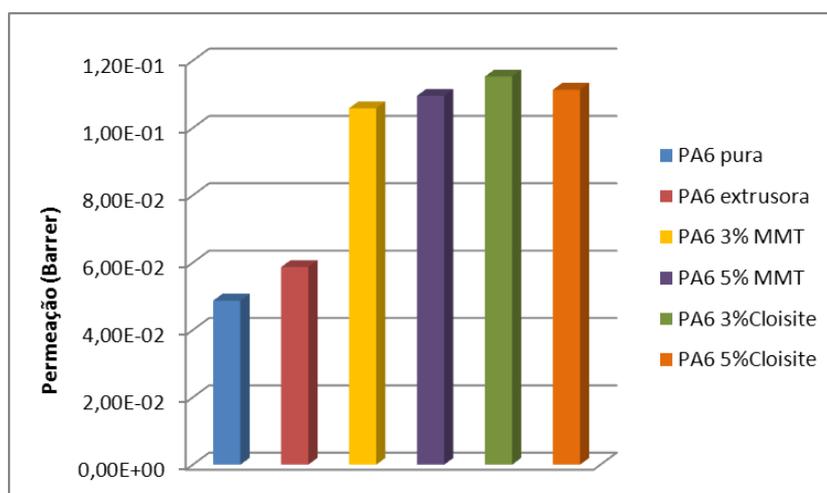


Figura 3: Permeação a vapor d'água para as membranas de PA6 Pura e PA6 Extrusora como também para as membranas de PA6 com seus respectivos teores e tipos de argila.

CONCLUSÕES

Membranas poliméricas a partir de nanocompósitos foram obtidas com sucesso. Por meio da difração de raios-X (DRX), é possível ver que o tipo de argila influenciou na estrutura cristalina da matriz polimérica, ficando evidente que além do processamento o tipo de argila altera a estrutura da matriz. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que a argila influenciou no tamanho e na dispersão dos poros em torno de toda a superfície da membrana, ficando visível que além de mudar a estrutura morfológica do nanocompósito a Cloisite Na⁺ também alterou a morfologia da superfície da membrana polimérica. Já para o teste de Permeação a Vapor d'água o emprego de dois diferentes tipos de argila não alterou quase nada na permeação da membrana. Desta forma conclui-se que o tipo e teor de argila provoca modificações na formação das membranas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN), ao DEMa/UFCG, ao MCT/CNPq, à Petrobras e o PRH-25/ANP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) SILVA, T.R.G., **Obtenção de Filmes Poliméricos a partir de Nanocompósitos Poliamida6/Argila Bentonítica**. 2010. Dissertação, Centro de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande.
- (2) FERREIRA, C. I. **Nanocompósitos PP/grafite: obtenção e propriedades**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2008.
- (3) LEITE, A. M. D. **Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2008.

- (4) ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita Através da Técnica de Intercalação por Fusão.** Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2003.
- (5) POLETTO, P.; DUARTE, J.; LUNKES, M. S.; SANTOS, V.; ZENI, M.; MEIRELES, C. S.; FILHO, G. R.; BOTTINO, A. **Avaliação das Características de Transporte em Membranas de Poliamida 66 Preparadas com Diferentes Solventes.** *Polímeros*, vol. 22, n. 3, p. 273-277, 2012.
- (6) HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas.** 1a ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.
- (7) ALTINKAYA, S. A.; YENAL, H.; OZBAS, B. Membrane formation by dry-cast process Model validation through morphological studies. **Journal of Membrane Science.** v. 249, p. 163-172, 2005.
- (8) LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de Membranas Assimétricas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila por Inversão de Fases.** 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande.
- (9) SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, vol. 1.
- (10) FORNES, T. D. & PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 3945–3961, 2003.
- (11) FERREIRA, R. S. B.; PEREIRA, C. H. do Ó; BEZERRA, E. B.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M. **Efeito Do Processamento de Nanocompósitos na Obtenção de Membranas Poliméricas de Poliamida6/Argila.** 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Aracaju, SE, 2013.

(12) RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, EUA, v. 28, n.11, p. 1539-1641, 2003.

(13) GARCÍA, A.; ECEOLAZA, S.; IRIARTE, M.; URIARTE, C.; ETXEBERRIA, A. **Barrier character improvement of an amorphous polyamide (Trogamid) by the addition of a nanoclay**. Journal of Membrane Science. v. 301, p. 190-199, 2007.

INFLUENCE OF TYPE OF CLAY IN THE FORMATION OF NANOCOMPOSITES OF POLIAMIDA 6 FOR THE OBTAINING OF POLYMER MEMBRANES

ABSTRACT

Polymeric Membranes were produced from nanocomposites using two different loads, a national clay (Brasgel PA) and the commercial clay (Cloisite Na +). The nanocomposites of polyamide 6 with their respective loads were produced in an extruder, twin screw co-rotating with the presence of 3 and 5% clay. Membranes were produced from the pure polymer nanocomposites and using the technique of immersion-precipitation. The clays and nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD). The formation of nanocomposites exfoliated and/or partially exfoliated observed. By scanning electron microscopy (SEM) for the membranes it was observed changes in morphology, size and distribution of pores, indicating the influence of the type of used clay. It has also seen the influence of clay on the properties of water vapor permeation.

Keywords: national clay, commercial clay, nanocomposites, polyamide 6, membranes.