



**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos**

**Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade**

**Influência das Variáveis de Processo na Formação e  
Propriedades de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita**

Campina Grande – PB

2009

**DANIELA DE LOURDES ANJOS COUTINHO SIMÕES ANDRADE**

**Influência das Variáveis de Processo na Formação e Propriedades de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor.

Área de Concentração: ***Desenvolvimento de Novos Materiais***

Orientadoras: ***Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho***  
***Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva***

Campina Grande – PB

2009

**DANIELA DE LOURDES ANJOS COUTINHO SIMÕES ANDRADE**

**Influência das Variáveis de Processo na Formação e Propriedades  
de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita**

Tese apresentada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_\_, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho  
(orientadora)

---

Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva  
(orientadora)

---

Profa. Dra. Cláudia M. O. Rapôso  
(examinadora externa)

---

Dra. Renate Maria Ramos Wellen.  
(examinador externo)

---

Profa. Dra. Edilâne Laranjeira  
(examinador externo)

---

Prof. Dr. Luis Eduardo Canedo  
(examinador interno)

Campina Grande – PB

2009

**A Deus, a meu esposo  
André Luís, a minha filha  
Júlia, a meu filho Lucas e  
meus familiares, dedico.**

## **Agradecimentos**

**Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e em especial às professoras Cláudia Maria O. Rapôso, Laura Hecker de Carvalho e Suédina Maria de Lima Silva pela orientação e apoio. E agradeço à RENAMI pela bolsa concedida.**

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
1.2 Objetivos Específicos .....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
2.1. Argilas Esmectíticas .....	20
2.2. Argila Bentonita .....	22
2.2.1. Classificação das Bentonitas.....	24
2.2.2. Modificação Orgânica das Bentonitas (Organofilização) .....	27
2.2.3. Sais Quaternários de Amônio.....	33
2.3. Nanocompósitos Polímero/Argila .....	37
2.3.1. Propriedades de Nanocompósitos Polímero/Argila .....	43
2.3.2. Caracterizações de Nanocompósitos Polímero/Argila .....	48
2.3.3. Nanocompósitos de Polipropileno/Argila .....	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1. Materiais.....	56
3.2. Métodos.....	58
3.2.1. Purificação da Argila.....	59
3.2.2. Modificação Orgânica das Bentonitas (AN, AP, APb) .....	60
3.2.3. Preparação dos nanocompósitos PP/ argila organofílica .....	62
3.2.4. Preparação dos Filmes PP/compatibilizante/argila organofílica .....	65
3.3. Caracterização .....	66
3.3.1. Difração de raios-X.....	67
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho .....	67
3.3.3. Análise Termogravimétrica.....	67
3.3.4. Propriedades Mecânicas dos Filmes.....	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Bentonitas – Avaliação do método de purificação .....	69
4.2. Difração de raios-X das Bentonitas – Avaliação do método de purificação .....	72
4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Bentonitas – Avaliação do teor de surfactante .....	73
4.4. Difração de Raios-X das Bentonitas – Avaliação do teor de surfactante .....	74

4.5. Análise Termogravimétrica das Bentonitas – Avaliação do teor de surfactante.....	75
4.6. Difração de raios-X do Híbrido PP/PP-g-MA/Bentonita (Extrusora) .....	77
4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Bentonitas – Avaliação das condições de organofilização .....	82
4.8. Difração de raios-X das Bentonitas – Avaliação das condições de organofilização .....	83
4.9. Difração de raios-X do Híbrido PP-g-MA/Bentonita (Misturador Interno) .....	85
4.10. Difração de raios-X dos Nanocompósitos PP-g-MA/Bentonita – Influência do teor de compatibilizante .....	87
4.11. Difração de raios-X dos Filmes PP-g-MA/Bentonita – Influência do tipo de compatibilizante.....	88
4.12. Difração de raios-X dos Filmes PP-g-MA/Bentonita – Influência do teor de compatibilizante.....	90
4.13. Propriedades Mecânicas dos Filmes – Influência do tipo compatibilizante .....	91
4.13.1. Resistência à Tração.....	91
4.13.2. Resistência à Compressão (perfuração) .....	92
4.14. Propriedades Mecânicas dos Filmes – Influência do teor de compatibilizante.....	93
4.14.1. Resistência à Tração.....	93
4.14.2. Resistência à Compressão.....	94
5. CONCLUSÕES .....	96
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	98

## Índice de Figuras

Figura 1 - Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas. ....	21
Figura 2 - Estrutura de argila predominantemente sódica.....	25
Figura 3 - Hidratação da esmectita sódica e cálcica. ....	27
Figura 4 - Síntese da argila organofílica a partir da montmorilonita sódica.....	29
Figura 5 - Representação esquemática dos possíveis arranjos para as camadas orgânicas do sal: a) lateral em camadas simples; b) lateral em camada dupla; c) lateral estendida em camada simples; d) arranjo lateral estendida em camada dupla.....	30
Figura 6 - Representação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita.....	33
Figura 7 - Representação da fórmula geral do sal quaternário de amônio.....	34
Figura 8 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização <i>in situ</i> .....	39
Figura 9 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.....	40
Figura 10 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão....	41
Figura 11 - Representação esquemática dos três casos extremos, típicos de compósitos polímero/argila possíveis de serem obtidas na interação polímero + argilomineral.....	42
Figura 12 - Representação esquemática da restrição da mobilidade do polímero no nanocompósito devido à adição da argila. ....	44
Figura 13 - Representação esquemática da autoextinção em um nanocompósito. ...	45
Figura 14 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do nanocompósito. ....	46
Figura 15 - Estrutura química do sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide)...	56
Figura 16 – Fluxograma do procedimento de remoção de matéria orgânica. ....	60
Figura 17 – Fluxograma da modificação orgânica das bentonitas. ....	62
Figura 18 – Fluxograma da preparação nanocompósitos PP/argila organofílica – Efeito do tipo e teor de argila organofílica. ....	63
Figura 19 – Fluxograma da preparação nanocompósitos PP/argila organofílica – Efeito do tempo de processamento.....	64

Figura 20 – Fluxograma da preparação nanocompósitos PP/argila organofílica – Efeito do teor de compatibilizante de processamento. ....	65
Figura 21 – Fluxograma da preparação dos filmes PP/compatibilizante/argila organofílica.....	66
Figura 22 – Espectros de infravermelho das bentonitas: AN, APb e AP. ....	69
Figura 23 – Espectros de infravermelho das bentonitas natural – AN e modificadas organicamente - ANO, APOb e APO.....	71
Figura 24 – Difrátogramas das bentonitas: (a) AN, APb, AP (b) ANO, APOb e APO.....	72
Figura 25 – Espectros na região do infravermelho das bentonitas: ANOr, APOr, ANO e APO.....	73
Figura 26 – Difrátogramas das bentonitas: (a) NA e AP (b) ANOr, APOr, ANO e APO.....	74
Figura 27 – Curvas de análise termogravimétrica das bentonitas: ANOr, APOr, ANO e APO.....	75
Figura 28 – Difrátogramas dos nanocompósitos (a) PP/ PP-g-MA/ANO e PP/ PP-g-MA/APO e; (b) PP/ PP-g-MA/ANOr e PP/ PP-g-MA/APOr, todos com 1% em massa de argila. ....	79
Figura 29 – Difrátogramas dos sistemas: (a) PP/ PP-g-MA/ANO e PP/ PP-g-MA/APO e; (b) PP/ PP-g-MA/ANOr e PP/ PP-g-MA/APOr todos com 5% em massa de argila. ....	80
Figura 30 – Espectros de infravermelho das bentonitas: ANO3c - 15, ANO3c, APO3c - 15 e APO3c. ....	82
Figura 31 – Difrátogramas das bentonitas AN, AP, APO e APO3c.....	83
Figura 32 – Difrátogramas das bentonitas: (a) AN, AP, ANO3c -15, ANO3c (b) AN, AP, APO3c -15, APO3c.....	84
Figura 33 – Difrátogramas da bentonita APO3c e dos nanocompósitos PP-g-MA/APO3c – 10min e PP-g-MA/APO3c - 20min. ....	86
Figura 34 – Difrátogramas dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/APO3c com 0,15,24,34 e 100% de teor de compatibilizante.....	87
Figura 35 – Difrátogramas dos filmes de PP Puro e PP/PP-g-MA e dos híbridos.....	88
Figura 36– Difrátogramas dos filmes de PP Puro e PP/EVOH e dos híbridos. ....	89
Figura 37 – Difrátogramas dos filmes de PP Puro, PP compatibilizado e dos híbridos. ....	90

Figura 38 – Resistência à tração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.....	91
Figura 39 – Resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.....	92
Figura 40 – Resistência à Tração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.....	93
Figura 41 – Resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.....	94

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades da resina PP H103.....	57
Tabela 2 - Propriedades da resina PP H401 .....	57
Tabela 3 - Propriedades dos filmes produzidos com PP H401 .....	58
Tabela 4 - Propriedades dos compatibilizantes utilizados.....	58
Tabela 5 - Dados da faixa de perda de massa das bentonitas natural e purificada organofizadas com quantidade reduzida e com excesso de surfactante.....	76
Tabela 6 - Dados de distância interplanar basal das bentonitas e dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/bentonita com 1% em massa de argila.....	79
Tabela 7 - Dados de distância interplanar basal das bentonitas e dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/bentonitas com 5% em massa de argila.....	81
Tabela 8 - Efeito da purificação e das condições de organofilização das bentonitas nas quantidades relativas de quartzo restantes em 2 $\theta$ de 26.68. ....	85
Tabela 9 - Espaçamento interlamelar basal das bentonitas e dos nanocompósitos PP-g-MA/bentonita.....	86
Tabela 10 - Dados de Resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos. ....	95

## Abreviaturas

AN	Argel 35 natural
ANO	Argel 35 natural organofilizada com cetremide
ANO3c	Argel 35 natural organofilizada e centrifugada 3x após 24h da organofilização
ANO3c -15	Argel 35 natural organofilizada e centrifugada 3x após 15min da organofilização
ANOr	Argel 35 natural organofilizada com cetremide em quantidades reduzidas
AP	Argel 35 purificada pelo método de Camargo e colaboradores
APb	Argel 35 purificada pelo de Camargo adaptado - quadruplicando-se a quantidade de reagentes
APO	Argel 35 purificada pelo método de Camargo organofilizada com cetremide
APO3c	Argel 35 purificada pelo método de Camargo organofilizada com cetremide e centrifugada 3x após 24 h da organofilização
APO3c – 15	Argel 35 purificada organofilizada e centrifugada 3x após 15min da organofilização
BUN	Bentonit União Nordeste
Cetremide	Brometo de cetil trimetil amônio
CTC	Capacidade de troca de cátions
$d_{001}$	Distância interplanar basal
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios-X

EVOH	Copolímero de etileno e álcool vinílico
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PP	Polipropileno
PP-g-MA PGA	Polipropileno modificado com anidrido maleico
TG	Análise termogravimétrica

## RESUMO

A proposta deste trabalho foi preparar nanocompósitos de polipropileno/compatibilizante/bentonita, pelo método de intercalação na fusão, utilizando como carga uma argila sódica comercial Argel, fornecida por uma indústria local, purificada e modificada organicamente com um sal quaternário de amônio empregando diferentes métodos de preparação. Ao longo do trabalho foram utilizadas duas matrizes e dois tipos de compatibilizantes: PP H103, PP H401, Polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) e Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH), respectivamente. As argilas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG) visando determinar o método de preparação mais eficiente para obtenção das argilas organofílicas. Uma vez determinado o melhor procedimento para organofilização, na segunda parte deste estudo, avaliou-se o efeito do tipo e teor de argila organofílica, bem como o tipo e teor de compatibilizante nas propriedades de filmes de polipropileno. De acordo com os resultados preliminares deste estudo, há uma indicação de que os filmes de nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila organofílica, contendo 1% de argila organofílica e 15% de polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) podem ser promissores para o mercado de embalagens e poderão em um futuro próximo serem usados como um novo produto por empresas nacionais.

## **ABSTRACT**

The purpose of this work is to prepare nanocomposites of polypropylene/compatibilizer/bentonite, by melting intercalation, with a commercial sodium clay – Argel – as filler. This clay was organically purified and modified by different methods, with a quaternary ammonium salt. The clays were characterized by X-Ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analyses (TG) to determine the most efficient preparation method. Before that, in the second stage of this study, the influence of the type and content of organoclay in the properties of the polypropylene films was measured; the same was done for the compatibilizer. The preliminary results indicate that the nanocomposites film with 1% of organoclay and 15% of polypropylene grafted with maleic anhydride show promise as packing materials and may be used, in the near future, as a new product by the national industry.

## 1. INTRODUÇÃO

Em substituição a materiais cerâmicos e metálicos, a aplicação de polímeros tem crescido de forma significativa nos últimos anos. Estas novas aplicações requerem, necessariamente, novas propriedades que o polímero puro não possui. Assim, faz-se necessário, dentre outros fatores, a incorporação de cargas visando adequar as características do material às necessidades da aplicação específica desejada, dando-se então o desenvolvimento dos compósitos poliméricos. Recentemente uma classe de materiais híbridos – os nanocompósitos - tem sido desenvolvida (BOESEL, 2001).

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas numa matriz polimérica (WANG *et al.*, 2001, ZANETTI & COSTA, 2004; ZHAO *et al.* 2005; ZHANG *et al.* 2006).

Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituído de silicatos em camadas (TIDJANI & WILKIE, 2001). Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois eles utilizam cargas para obter propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, comparados a compósitos convencionais os nanocompósitos mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) a baixos níveis de carga (1 - 5 % em peso). Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não estão apenas em dimensões nanométricas, mas dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica (NOVAK, 1993; VAIA & GIANNELIS, 1997; BOESEL, 2001, KAEMPFER *et al.*, 2002; RAY & OKAMOTO, 2003, GOLEBIEWSKI & GALESKI, 2007, FEDULLO *et al.* 2007). Além das já citadas os nanocompósitos apresentam outras vantagens sobre os compósitos tradicionais. Devido ao baixo conteúdo de carga, não há perda da processabilidade e nem aumento da densidade do produto final. A dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre a carga e a matriz polimérica (interface), melhorando a compatibilidade entre as mesmas. Além do mais, devido à carga ter dimensões tão reduzidas, o material resultante pode apresentar transparência óptica (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

A maioria dos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento envolvendo nanocompósitos está focada na indústria automobilística e de embalagens. As propriedades de interesse são o aumento das resistências mecânicas e térmicas, e baixas permeabilidades a gases, a umidade e a hidrocarbonetos. Em termoplásticos de menores resistências mecânicas como as poliolefinas, a adição de cargas nanoparticuladas tem o potencial de melhorar as propriedades físicas e mecânicas da matriz a níveis que competem com os termoplásticos de engenharia. Os nanocompósitos já são materiais atrativos para peças de automóveis como painéis, assim como partes de componentes eletro/eletrônicos, utensílios domésticos e interior de aeronaves (SHERMAN, 1999).

Com o foco em embalagens, os nanocompósitos podem reduzir a permeação de gases e de vapor d'água de um material plástico, como filmes e garrafas. Embalagens não são as únicas áreas de interesse. Os nanocompósitos trazem benefícios em reduzir também a permeação de hidrocarbonetos em paredes de reservatórios, selantes, e tubulações de abastecimento de combustíveis. A partir de nanocompósitos de polipropileno, podem-se obter tanques de combustíveis com custos inferiores aos usuais obtidos a partir de estruturas de multicamadas (SHERMAN, 1999).

Conforme descrito por Cho & Paul (2001), desde 1950, estudos sobre a incorporação de argilas organofílicas em matrizes poliméricas são desenvolvidos. Entretanto, só a partir de 1986, com as pesquisas realizadas pelo grupo Toyota, nanocompósitos polímero/argila com estrutura intercalada/esfoliada foram obtidos. Em todos os estudos do grupo Toyota, os nanocompósitos foram preparados através da intercalação por polimerização *in situ* ou por solução. Contudo, Vaia e seus colaboradores (VAIA *et al.*, 1993; VAIA *et. al.*, 1995; VAIA & GIANNELIS, 1997) mostraram a possibilidade de preparar nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão direta. Desde então, esse método tem sido o preferido para a preparação de nanocompósitos com matriz termoplástica, pois com ele é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo. Além disso, é possível utilizar técnicas de processamento convencionais como extrusão e injeção (RAY & OKAMOTO, 2003).

A partir destes trabalhos, os nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse acadêmico e industrial devido a sua notável melhoria nas propriedades

quando comparados ao polímero puro e aos compósitos convencionais (RAY & OKAMOTO, 2003; COELHO, 2007).

O otimismo envolvido nesses materiais tem aumentado também em consequência do destaque que eles ganharam junto às indústrias há alguns anos. Muitos esforços em explorar os nanocompósitos têm se intensificado em consequência do crescimento de resultados comprovando o potencial dos mesmos.

Dentre os silicatos em camadas a bentonita tem sido a mais empregada na preparação de nanocompósitos poliméricos, em função de suas propriedades. Grande parte das reservas nacionais de bentonita está localizada no estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati. Enquanto que os estados de São Paulo, Bahia, Minas Gerais e Paraná ficam detém o restante.

A bentonita que tem como argilomineral predominante a montmorilonita que por sua vez pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas, tem uma estrutura em camadas onde cada camada é constituída de duas folhas de tetraedros com uma folha central de octaedros. Cada camada tem um comprimento de aproximadamente 200 nm e uma espessura de 1 nm e o espaçamento entre elas é também em torno de 1 nm (WAN *et al.*, 2003, COELHO, 2007). Os espaçamentos entre as camadas (galerias) são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente  $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{Ca}^{2+}$ , os quais balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de  $\text{Al}^{3+}$  por íons metálicos de menor valência. A troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permite a modificação das superfícies e aumenta o espaçamento intercamada para intercalação do polímero (KOH & DIXON, 2001). Este tipo de troca iônica é muito importante, pois a bentonita em seu estado natural é hidrofílica, e dispersará bem apenas em polímeros fortemente polares ou em água. No caso de polímeros hidrofóbicos, apolares, tais como poliolefinas, o tratamento orgânico é necessário para cobrir as superfícies da bentonita com uma superfície hidrofóbica. Isto permitirá a argila tratada ser dispersa no polímero para dar origem a um nanocompósito.

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais usados na produção de filmes para embalagens e são vários os estudos reportados na literatura tratando de nanocompósitos utilizando este polímero e bentonita organofílica (KUROKAWA *et al.*, 1996; LIU *et al.*, 2001; NAM *et al.*, 2001; OKAMOTO *et al.*, 2001; KAEMPFER *et al.*, 2002; WANG & WIKIE, 2003; LI *et al.*, 2003;). O PP merece atenção por

exibir uma atrativa combinação de baixo custo e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem (GARCÍA-LÓPEZ *et al.*, 2003; NOWACKI *et al.* 2004; MODESTI *et al.*, 2005; RAY *et al.*, 2007). Nestes estudos, o PP usado foi quase sempre modificado, ou enxertado com anidrido maléico, pois conforme reportado (LEBARON, 1999; KOH & DIXON, 2001; GARCÍA-LÓPEZ *et al.*, 2003; TIDJANI *et al.*; 2003; XU *et al.*, 2003) a baixa polaridade do PP, torna difícil a esfoliação e a dispersão homogênea das camadas de silicato, a nível nanométrico, na matriz polimérica. Isto é principalmente devido ao fato de que as camadas de silicato têm grupos hidroxilas polares e são compatíveis apenas com polímeros contendo grupos funcionais polares. Entretanto a organofilização, leva a camadas espaçadas com superfícies menos polares, o que promove uma maior interação entre a bentonita e o polipropileno não modificado.

Estudos realizados pelos pesquisadores do UAEMat/UFCG mostraram resultados promissores na obtenção de nanocompósitos através do processo de intercalação por fusão, empregando PP não modificado e bentonita organofílica obtida a partir de uma argila policatiônica (ANDRADE, 2003, FILHO, 2004) e PET/bentonita (LEITE,2006).

## 1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar o método de preparação mais eficiente para obtenção das argilas organofílicas bem como o efeito do tipo e teor de argila organofílica e do tipo e do teor de compatibilizante nas propriedades de filmes de polipropileno.

## 1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Purificar uma bentonita sódica (remover matéria orgânica), proveniente da Bentonit União Nordeste – Campina Grande/PB;
- ✓ Determinar os parâmetros de processo na preparação da bentonita organofílica;
- ✓ Avaliar a influência do teor de surfactante na modificação orgânica da bentonita e definir melhor razão PP - g - MA / argila;
- ✓ Avaliar a influência do tipo e do teor de bentonita organofílica na morfologia e propriedades dos nanocompósitos;
- ✓ Verificar a influência das variáveis de processo (metodologia utilizada na obtenção da argila modificada organicamente, teor de compatibilizante, tempo de processamento do nanocompósito) na morfologia e propriedades dos nanocompósitos.
- ✓ Preparar nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila empregando uma formulação otimizada;
- ✓ Avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e químicas do nanocompósito com formulação otimizada;

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve revisão da bibliografia consultada. Nele são abordados: tipos de argilas utilizadas na obtenção de nanocompósitos, classificação, modificação orgânica e surfactantes utilizados, tipos de nanocompósitos polímero/argila e suas propriedades, métodos de caracterização e nanocompósitos polipropileno/argila.

### 2.1. Argilas Esmectíticas

As argilas esmectíticas são constituídas por argilominerais trifórmicos, di ou trioctaédricos do grupo da esmectita. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  (Figura 1), e nas posições octaédricas o cátion pode ser  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou outros. Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente, com, uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga positiva por célula unitária (UTRACKI, 2004). Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions (GRIMSHAW, 1971). Ou seja, para satisfazer a eletroneutralidade, cátions de metais alcalinos situam-se entre estas camadas, hidratados em água ou em moléculas polares, penetrando no espaço interlamelar até completa esfoliação (MINISINI & TSOBNANG, 2004).

Dependendo dos cátions fixados às camadas, em dispersão aquosa ou em ambientes úmido, os cátions trocáveis se hidratam, as moléculas de água ou de compostos orgânicos podem penetrar entre as camadas de argila, até separá-las por completo (distância basal acima de 4,0 nm), ou seja, o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) aumenta. Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions através de uma reação química estequiométrica. O elevado grau de substituição isomórfica é o principal motivo para a ligação fraca entre as camadas (SOUZA SANTOS, 1992).

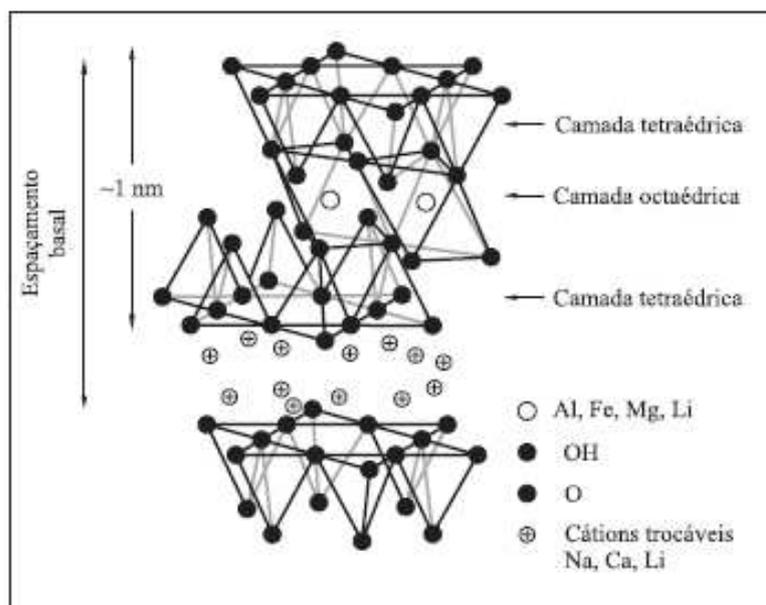


Figura 1 - Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.

Fonte: PAIVA, 2006

As argilas esmectíticas naturais possuem com maior freqüência como cátions trocáveis o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 1). A ocorrência mais comum é de esmectitas policatiônicas com predominância de um cátion como o  $\text{Na}^+$  nas bentonitas de Wyoming (EUA) ou  $\text{Ca}^+$  nas bentonitas do Mississippi (EUA). As bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única bentonita brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista – Estado da Paraíba (ZANDONADI, 1972; SOUZA SANTOS, 1992).

Argilas esmectíticas, cujo argilomineral predominante é a montmorilonita apresentam a fórmula estrutural que pode variar entre  $\text{M}_{x+y}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  e  $\text{M}_{x-y}(\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  onde  $\text{M}^+$  é cátion interlamelar e  $(x-y)$  e  $(x+y)$  variam entre 0,3 e 0,5. O cátion pode ser mono, di ou trivalente, sua abundância e facilidade de troca por outros cátions diminuem nessa ordem e não há alteração na fórmula estrutural devido a presença dos diferentes cátions (SOUZA SANTOS, 1989).

A capacidade de trocar os cátions fixados na superfície das esmectitas (devido ao desbalanceamento de carga nas arestas das partículas) e entre as camadas (devido às substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros) sem sofrer modificação na estrutura cristalina varia de 60 a

170 meq/100 g, sendo superior à dos demais argilominerais que não ultrapassa 40meq/100g. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores (SOUZA SANTOS, 1992; DPNM, 2006).

Além de adsorverem cátions inorgânicos e água, as esmectitas podem captar moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas, que podem ser derivadas de aminas, proteínas, ácidos e outros, substituem os cátions trocáveis formando camadas mono ou dimoleculares. Os cátions orgânicos também podem ser fixados rigidamente à superfície externa e reagir com outros compostos orgânicos. De acordo com o grau de substituição catiônica, o argilomineral pode adquirir um caráter parcial ou totalmente hidrofóbico, permitindo a síntese de materiais com propriedades bastante específicas. Essas argilas recobertas por substâncias orgânicas são denominadas de argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1992).

## **2.2. Argila Bentonita**

Bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. Características como: alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100, elevada área superficial (até 800 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia conferem à bentonita propriedades bastante específicas, que têm justificado uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos (DPNM, 2003).

O nome “bentonita” foi dado, em função do primeiro depósito ter sido descoberto no Fort Benton na região de Rock Creek, estado de Wyoming, Estados Unidos no ano de 1988, a uma argila que possuía a capacidade peculiar de adsorver grande quantidade de água aumentando em várias vezes o seu volume inicial formando géis tixotrópicos em concentrações muito baixas, em torno de 2% (SOUZA SANTOS, 1992).

No Brasil, as reservas de bentonita totalizaram aproximadamente 89 milhões de toneladas, das quais 51,4 % são relativas às reservas medidas, distribuídas no

estado do Paraná, município de Quatro Barras, representando 39,0 % das reservas lavráveis nacionais; no Estado de São Paulo, nos municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé, com 23,4 %; no Estado da Paraíba, no município de Boa Vista com 22,0 % e, no Estado do Piauí, no município Guadalupe com 15,6 % (DPNM, 2003).

Segundo dados da United States Geological Survey (2004), a produção mundial preliminar de bentonita em 2003 foi de aproximadamente 10,1 milhões de toneladas, destacando-se as produções dos Estados Unidos (3,97 milhões de toneladas/ano); Grécia (1,2 milhões de toneladas/ano); Comunidade dos Estados Independentes - CEI (750 mil toneladas/ano) e Turquia (600 mil toneladas/ano). O Brasil figura entre os dez principais produtores com uma produção nacional de 199 mil toneladas/ano, o que representa cerca de 2,0% da produção mundial (DPNM, 2003).

A Paraíba apresenta-se como o principal produtor de bentonita seguida por São Paulo e, atualmente, nove empresas de mineração atuam no estado, concentradas no município de Boa Vista, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A., tendo produzido cerca de 178.200 toneladas de bentonita ativada no ano de 2003 e o correspondente a 39,97 % em 2005 (de um total de 427.028 T – produção bruta e 185.038 T – beneficiada).

Os principais segmentos consumidores de argila bentonítica no mercado nacional são: indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo); indústria siderúrgica (pelotização de minério de ferro); indústria de fundição (aglomerante em sistemas de areia verde - demonstrando-se o melhor aglomerante utilizado pelas indústrias de fundição em seus processos de moldagens de peças críticas de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas); indústria de tintas e vernizes (espessante); indústria vinícola (elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos); indústria da construção civil (impermeabilizante de barragens, metrô, aterros sanitários); perfuração de poços artesianos (estabilizador de solos); indústria alimentícia animal (componente inerte – veículo – para rações); indústria farmacêutica e de cosméticos. Além dessas aplicações, como já mencionado, a bentonita está sendo muito usada na obtenção de nanocompósitos. Isto porque além de ser ambientalmente correta, naturalmente abundante e de baixo custo, ela

pode ser expandida e mesmo intercalada/delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas (WAN *et al.*, 2003).

No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada a ativação, pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se bentonita, naturalmente cálcica em sódica. A empresa paraibana BUN (Bentonita União Nordeste) responde por 74,0 %, a BENTONISA com 9,1 %, a DRESCON com 3,9 %, e a DOLOMIL com 3,3 %, da produção beneficiada nacional. A Paraíba tem sido o principal estado produtor desse bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas (PEREIRA, 2003).

As bentonitas, silicatos em camadas mais empregados na obtenção de nanocompósitos, são compostas por cerca de 80 % de montmorilonita e 20 % de impurezas como minerais acessórios, matéria orgânica e outros argilominerais como beidelita, saponita, nontronita e hectorita além de outras impurezas sendo necessária a sua purificação para garantir uma troca iônica máxima (UTRACKI, 2004). Segundo Souza Santos (1989), a matéria orgânica tem grande influência sobre a capacidade de troca das argilas por apresentar uma CTC em torno de 300 meq/100g e pode agir como colóide protetor dificultando a troca de cátions dos argilominerais. A matéria orgânica como contaminante nas argilas é composta predominantemente de substâncias húmicas adsorvidas nos sítios do Al ou do Si e que podem competir com a argila durante as reações de troca iônica, resultando em uma baixa conversão da organofílica. Assim, estes contaminantes devem ser seletivamente removidos, sem haver mudança estrutural na argila para garantir uma troca iônica máxima.

### 2.2.1. Classificação das Bentonitas

As bentonitas classificam-se segundo seu cátion presente em: homocatiônica, sódica ou cálcica, tendo o sódio ou cálcio respectivamente como cátion preponderante (Figura 2); policatiônica, quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, é o caso da maioria das ocorrências, a exemplo de Boa Vista, PB, Brasil (VALENZUELA-DÍAZ *et al.*, 1992; SOUZA SANTOS, 1992).

Para uso industrial existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham as quais são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas e

as que incham em presença de solventes, onde o sódio é o cátion interlamelar preponderante (VALENZUELA-DÍAZ *et al.*, 1992).

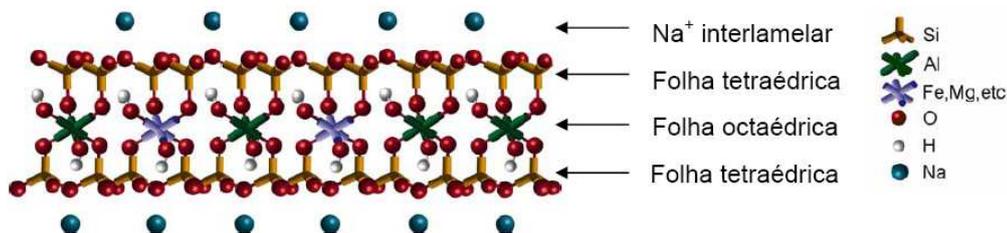


Figura 2 - Estrutura de argila predominantemente sódica.

Fonte: VALADARES, 2005

A diferença no inchamento das bentonitas sódicas e cálcicas decorre da força de atração entre camadas, que é maior na presença de  $\text{Ca}^{+2}$ , reduzindo a quantidade de água adsorvida, e com  $\text{Na}^+$  há menor força, permitindo mais água adsorvida entre camadas como mostrado na Figura 3 (SOUZA SANTOS, 1989; AMORIM, 2003)

#### 2.2.1.1. Bentonitas que não Incham em Presença de Solventes

As bentonitas que não incham em presença de solventes são aquelas que não têm sódio como cátion interlamelar preponderante. São geralmente cálcicas ou policatiônicas e quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares. Ao contrário das bentonitas sódicas em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; não se dá o desfolhamento acentuado das partículas e estas precipitam rapidamente em dispersões aquosas (SOUZA SANTOS, 1989; VALENZUELA-DÍAZ, 1999).

As bentonitas que não incham podem ter a composição mineralógica semelhante à das bentonitas que incham, diferindo apenas nos cátions trocáveis (SOUZA SANTOS, 1989), predominantemente Ca e Mg, e ainda por não evidenciar tixotropia. Embora haja usos que são comuns a ambos os tipos de bentonita, existe um uso que é específico do tipo que não incha e que parece ser consequência do cálcio ou magnésio ser os cátions trocáveis (GOMES, 1988). Por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, estas bentonitas produzem argilas ativadas, que

são utilizadas no descoramento ou branqueamento de óleos e gorduras minerais, vegetais e animais (SOUZA SANTOS, 1989).

A troca do sódio por cálcio ou magnésio em uma bentonita sódica destrói a propriedade de inchar e dispersar espontaneamente em água, além da tixotropia. A argila, em dispersão aquosa, sedimenta e permanece precipitada ou floculada, não formando géis tixotrópicos, isto é, não mais defloculam espontaneamente em água.

### *2.2.1.2. Bentonitas que Incham em Presença de Solventes*

As bentonitas sódicas quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água, apenas até a quantidade correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Porém em meio aquoso, essas argilas adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume. Essa adsorção contínua promove o desfolhamento das partículas proporcionando às argilas esmectíticas, que incham em água, os seus usos tecnológicos exclusivos típicos (VALENZUELA-DÍAZ, 1999). Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem inchar em meio orgânico, portanto, devem ser do tipo organofílicas.

Não sendo essas argilas naturalmente organofílicas elas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com sais quaternários de amônia e serem transformadas em argilas organofílicas. O solvente específico associado à capacidade de inchar da argila organofílica dependerá do tipo de bentonita sódica utilizada como matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônia e do processo de obtenção da argila organofílica (VALENZUELA-DÍAZ, 1999; FERREIRA *et al.*, 2002). As argilas organofílicas além da propriedade de inchar até vinte vezes o volume da argila seca mediante a presença de solventes orgânicos específicos apresentam ainda a propriedade de formar dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses solventes específicos.

A Figura 3 apresenta uma representação esquemática da hidratação de argilas esmectíticas sódica e cálcicas.

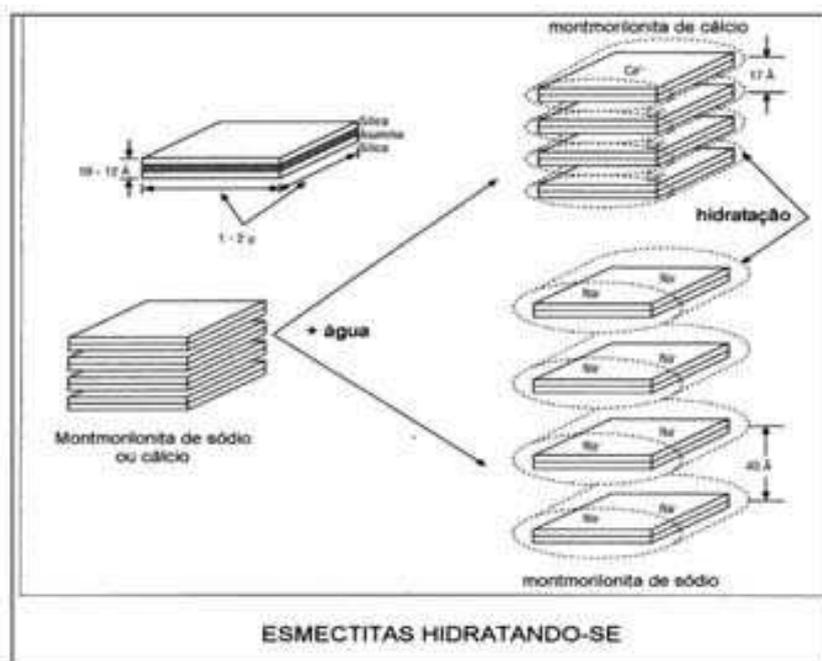


Figura 3 - Hidratação da esmectita sódica e cálcica.

Fonte: LUMMUS & AZAR, 1986

### 2.2.2. Modificação Orgânica das Bentonitas (Organofilização)

O primeiro uso industrial de bentonitas modificadas organicamente (organofilizadas) foi desenvolvido por Jordan (1949) na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70 °C, substituindo os sabões de cálcio ou alumínio. Esses produtos receberam os nomes comerciais de "Bentonas" e "Astrotone". A seguir, estas foram usadas em lugar de bentonita sódica em fluidos tixotrópicos contendo líquidos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, especialmente no oceano e em camadas salinas. Atualmente, além destas aplicações, as bentonitas organofílicas são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas e, mais recentemente, na preparação de "nanocompósitos polímero/bentonita organofílica".

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma esfoliação bem sucedida de suas partículas na matriz polimérica. Isso ocorre porque, a natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila, mais compatível com polímeros orgânicos podendo ser agente reforçante na síntese de nanocompósitos argila/polímero (LEE & KIM, 2002).

Nas bentonitas, devido às substituições de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  dentro da camada tetraédrica ou de  $\text{Mg}^{+2}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , há carregamento superficial negativo e esse

desequilíbrio de cargas é neutralizado por adsorção de cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) atraídos à superfície do mineral. Em função do  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$  serem hidratados na presença de água, a superfície da argila é hidrofílica, tornando essas argilas ineficazes para compostos orgânicos (XI *et al.*, 2004; AKÇAY & AKÇAY, 2004; KOZAK & DOMKA, 2003; BILGIÇ, 2005).

Fukushima & Inagaki (1987) demonstraram que uma argila esmectítica organofílica poderia ser utilizada em vez da argila esmectítica sódica na formação do nanocompósito polímero-argila organofílica. Devido ao fato da argila organofílica ter um maior espaçamento basal, o suficiente para que o monômero possa ser intercalado entre as camadas, resultando assim o nanocompósito polímero-argila organofílica.

As bentonitas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais de amônia, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono de fórmula geral:  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$  ou  $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$ , onde R é a cadeia longa de hidrocarboneto alquil (BOYD *et al.*, 1988). O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita altamente delaminada, ou seja, cujas camadas encontram-se totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos (Figura 4). Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de solventes e facilidade de troca de cátions, sendo as sódicas as bentonitas mais indicadas para as reações de troca com os sais de amônia (VALENZUELA DÍAZ, 1999). Segundo Laba (1993) e Jordan (1949), nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônia ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilominerais, de modo que a argila passa de hidrofílica para hidrofóbica, expandindo e formando gel tixotrópico em meio orgânico, aumentando o espaço basal entre camadas (VALENZUELA-DÍAZ, 1999; XI *et al.*, 2004; LE PLUART, *et al.*, 2004).

A Figura 4 apresenta uma ilustração da síntese da argila organofílica a partir da argila montmorilonita sódica modificada com sais quaternários de amônia.

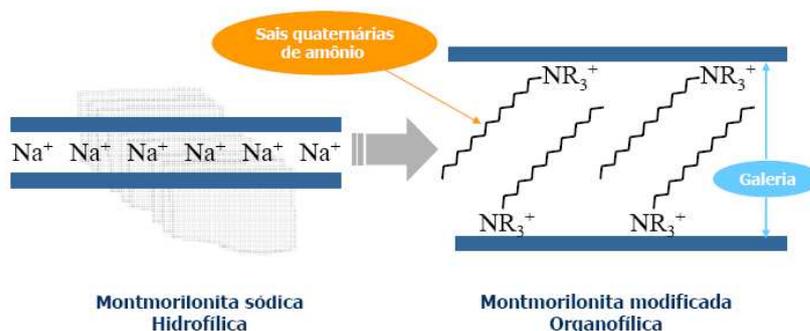


Figura 4 - Síntese da argila organofílica a partir da montmorilonita sódica

Fonte: BRASKEM, 2007

A diferença no espaçamento basal se dá de acordo com a quantidade de carbono na cadeia do sal. Quanto maior o espaçamento maior a quantidade de carbono existente no sal. Jordan (1949), investigou em detalhes a formação de géis de montmorilonita e alquilamônio como função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática. Ele verificou que o argilomineral somente adquire propriedades organofílicas, incluindo capacidade de inchamento, se 50 % da área de suas lamelas for coberta por substâncias orgânicas, o que só ocorre na presença de sais de amônia com cadeia linear de no mínimo 12 carbonos. Também foi observado que os líquidos orgânicos com maior inchamento foram os que apresentavam simultaneamente características organofílicas e polares.

Valenzuela-Díaz *et al.* (1999), estudaram os métodos de obtenção e as propriedades reológicas de argilas organofílicas utilizando esmectitas sódicas naturais e sais de amônia comercial com diferentes comprimentos de cadeia orgânica. Eles verificaram que os sais com cadeias longas cerca de 18 carbonos apresentaram melhores resultados tanto de distância interplanar quanto de inchamento.

De forma simplificada, as cadeias são visualizadas formando camadas laterais (quando seu eixo longitudinal é paralelo à superfície do argilomineral) simples ou duplas ou arranjos estendidos parafínicos (quando seu eixo longitudinal está orientado no mesmo sentido da normal à superfície do argilomineral) em camadas simples ou duplas, conforme pode ser visto na representação esquemática da Figura 5. O espaçamento interlamelar depende do tipo de estrutura

formada e do ângulo entre o eixo longitudinal da cadeia e a normal à superfície da lamela (LAGALY, 1986).

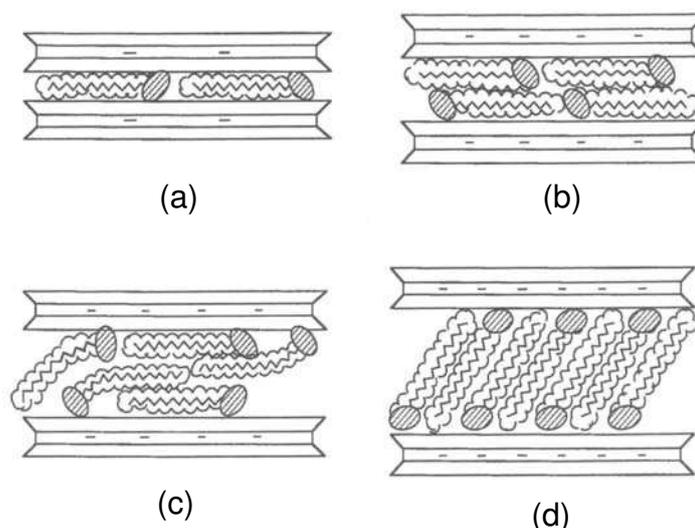


Figura 5 - Representação esquemática dos possíveis arranjos para as camadas orgânicas do sal: a) lateral em camadas simples; b) lateral em camada dupla; c) lateral estendida em camada simples; d) arranjo lateral estendida em camada dupla.

Fonte: LAGALY, 1986

Após a troca, as argilas apresentam a propriedade de se expandir em solventes orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica e sal quaternário de amônia e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão se expandir (FERREIRA *et al.*, 2002).

Valenzuela-Díaz (1999, 2001), em estudo sobre a obtenção de argila organofílica usando argila esmectítica policatiônica e sal quaternário Arquad 2HT-75, verificou o êxito da intercalação das moléculas do sal quaternário entre as lâminas do argilomineral, que passou a apresentar distância basal  $d_{001}$  superior a 0,3nm.

Silva *et al.* (2002), prepararam argilas organofílicas a partir de bentonitas de Campina Grande-PB, com o sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônia e observaram, através de DRX's a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio entre os espaços interlamelares dos argilominerais.

José *et al.* (2001) sintetizaram duas argilas organofílicas a partir de uma bentonita nacional proveniente do Estado da Paraíba (verde clara) e uma bentonita

norte-americana (Wyoming), utilizando o sal quaternário de amônio cetil trimetil amônia. As bentonitas preparadas foram caracterizadas por análise de difração de raios-X; espectroscopia no infravermelho; inchamento de Foster em álcool etílico, óleo de soja, óleo diesel e tolueno e adsorção de soluções aquosas de fenol pelas bentonitas organofílicas. Os resultados dos ensaios de caracterização mostraram a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio nas bentonitas organofílicas preparadas. As argilas organofílicas apresentaram inchamento de Foster nos diversos líquidos orgânicos estudados. Foram obtidas altas adsorções em Fenol principalmente para argila brasileira – verde clara - (85 %) em relação à argila importada - Wyoming - (45 %) mostrando que estas argilas organofílicas sintetizadas podem ter papel efetivo na retenção de fenol presente em resíduos perigosos.

Viana *et al.* (2002) estudaram a obtenção de argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. Os autores sintetizaram duas argilas organofílicas partindo de uma argila esmectítica brasileira (verde clara) e uma norte-americana (Wyoming). Foi utilizado o sal quaternário de amônio cloreto de alquil-benzil-dimetil-amônio. Por análise de difração de raios-X e por espectroscopia no infravermelho verificou-se a efetiva intercalação dos cátions orgânicos entre as lamelas dos argilominerais. Os ensaios de Inchamento de Foster mostraram que a argila organofílica obtida a partir da bentonita nacional apresentou maior potencial para ser utilizada como sorvente de hidrocarbonetos.

Kozak & Donka (2003) modificaram organicamente uma argila sódica comercial com o sal orgânico cloreto de (alquiloximetil) dodecildimetil amônio. A argila modificada foi caracterizada por DRX, FTIR e MEV. A distância interplanar basal ( $d_{001}$ ), determinada por DRX aumentou de 1,227 nm para 1,557 nm após a modificação. Através dos dados de FTIR verificaram a presença das moléculas do sal na argila através do aparecimento de bandas correspondente a estiramento de ligações C-C ( $1468\text{ cm}^{-1}$ ) e vibrações de ligações C-H ( $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $2856\text{ cm}^{-1}$ ) pertencentes ao sal orgânicos. Os resultados de MEV revelaram a tendência de formação de aglomerados quando a argila foi modificada organicamente.

Lee & Lee (2004) sintetizaram bentonitas organofílicas a partir de uma argila esmectítica proveniente da Coréia, empregando uma série de sais orgânicos com diferentes pesos moleculares. Através de TG foi calculado o teor de sal orgânico incorporado. Argilas organofílicas obtidas com sais de maiores massas moleculares

tiveram maior teor de sal incorporado. Porém, em termos de número de moles, foi constatado que argilas tratadas com sais orgânicos de massas moleculares menores tinham um maior número de moles de moléculas de sal orgânico. As análises por difração de raios-X mostraram que as maiores distâncias interplanares basais foram obtidas para as argilas organofílicas onde sais com maiores massas moleculares foram empregados.

Sánchez-Martin *et al.* (2008) mostraram a influência da estrutura da argila e da natureza do surfactante na capacidade de adsorção das argilas e a importância de se considerar também a composição mineralógica do solo quando da seleção do surfactante a fim de estabelecer estratégias mais eficientes para remediar contaminação do solo e da água por poluentes orgânicos.

Apesar dos sais de amônio serem os aditivos orgânicos mais utilizados (devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral), aminoácidos, silanos e outras substâncias orgânicas podem intercalar entre as lamelas do argilomineral. A função desses agentes é diminuir a energia superficial do argilomineral e aumentar a sua molhabilidade pelo polímero e podem conter grupos funcionais que reajam com o polímero e melhorem a adesão entre a fase inorgânica e a matriz.

Souza Santos afirma que a preferência quanto ao uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que sua eficiência de troca chegue a 100%. Além disso, a expansão que ocorre na distância interplanar basal que passa de valores geralmente entre 1,2 e 1,6 nm para valores situados entre 2,0 e 4,0 nm, permite seu estudo preciso por técnicas como difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho e dá informação sobre a forma como os íons do sal (argilas organofílicas) estão orientados na argila (LAGALY, 1986; VALENZUELA-DÍAZ, 1999).

A Figura 6 apresenta um diagrama esquemático de uma argila organofílica, onde uma molécula de sal quaternário foi introduzida nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica.

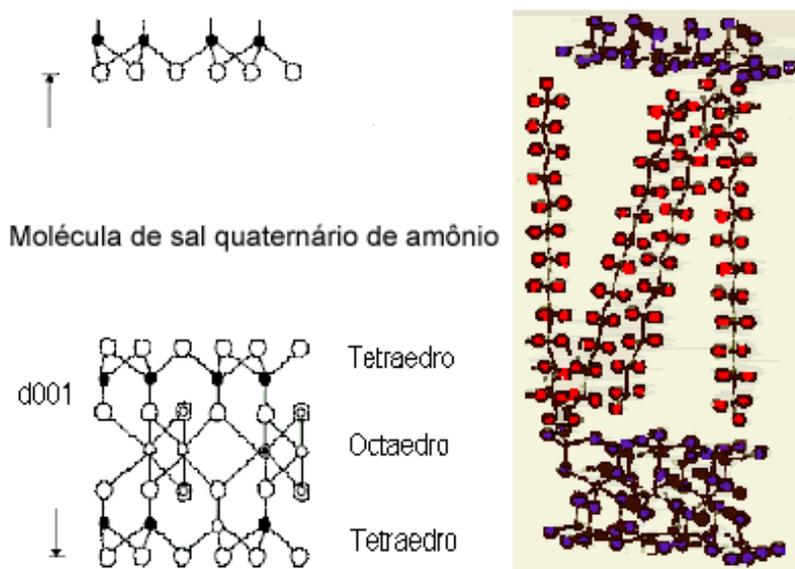


Figura 6 - Representação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita.

Fonte: ANON 1, 2003.

Devido às suas características peculiares as argilas organofílicas são amplamente utilizadas nas indústrias como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e no controle do meio-ambiente (LAGALY, 1986). Recentemente as argilas organofílicas estão sendo utilizadas como carga na obtenção de nanocompósitos visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas.

### 2.2.3. Sais Quaternários de Amônio

Os cátions quaternários de amônio, também conhecidos como: sais quaternários de amônio, composto quaternário de amônio ou “Quats”, são cátions de sais quaternários de amônio com um anion. Quats são íons positivamente carregados de estrutura  $NR^{4+}$  onde R é qualquer radical alquila. Ao contrário do próprio íon amônio  $NH^{4+}$  e dos cátions amônio primário, secundário e terciário, os cátions quaternários de amônio ficam carregados eletricamente permanentemente, qualquer que seja o pH do meio. Eles são sintetizados através da alquilação completa da amônia ou outras aminas.

A Figura 7 apresenta a fórmula geral do sal quaternário de amônio.

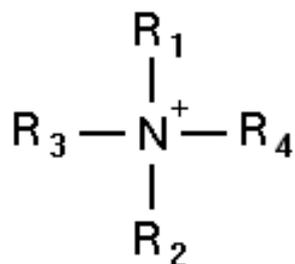


Figura 7 - Representação da fórmula geral do sal quaternário de amônio

Fonte: própria

A maioria das aplicações para os quats está relacionada à sua fortíssima afinidade nas superfícies, o que os torna poderosos surfactantes. Os surfactantes são agentes tensoativos, ou seja, são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (ROSSI *et al.*, 2006). Eles adsorvem em quase toda a superfície resultando na formação de uma monocamada. Essa monocamada lipofílica e a neutralização das superfícies, bem como suas boas propriedades de molhabilidade e adesividade, permitem aos sais quaternários de amônia serem utilizados em muitos campos de aplicação diferentes.

As propriedades dos sais quaternários de amônio variam de acordo com o número e comprimento da cadeia alquil - introdução de vários grupos ativos nas moléculas - seleção do anion correspondente (cloreto, brometo, etc.)

Os sais quaternários de amônio contêm um grupo hidrofóbico como, por exemplo, o grupo cetil no brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). Este grupo tem um caráter lipofílico e assim repele a água. Quando absorvido em superfícies este grupo oleoso estende para fora da superfície.

No cátion amônio os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, gerando os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio de bentonitas sódicas, produzindo compostos estáveis.

Os métodos de preparação de sais quaternários de amônio são muitos e variados dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes (VALENZUELA-DÍAZ, 1994). Segundo Bathina & Reck as aminas de cadeia longa são produzidas

industrialmente a partir de ácidos graxos, os quais são misturas de ácidos com cadeias alquílicas com diferentes comprimentos; por tratamento com amônia, seguida de hidrogenação catalítica da nitrila obtida; obtendo assim aminas primárias, secundárias e terciárias (BOTELHO, 2006).

Segundo Reck, a amina quaternária (sal quaternário de amônia) é obtida pela adição de grupos metil ou benzil. As condições de conversão determinam se as aminas quaternárias produzidas são mono, bi ou trialquílicas. Se o processo visa a produção de umas delas, as outras duas sempre se formam como impurezas. Dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônia (BOTELHO, 2006).

O estudo de materiais nanocompósitos orgânico/inorgânicos tem como objetivos principais a exploração de novas metodologias de síntese, a combinação de diferentes materiais, a funcionalização de materiais nanocompósitos e ainda a modificação desses materiais para aplicações industriais (VASILIEV, 2001). Esses materiais apresentam imenso potencial de aplicação em uma variedade de tecnologias avançadas, que vão desde materiais estruturais que incluem matrizes para compósitos de alto desempenho e materiais funcionais, até suporte para catálise, sensores e vidros ativados (WESSEL, 2004).

Os primeiros agentes compatibilizantes usados na síntese de nanocompósitos (híbridos de poliamida 6 e argila) foram aminoácidos (OKADA *et al.*, 1990). Desde então, outros tipos de agentes de compatibilização foram usados na síntese de nanocompósitos. Os íons de alquil amônio são os mais populares porque eles podem ser trocados facilmente com os íons situados entre as camadas das argilas. Silanos foram usados por causa da habilidade de reagir com os grupos hidroxila situada à superfície e às extremidades das camadas da argila (KORNMAN, 1999).

Além de poderem ser trocados facilmente os íons de alquil amônio podem ser intercalados facilmente entre as camadas de argila e podem oferecer uma boa alternativa para substituir os aminoácidos durante a síntese de nanocompósitos. Os íons de alquil amônio mais amplamente usados são baseados em alquil aminas primárias.

Um importante fator que reflete na estrutura dos nanocompósitos resultantes é o comprimento dos íons de amônio. Lan *et al.* (1995), mostraram, por exemplo, que aqueles íons de alquil amônio com cadeia longa, maior que oito átomos de

carbono favoreciam a síntese de nanocompósitos delaminados enquanto que íons de alquil amônio com cadeias menores conduziam à formação de nanocompósitos intercalados. Íons de alquil amônio baseado em aminas secundárias também foram usados com sucesso (WANG *et al.*, 1988).

Os íons de alquil amônio permitem reduzir a energia superficial da argila de forma que a espécie orgânica com polaridade diferente possa ser intercalada entre as camadas da argila.

A série homóloga de alquilaminas ( $\text{RNH}_2$ ) pode ser facilmente sintetizada e por outro lado,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  reage com HCl formando o cátion quaternário de amônio  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$  que pode trocar com o  $\text{Na}^+$  da esmectita sódica. O interesse em se estudar uma série homóloga de compostos é o de que se poder esperar uma variação de propriedades à medida que o número de átomos de carbono aumenta nos membros da série. (SOUZA SANTOS, 1992).

Sais quaternários de amônia, em que um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de “colóides organofílicos” ou argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1992).

Os sais quaternários de amônia são os catalisadores de transferência de fase mais utilizados e muitos estão disponíveis comercialmente, tais como: cloreto de metiltrioctilamônio (Aliquat ® 336), cloreto de metil-trialquil (C8 - C10) amônio (Adogen ® 464), cloreto ou brometo de benziltriethylamônio (TEBA ou TEBA-Br), hidrogenossulfa-to, hidróxido e haletos de tetra-n-butilamônio, hidróxido debenziltrimetilamônio (Triton B), etc. (LUCCHESI & MARZORATI, 2000).

Hoje é enorme a quantidade de informação sobre a estrutura cristalina dos "quats", devido ao grande número de diferentes ligantes que foram sintetizados com quaternários de amônio para diferentes usos industriais. Segundo Souza Santos (1992), os compostos com argilas organofílicas obtidas a partir de sais quaternários de amônia não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes. Em usos domésticos, são empregados como amaciantes de tecidos; como condicionadores de cabelo e como germicidas; são utilizados também em cosméticos, graxas lubrificantes e tintas.

### 2.3. Nanocompósitos Polímero/Argila

Nas duas últimas décadas vem sendo realizado uma série de estudos no sentido de desenvolver compósitos de matriz polimérica contendo cargas com dimensões nanométricas. Morfologicamente, o formato da partícula componente da carga pode ser isodiamétrico (cubo ou esfera) ou anisodiamétrico (fibra ou placa); este último é o caso dos argilominerais, cujo formato somente pode ser observado diretamente por MET. Esses materiais, denominados de nanocompósitos, podem apresentar propriedades similares às dos compósitos convencionais de matriz polimérica em baixos níveis de carregamento, bem como novas propriedades muitas das vezes superiores às dos compósitos tradicionais (COELHO, 2007).

O termo nanocompósito foi inventado por Roy e colaboradores que desenvolveram o processo sol-gel e que em 1984, modificaram-no para produzir materiais heterogêneos. Desta forma, prepararam diversos materiais nano-heterogêneos di- e multi-fásicos. Segundo os autores, o termo "nanocompósito" refere-se à compósitos de mais de uma fase sólida gibbsiana, onde ao menos uma dimensão está na faixa nanométrica, e tipicamente todas as fases estão na faixa de 1 a 20 nm (COELHO, 2007).

O Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota demonstrou em 1970 que as camadas 2:1 de uma esmectita organofílica poderiam ser dispersas (esfoliadas) em um polímero de engenharia, gerando os chamados nanocompósitos polímero-argila. Os nanocompósitos polímero-argila apresentaram melhoria nas propriedades, tais como rigidez, resistência ao impacto e à flexão mais elevados que os dos compósitos com as cargas tradicionais, micrométricas. Os efeitos da adição de 5 % de montmorilonita organofílica foi equivalente a 40 % em massa de talco como carga em náilon - 6 e polipropileno. A Toyota patenteou o processo de fabricação do nanocompósito, o qual passou a ser utilizado para partes internas de veículos automotivos em todo o mundo (COELHO, 2007).

Em 1990 os pesquisadores da Toyota desenvolveram uma nanoestrutura a partir de um polímero (Poliamida - 6) e uma argila organofílica (montmorilonita), que mostrou melhoramentos consideráveis das propriedades mecânicas, propriedades de barreira e resistência térmica, quando comparado com a matriz pura, contendo baixos teores de carga (4 % em peso).

Os principais nanocompósitos polímero-montmorilonita organofílica sintetizados desde então foram com poliamidas (como náilon-6), epóxi, polipropileno e polipropileno tereftalato, mas um número muito grande de outras matrizes poliméricas também vem sendo estudados (COELHO, 2007). Pesquisas sobre nanocompósitos polímero/argilas organofílicas têm sido desenvolvidas por muitos autores dentre eles podemos citar: Pinnavaia (1996); Giannelis (1996); Mulhaupt (1997); Camino (2000); Dubois (2000). Nos vários estudos diversos polímeros termorrígidos e termoplásticos têm sido empregados como matriz para os nanocompósitos. Dentre os diversos termoplásticos o poliestireno (VAIA *et al.*, 1993; MOET *et al.*, 1994), poli(metacrilato de metila) (BIASCI *et al.*, 1994), polibutadieno acrilonitrila (MOET *et al.*, 1994), poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (MESSERSMITH, 1995), poli(óxido de etileno) (LEMMON *et al.*, 1995), poliamida (PINNAVAIA *et al.*, 1994; YANO *et al.*, 1997), polidiacetileno (SRIKHIRIN *et al.*, 1998) foram usados para sintetizar nanocompósitos de polímeros-argila através de diferentes métodos (WANG & WILKIE, 2003).

Com a utilização dos silicatos em camadas como reforço para polímeros a interação entre polímero/argila pode aumentar consideravelmente devido à elevada razão de aspecto dessas argilas e características únicas de intercalação/esfoliação. Isto maximiza a interação entre os componentes ampliando o número de superfícies e interfaces carga/matriz (ORÉFICE *et al.*, 1997; CHO & PAUL, 2001). Para aperfeiçoar a dispersão de argilas em polímeros, a bentonita deve ser organofílica, aumentando a distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) e inserindo cadeias orgânicas (LEE & KIM, 2002; ARAÚJO *et al.*, 2004). A adição mínima de argila organofílica intensifica propriedades mecânicas e térmicas significativamente, decorrente da grande área de contato entre polímero e argila na nanoescala.

Segundo Morgan & Harris (2003), as cargas dentro nos nanocompósitos não estão somente em seu tamanho de partícula nanométrico, mas dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica. Para que isto seja possível a argila empregada deve ser submetida a um tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas. Pois no seu estado natural é hidrofílica, e somente dispersa bem em polímeros polares ou em água não interagindo com polímeros hidrofóbicos apolares como poliolefinas.

Os métodos de preparação de nanocompósitos são divididos dentro de três grupos: intercalação por polimerização *in-situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão.

A intercalação por polimerização *in-situ* é um método baseado no uso de um ou mais monômeros que podem ser polimerizados linearmente *in-situ* ou reticulados, e foi o primeiro método usado para sintetizar nanocompósitos polímero-silicato em camadas e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. Neste método, a argila organofílica é dispersa e inchada no monômero para, a seguir, a reação de polimerização ser iniciada com a adição do agente de cura (MESSERSMITH & GIANNELIS, 1995).

A Figura 8 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos pela polimerização *in situ*.

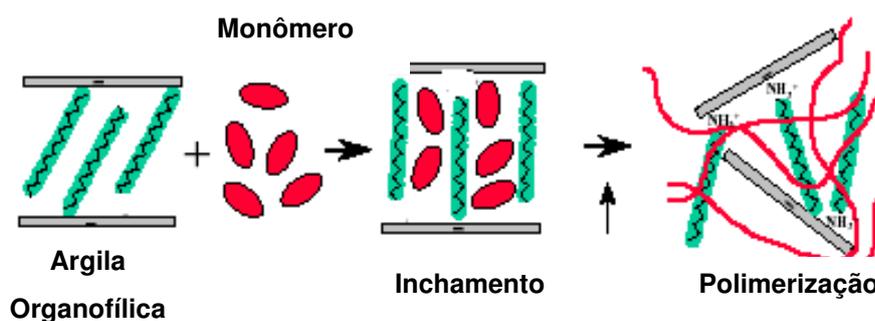


Figura 8 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização *in situ*.

Fonte: KORNMANN, 1999

A intercalação por solução emprega um sistema de solvente no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas (inchadas) em solventes, tais como: água, tolueno ou clorofórmio. Inicialmente a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente; a seguir uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação do polímero nas lamelas; posteriormente o solvente é retirado por evaporação. Polímeros solúveis em água, tais como poli (álcoolvinílico), poli (vinil pirrolidona), poli(óxido de etileno) e poli(álcool vinil etileno) têm sido intercalados dentro dos espaços entre as camadas de argila através deste método. Do ponto de vista comercial, a intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico (SHEN et al.,

2002). No entanto, este tipo de síntese permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (KORNMANN, 1999).

A Figura 9 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução

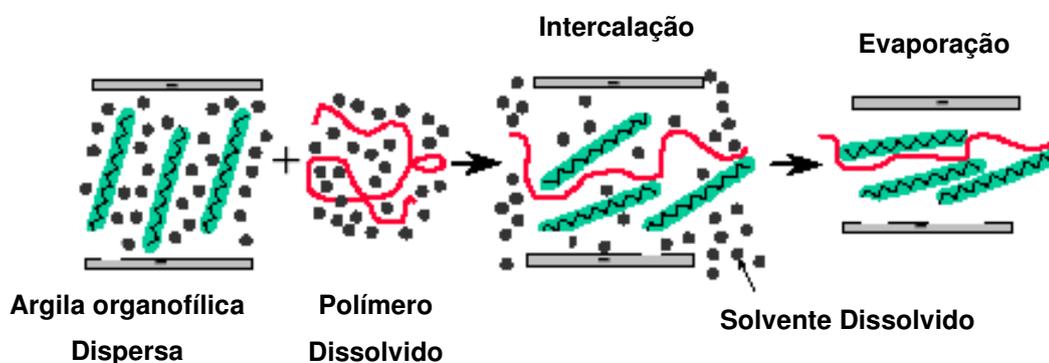


Figura 9 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.

Fonte: KORNMANN, 1999

A intercalação por fusão, cuja representação esquemática está apresentada na Figura 10, tem se tornado o método mais atrativo desde que foi introduzido em 1990 por Giannelis. Neste método de intercalação, o polímero é misturado com a argila organofílica e a seguir processado para fundir (ou amolecer) o material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas. Polímeros tais como poli(óxido de etileno), poliestireno e uma série de polímeros derivados de estireno, copolímeros (estireno-butadieno), poliamida 6 e copolímero dibloco de polietileno-poli(etileno glicol) têm sido intercalados por fusão dentro de argilas, predominantemente dentro de camadas de silicatos que têm sido modificadas organicamente. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem tanto sobre a intercalação por polimerização quanto sobre a intercalação por solução. Primeiro este método é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos. Segundo é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento correntes, o que permite o desenvolvimento de nanocompósitos através do uso de equipamentos comuns de transformação como misturadores, extrusoras, e injetoras (SHEN *et al.*, 2002).

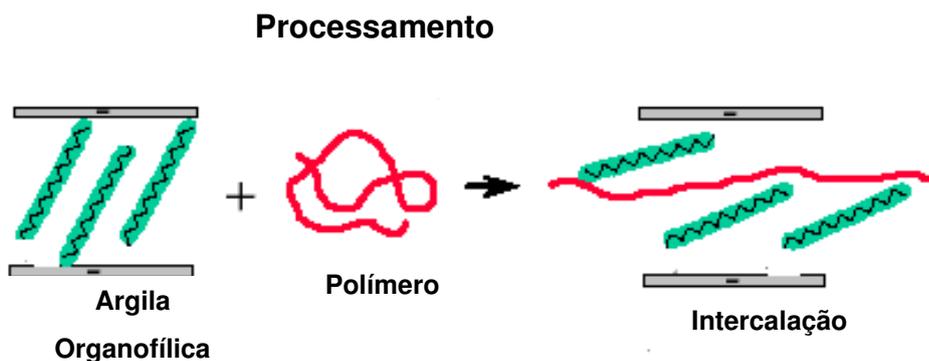


Figura 10 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.

Fonte: KORNMAN, 1999

Três diferentes estruturas podem ser formadas após a síntese dos compósitos polímero-argila, de acordo com a natureza dos componentes utilizados (argila, aditivo orgânico e matriz polimérica) e o método de preparação. Se o polímero não intercalar entre as camadas de argila, a estrutura formada será semelhante à de um microcompósito e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora de propriedades. Neste caso não ocorre a formação de um nanocompósito verdadeiro. Caso poucas cadeias poliméricas intercalem entre as lamelas de argila organofílica aumentando a separação basal das mesmas sem destruir o empilhamento natural da argila, a estrutura formada é uma estrutura multicamadas, na qual as camadas alternadas de polímero e argila possuem distância repetitiva de nanômetros. Esse sistema é conhecido como nanocompósito intercalado. No entanto, quando a quantidade de cadeias intercaladas nas galerias é suficiente para aumentar a distância interplanar a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as camadas, o nanocompósito obtido é denominado esfoliado ou delaminado. Nessa situação as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homoganeamente dispersas na matriz polimérica, orientadas aleatoriamente, podendo estar separadas por dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento e, por isso, é chamado de nanocompósito delaminado ou esfoliado (KORNMAN, 1999).

Em resumo, a intercalação ocorre quando uma pequena quantidade de polímero penetra nos espaços das galerias entre as lamelas de argila, gerando separação que variam de 2,0 – 3,0 nm e a esfoliação ou delaminação ocorre quando o polímero promove a separação das lamelas de 8,0 – 10,0 nm ou mais.

Boa delaminação e dispersão no nanocompósito consistem na separação das camadas homogêneas distribuídas no polímero (DENNIS *et al.*, 2001)

A Figura 11 mostra uma representação esquemática das possíveis estruturas obtidas após a síntese de nanocompósitos.

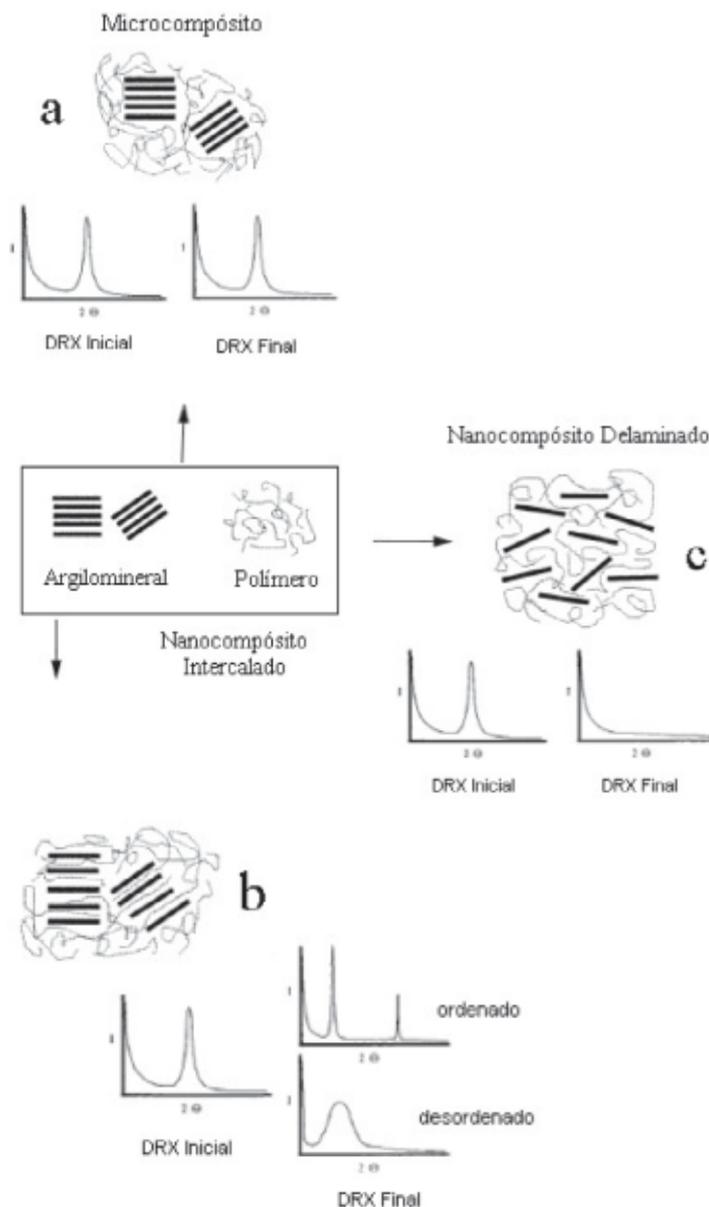


Figura 11 - Representação esquemática dos três casos extremos, típicos de compósitos polímero/argila possíveis de serem obtidas na interação polímero + argilomineral.

Fonte: COELHO, 2007

### 2.3.1. Propriedades de Nanocompósitos Polímero/Argila

A melhoria nas propriedades dos nanocompósitos depende de fatores tais como: área superficial, característica geométrica e estrutural do reforço bem como de sua razão de aspecto, grau de dispersão e orientação na matriz e da adesão na interface matriz-reforço (CHO & PAUL, 2001; SOUZA SANTOS, 1989). As nanopartículas têm uma área de superfície elevada, que quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades destas, relacionadas com a interação química entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como por exemplo, no comportamento térmico e/ou mecânico (BOTELHO, 2006).

A formação de nanocompósitos polímero/argila promove ainda modificações significativas nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz polimérica, uma vez que esse sistema é homogêneo e as interações polímero/argila são maximizadas devido à maior exposição da superfície das camadas ao polímero. As explicações para o reforço promovido pela argila organofílica estão relacionadas às propriedades interfaciais e a mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato com as lamelas. A melhoria nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young tem sido relacionado com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; a densidade de carga lamelar e as interações interfaciais polímero-argila (KOJIMA *et al.*, 1993; SHI *et al.*, 1996; SHIA *et al.*, 1998).

As propriedades mecânicas dos produtos são afetadas pelo grau de esfoliação que por sua vez depende do tratamento químico da argila e das condições de processamento. Para a obtenção de uma estrutura esfoliada são necessários fatores tais como: fortes interações argila/macromoléculas do polímero, campo de tensão e tempo de residência adequados. A presença de grupos funcionais nos polímeros também favorece a esfoliação e dispersão homogênea dos silicatos em camadas. Isto porque os oxigênios presentes na superfície externa dos silicatos em camadas são compatíveis com polímeros contendo grupos funcionais polares (SÁNCHEZ-SOLÍS *et al.*, 2004).

As melhorias consideráveis de resistência à tração e do módulo elástico oferecidas pelo nanocompósito delaminado na estrutura de híbridos de

poliamida 6-argila foram descritos primeiramente pelos pesquisadores da Toyota (OKADA *et al.*, 1990). Eles mostraram que a resistência à tração de poliamida - 6 foi aumentada em 55 % e o módulo em 90 % com a adição de penas 4 % em peso de argila. Vários outros pesquisadores também avaliaram as propriedades elásticas de nanocompósitos de polímeros-argila e sugeriram que o desempenho destes está relacionado ao grau de delaminação da argila na matriz de polímeros que aumenta a interação entre as camadas de argila e o polímero. Várias explicações foram dadas sobre as propriedades de reforço de híbridos de polímeros-argila baseado nas propriedades interfaciais e na mobilidade restringida das cadeias de polímeros. Shi *et al.* (1996), propuseram que o fator dominante seria que a interface tem efeito direto na ligação (adsorção) do polímero com as camadas de argila. Shia *et al.* (1998), desenvolveram um modelo de interface para prever o módulo de Young de nanocompósitos de elastômeros-argila que também sugere a importância da interface.

Usuki *et al.* (1995), também sugeriram que a forte interação iônica entre poliamida-6 e camadas de silicato pudesse gerar alguma cristalinidade na interface e poderia explicar parte do efeito de reforço. Kojima *et al.*, (1993), descreveram um conceito onde, a melhoria de módulo elástico em híbrido poliamida-6/argila deve-se a contribuição de uma região contraída onde as cadeias de polímeros têm uma mobilidade restrita em consequência da presença das lamelas de argila. Durante tracionamento parte da força é transferida para as lamelas que a absorve impedindo o deslocamento das cadeias poliméricas (Figura 12).

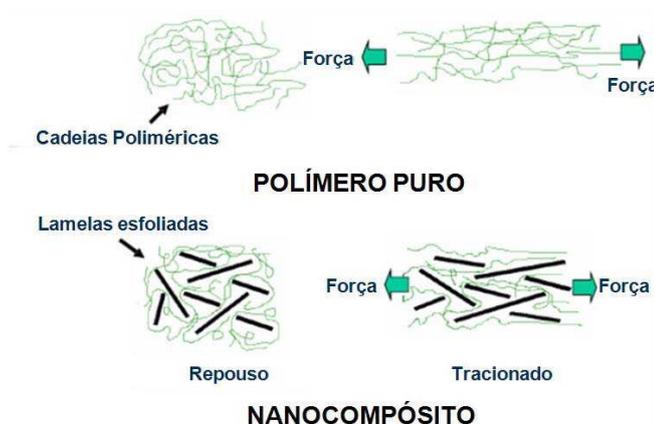


Figura 12 - Representação esquemática da restrição da mobilidade do polímero no nanocompósito devido à adição da argila.

Fonte: ORBYS, 2008

Os nanocompósitos polímero/argila também apresentam propriedades térmicas, óticas (transparência, opacidade) e de resistência a solventes melhoradas com a incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito. Isto porque as argilas podem atuar como isolantes e como barreira para o transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição. Assim, sem o oxigênio, que é um dos principais agentes de degradação do polímero, o nanocompósito ficará então mais resistente à degradação termooxidativa (RAY & OKAMOTO, 2003; XIAO *et al.*, 2005). Os nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica, menor coeficiente de expansão térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível (Figura 13) devido à formação de uma camada termicamente isolante pelas nanopartículas da argila organofílica que protegem a matriz polimérica e também ao efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo que estes produtos escapem e alimentem a chama (RAY & OKAMOTO, 2003).

Além disso, ao contrário dos nanocompósitos convencionais, eles apresentam boa transparência devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila fato que evita o espalhamento da luz (KORNMANN, 1999).

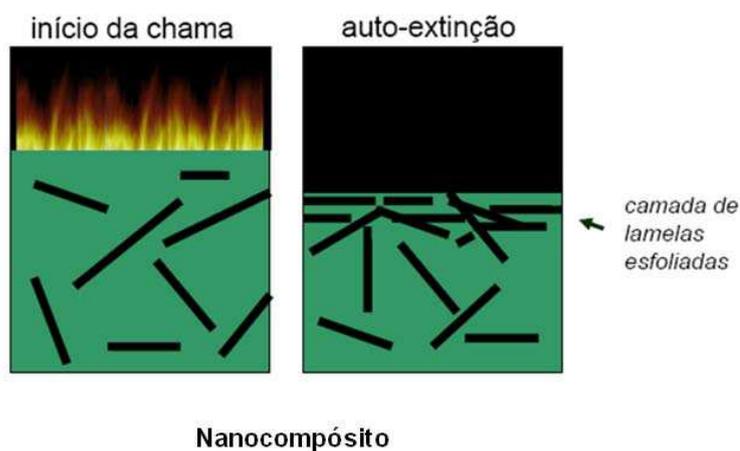


Figura 13 - Representação esquemática da autoextinção em um nanocompósito.

Fonte: ORBYS, 2008

A permeabilidade dos nanocompósitos também sofre reduções substanciais em relação à matriz pura, devido a dois fatores: o elevado fator de forma das camadas da argila, aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo

penetrante no material, e a restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas (BEALL, 1999).

A permeabilidade de moléculas de baixa massa molar em um material polimérico é governada por diversos fatores entre os quais se incluem: rigidez da cadeia, empacotamento molecular, forças moleculares, Tg, mobilidade molecular e polaridade (CRANK & PARK, 1968). A cristalinidade exerce forte influência nas propriedades de transporte uma vez que os cristalitos são impermeáveis se comparados com a fase amorfa e, conseqüentemente, reduzem o volume da fase permeável (amorfa) e aumentam a tortuosidade do caminho a ser percorrido pelo penetrante. As cargas com elevada razão de aspecto, como em nanocompósitos, exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo, tornando a difusão um processo mais lento (Figura 14).

Os pesquisadores da Toyota também mostraram que as propriedades térmicas dos nanocompósitos de poliamida 6/argila foram melhoradas (OKADA *et al.*, 1990). O aumento da temperatura de distorção térmica do nanocompósito foi de 87°C em relação a poliamida - 6 sem reforço, estendendo o uso deste polímero para encapsular partes estruturais no compartimento de máquinas. Esta propriedade foi combinada com uma redução de 45 % do coeficiente de expansão térmica. A melhoria de temperatura de distorção térmica aumenta com o comprimento e a quantidade de camadas de silicato e foi atribuída à presença de regiões restritas no nanocompósito (KOJIMA *et al.*, 1993).

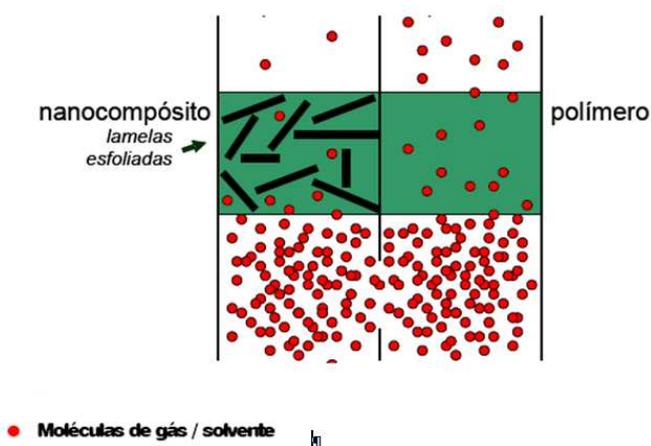


Figura 14 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do nanocompósito.

Fonte: ORBYS, 2008

Compósitos tradicionais tendem a ser geralmente opacos por causa de luz que difunde pelas partículas ou fibras embutidas dentro da fase contínua (NOVAK, 1993). Em nanocompósitos, os tamanhos do reforço são reduzidos a um nível tal que são formados verdadeiros "compósitos moleculares". Como resultado desta mistura íntima, estes híbridos são freqüentemente altamente transparentes, uma propriedade que os torna adequados a aplicações fora dos limites dos compósitos tradicionais.

De uma forma geral, os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar:

- elevada rigidez sem perda da tenacidade;
- elevada temperatura de distorção térmica;
- elevada resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- aumento da resistência ao rasgamento de elastômeros;
- melhor brilho superficial;
- efeito de balanceamento de fases do silicato tensoativo em blendas e compósitos;
- aumento da rigidez sem desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos, ao contrário das fibras curtas de vidro, são relativamente flexíveis e macios;
- melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e líquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio e vapor;
- controle das características reológicas através da auto-organização e formação reversível de reticulados.

Devido à vasta gama de propriedades que podem ser apresentadas pelos nanocompósitos, essa classe de material está sendo projetada para as mais diversas finalidades, como a produção de plásticos que retardam a chama, que não riscam facilmente (para uso em óculos), mais resistentes e leves (para revestimentos de garrafas). Visores luminescentes são produtos de nanotecnologia, pois trabalham com filmes extremamente finos, de dimensões moleculares. Nanocápsulas, que aprisionam fármacos e biomoléculas, já estão sendo introduzidas no mercado, na área de medicamento e cosméticos entre tantas outras aplicações (ANON, 2003).

### 2.3.2. Caracterizações de Nanocompósitos Polímero/Argila

Há dois métodos principais para caracterizar a estrutura de nanocompósitos polímeros-argila. O mais direto é difração de raios-X porque é um bom modo para avaliar o espaçamento entre as camadas de argila. A preparação da amostra é relativamente fácil e a análise de raios-X pode ser executada dentro de algumas horas. Porém, precisa-se de muito cuidado com a interpretação dos resultados. Falta de sensibilidade da análise e limitação do equipamento pode conduzir a conclusões errôneas sobre a estrutura do nanocompósito. Portanto, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) é um complemento necessário à difração de raios-X. A microscopia eletrônica de transmissão dá uma medida direta da distribuição de espaço das camadas, mas requer habilidades significativas em preparação de espécime e análise.

Além de erros na preparação e limitação do equipamento a análise de DRX de nanocompósitos polímeros-argila é também mais complicada devido principalmente a dois fatores: primeiro, nanocompósitos geralmente contêm uma quantia bastante pequena de argila (tipicamente menos de 10% em peso). Então, a análise de DRX deve ser sensível o bastante para descobrir a estrutura cristalina da argila no polímero. Se este não é o caso, nenhum pico aparece no padrão de difração e pode-se chegar a uma falsa conclusão de que o nanocompósito sintetizado é delaminado.

A Microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica poderosa para estudar estruturas em escala nanométricas. Então pode ser usado, para confirmar os resultados obtidos por DRX sobre a organização das camadas de argila no nanocompósito. Permite uma observação precisa de nanoestruturas com uma resolução excepcional (aproximadamente 0,2 nm). Por este motivo, esta técnica é usada amplamente para caracterizar nanocompósitos.

### 2.3.3. Nanocompósitos de Polipropileno/Argila

O polipropileno é uma resina termoplástica, pertencente ao grupo das poliolefinas, com ampla faixa de propriedades e grande facilidade de processamento. Suas excepcionais propriedades e versatilidade de aplicação e uso têm permitido o crescimento contínuo no consumo mundial deste material tornando-o um dos plásticos de maior venda e que mostra a maior taxa de

crescimento anual no mundo (NOWACKI *et al.* 2004, MODESTI *et al.*, 2005; RAY *et al.*, 2007).

O polipropileno é um termoplástico semicristalino, produzido através da polimerização do monômero propeno, usando um catalisador estereoespecífico formando cadeias longas. A maior parte do polipropileno comercial é do tipo "isotático", em que a maioria das unidades de propeno está com a "cabeça" unida à "cauda", formando uma cadeia com todos os grupos metila orientados para o mesmo lado. Esta estrutura estereorregular favorece o desenvolvimento de regiões cristalinas, que, dependendo das condições de processamento, permite obter uma cristalinidade entre 40 e 70 %.

Os tipos de polipropileno são: homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos, com Índices de Fluidez podendo variar entre 0,6 a 100 g/10 min. A escolha do tipo mais adequado à aplicação final deve ser baseada no desempenho requerido no uso final. Entre as inúmeras propriedades deste material, podem ser destacadas as seguintes:

- Baixa densidade, o que permite obter peças com baixo peso;
- Elevada rigidez e boa resistência ao impacto à temperatura ambiente;
- Excelente transparência por contacto;
- Elevada resistência á fadiga por flexão;
- Alta dureza superficial;
- Elevada resistência química;
- Baixíssima absorção de água e permeabilidade ao vapor de água;
- Baixíssima condutividade elétrica.

Devido às suas características no estado fundido, o polipropileno pode ser moldado pelos mais diferentes processos, dentre os quais podem ser destacados: Moldagem por injeção, Moldagem por Sopro, Filmes, Extrusão e Fibras de polipropileno.

O polipropileno (PP) é um termoplástico de grande interesse para a preparação de nanocompósitos devido às suas propriedades. Ênfase especial é dada ao desenvolvimento de polipropileno carregado, em que ele seja produzido por meios de processamento convencional. Embora cargas em tamanhos nanométricos e anisotrópicas sejam encontradas para garantir combinações atrativas de dureza e tenacidade, problemas de dispersão devido às fortes

interações interpartículas das cargas de tamanhos nanométricos limitam suas aplicações. Portanto, tentativas têm sido feitas para gerar nanopartículas anisotrópicas de argilas organofílicas por meio de esfoliação *in situ* durante o processamento por fusão (FILHO, 2004).

Alguns estudos sobre nanocompósitos polipropileno/argilas organofílicas encontrados na literatura estão reportados abaixo:

Kim *et al.* (2000), prepararam um nanocompósito com polímero e um organossilicato pela mistura por fusão de PP, PP-g-MA e uma argila modificada organicamente. O nanocompósito exibiu alta estabilidade térmica quando comparado com a blenda composta por PP e PP-g-MA. A reologia do nanocompósito também foi investigada (WANG & WILKIE, 2003).

Nam *et al.* (2001), prepararam nanocompósitos de PP/argila usando PP modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) e uma argila organofílica via processo de intercalação por fusão. Os nanocompósitos de PP intercalado mostraram um aumento de módulo quando comparados com o da matriz de PP puro (WANG & WILKIE, 2003).

Kodgire *et al.* (2001), estudaram a morfologia e as propriedades de nanocompósitos PP/argila organofílica através da técnica de intercalação no estado fundido conduzida em uma extrusora monorosca e utilizando o PP-g-MA como compatibilizante. Eles observaram que a expansão da distância entre as galerias da argila depende da interação entre a argila e o compatibilizante. Os resultados mostraram melhoramento significativo nas propriedades mecânicas e térmicas dos sistemas PP/argila. Foi observado um aumento de aproximadamente 35 % no módulo e 10 % na resistência a tensão. A temperatura de degradação térmica aumentou de 270 para aproximadamente 400°C em consequência da incorporação da argila. Um estudo microscópico ótico revelou mudanças que os sistemas PP/argila poderiam ser cristalizados em temperaturas mais elevadas do que PP puro e que a morfologia foi extremamente alterada devido à presença das camadas de argila.

Gorrasi *et al.* (2003) estudaram as propriedades de transporte de vapores orgânicos em nanocompósitos de polipropileno sindiotático (PPs)/bentonita organofílica utilizando polipropileno isotático enxertado com anidrido maléico (iPP-g-MA) como compatibilizante. Eles utilizaram uma argila sintética fluorohectorita modificada com o octadecilamina. O nanocompósito foi obtido

através do método de intercalação por fusão. O teor de material inorgânico variou de 5 a 20 % em peso. Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade foi maior para o nanocompósito e aumentou com o teor de inorgânico, passando de aproximadamente 500 MPa no PP puro para aproximadamente 800 MPa no sistema. As propriedades de transporte foram medidas por diclorometano e *n*-pentano. A sorção foi reduzida com o aumento do teor de fluorhectorita organofílica incorporado ao PP em relação ao PP virgem. Isto mostrou que a diminuição da permeabilidade está diretamente relacionada ao teor de argila. Os autores atribuíram o aumento da propriedade de barreira à redução da difusão das moléculas dos vapores orgânicos nos sistemas estudados.

Li *et al.* (2003) estudaram o comportamento de cristalização isotérmica do nanocompósito PP enxertado com anidrido maleico PP-g-MA e montmorilonita (PP-g-MAH/MMT) por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em comparação com a matriz PP-g-MAH. Os nanocompósitos foram preparados por intercalação por fusão, e sua microestrutura foi caracterizada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados de DSC do PP-g-MA e do nanocompósito PP-g-MAH/MMT mostraram que a velocidade de cristalização aumenta e o grau de superresfriamento requerido para a cristalização é reduzido com a presença da argila. Eles determinaram a atividade de nucleação da montmorilonita com o valor de 0,84 usando o método de Dobrevo e indicaram que os silicatos em camadas da MMT são substratos ativos para a nucleação heterogênea.

Mailhot *et al.* (2003), estudaram o comportamento fotoquímico de nanocompósitos polipropileno-argila. As amostras foram preparadas pela mistura no estado fundido do polipropileno isotático, montmorilonita modificada organicamente, isto é, silicato em camadas ou argila modificada com cátions de alquil amônio e polipropileno enxertado com anidrido maléico como agente compatibilizante. O estado de dispersão da montmorilonita dentro da matriz de polipropileno foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão. O fotoenvelhecimento acelerado dos nanocompósitos foi conduzido a  $\lambda > 300$  nm e 60°C e foi analisado por espectroscopia de infravermelho. Os produtos de oxidação formados foram identificados e a contribuição de cada componente do nanocompósito avaliado pelo estudo das diferentes formulações. A presença de estabilizantes (Irganox 1010) na formulação também foi analisada a partir da

comparação das taxas de oxidação de vários nanocompósitos estabilizados e não estabilizados. Os resultados desse estudo mostraram que a foto-oxidação dos nanocompósitos a base de polipropileno produziu os mesmos fotoprodutos do polipropileno puro e nas mesmas quantidades. O PP enxertado e a montmorilonita modificada não alteraram significativamente a velocidade de fotoxidação das amostras. Contudo, a eficiência dos aditivos foi consideravelmente reduzida.

Nowacki *et al.* (2004) estudaram a cristalização do nanocompósito PP/PP-g-MA/montmorilonita organofílica por meio de microscópio óptico em condições isotérmicas e no estado inerte e na presença de cisalhamento. As cristalizações isotérmica e não isotérmica também foram investigadas por DSC. Os autores observaram fraca atividade de nucleação da montmorilonita durante a cristalização em condições de inércia, aumentando com o teor de argila. O cisalhamento aumentou a nucleação de cristais nos nanocompósitos estudados.

Golebiewski & Galeski (2007), prepararam nanocompósitos PP/MMT Cloisite 15A modificada com sais quaternários de amônia e PP enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH) contendo 0,5 % de MAH. Durante processamento a quantidade de MMT e de compatibilizante foi variada bem como a configuração das roscas e procedimento de mistura dos componentes durante extrusão. As amostras de nanocompósitos foram submetidas a ensaios de DRX, permeabilidade a oxigênio e análises simultâneas de TG e DSC. Os resultados mostraram ser possível obter uma estrutura mais esfoliada quando o procedimento de preparação dos nanocompósitos ocorre em duas etapas: mistura do compatibilizante (PP-g-MAH) e da argila e, numa segunda fase, a incorporação da mistura no polipropileno. Eles comprovaram que este procedimento levou à melhoria das propriedades mecânicas e de permeabilidade quando comparadas ao PP puro e a nanocompósitos obtidos de forma diferente. As análises de TGA e DSC evidenciaram a menor sensibilidade à oxidação térmica dos nanocompósitos e que a mesma está fortemente relacionada a redução da permeabilidade ao oxigênio como resultado do maior caminho a ser percorrido durante difusão.

Tavares *et al.* (2007), prepararam nanocompósitos de PP e MMT (5 % em peso) modificada com o sal octadecilamônio através de misturador plastograph e uma extrusora. Os pesquisadores utilizaram técnicas de ressonância magnética de baixo campo (RMN) e de DRX para caracterizar o polipropileno e verificar as interações polipropileno/argila existentes nos nanocompósitos PP/MMT esfoliada e

PP/MMT não esfoliada. O Parâmetro de relaxação de RMN mostrou a interação entre a superfície da argila e do PP, através de valores mais elevados nos tempos de relaxação o que sugere “efeito Corset”: o confinamento do polímero fluidizado nas nanoestruturas altera a dinâmica das cadeias. Foi observado que as mudanças na cristalinidade da matriz polimérica ocorreram devido à interação com as camadas da argila, o modo de dispersão e conseqüentemente homogeneidade indicando e elevado grau de esfoliação.

Deshmane *et al.* (2007), produziram nanocompósitos de PP e MMT modificada com dialquil dimetil amônio (4% em peso) através de extrusora dupla rosca e moldados por injeção. Eles estudaram o efeito da interação polímero/argila na variação da resistência ao impacto de nanocompósitos polipropileno/argila nas temperaturas de -40 a 70°C. Os resultados foram comparados com dados obtidos de nanocompósitos de PE/MMT sujeito às mesmas condições de processamento. Os dados mostraram que a adição de argila organofílica ao PP incrementou a resistência ao impacto enquanto uma redução nesta propriedade para os sistemas PE/MMT (4%) foi observada. Estes resultados foram atribuídos à maior interação do PP com a argila que o PE. A interação do PP- argila e o efeito nucleante mais forte da argila foram responsáveis pelas mudanças significativas nas propriedades físicas, mecânicas e características estruturais que incluem temperatura de cristalização, temperatura de transição vítrea, mudanças na distância basal e tamanho de esferulito observadas através de DSC, DMA, MET, WAXD e FTIR.

Paiva *et al.* (2007), obtiveram nanocompósitos de PP, MMT (Cloisite 20 A) e PP enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente de acoplamento. As amostras foram processadas em extrusora dupla rosca co-rotativa. Foi preparado masterbatch contendo 75% de polipropileno graftizado com anidrido maleico e 25% de montmorilonita. O masterbatch foi diluído em polipropileno de maneira que as concentrações 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% de argila fossem obtidas nas amostras de nanocompósitos. Foram processados, sob as mesmas condições, polipropileno puro e duas formulações contendo PP com 15,0% (P15) e 30,0% (P30) de PP-g-MA, respectivamente, a fim de verificar a influência da adição de PP-g-MA sobre as propriedades estruturais e óticas dos nanocompósitos. A metodologia empregada permitiu obter nanocompósitos de estruturas intercaladas ou parcialmente esfoliadas em função da concentração de argila. O maior espaçamento basal (3,77nm) foi observado para a composição contendo

2,5% de montmorilonita, observado através de DRX. Com 5,0% de montmorilonita, o pico associado ao plano (001) da argila desapareceu, a argila foi parcialmente esfoliada. As composições contendo 7,5% e 10,0% de montmorilonita praticamente não apresentaram mudanças sugerindo a agregação das partículas durante processamento devido à alta concentração de argila, o que dificultou a dispersão. Os valores dos módulos de elasticidade do PP não foram alterados pela adição de PP-g-MA em P15 e P30, mas aumentaram ligeiramente nos nanocompósitos em função do aumento da concentração de montmorilonita. A tensão de ruptura para os nanocompósitos foi semelhante, porém aumentou com relação a PP, P15 e P30. O alongamento diminuiu com o aumento da concentração de argila nos nanocompósitos, mostrando que a incorporação de argila em PP tornou o material mais frágil o que os autores atribuíram à presença de uma fase parcialmente dispersa e descontínua na estrutura promovendo uma ruptura prematura da amostra. As análises de espectrofotometria mostraram que a medida em que foi aumentada a concentração de PP-g-MA e argila, as amostras foram perdendo a transparência. Contudo, como o percentual adicionado a matriz foi muito pequeno, as amostras se mantiveram translúcidas.

Wang *et al.* (2007) prepararam nanocompósitos de PP isotático (IPP) e MMT sódica (CTC = 68,8 m mol/100g) e organicamente modificada com brometo dimetil dioctadecil amônio (OMMT) e PP graftizado com anidrido maleico com 0,9 % de MA. O percentual de argila foi fixado em 10 % e três tipos de sistemas foram obtidos: IPP/OMMT (90/10 % em peso), IPP/PP-g-MA/OMMT (80/10/10 % em peso) e PP-g-MA/OMMT (90/10 % em peso). Os sistemas foram preparados em extrusora dupla rosca co-rotativa, operando de 100 - 200 °C e 110 rpm. Análises de WAXD e MET foram feitas para avaliar o grau de dispersão dos polímeros na argila. Os resultados mostraram a incompatibilidade do IPP com a OMMT visto que a distância basal ( $d_{001}$ ) do sistema IPP/OMMT permaneceu praticamente a mesma da OMMT (3,5 nm). Entretanto nos sistemas contendo compatibilizante (PP-g-MA) a distância basal aumentou para 4,1 nm sugerindo a intercalação do polímero nas lamelas da argila. Os resultados mostraram que os efeitos reológicos do cisalhamento e a desorientação cinética são cruciais na determinação da orientação e resistência a tensão dos sistemas.

Kim *et al.* (2007), prepararam nanocompósitos pelo processo de intercalação por fusão a partir de misturas de PP, PP-g-MA como compatibilizante (contendo

1,0% em peso de MA) e uma argila organofílica usando uma extrusora dupla rosca co-rotativa operando de 170 – 190 °C e 280 rpm. Três composições PP-g-MA/ argila organofílica (0.5, 1.0 e 2.0) e percentuais fixos de argila (1%, 3,5% e 7% em peso) foram utilizados. Observações morfológicas através de MET e DRX foram analisadas juntamente com as propriedades mecânicas, reológicas e de expansão térmicas destes nanocompósitos e comparados utilizando o modelo de CHOW. Estudos morfológicos detalhados e subsequente análise quantitativa de partículas na fase dispersa de argila revelaram que a razão de aspecto das partículas de argila é inversamente proporcional a quantidade de argila e diretamente proporcional ao percentual de PP-g-MA presente. Os resultados sugerem que um aumento da quantidade de PP-g-MA a uma taxa fixa de argila aumentaram a extensão da cadeia de percolação aumentando assim o grau de exfoliação. Entretanto neste estudo o comportamento mecânico e a expansão térmica não foram melhorados devido à quantidade de PP-g-MA e a sua baixa cristalinidade.

Cole (2008) preparou filmes de PP com e sem a adição de argila organofílica, Cloisite 15A (2% em peso) intercalada com sal quaternário de amônia e dois tipos de agente compatibilizante PP-g-MA contendo concentrações distintas de MA (3,8 e 0,5%). Análises por FTIR comprovaram que a forma do pico de absorção da argila na faixa de 1350 - 750 $\text{cm}^{-1}$ , que inclui quatro modos vibracionais Si - O variam com o grau de processamento. Através de um ajuste de pico foi verificado uma mudança na posição e largura do pico Si - O e que esta é sensível à qualidade de intercalação/exfoliação. Os resultados de DRX corroboraram os de FTIR. O modo vibracional Si - O próximo de 1070  $\text{cm}^{-1}$  mostrou-se particularmente sensível. A posição do pico depende da quantidade de agente compatibilizante na amostra. A presença de uma quantidade elevada de grupos polares no anidrido maléico resultou na maior interação com os dipolos Si - O. O autor mostrou a potencialidade do uso de FTIR sobre análises como DRX e MET e que este pode ser utilizado como método de caracterizar o estado intercalado/exfoliado dos nanocompósitos com a vantagem de fornecer uma indicação relativamente rápida, além de incluir partículas de argila cujo espaçamento entre as lamelas não aparecem nas análises de DRX.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é feita uma descrição sobre: os materiais usados para a preparação das argilas purificadas, organofílicas e para a preparação dos nanocompósitos; a metodologia empregada para tal finalidade e os métodos de caracterização desses materiais.

#### 3.1. Materiais

A argila bentonita sódica comercial Argel 35, codificada como AN, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) – Campina Grande/PB/Brasil, foi utilizada como carga na preparação dos nanocompósitos.

O sal quaternário de amônio utilizado na síntese das argilas organofílicas foi o brometo de cetil trimetil amônio de nome comercial Cetremide, fornecido pela Vetec. A estrutura química deste sal está apresentada na Figura 15.

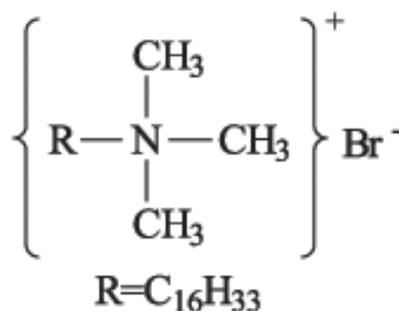


Figura 15 - Estrutura química do sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).

Foram utilizadas duas matrizes: inicialmente o polipropileno H103, uma resina de alto índice de fluidez (40 g/10min a 230°C/2,16 Kg); densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup> e Temperatura de fusão de 170 - 210 °C, aditivada para uso geral, indicada para moldagem por injeção e que apresenta excelente processabilidade, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor, sendo aplicada em peças de parede fina e elevada razão de fluxo, embalagens para alimentos e cosméticos, brinquedos e eletrodomésticos e tampas de lacre. Algumas propriedades da resina PPH103 estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades da resina PP H103

<b>Propriedades</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Resistência à tração no escoamento	D - 638	MPa	34
Alongamento no escoamento	D - 638	%	12
Dureza Rockwell	D - 785 - A	Escala R	96
Resistência ao Impacto IZOD a 23 °C	D - 256 - A	J/m	26

Fonte: www.braskem.com.br, 2009

Como segunda matriz utilizou-se o polipropileno H401, que é uma resina de polipropileno com médio índice de fluidez (7,5 g/10min a 230°C/2,16 Kg) e densidade de 0,905g/cm<sup>3</sup>, aditivada com agente deslizante e antibloqueio. Algumas propriedades do PP H401 estão apresentadas na Tabela 2, O H401 é indicado para filme convencional e especialmente desenvolvido para extrusão por matriz plana. Apresenta boa resistência ao impacto, excelente brilho e transparência, bom deslizamento e ótima soldabilidade. Esta resina é aplicada na confecção de bobinas técnicas para empacotamento automático e embalagens para produtos alimentícios e têxteis. Algumas propriedades de Filmes de PPH401 estão apresentadas na Tabela 3, levando-se em consideração um filme de 30 µm de espessura, obtido em extrusora tubular de 50mm e razão 1,3:1 (DM = direção de extrusão e DT = direção transversal à extrusão. Ambos os polímeros foram fornecidos pela Braskem/Brasil.

Tabela 2 - Propriedades da resina PP H401

<b>Propriedades</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Resistência à tração no escoamento	D - 638	MPa	33
Alongamento no escoamento	D - 638	%	13
Dureza Rockwell	D - 785-A	Escala R	82
Resistência ao Impacto IZOD a 23 °C	D - 256 - A	J/m	33

Fonte: www.braskem.com.br, 2009

Tabela 3 - Propriedades dos filmes produzidos com PP H401

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à tração No escoamento (DM/DT)	D - 882	MPa	22-22
Alongamento no escoamento (DM/DT)	D - 882	MPa	15-12
Brilho	D - 2457	%	94
Temperatura Inicial de selagem	Método Braskem	°C	116

Fonte: www.braskem.com.br, 2009

Para a preparação dos nanocompósitos empregou-se como compatibilizantes o polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA), com 1% em massa de anidrido maléico, de nome comercial Polybond<sup>®</sup>3200 fornecido pela Crompton corporation/USA; e o EVOH, um copolímero de álcool vinil etileno, de nome comercial Soarnol ET3803 fornecido pela Soarus LLC.

Tabela 4 - Propriedades dos compatibilizantes utilizados

Propriedades	Unidades	PP-g-MA	EVOH
Índice de Fluidez	g/10min	115 a 190 °C/2,16 Kg	3,2 a 210°C/2,16 Kg
Densidade	g/ cm <sup>3</sup>	0,91	-
Temperatura de Fusão	°C	160 - 170	173

### 3.2. Métodos

Inicialmente a bentonita AN (argel natural) foi passada em peneira de malha 200 mesh e em seguida a capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada segundo o método de Chen (1974). A CTC é uma das mais interessantes propriedades das argilas, particularmente das bentonitas. A CTC é uma medida da quantidade de carga total das camadas da argila e influencia significativamente as propriedades de inchamento e adsorção. A capacidade de troca de cátions é frequentemente usada para estimar a quantidade de montmorilonita nas bentonitas (KAUFTHOLD, 2006). Através da determinação da CTC é possível calcular a

quantidade adequada de surfactante que deve ser adicionado durante o processo de modificação orgânica da argila por reação de troca iônica. E de acordo com Cho & Paul (2001), quanto maior a CTC da argila, maior será a troca do sódio, presente nas galerias da bentonita, pelo surfactante.

### 3.2.1. Purificação da Argila

A purificação da argila AN foi feita com o objetivo de promover a remoção de matéria orgânica, foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões com 10,00 g de AN e 60 ml de uma solução tampão (acetato de sódio e ácido acético) em pH de aproximadamente 5, mantidas sob agitação constante. Após homogeneização foram adicionados 20 ml de solução de peróxido de hidrogênio 30 % e em seguida mantidas em repouso por 24 h a temperatura ambiente. Passado o repouso as amostras foram aquecidas a aproximadamente 50°C e mantidas nesta temperatura em torno de 72 h (CAMARGO *et al.*, 1996). Terminada a reação as amostras foram lavadas com água destilada, peneiradas via úmida e a fração passante em peneira de malha 325 mesh foi coletada e centrifugada por 15 min a uma velocidade de 2400 rpm. Após centrifugação o líquido sobrenadante foi descartado e os sólidos foram coletados e secos em estufa a 60 °C até peso constante. Em seguida as amostras foram peneiradas em malha 200 mesh e codificadas de AP (argel purificada segundo método de Camargo) para posteriormente serem caracterizadas.

Numa tentativa de aumentar a produtividade do processo de remoção de matéria orgânica segundo o método de Camargo (CAMARGO *et al.*, 1996), foi realizada também a purificação de amostras da argila quadruplicando-se a quantidade de reagentes. As amostras obtidas através dessa adaptação foram codificadas de APb (argel purificada em batelada) e posteriormente caracterizadas.

A Figura 16 exibe um fluxograma do método adotado na remoção de matéria orgânica da argila AN e da adaptação do método.

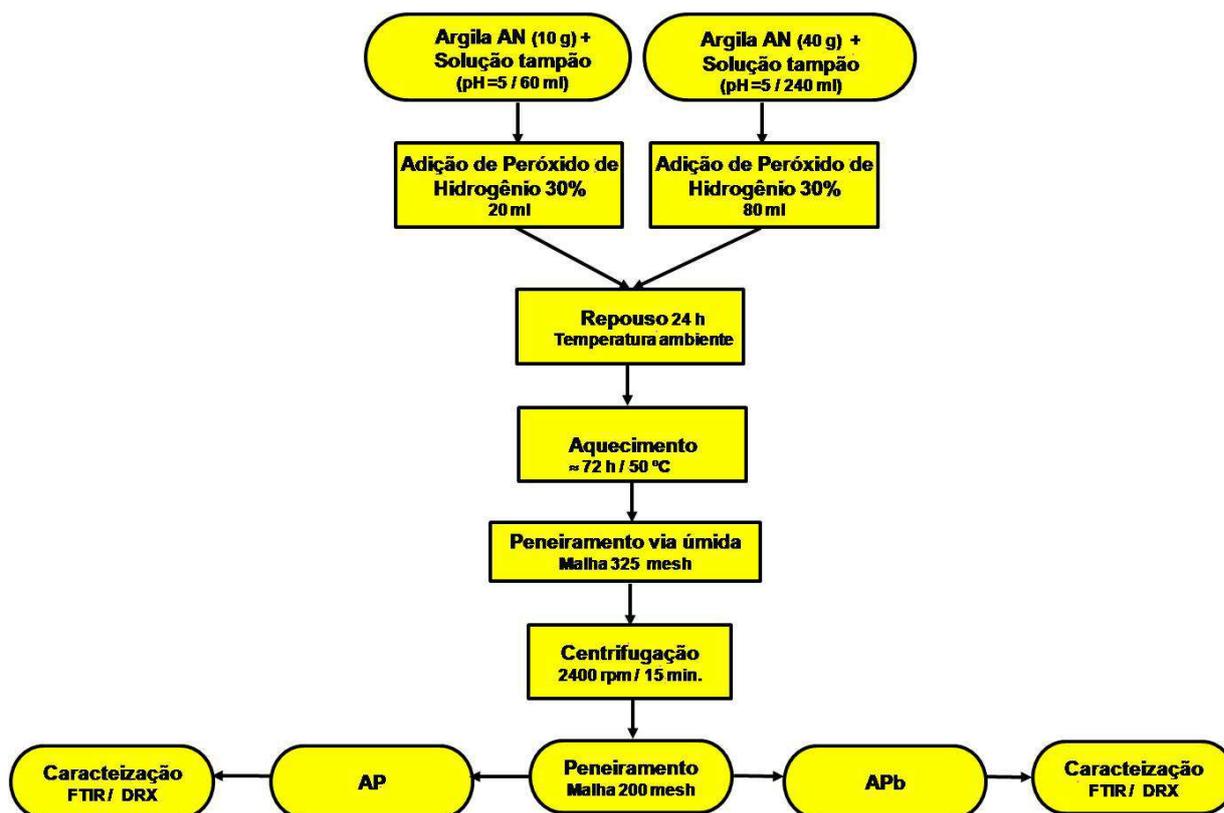


Figura 16 – Fluxograma do procedimento de remoção de matéria orgânica.

### 3.2.2. Modificação Orgânica das Bentonitas (AN, AP, APb)

Para a obtenção das argilas bentoníticas organofílicas foram adotados dois procedimentos denominados de Métodos 1 e 2 visando avaliar a influência do teor de surfactante e das condições de organofilização.

#### 3.2.2.1. Influência do teor de surfactante utilizado na dispersão durante organofilização.

Método 1 - Foi preparado dispersões a 2 % argila/água destilada aquecida ( $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Em seguida, o surfactante (91 % e 140 % da CTC da argila) foi adicionado com agitação mecânica contínua (3000 rpm), mantida por 30 minutos. Passado este tempo, o recipiente foi fechado e o sistema deixado repousar à temperatura ambiente (24 h). Em seguida a amostra obtida foi lavada com 2000 ml de água destilada (para retirar o excesso de sal) e filtrado à vácuo. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa ( $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 24 h), peneirados em malha de 200 mesh e codificados para posterior caracterização.

O material pulverulento foi codificado de: ANO (argel natural organofilizada); APO (argel purificada segundo método de Camargo organofilizada); APOb (argel purificada em batelada e organofilizada), ANOr (argel natural organofilizada com teor reduzido de surfactante) e APOr (argel purificada segundo método de Camargo e organofilizada com teor reduzido de surfactante).

*3.2.2.2 A influência das condições de organofilização (tempo de contato argila/surfactante após modificação orgânica e utilização de centrífuga após modificação orgânica.*

Método 2 - Foi preparado dispersões a 1 % argila/água destilada aquecida ( $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Em seguida, o surfactante (140 % da CTC da argila) foi adicionado sob agitação mecânica contínua (3000 rpm), mantida por 30 minutos. Passado este tempo as dispersões foram cobertas e deixadas em repouso à temperatura ambiente por dois tempos distintos: 15 min e 24 h. Em seguida foi adicionada água destilada aos sistemas para completar 1000 ml de volume total, os sistemas foram agitados por 5 min para homogeneização. As dispersões foram distribuídas em recipientes e centrifugadas (20 min/ 3000 rpm). Após centrifugação o material sobrenadante foi separado e o resíduo descartado. O sobrenadante retornou a um recipiente onde foi adicionada novamente água destilada até um volume total de 1000 ml, homogeneizado por 5 min e distribuído nos recipientes para centrifugação nas mesmas condições. O procedimento foi repetido mais uma vez. Após a 3ª centrifugação o material sobrenadante obtido foi finalmente filtrado à vácuo, seco em estufa ( $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}/ 24\text{ h}$ ), peneirados em malha 200 mesh e codificado (ANO3c -15, APO3c - 15, ANO3c e APO3c) para posterior caracterização.

A Figura 17 exibe um fluxograma da modificação orgânica das bentonitas.

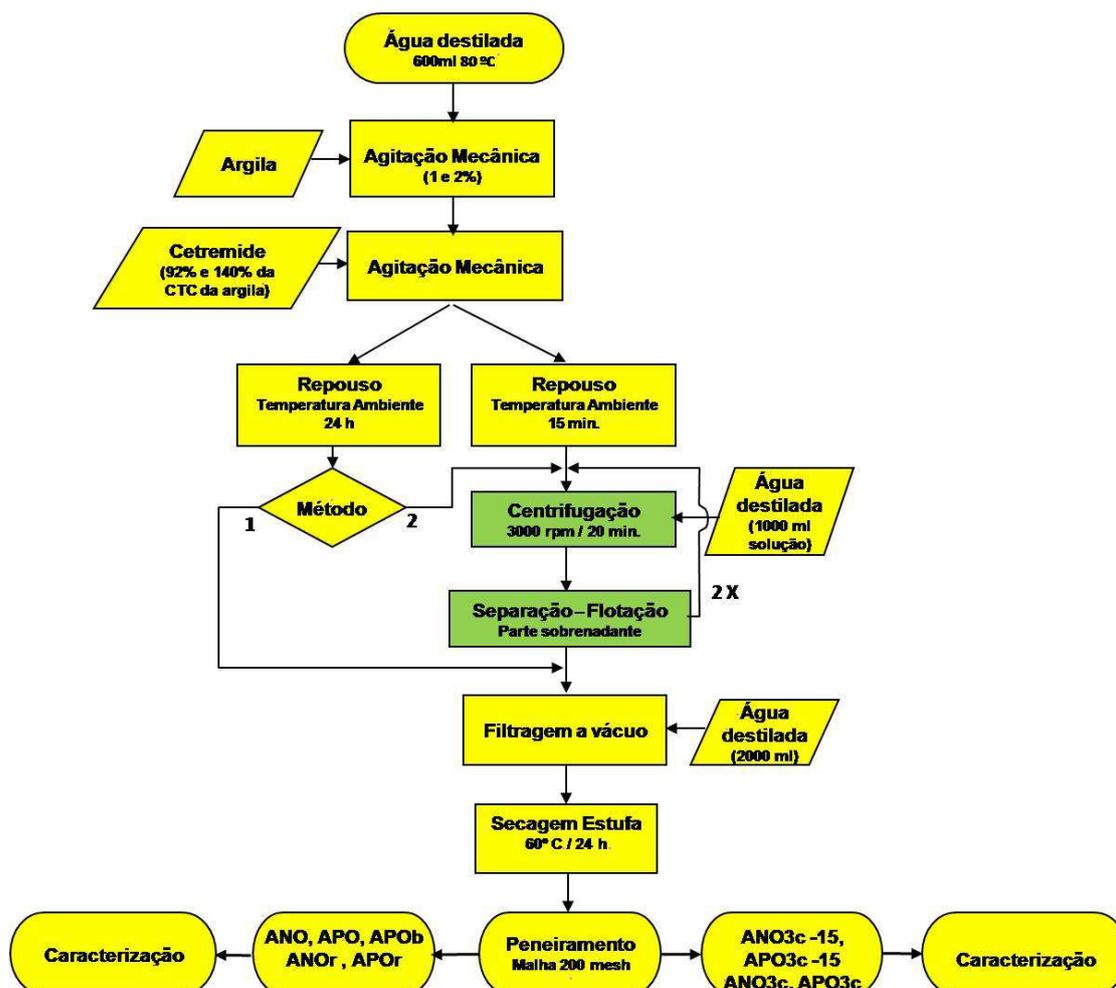


Figura 17 – Fluxograma da modificação orgânica das bentonitas.

### 3.2.3. Preparação dos nanocompósitos PP/ argila organofílica

#### 3.2.3.1. Efeito do tipo e teor de argila organofílica

Para preparação dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/bentonita modificada foram preparados concentrados (*masterbatches*) de PP-g-MA (seco a 80 °C em estufa à vácuo por 24 h) e argila (modificada – ANOr, APOr, ANO e APO) em misturador interno (Reomix 600) acoplado a um Reômetro de Torque Haake-Büchler System 90, operando com rotores do tipo roller, a 210 °C e 50 rpm por 10 min. Após mistura o concentrado foi triturado e seco em estufa a vácuo (80°C/24 h). O concentrado foi adicionado ao PP H103 em quantidades necessárias para obtenção de nanocompósitos com teores de 1 e 5 % em massa de argila e 15% de PP-g-MA. As misturas foram processadas em extrusora de

dupla rosca contra-rotativa acoplada ao Reômetro de Torque Haake, empregando o seguinte perfil de temperatura: 150 °C na zona 1 e 210 °C nas demais zonas. A velocidade de processamento foi de 60 rpm. Após a extrusão, as formulações foram secas ao ar, trituradas e moldadas por injeção, na forma de corpos de prova de tração, segundo a norma ASTM D638. A moldagem por injeção foi realizada em injetora de bancada Ray-Ran operando a 205 °C, 100 Psi e temperatura de molde de 60°C. Os nanocompósitos obtidos foram codificados (PP/PP-g-MA/ANOr, PP/PP-g-MA/APOr, PP/PP-g-MA/ANO e PP/PP-g-MA/APO) e em seguida caracterizados por difração de raios-X (Figura 18)

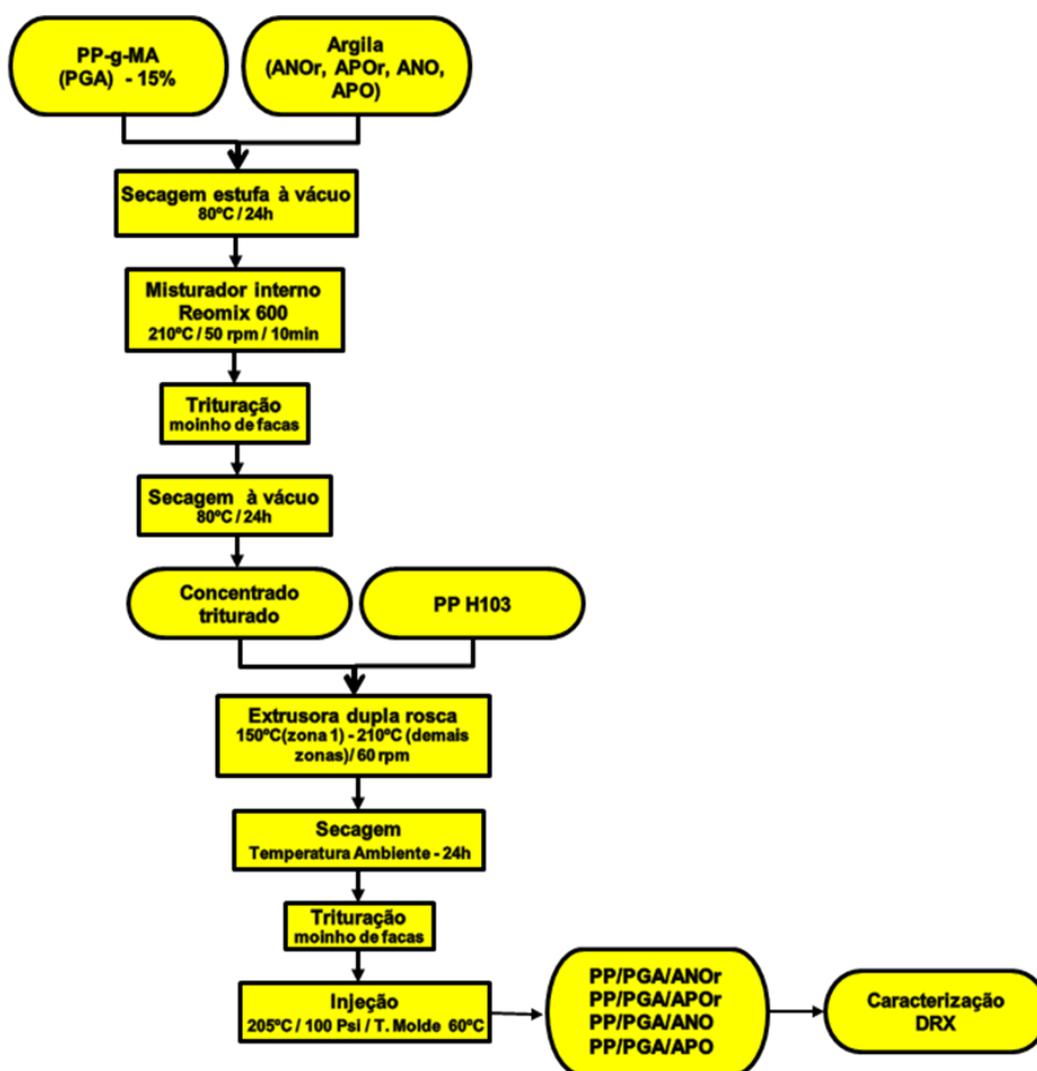


Figura 18 – Fluxograma da preparação nanocompósitos PP/argila organofílica – Efeito do tipo e teor de argila organofílica.

### 3.2.3.2. Efeito do tempo de processamento

Na preparação dos nanocompósitos PP-g-MA/bentonita modificada (1 % em massa de argila) o PP-g-MA foi inicialmente seco em estufa (80 °C/ 24 h) e em seguida misturado a bentonita purificada organofílica (APO3c) em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake System 90 operando a 170 °C e 60 rpm durante tempos de processamento de 10 e 20 min. Durante o processo inicialmente foi adicionado o PP-g-MA e após decorridos 2 min a argila foi adicionada. Os nanocompósitos obtidos foram codificados (PP-g-MA/APO3c – 10min e PP-g-MA/APO3c – 20min) e em seguida caracterizados por difração de raios-X. A Figura 19 exibe um fluxograma da preparação dos nanocompósitos visando avaliar o efeito do tempo de processamento.

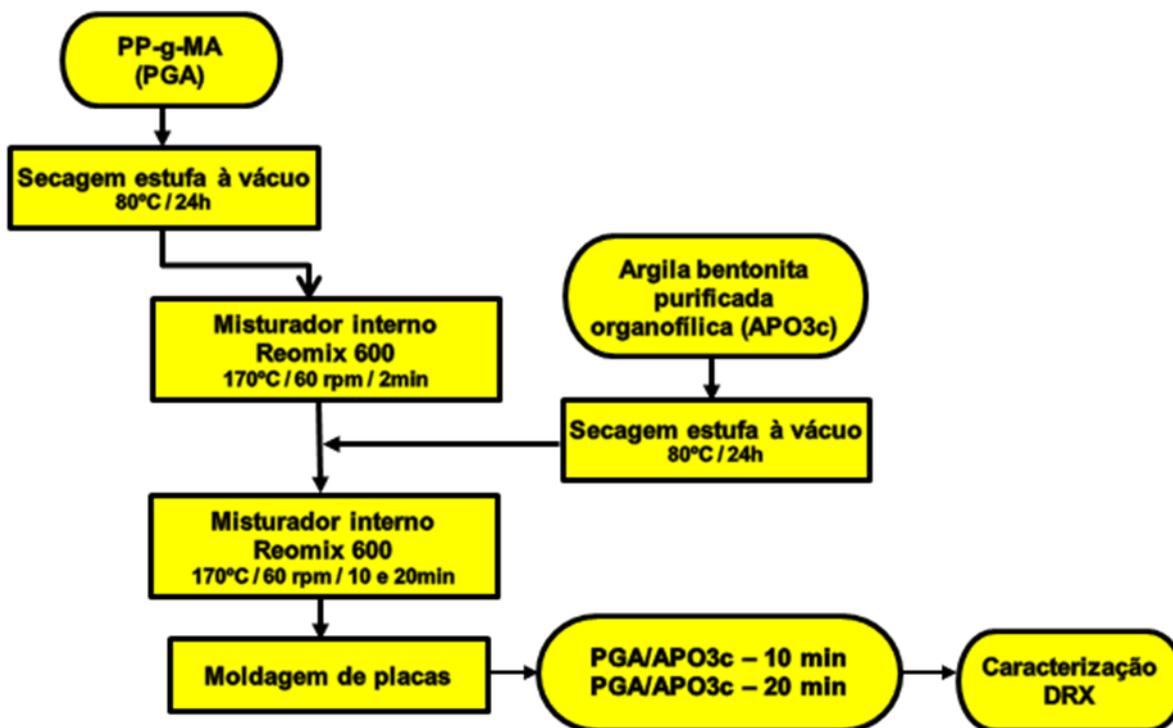


Figura 19 – Fluxograma da preparação nanocompósitos PP/argila organofílica – Efeito do tempo de processamento.

### 3.2.3.3. Efeito do teor de compatibilizante

De acordo com os resultados obtidos com os tempos de processamento escolheu-se o tempo de 10min para ser utilizado na preparação dos

nanocompósitos PP-g-MA/bentonita modificada (1 % em massa de argila) seguiu-se o mesmo procedimento do item 3.2.3.2. inclusive a argila utilizada, variando-se o teor de compatibilizante utilizado com o objetivo de obter a melhor composição. Os nanocompósitos obtidos foram codificados (PP/PGA/APO3C 0%/100%, PP/PGA/APO3C 15%/85%, PP/PGA/APO3C 24%/76%, PP/PGA/APO3C 34%/66% PP/PGA/APO3C 100%/0%) e em seguida caracterizados por difração de raios-X. A Figura 20 exibe um fluxograma da preparação dos nanocompósitos visando avaliar o efeito do teor de compatibilizante.

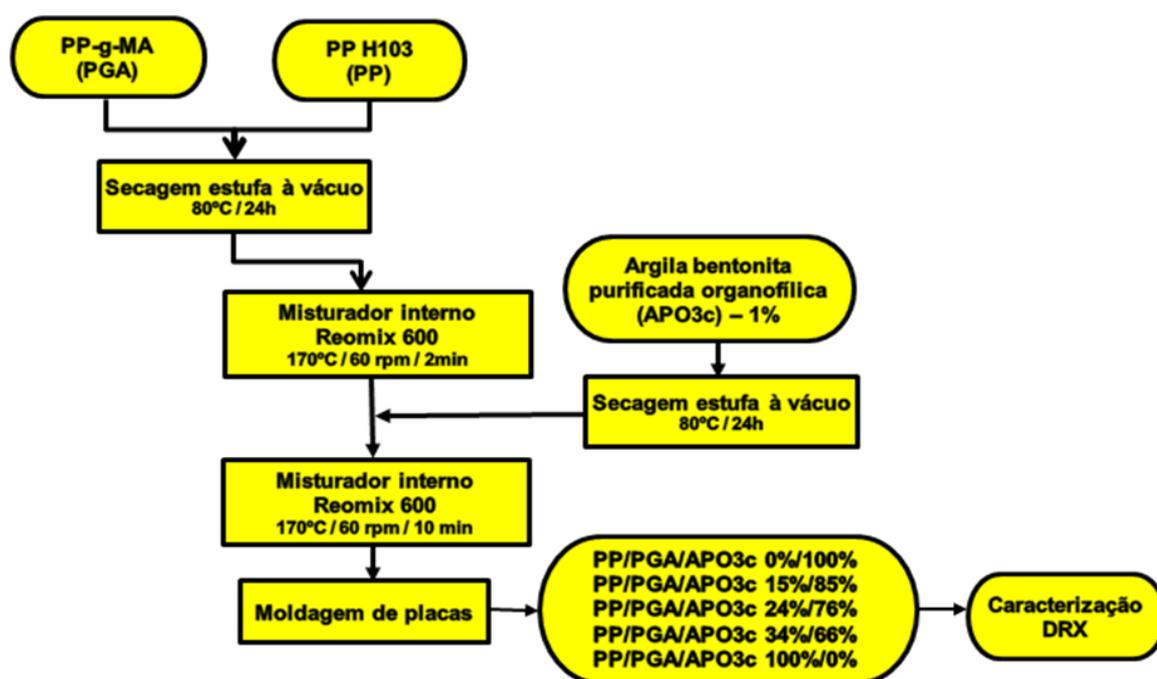


Figura 20 – Fluxograma da preparação nanocompósitos PP/argila organofílica – Efeito do teor de compatibilizante de processamento.

### 3.2.4. Preparação dos Filmes PP/compatibilizante/argila organofílica

De acordo com os resultados obtidos foram escolhidos dois teores (15% e 34%) de compatibilizante PP-g-MA para produção de filmes planos e um teor (15%) para o compatibilizante EVOH. Inicialmente foram preparados concentrados de cada compatibilizante (seco a 80 °C em estufa à vácuo por 24 h) e argila organofílica – APO3C na proporção de 6:1 (compatibilizante/argila) por esta ter sido a proporção que resultou na melhor mistura. Os concentrados foram preparados em misturador interno (Reomix 600) acoplado a um Reômetro de Torque Haake-Büchler System 90, operando com rotores do tipo roller, a 170 °C e 60 rpm por um

tempo total de 12 min. Após mistura os concentrados foram triturados e secos em estufa a vácuo (80 °C/ 24 h). Os concentrados de PP-g-MA/argila e EVOH/argila foram adicionados ao PP H401 em quantidades necessárias para obtenção de nanocompósitos com teores de 1 % em massa de argila e 15% e 34% de PP-g-MA e 1 % em massa de argila e 15% de EVOH, respectivamente. Em seguida, foram produzidos filmes planos em uma extrusora modelo AX 16:20 Chill Roll da AX Plásticos. As zonas de aquecimento foram estabelecidas num gradiente de 180 a 190°C. A rosca trabalho com um torque de 42 N/m e 90 rpm. A velocidade dos rolos a 230 rpm, com rolos de resfriamento (chill-roll) a aproximadamente 13°C.

A Figura 21 exibe um fluxograma da preparação dos Filmes PP/compatibilizante/argila organofílica.

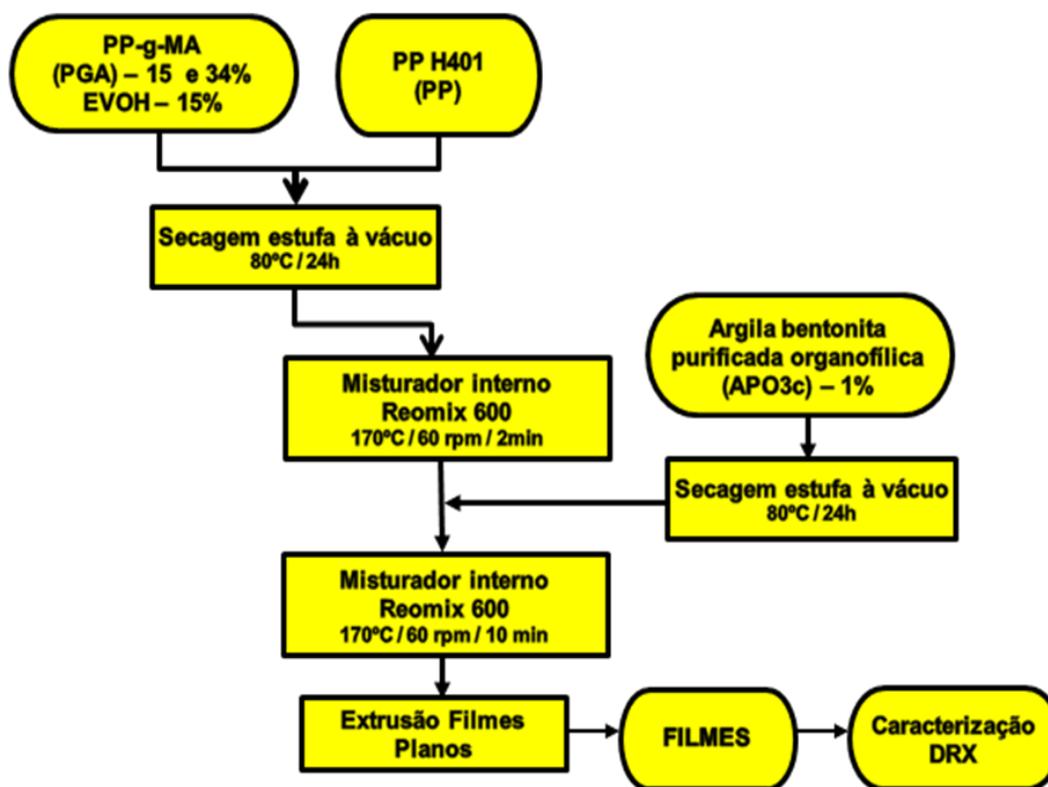


Figura 21 – Fluxograma da preparação dos filmes PP/compatibilizante/argila organofílica

### 3.3. Caracterização

As bentonitas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX); espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Os nanocompósitos PP/bentonita bem como os filmes obtidos foram caracterizados

por DRX e mecanicamente. Os ensaios de FTIR e DRX foram realizados na UFCG e os demais testes na Felinto.

### 3.3.1. Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram conduzidas na temperatura ambiente em equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40 kV e 30 mA operando em comprimento de onda  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 15,418 \text{ nm}$ . As amostras foram examinadas em diferentes intervalos de  $2\theta$ , variando a uma taxa de  $1^\circ/\text{min}$ . Padrões de difração de raios-X foram obtidos para determinar a presença de argilominerais e o espaçamento interplanar basal ( $d_{001}$ ) das argilas nas formas puras e nos nanocompósitos a base de PP.

### 3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho

As análises de FTIR das bentonitas foram realizadas em um espectrofotômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas na forma de pastilhas feitas a partir de  $0,004 \text{ g}$  de argila e  $0,1 \text{ g}$  de KBr prensadas a  $5$  toneladas por  $30$  segundos. Pelo menos duas determinações foram feitas para cada composição.

### 3.3.3. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA S1HA, com uma quantidade de aproximadamente  $10 \text{ mg}$  de material. As amostras foram aquecidas a uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de ar e fluxo de  $50 \text{ ml}/\text{min}$ . As curvas de TG foram registradas de  $23$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

### 3.3.4. Propriedades Mecânicas dos Filmes

Todos os ensaios de propriedades mecânicas foram conduzidos a temperatura de  $23^\circ\text{C}$  e uma média de  $5$  corpos de prova foi empregada para cada composição empregando máquina universal de ensaios Emic (DL500), operando a uma velocidade de  $50\text{mm}/\text{min}$ , até o rompimento da termo soldagem.

#### *3.3.4.1. Resistência à tração*

Foram feitos corpos de prova dos filmes dos polímeros puros e dos contendo a argila com as seguintes especificações: comprimento de 25 cm; largura de 5 cm; e espessura na faixa de 25 a 45 $\mu$ m, para serem termo soldados a uma temperatura de 145°C, um tempo de 0,7 s e uma pressão de 100Psi e em seguida foram submetidos ao ensaio de resistência a tração, segundo norma ASTM D 882-95.

#### *3.3.4.2. Resistência à compressão (perfuração)*

O ensaio de compressão empregou filmes dos polímeros puros e dos contendo a argila modificada organicamente e o compatibilizante PP-g-MA, de 12 cm de diâmetro e espessura na faixa de 25 a 45 $\mu$ m, segundo norma ASTM F1306-90(98).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Os dados são relativos aos processos de purificação e organofilização das bentonitas e sua posterior caracterização. Além destes, são apresentados também resultados obtidos de caracterizações dos nanocompósitos e dos filmes, após incorporação da bentonita na matriz polimérica.

### 4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Bentonitas – Avaliação do método de purificação

A figura 22 apresenta os espectros de infravermelho da argila natural (AN) e das argilas purificadas, segundo o método desenvolvido por Camargo (CAMARGO *et al.*, 1996) e colaboradores (AP) e da adaptação deste método (APb).

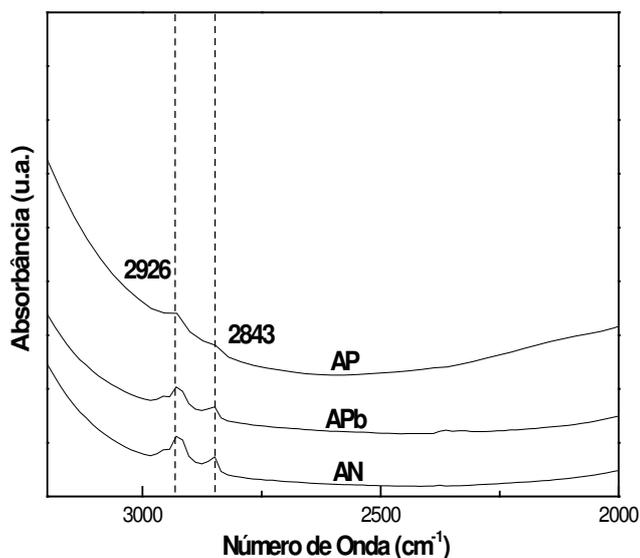


Figura 22 – Espectros de infravermelho das bentonitas: AN, APb e AP.

Os valores da CTC das bentonitas natural (AN) e purificada (AP) pelo método de Camargo (CAMARGO *et al.*, 1996) foram de aproximadamente 92 meq/100g de argila, evidenciando que o tratamento de purificação não modificou esta propriedade. Visto que as montmorilonitas apresentam capacidade de troca de cátions na faixa de 80 a 120 meq/100g de argila (UTRACKI, 2004). Podemos

sugerir que a bentonita em estudo contém montmorilonita como argilomineral predominante.

Como esperado, bandas atribuídas à montmorilonita são observadas para todas as amostras na região entre  $1004 - 1045 \text{ cm}^{-1}$  (características das ligações Si - O) e em torno de  $916$  e  $514 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si - O - Al (MADEJOVÁ, 2003).

Verifica-se, para todas as amostras de bentonita, uma banda em torno de  $3622 \text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de estiramento estrutural do grupo OH (hidroxílico) e característico da argila montmorilonita. A absorção nessa faixa é típica das esmectitas com alto teor de Al no octaedro (BORA *et al.*, 2000, MADEJOVÁ, 2003). Observa-se uma banda em torno de  $3430 \text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibrações do tipo O - H - O referente à água adsorvida na esmectita (MADEJOVÁ, 2003).

Comparando os espectros das bentonitas natural - AN, purificada pelo método de batelada - APb e purificada pelo método de Camargo - AP, observa-se que a amostra AN apresenta pequenas bandas em torno de  $2924$  e  $2851 \text{ cm}^{-1}$  indicando que antes de qualquer tratamento químico esta bentonita apresentava-se com um pequeno percentual de matéria orgânica. Quando comparamos a amostra natural com as purificadas observamos que praticamente não houve mudança nas bandas para argila APb após tratamento de purificação, entretanto a amostra AP apresentou uma redução na intensidade destas bandas (em torno de  $2924$  e  $2851 \text{ cm}^{-1}$ ) evidenciando que a remoção da matéria orgânica foi mais efetiva quando o procedimento originalmente proposto por Camargo foi empregado (KOZAK & DOMKA, 2003). Este resultado pode ser associado ao tempo de reação de purificação, no método de Camargo (CAMARGO *et al.*, 1996) o recipiente utilizado no procedimento (becker de 100ml) tinha uma abertura pequena e conseqüentemente a área superficial era menor o que levou a uma evaporação mais lenta e pode ter resultado em uma reação completa, em contrapartida ao quadruplicar os reagentes foi necessária a utilização de recipientes maiores (beckers de 500 ml) com maior área superficial o que tornou a evaporação dos reagentes mais rápida podendo ter resultado em uma reação incompleta.

As bentonitas natural (AN) e purificadas (AP e APb) foram modificadas organicamente e codificadas como ANO, APO e APOb respectivamente. Seus espectros na região do infravermelho são apresentados na Figura 23. Para que as

bentonitas, de natureza inorgânica, sejam compatíveis com polímeros, é necessário submetê-las a um processo de modificação superficial pela incorporação de um sal orgânico em suas estruturas, tornando-as *organofílicas*. A eficiência do processo de organofilização pode ser mensurada por FTIR.

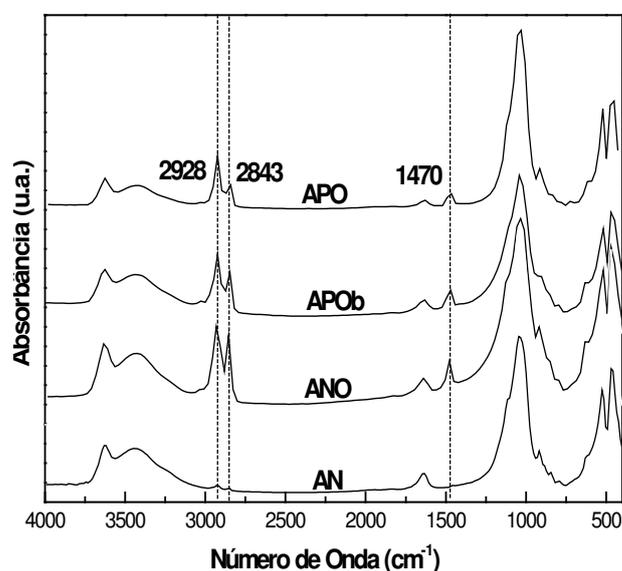


Figura 23 – Espectros de infravermelho das bentonitas natural – AN e modificadas organicamente - ANO, APOb e APO.

Para a argila APOb observa-se uma redução na intensidade na banda  $916\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibrações Si - O - Al, que reflete uma diminuição na quantidade de cátions nos octaedros, o que ocorre normalmente devido a ataque ácido.

Observa-se que as argilas organofilizadas e purificadas (APOb e APO) apresentaram uma redução de intensidade na banda em torno de  $3430\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibrações do tipo O - H - O proveniente da água adsorvida (CERVANTES-UC *et. al.*, 2007). A incorporação do surfactante nas galerias da argila são possivelmente os responsáveis por essa redução. As bandas de estiramento do grupo C - H dos cátions alquilamônio estão presentes na região em torno de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ . Duas bandas intensas em  $2928\text{ cm}^{-1}$  (vibração assimétrica  $\text{CH}_2$ ) e  $2843\text{ cm}^{-1}$  (vibração simétrica  $\text{CH}_2$  /correspondente ao surfactante adsorvido) estão presentes nas argilas organofilizadas. A banda  $1470\text{ cm}^{-1}$  caracterizada pela deformação assimétrica do grupo C - H também é uma indicação da presença do surfactante nas argilas organofilizadas. Uma redução na banda em torno de  $1628\text{ cm}^{-1}$  das argilas organofilizadas confirma a diminuição da

quantidade de água nas amostras, resultante da adsorção dos cátions orgânicos. Isto porque a energia de hidratação é muito menor nos cátions orgânicos e estes, muito volumosos, passam a ocupar fisicamente o lugar onde antes havia água no sistema inorgânico. Uma importante consequência dessa troca de um sistema inorgânico com cátions orgânicos é que a superfície da argila ganha um caráter hidrofóbico o que permite a sua afinidade com compostos apolares (MADEJOVÁ, 2003).

Conforme esperado, a posição e forma das bandas a  $1032$ ,  $518$  e  $464\text{ cm}^{-1}$  das argilas, assinaladas como vibrações de estiramento Si-O, vibrações angulares Si-O-Al (Al octaedral) e Si-O-Si (SAMMON *et. al.*, 2000; HONGPING *et. al.*, 2004; XUE *et. al.*, 2007) não variaram com o processo de organofilização da argila, pois este modifica apenas a natureza da superfície da camada (tornando-a organofílica) e a distância interplanar basal (aumentando com a presença do surfactante), sem que a estrutura da argila seja alterada (ARAÚJO, 2008).

#### 4.2. Difração de raios-X das Bentonitas – Avaliação do método de purificação

As Figuras 24 (a) e (b) apresentam as curvas de difração de raios-X das bentonitas investigadas, i.e natural (AN), purificadas (AP, APb) e organofílicas (ANO, APOb e APO).

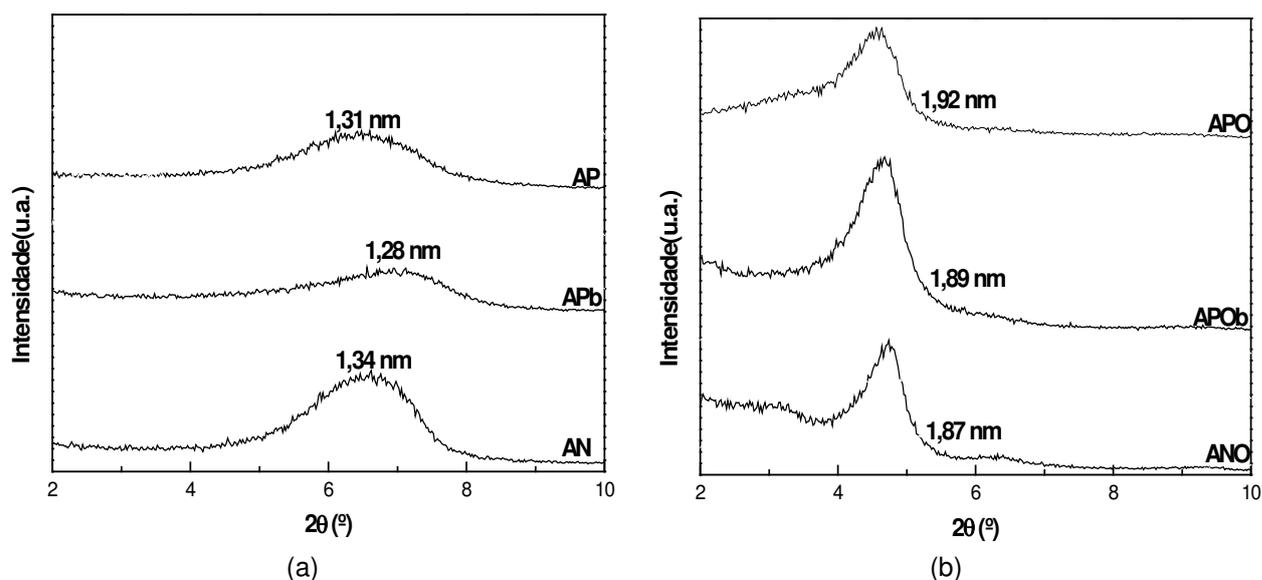


Figura 24 – Difractogramas das bentonitas: (a) AN, APb, AP (b) ANO, APOb e APO.

Os difratogramas de raios-X das bentonitas mostram que, em todos os casos, o processo de organofilização (Figura 20 (b)) promoveu um aumento da distância  $d_{001}$  com relação à argila natural (AN), de 1,34 nm para aproximadamente 1,87 nm na argila ANO, de 1,34 nm para 1,89 nm na APOb e de 1,34 nm para 1,92 nm na APO. Ficou evidenciado que embora argila organofilizada tenha sido sintetizada com as argilas AN, AP e APb, a argila purificada segundo o método desenvolvido por Camargo e organofilizada (APO) apresentou um  $d_{001}$  um pouco maior que a argila purificada em batelada (APOb) sugerindo que mais moléculas do surfactante foram introduzidas nas lamelas da argila. Observa-se também para essa argila (APO) um alargamento do pico quando comparada a APOb, o que sugere uma estrutura mais desorganizada e que, provavelmente, favorecerá a melhor intercalação do polímero. Assim, com base nos resultados a metodologia desenvolvida por Camargo (1996) para purificação (remoção de matéria orgânica) passou a ser adotada na continuidade do trabalho.

#### 4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Bentonitas – Avaliação do teor de surfactante

A Figura 25 apresenta os espectros na região do infravermelho das bentonitas: natural e purificada organofilizadas com quantidade reduzida de surfactante – 91 % da CTC da argila - (ANOr e APOr), natural e purificada organofilizadas com excesso de surfactante -140 % da CTC da argila - (ANO e APO).

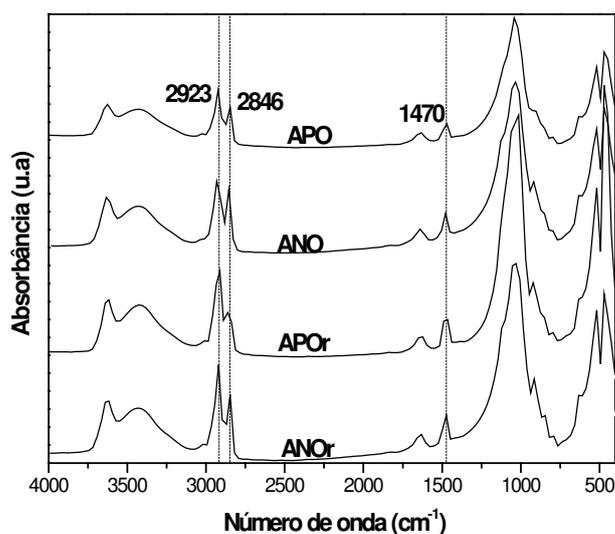


Figura 25 – Espectros na região do infravermelho das bentonitas: ANOr, APOr, ANO e APO.

Observa-se em todas as amostras de bentonita uma banda, próximo de  $3626\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento do grupo hidroxílico. Em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  observam-se vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida presente na esmectita (MADEJOVÁ, 2003).

Bandas correspondentes à montmorilonita são observadas em todas as amostras, na região entre  $1004 - 1045\text{ cm}^{-1}$  características das ligações Si - O - Si e em torno de  $915$  e  $523\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si - O - Al (MADEJOVÁ, 2003). Observa-se para as amostras organofilizadas o surgimento de duas bandas em torno de  $2923$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao cátion orgânico do sal quaternário de amônio entre as camadas da argila e uma outra em torno de  $1470\text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de flexão dos grupos  $\text{CH}_3$  (KOZAK & DOMKA, 2003). Estes dados são tidos como indicativos de que houve a incorporação das cadeias do sal nas bentonitas organofilizadas.

#### 4.4. Difração de Raios-X das Bentonitas – Avaliação do teor de surfactante

As Figuras 26 (a) e (b) apresenta as curvas de difração de raios-X das bentonitas: natural (AN), purificada pelo método de Camargo (AP), natural e purificada organofilizadas com quantidade reduzida de surfactante (ANOr, APOr), natural e purificada organofilizadas com excesso de surfactante (ANO, APO).

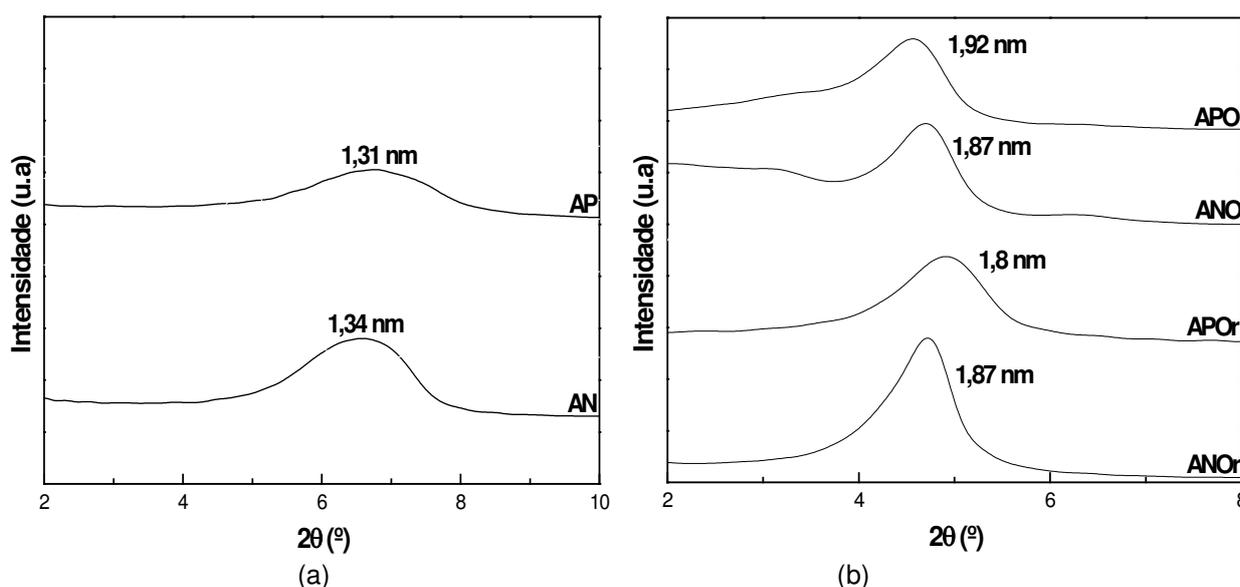


Figura 26 – Difratogramas das bentonitas: (a) NA e AP (b) ANOr, APOr, ANO e APO.

Observa-se nos difratogramas que a distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) mudou de 1,34 nm na argila natural (AN) para 1,87 nm na argila natural organofilizada e 1,8 nm na argila purificada organofilizada com quantidade reduzida do surfactante, ANOr e APOr respectivamente. O  $d_{001}$  aumentou de 1,34 nm na argila natural (AN) para 1,87 nm e 1,92 nm nas argilas natural e purificada, respectivamente, organofilizadas com excesso de surfactante (ANO e APO). Em todos os casos a incorporação do sal quaternário de amônio nas bentonitas provocou um maior espaçamento entre as lamelas da argila ( $d_{001}$ ). Os dados confirmam a intercalação das moléculas do sal entre as lamelas das bentonitas não quantificando o teor de sal incorporado. As argilas APOr, ANO e APO apresentaram alargamento no pico sugerindo a formação de uma estrutura intercalada mais desorganizada.

#### 4.5. Análise Termogravimétrica das Bentonitas – Avaliação do teor de surfactante

As Figuras 27 apresentam as curvas de análise termogravimétrica das bentonitas: natural e purificada organofilizadas com quantidade reduzida de surfactante (ANOr, APOr) e natural e purificada organofilizadas com excesso de surfactante (ANO, APO). A tabela 5 apresenta os dados extraídos das curvas abaixo.

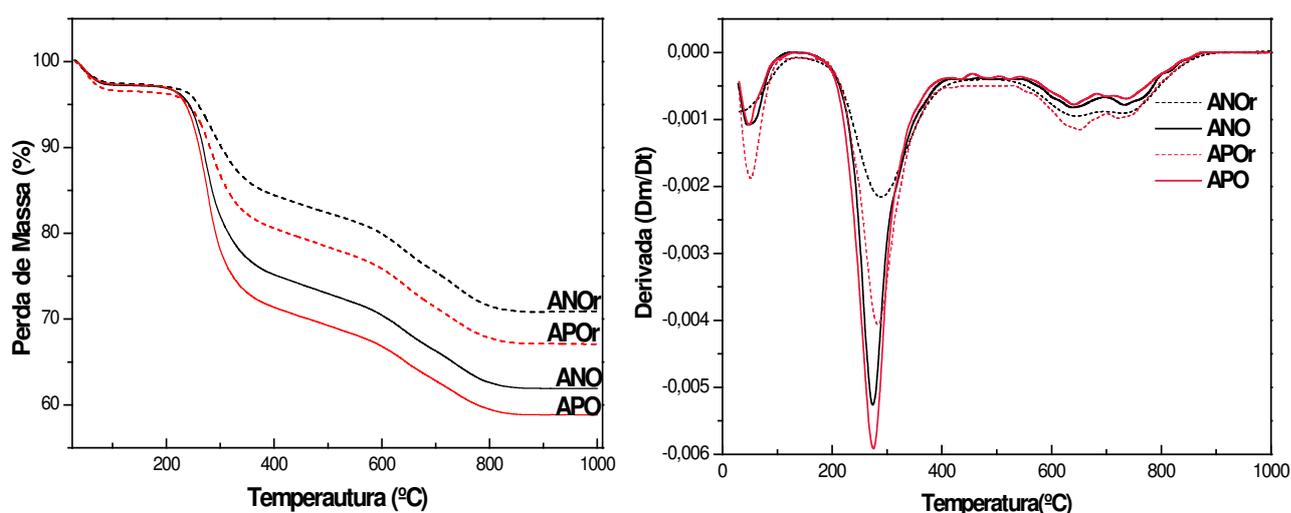


Figura 27 – Curvas de análise termogravimétrica das bentonitas: ANOr, APOr, ANO e APO.

Tabela 5 - Dados da faixa de perda de massa das bentonitas natural e purificada organofizadas com quantidade reduzida e com excesso de surfactante.

Amostra	Desidratação		Decomposição do Surfactante		Deshidroxilação	
	T <sub>H2O</sub> (°C)	Água (%)	T <sub>m</sub> (°C)	Perda de sal orgânico (%)	T <sub>OH</sub> (°C)	Perda de OH (%)
Cetremide®			283,11	93,65	519,28	5,80
AN	70,61	4,160			735,07	4,169
ANOr	45,73	2,53	287,34	12,53(54,20)	630,47	14,00
APOr	50,55	3,35	280,59	15,94(71,48)	653,80	13,45
ANO	60,90	2,93	272,59	22,04(105,0)	637,96	13,08
APO	46,36	2,70	274,46	26,12(131,55)	639,91	12,28

De acordo com a Tabela 5 para todas as amostras foram observadas três etapas de perda de massa que ocorreram na mesma faixa de temperatura, porém com intensidades distintas. Estas três etapas ocorreram nas seguintes faixas de temperatura e são associadas a: 1) 30 - 360 °C – atribuída à perda de água adsorvida na superfície da argila e perda de água adsorvida interlamelar; 2) 360 - 600 °C - atribuída à eliminação de substâncias orgânicas (hidrólise da matéria orgânica originais e proveniente do surfactante); 3) 600 - 760 °C – atribuída à deshidroxilação e eliminação de resíduos carbonáceos. O percentual de água nas argilas organofílicas foi inferior ao da argila não modificada indicando que seu caráter hidrofílico foi sensivelmente reduzido com a modificação orgânica. E de acordo com Madejová (2003), isso ocorre devido a menor energia de hidratação dos cátions orgânicos e devido eles ocuparem fisicamente o espaço que a água ocuparia em um sistema inorgânico

Observa-se ainda que a temperatura em que ocorre a perda de água livre na argila organofílica também é inferior a apresentada pelas argilas não modificadas organicamente. Uma explicação para tal comportamento pode ser dada em termos da natureza hidrofóbica do surfactante. Uma vez que moléculas de água residual nas argilas organofílicas estão contidas nos espaços ('poros') entre os íons

quaternários de amônio interlamelar (LAGALY *et al.*, 2006), ao invés de estar diretamente associada com o surfactante, elas estão ligadas fracamente e, portanto, sua eliminação ocorre em temperaturas mais baixas. As argilas purificadas apresentam também uma terceira perda de massa na faixa de 200 a 500 °C. Esta perda pode ser atribuída aos resíduos insolúveis provenientes do processo de purificação

As perdas de massa, atribuídas à degradação do surfactante também estão apresentadas na Figura 27 e Tabela 5, e é através dela que mensura-se a estabilidade térmica da argila organofílica. Esta propriedade é de grande importância devido a muitos compósitos poliméricos serem misturados por fusão ou intercalados em altas temperaturas para distribuição de cargas em tamanho nanométrico. Se a temperatura de processamento é maior que a estabilidade térmica da argila organofílica, então ocorrerá decomposição, e a interface entre carga e matriz polimérica será efetivamente alterada. (LESZCZYNSKA *et al.*, 2007). De acordo com os dados da referida tabela, podemos sugerir que a argila organofílica empregada nesse estudo pode ser empregada na preparação de nanocompósitos à base de PP, utilizando a técnica de intercalação por fusão, pois sua temperatura de decomposição é superior a temperatura de processamento do PP ( $\approx 170$  °C). Os resultados mostram que dentre todas as amostras a APO (argila purificada e organofilizada com excesso de surfactante), apresentou a maior perda total de massa (41,1 %) em comparação com as demais argilas ANOr, APOr e ANO que tiveram perda total de massa de 29,06 %, 32,74 % e 38,05 % respectivamente, sugerindo que a purificação associada ao excesso de surfactante durante organofilização favorecem uma maior incorporação do mesmo.

#### **4.6. Difração de raios-X do Híbrido PP/PP-g-MA/Bentonita (Extrusora)**

As Figuras 28 (a) e (b) apresentam os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/bentonita natural e purificada modificada com surfactante, utilizando quantidade reduzida e excesso de sal. O teor de argila empregado foi de 1 % em massa.

Dependendo do tipo de dispersão da argila no polímero, três tipos de nanocompósitos podem ser obtidos: imiscível (microcompósito), intercalado ou

esfoliado. Em um sistema imiscível o polímero não entra no espaço das galerias da argila e esta age como uma carga em um compósito convencional, ou seja, a estrutura do nanocompósito é formada por *tactoids* de argila com as camadas agregadas na forma não intercalada. Um nanocompósito intecalado é obtido quando o polímero entra nos espaços das galerias da argila e o registro entre as camadas é mantido. Em um sistema esfoliado, também referido como um sistema delaminado, uma excelente nanodispersão da argila na matriz polimérica é acompanhada por uma perda do registro entre as camadas de argila e neste caso a ordem de empilhamento é completamente perdida (ARAÚJO *et al.*, 2008). Difração de raios-X (DRX) é a técnica mais comumente utilizada para verificar o estado da argila no nanocompósito. Neste o pico de interesse na caracterização de nanocompósitos está entre 1º e 5º que indica o espaçamento basal (001) da argila organofílica. O completo desaparecimento do pico (001) indica o estado de esfoliação. O deslocamento do pico (001) para um  $2\theta$  menor indica o estado de intercalação. O não deslocamento do pico (001) ou o deslocamento para um  $2\theta$  maior indica o estado de agregação das camadas na forma não intercalada (RAY & OKAMOTO, 2003; RAMOS FILHO *et.al.*, 2005). Esses resultados mostram que houve um pequeno aumento na distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) para o híbrido PP/PP-g-MA/APO em relação ao híbrido PP/ PP-g-MA/ANO (Tabela 6) passando de 1,89 nm para 2,03 nm, Figura 28 (a), indicando uma possível intercalação do polímero nas lamelas da argila.

Nos nanocompósitos PP/ PP-g-MA/ANOr e PP/ PP-g-MA/APOr (quantidade reduzida de surfactante) a distância  $d_{001}$  foi a mesma (1,89 nm), ambos apresentaram maior valor de  $d_{001}$  com relação as argilas organofílicas (1,87nm - ANOr e 1,80nm - APOr) e inferiores aos nanocompósitos que utilizaram argila organofílica com teor excessivo de sal, logo, o teor de surfactante incorporado não foi suficiente para promover a maior intercalação das cadeias poliméricas nas galerias da argila natural organofílica, Figura 28 (b). A diminuição da intensidade e o maior alargamento dos picos apresentados pelos sistemas contendo 1 % de argila organofílica com relação ao difratograma das argilas antes da incorporação no polímero indicam que uma estrutura mais aberta, provavelmente parcialmente intercalada, pode ter sido obtida.

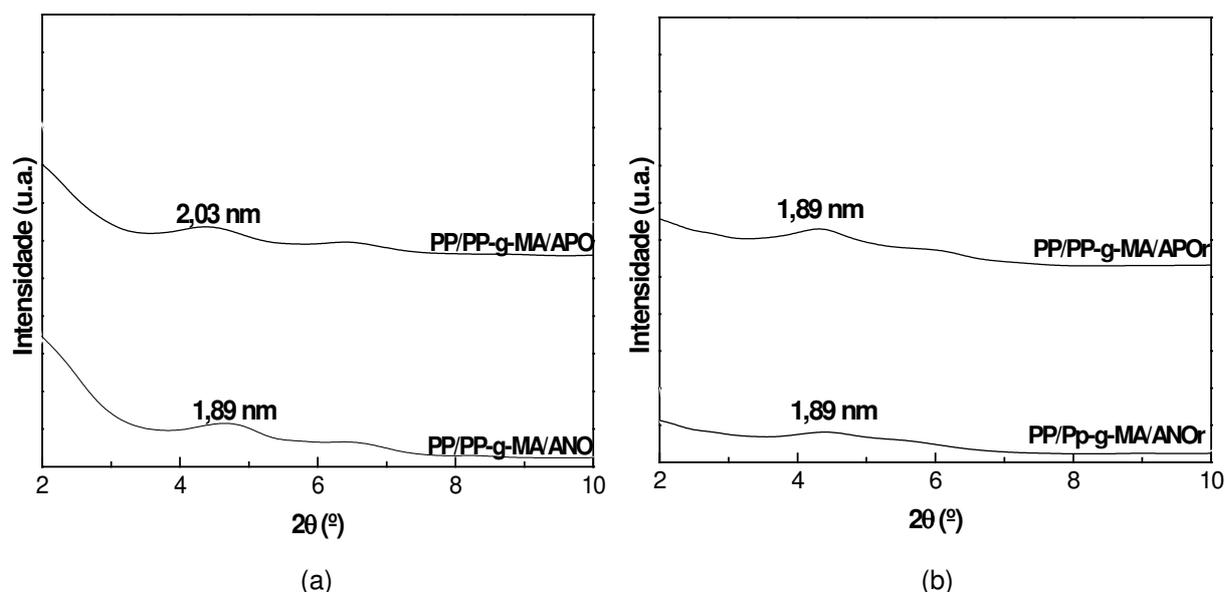


Figura 28 – Difratoogramas dos nanocompósitos (a) PP/ PP-g-MA/ANO e PP/ PP-g-MA/APO e; (b) PP/ PP-g-MA/ANOr e PP/ PP-g-MA/APOr, todos com 1% em massa de argila.

Tabela 6 - Dados de distância interplanar basal das bentonitas e dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/bentonita com 1% em massa de argila.

<b>Argila Organofílica</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>	<b>Híbrido</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>
ANOr	1,87	PP/PP-g-MA/ANOr	1,89
APOr	1,80	PP/PP-g-MA/APOr	1,89
ANO	1,87	PP/PP-g-MA/ANO	1,89
<b>APO</b>	<b>1,92</b>	<b>PP/PP-g-MA/APO</b>	<b>2,03</b>

De acordo com a Tabela 6 e os resultados apresentados nas figuras 28 (a) e (b) observa-se que todos os nanocompósitos PP/PP-g-MA contendo 1% em massa de argila organofílica (com excesso ou quantidade reduzida de surfactante) apresentaram um aumento na distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) quando comparados com as argilas antes da incorporação no polímero e que o híbrido PP/PP-g-MA/APO apresentou maior valor de  $d_{001}$  (2,03 nm), indicando que este apresentou maior intercalação das cadeias poliméricas nas galerias da argila purificada organofílica.

As Figuras 29 (a) e (b) apresentam os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/bentonita natural e purificada modificada com

surfactante, utilizando quantidade reduzida e excesso de sal. O teor de argila empregado foi 5 % em massa e a Tabela 7 apresenta os valores de distância interplanar basal ( $d_{001}$ ). De acordo com a tabela 7 e os resultados apresentados nas figuras 29 (a) e (b) observa-se que todos os nanocompósitos PP/PP-g-MA contendo 5% em massa de argila organofílica (com excesso ou quantidade reduzida de surfactante) apresentaram um aumento na distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) quando comparados com as argilas antes da incorporação no polímero indicando que em todos os nanocompósitos houve intercalação das cadeias poliméricas nas galerias da argila natural organofílica.

De acordo com a tabela 7 e os resultados apresentados nas figuras 29 (a) e (b) observa-se que todos os nanocompósitos PP/PP-g-MA contendo 5% em massa de argila organofílica (com excesso ou quantidade reduzida de surfactante) apresentaram um aumento na distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) quando comparados com as argilas antes da incorporação no polímero indicando que em todos os nanocompósitos houve intercalação das cadeias poliméricas nas galerias da argila natural organofílica.

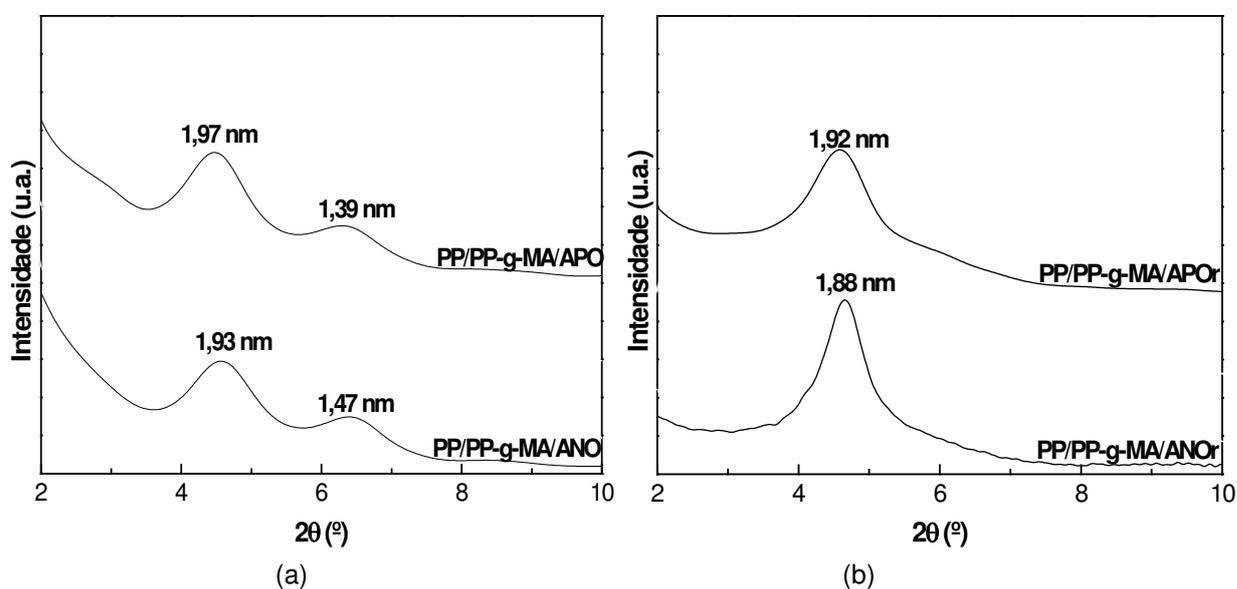


Figura 29 – Difratogramas dos sistemas: (a) PP/ PP-g-MA/ANO e PP/ PP-g-MA/APO e; (b) PP/ PP-g-MA/ANOr e PP/ PP-g-MA/APOr todos com 5% em massa de argila.

Tabela 7 - Dados de distância interplanar basal das bentonitas e dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/bentonitas com 5% em massa de argila.

<b>Argila Organofílica</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>	<b>Híbrido</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>
ANOr	1,87	PP/PP-g-MA/ANOr	1,88
APOr	1,80	PP/PP-g-MA/APOr	1,92
ANO	1,87	PP/PP-g-MA/ANO	1,93
<b>APO</b>	<b>1,92</b>	<b>PP/PP-g-MA/APO</b>	<b>1,97</b>

Observa-se que o nanocompósito PP/PP-g-MA/APO apresentou um maior valor da distância interplanar basal -  $d_{001}$  (1,97 nm) quando comparado aos demais nanocompósitos e o PP/PP-g-MA/ANOr apresentou o menor  $d_{001}$  (1,88 nm). Podemos verificar ainda a presença de um ombro de baixa intensidade nos difratogramas dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/ANO na região de  $d_{001} \sim 1,39$  e 1,47nm, respectivamente, indicando a presença de uma pequena população de tactóides de argila que não sofreram processo de esfoliação, provavelmente pela perda do surfactante durante o processamento ou mesmo pela presença de pequenas quantidades de argila sem tratamento.

Ao contrário do observado nos nanocompósitos contendo 1 % de argila organofílica, os nanocompósitos contendo 5% de argila organofílica não apresentaram diminuição da intensidade e maior alargamento dos picos quando comparados ao difratograma das respectivas argilas antes da incorporação no polímero. Isto associado ao fato da distância  $d_{001}$  não ter aumentado como esperado é um indicativo que nos nanocompósitos PP/PP-g-MA com argila (5 %) a estrutura resultante foi de microcompósito e não de um nanocompósito (COELHO, 2007). É provável que em teores mais elevados de carga ocorra maior aglomeração, resultando em microcompósito.

#### 4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Bentonitas – Avaliação das condições de organofilização

Os espectros na região do infravermelho das argilas natural organofilizadas e, purificada organofilizadas, recuperadas por centrifugação decorridos 15 min e 24 h de repouso após a reação de organofilização são apresentadas na Figura 30. Em todos os casos, a purificação da argila foi realizada segundo procedimento descrito por Camargo e organofilizadas com quantidade de surfactante em excesso (140 % sobre a CTC da argila). As amostras foram codificadas como: ANO e APO para as mesmas argilas natural e purificada organofilizadas. Os demais códigos utilizados na legenda referem-se à forma de utilização de centrífuga após modificação orgânica da argila (3c, indicando tripla centrifugação) e do tempo de contato argila/surfactante após modificação orgânica (-15, 15 min e - , 24 h).

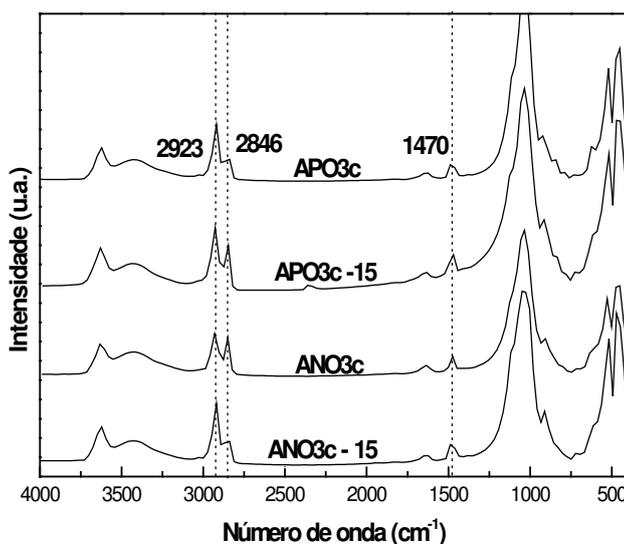


Figura 30 – Espectros de infravermelho das bentonitas: ANO3c - 15, ANO3c, APO3c - 15 e APO3c.

Os espectros de FTIR de todas as amostras foram praticamente idênticos o que parece indicar que aparentemente, o tempo de repouso após organofilização não afetou a organofilização das argilas. Entretanto, deve-se levar em consideração que em todas as amostras centrifugadas e organofilizadas o estudo foi feito com base no material considerado mais puro, ou seja, foi recolhido o sobrenadante e descartada a parte decantada, onde teoricamente, haveria maior concentração de material acessório. Todas as amostras de bentonitas

apresentaram uma banda, próximo de  $3626\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento do grupo hidroxila e outra em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondente as vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida presente na esmectita (MADEJOVÁ, 2003). Além disso, são observadas em todas as amostras bandas da montmorilonita, na região entre  $1004 - 1045\text{ cm}^{-1}$  características das ligações Si - O - Si e em torno de  $915$  e  $523\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si - O - Al (MADEJOVÁ, 2003) e o surgimento de duas bandas em torno de  $2923$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao cátion orgânico do sal quaternário de amônio entre as camadas da argila e uma outra em torno de  $1470\text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de flexão dos grupos  $\text{CH}_3$ , nas amostras de argila organofílica (KOZAK & DOMKA, 2003).

#### 4.8. Difração de raios-X das Bentonitas – Avaliação das condições de organofilização

As curvas de difração de raios-X das argilas natural, purificada e organofilizadas; centrifugadas (24 h de repouso) e lavadas/filtradas (24 h de repouso) são apresentadas na Figura 31.

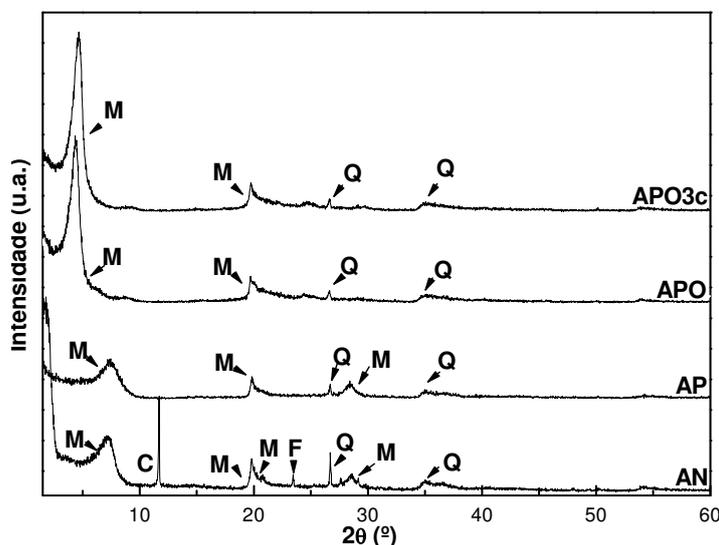


Figura 31 – Difractogramas das bentonitas AN, AP, APO e APO3c.

As curvas de difração de raios-X das argilas natural, purificada e organofilizadas; centrifugadas após 15 min e 24 h de repouso são apresentadas nas Figuras 32 (a) e (b).

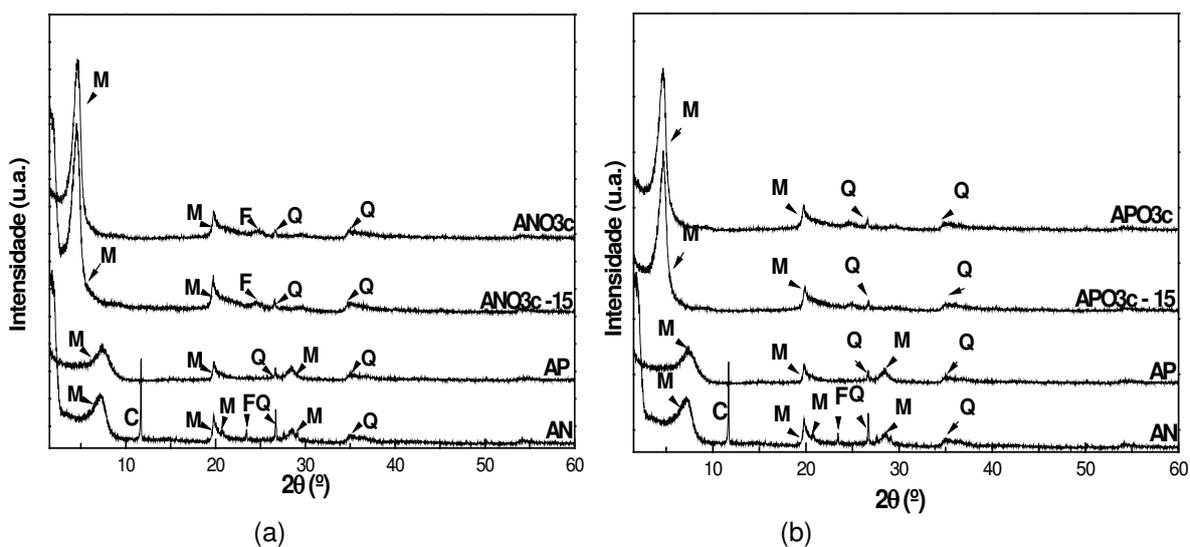


Figura 32 – Difratogramas das bentonitas: (a) AN, AP, ANO3c -15, ANO3c (b) AN, AP, APO3c -15, APO3c.

Os difratogramas indicam que a argila natural (AN) é composta predominantemente por montmorilonita (M), quartzo (Q) e caulinita (C) também estão presentes como minerais acessórios (KOH & DIXON, 2001). Comparando as curvas de AN e AP observamos que a distância basal  $d_{001}$  não foi afetada pelo processo de purificação e que a caulinita e o feldspato (F) foram removidos. Ou seja, a estrutura da argila não foi alterada e somente matéria orgânica e minerais acessórios como caulinita e feldspato foram removidos durante o processo (ARAÚJO, 2008; ARAÚJO, *et al.*, 2008). Os difratogramas mostram também que houve um aumento na distância basal  $d_{001}$  para todas as argilas organofilizadas indicando a intercalação efetiva do sal entre as lamelas da argila. As curvas sugerem que tanto a purificação quanto a organofilização reduzem a contaminação do quartzo presente na argila natural (AN). Em relação ao efeito dos tempos de repouso após organofilização, as amostras centrifugadas após 24 h apresentaram um maior volume residual sedimentado (de cor escura) na centrífuga que as centrifugadas após 15 min, sugerindo que um tempo maior foi necessário para que uma maior parte de materiais acessórios decantasse e que a argila efetivamente organofilizada fosse recolhida na forma de material sobrenadante (de cor clara).

Observa-se nas Figuras 32 que as amostras purificadas e organofilizadas recuperadas com centrifugação sugerem a redução da contaminação do quartzo indicando que a associação desses procedimentos conduz a uma melhor

organofilização. Uma comparação das intensidades relativas dos picos mais intensos para a montmorilonita e o quartzo de todas as amostras é apresentada na Tabela 8, o cálculo de  $I_Q/I_M$  foi realizado extraindo-se os valores diretamente dos dados fornecidos pelo equipamento de DRX.

Tabela 8 - Efeito da purificação e das condições de organofilização das bentonitas nas quantidades relativas de quartzo restantes em  $2\theta$  de 26.68.

<b>Amostra</b>	<b>M (I)</b>	<b>Q (I)</b>	<b><math>I_Q/I_M</math> (%)</b>
<b>AN</b>	396	264	<b>67,0</b>
<b>AP</b>	280	79	<b>28,0</b>
ANO3c -15	1689	92	5,5
ANO3c	1576	57	3,6
APO3c -15	1445	77	5,3
APO3c	1440	52	<b>3,6</b>
APO	1324	67	<b>5,0</b>

Os dados sugerem que a purificação associada a organofilização das amostras reduziram a contaminação do quartzo. Além disso, pelos valores de intensidade relativa podemos observar que a contaminação foi menor quando a argila organofílica foi recuperada por centrifugação. Comportamento similar foi detectado com outros procedimentos de purificação e de organofilização adotados anteriormente (ARAÚJO *et al.*, 2007; ZANINE *et al.*, 2007) com conseqüências visíveis na esfoliação dos nanocompósitos.

#### 4.9. Difração de raios-X do Híbrido PP-g-MA/Bentonita (Misturador Interno)

A Figura 33 apresenta os difratogramas da argila bentonita purificada e organofilizada centrifugada (APO3c) e dos nanocompósitos PP-g-MA/APO3c, processados por 10 e 20min, contendo 1% em massa de bentonita.

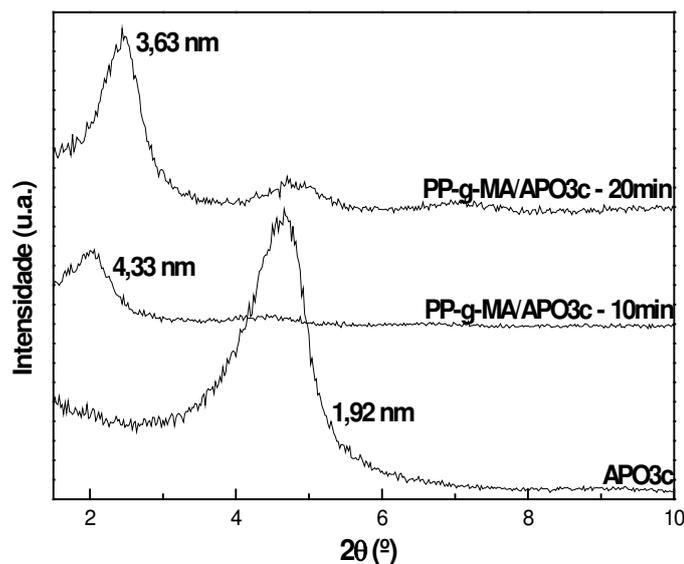


Figura 33 – Difratogramas da bentonita APO3c e dos nanocompósitos PP-g-MA/APO3c – 10min e PP-g-MA/APO3c - 20min.

Segundo Wang & Wikie (2003), em uma mistura polímero-argila, o espaçamento  $d_{001}$  deve ser idêntico ao da argila pura. Porém, se um nanocompósito é formado, o espaçamento  $d_{001}$  deve ser superior ao da argila pura. De acordo com esses autores dois casos são possíveis; um pico é visto para valores de  $d_{001}$  maiores do que da argila não tratada, indicando uma estrutura intercalada, ou nenhum pico é visto, o qual pode indicar uma estrutura esfoliada.

Os dados mostram que possivelmente um híbrido intercalado de PP/bentonita quando 1 % em massa de bentonita purificada e organofilizada (APO3c) foram adicionados ao PP-g-MA. Tal fato foi evidenciado pelo aumento do espaço basal  $d_{001}$  da AN na presença do PP, que passou de 1,34 nm para 3,63 nm (PP-g-MA/APO3c - 20 min) e 4,33 nm (PP-g-MA/APO3c - 10 min).

Estes resultados evidenciam a importância do tratamento de purificação e de recuperação das bentonitas na formação de nanocompósitos. Na Tabela 9 estão apresentadas as distâncias  $d_{001}$  das amostras.

Tabela 9 - Espaçamento interlamelar basal das bentonitas e dos nanocompósitos PP-g-MA/bentonita.

Amostra	$d_{001}$ (nm)
AN	1,34

AP	1,36
APO3c	1,92
<b>PP-g-MA/APO3c - 10min</b>	<b>4,33</b>
PP-g-MA/APO3c – 20min	3,63

Fonte: Cálculos feitos usando valores tabelados - Utracki (2004).

#### 4.10. Difração de raios-X dos Nanocompósitos PP-g-MA/Bentonita – Influência do teor de compatibilizante

A Figura 34 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos de PP e argila bentonita purificada e organofilizada usando o procedimento de centrifugação (APO3c) e compatibilizante (PP-g-MA), com teores variados. Todas as amostras foram preparadas com 1% em massa de bentonita e processadas a 170°C e 60rpm por 10min.

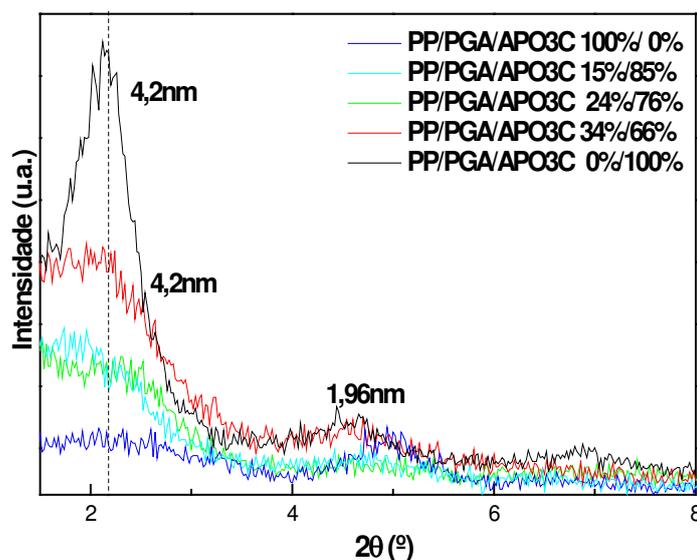


Figura 34 – Difratogramas dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/APO3c com 0,15,24,34 e 100% de teor de compatibilizante.

Pode-se notar que, de maneira geral, o teor de compatibilizante teve pouco efeito na distância basal da argila (Figura 34) a distância basal ( $d_{001}$ ) foi praticamente o mesmo independente do teor de compatibilizante utilizado, a exceção foi o híbrido sem compatibilizante (PP/PGA/APO3C 100%/0%). O pico mais intenso e melhor definido foi o do nano contendo 100% de compatibilizante

(PP/PGA/APO3C 0%/100%). Os híbridos contendo 15 e 34% de compatibilizante (PP/PGA/APO3C 15%/85% e PP/PGA/APO3C 34%/66%) apresentaram comportamento muito parecido, com menor intensidade o pico, indicando uma estrutura mais aberta sugerindo que estes híbridos devem apresentar uma estrutura mais desordenada (intercalada/esfoliada). Com base nestes resultados fica evidenciado que pequenos teores de compatibilizante podem levar a formação de nanocompósitos. Uma vez que o PP-g-MA é um polímero importado e de custo elevado, a utilização de pequenos teores é primordial para tal aplicação. Com base nisto teores de 15 e 34% de compatibilizante foram empregados para a preparação de filmes de nanocompósitos PP/argila.

#### 4.11. Difração de raios-X dos Filmes PP-g-MA/Bentonita – Influência do tipo de compatibilizante

A Figura 35 apresenta os difratogramas dos filmes de PP puro e compatibilizado com 15% de PP-g-MA, com argilas organofílicas natural e purificada (ANO e APO).

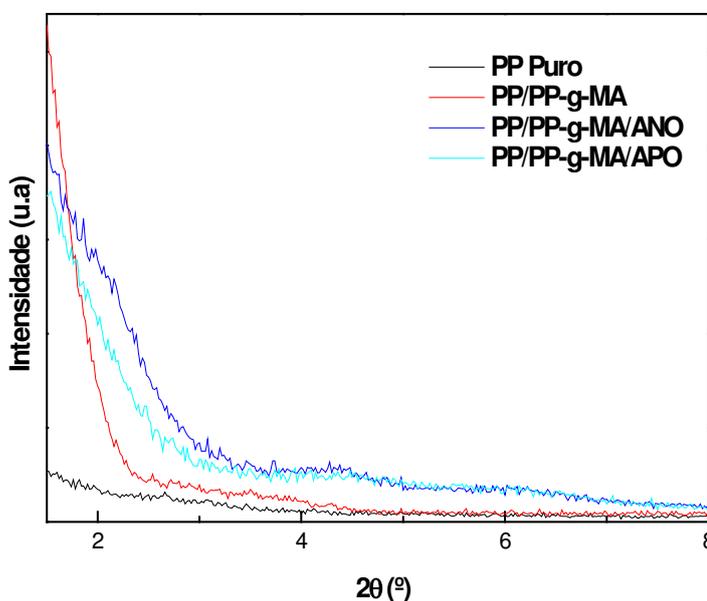


Figura 35 – Difratogramas dos filmes de PP Puro e PP/PP-g-MA e dos híbridos

No caso dos polímeros puros, não se observa nas curvas picos, na faixa analisada, devido a ausência de picos de cristalização característico desse polímero entre 1,5 a 8°.

Para os híbridos PP/PP-g-MA/ANO e PP/PP-g-MA/APO (Figura 35) não se observa picos referente ao  $d_{001}$  da argila para os híbridos indicando possivelmente a obtenção de estrutura esfoliada. De acordo com a literatura (UTRACK, 2004) materiais com regularidade estrutural apresentam picos de difração muito bem definidos. A ocorrência do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato pode ser observada através do deslocamento do pico de difração (001) característico da argila para ângulos menores, já que a intercalação leva a um aumento da distância basal da argila. A esfoliação é caracterizada pela perda de regularidade estrutural da argila, com suas camadas individuais dispersas aleatoriamente pela matriz polimérica. Neste caso, a ausência do pico de difração característico da argila seria um indicativo da presença de uma morfologia esfoliada.

Os difratogramas dos filmes (Figura 36) de PP puro e PP compatibilizado com 15% de EVOH, contendo as argilas organofílicas ANO e APO, mostram que para o PP não compatibilizado e compatibilizado com EVOH não se observa picos de cristalização pelas razões descritas anteriormente.

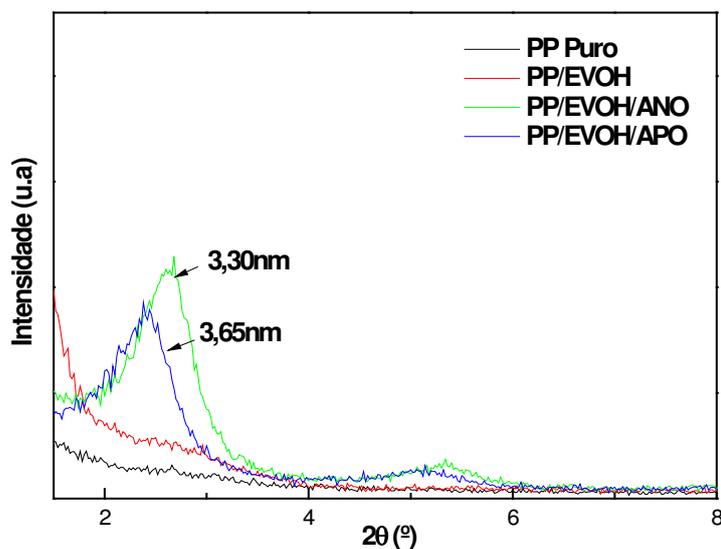


Figura 36– Difratogramas dos filmes de PP Puro e PP/EVOH e dos híbridos.

Ao contrário do observado para os híbridos compatibilizados com PP-g-MA (Figura 35), os compatibilizados com EVOH mostraram picos de  $d_{001}$  bem definidos e superiores ao  $d_{001}$  das argilas ANO (1,87 nm) e APO (1,92 nm). Com base nestes resultados fica evidenciado que o tipo de compatibilizante afetou a morfologia do nanocompósito formado, ou seja, nanocompósitos predominantemente intercalado

foram obtidos empregando este compatibilizante. Nanocompósitos contendo argila purificada e modificada (APO) apresentou maior intercalação.

#### 4.12. Difração de raios-X dos Filmes PP-g-MA/Bentonita – Influência do teor de compatibilizante

Uma vez que os nanocompósitos de Polipropileno compatibilizados com PP-g-MA e contendo argila organofílica purificada apresentaram estrutura predominantemente desordenada este sistema foi o escolhido para a continuação desse estudo. Neste caso, dois teores de compatibilizante foram investigados (15 e 34%). De acordo com o apresentado na Figura 37 o teor de compatibilizante aparentemente não afetou a morfologia dos híbridos. Verifica-se que em ambos os difratogramas picos característicos da argila não são evidentes indicando a formação de um nanocompósito com estrutura desordenada (intercalada/esfoliada). Para confirmar a predominância de esfoliação nestes nanocompósitos seria necessária a análise das amostras através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

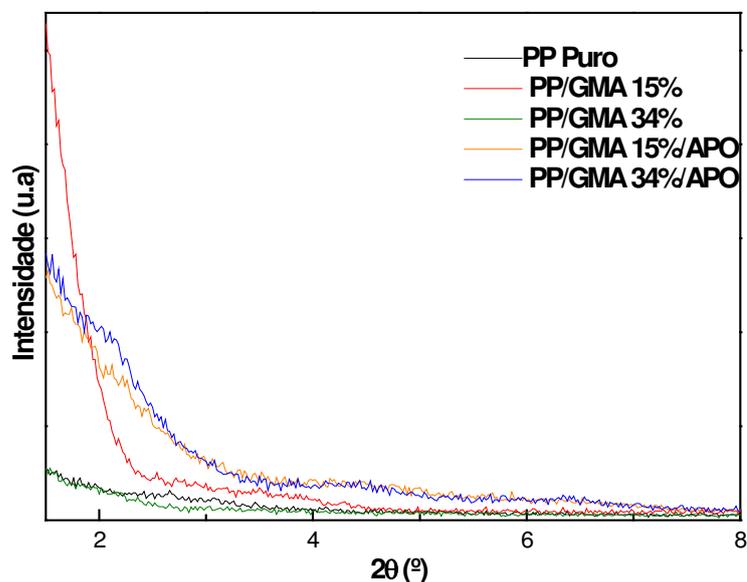


Figura 37 – Difratogramas dos filmes de PP Puro, PP compatibilizado e dos híbridos.

#### 4.13. Propriedades Mecânicas dos Filmes – Influência do tipo compatibilizante

Para os ensaios de propriedades mecânicas, realizou-se testes no PP puro, no PP/PP-g-MA, no PP/PP-g-MA/Argilas (ANO e APO). Embora a mistura PP/EVOH/Argila organofílica tenha resultado na formação de nanocompósitos do tipo intercalado, conforme mostrado anteriormente (Figura 36), não foram realizados ensaios mecânicos nestes híbridos, pois os filmes apresentaram uma aparência frágil, com rasgos em toda sua extensão.

##### 4.13.1. Resistência à Tração

A Figura 38 apresenta os dados de resistência à tração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado com PP-g-MA sem e com argila, PP/PP-g-MA e PP/PP-g-MA/ANO e PP/PP-g-MA/APO, respectivamente. Todas as amostras foram preparadas empregando um teor de 15% de compatibilizante e 1% em massa de argila organofílica.

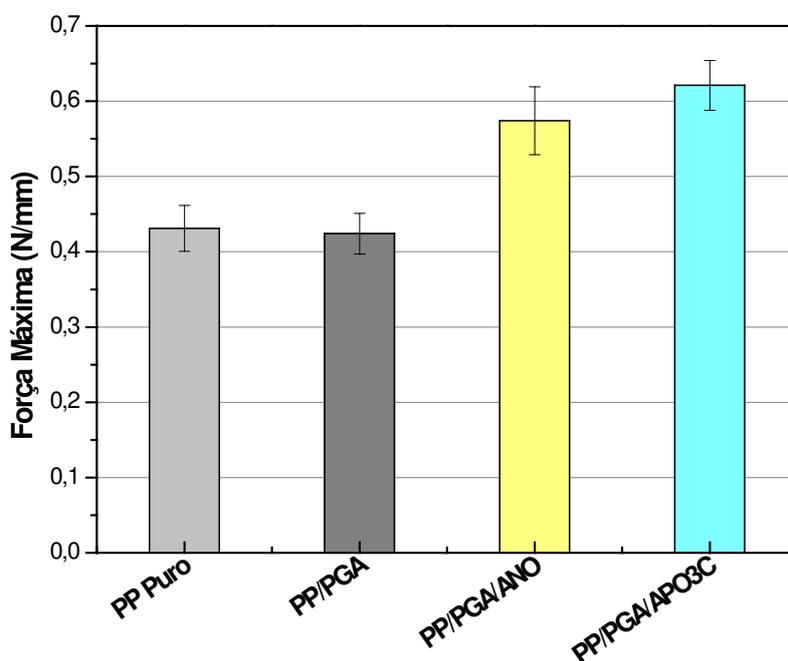


Figura 38 - Resistência à tração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.

A adição do compatibilizante ao PP puro não apresentou mudanças significativas na resistência à tração. Por outro lado, a incorporação de apenas 1% em massa das argilas organofílicas ANO e APO à matriz PP/PP-g-MA, contribuiu

para aumentos na resistência à tração de 35% e 46%, respectivamente. Isto indica que o uso de argila organofílica pode resultar na preparação de filmes poliméricos mais competitivos para o mercado de embalagens.

#### 4.13.2. Resistência à Compressão (perfuração)

A Figura 39 apresenta os dados de resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado com 15% de PP-g-MA sem e com 1% em massa de argila organofílica (ANO e APO)

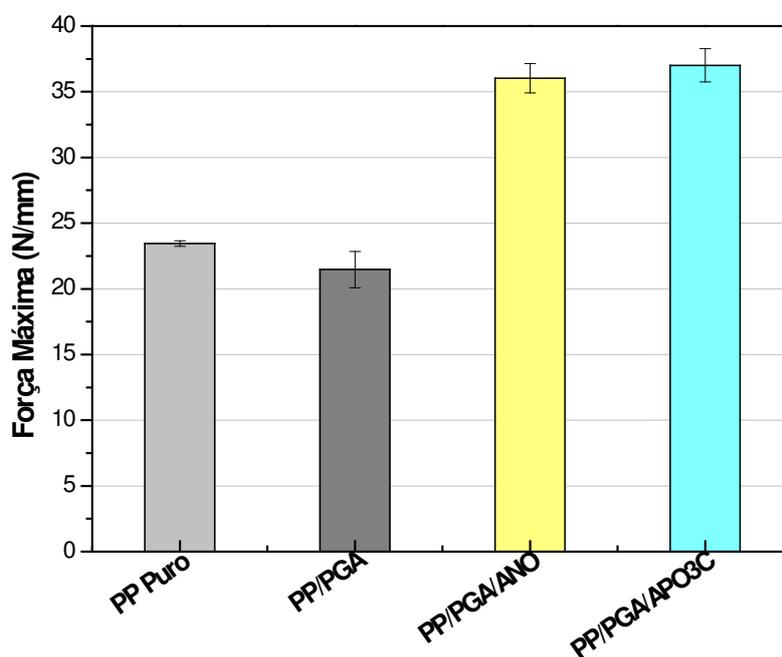


Figura 39 – Resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.

A determinação da resistência à compressão em filmes é uma medida da resistência à perfuração do mesmo. Esta caracterização é fundamental para filmes aplicados em embalagens de alimentos. De acordo com a Figura 39, a resistência à compressão do PP foi reduzida com a adição do PP-g-MA. As razões para tal comportamento podem ser: heterogeneidade da mistura PP/PP-g-MA, dado o pequeno tempo de residência empregado no processamento dos filmes e a cisão de cadeia do PP puro devido a presença do PP-g-MA. Da mesma forma que foi observado para a resistência à tração, a incorporação de 1% em massa das argilas organofílicas ANO e APO à matriz PP/PP-g-MA, contribuiu para aumentos na

resistência a perfuração dos filmes, sendo estes aumentos mais significativos do que os observados para a resistência à tração. Isto indica, mais uma vez que, as argilas organofílicas podem ser aditivos promissores na preparação de filmes a base de PP com propriedades superiores ao do polímero puro mas com custo baixo.

#### 4.14. Propriedades Mecânicas dos Filmes – Influência do teor de compatibilizante

Os dados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila contendo 15 e 34% de compatibilizante está apresentado nas Figuras 40 e 41.

##### 4.14.1. Resistência à Tração

Na Figura 40 são apresentados os dados de resistência à tração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado com PP-g-MA sem e com argila.

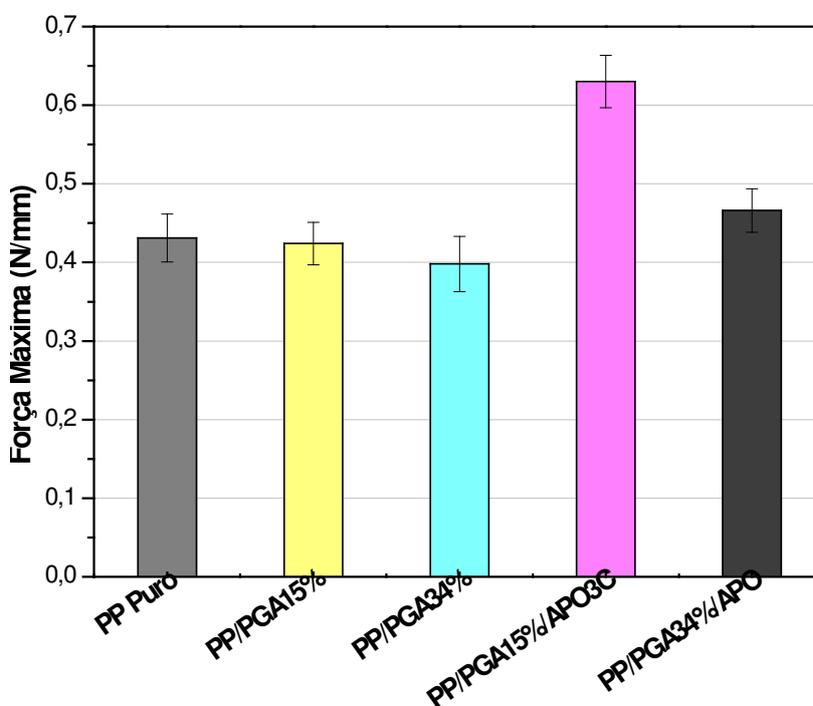


Figura 40 – Resistência à Tração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.

Os dados mostram que a adição do compatibilizante ao PP puro não apresentou mudanças significativas na resistência à tração, conforme descrito anteriormente. Por outro lado, a incorporação de apenas 1% em massa da argila purificada organofílica (APO) à matriz PP/PP-g-MA, contribuiu para aumentos na resistência à tração de 46% para o sistema contendo 15% de PP-g-MA e 10% o sistema contendo 34% de PP-g-MA, respectivamente. Isto indica que os menores teores de compatibilizante parecem mais promissores na preparação de nanocompósitos poliméricos.

#### 4.14.2. Resistência à Compressão

Na Figura 41 são apresentados os dados de resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado com PP-g-MA e dos híbridos.

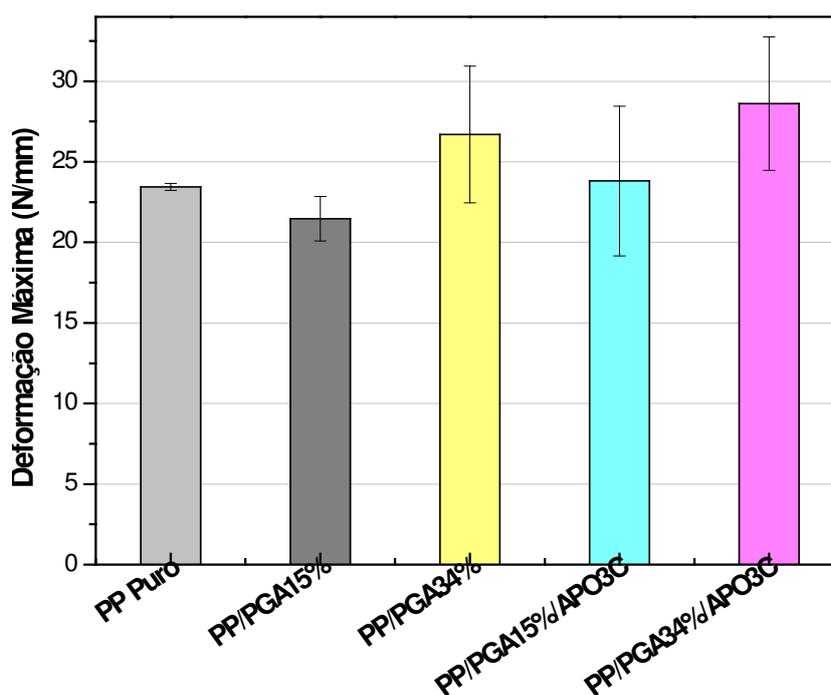


Figura 41 – Resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.

De acordo com a Figura 41 a resistência à compressão do PP compatibilizado com 34% de PP-g-MA foi superior à do compatibilizado com 15%. A incorporação de 1% em massa da argila organofílica (APO) à matriz PP/PP-g-MA resultou no aumento desta propriedade, especialmente quando o teor de 15% do

compatibilizante foi empregada. Conforme dados mostrados na Tabela 10 o aumento nesta propriedade foi de 11% para os nanocompósitos contendo 15% de compatibilizante (PP/PGA15%/APO) enquanto que para o nanocompósito contendo 34% de compatibilizante o aumento foi de 7%, justificando mais uma vez que menores teores de compatibilizante são mais adequados na preparação de nanocompósitos (LERTWIMOLNUM & VERGES, 2005).

Tabela 10 - Dados de Resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado e dos híbridos.

<b>Amostra</b>	<b>F(N/mm)</b>
PP Puro	23,44
PP/PGA 15%	21,47
PP/PGA 34%	23,81
PP/PGA 15%/APO3C	26,7
PP/PGA 34%/APO3C	28,62

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos chegou-se as seguintes conclusões:

- O tratamento de purificação da bentonita Argel 35, conduzido segundo o método de Camargo, resultou na obtenção de uma argila organofílica com característica estrutural e morfológica melhor que a bentonita purificada obtida pelo método adaptado;
- O teor de surfactante utilizado afetou na morfologia dos nanocompósitos obtidos. Estruturas mais desordenadas foram apresentadas pelos nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica modificada com uma quantidade de surfactante correspondente a 140 % da CTC da argila;
- O maior tempo de contato argila/surfactante (24 h) e a utilização de centrífuga após modificação orgânica da argila auxiliou na remoção de materiais acessórios tais como: quartzo, caulinita e feldspato e resultou numa argila organofílica de cor mais clara;
- O tempo de processamento afetou na morfologia dos nanocompósitos obtidos. Os nanocompósitos processados por 10 min apresentaram maiores valores de  $d_{001}$  e uma estrutura mais desordenada.
- O teor de compatibilizante utilizado afetou na morfologia dos nanocompósitos obtidos. Estruturas mais desordenadas foram apresentadas pelos nanocompósitos contendo 15, 24 e 34% em massa de PP-g-MA;
- A incorporação de pequenas quantidades (1% em massa) de argilas organofílicas ao polipropileno (PP) compatibilizado com PP modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) resultou na formação de nanocompósitos intercalados altamente desordenados ou mesmo predominantemente esfoliados.
- O tipo de compatibilizante afetou a morfologia dos nanocompósitos obtidos. Nanocompósitos compatibilizados com PP-g-MA mostraram predominância de estrutura esfoliada e o copolímero de álcool vinil etileno (EVOH) predominância de estrutura intercalada.
- Os filmes dos nanocompósitos compatibilizados com EVOH, ao contrário dos compatibilizados com PP-g-MA, tiveram uma aparência frágil e quebradiça.

- De acordo com os estes resultados preliminares, há uma indicação de que filmes de nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila organofílica podem ser obtidos e são promissores para utilização futura no mercado de embalagens.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKÇAY, M.; AKÇAY, G., The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. **Hazardous Mater. B.** v. 113, p. 189-193. 2004.
2. ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering.** v. 28, p. 1-36, 2000.
3. AMORIM, L. V., **Melhoria e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**, Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - CCT/DEP/UFCG, 2003.
4. ANDRADE, D. L. A. C. S., **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 106p, 2003.
5. ANON 1 < <http://www.vimalorganic.com/bentonit.html> > acesso em 29/03/2003
6. ANON < <http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/rtorresi/portugues/interesse/nanocomp.htm> > acesso em 29/03/03.
7. ARAÚJO P. E. R.; FERREIRA K. R.; M. DUARTE; I. S. SILVA S. M. L.; RAPOSO C. M. O.; CARVALHO L. H. DE, CD-ROM **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros** - CBPol, Campina Grande- PB, 2007.
8. ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; LIRA, H. L.; CARVALHO, L. H.; ÁVILA Jr.; M. M., PONTES; M. K. G.; ARAÚJO, I. S. The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites. **Mater. Sci. Engineering B.** v. 112, p. 175- 178, 2004.
9. ARAUJO, P. E. R.; LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Bentonite purification effects on the morphology of PET/bentonite nanocomposites. **Polymer Engineering and Science** (in press).
10. ARAÚJO, S. S. **Nanocompósitos PP/Argila. Influência do Tipo e do Teor de Silicato em Camadas.** Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 100p., 2008.
11. BEALL, G. W. A new model for interpreting nanocomposite behavior. **ANTEC**, p. 2195-2202, 1999.
12. BIASCI, L.; AGLIETTO, M.; RUGGERI, G.; CIARDELLI, F., Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations, **Polymer**, 35, p. 3296-3304, 1994.

13. BILGIÇ, C. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. **J. Colloid Interface Sci.** v. 281, p. 33-38., 2005,
14. BOESEL, L. F., Nanocompósitos de Poli(teraftalato de etileno) e Argila, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - CCET/PPCEMa/UFSC, 2001.
15. BORA M.; GANGULI, J. N.; DUTTA, D. K., Thermal and spectroscopic studies on the decomposition of [Ni{di(2-aminoethyl)amine}<sub>2</sub>]- and [Ni(2',6',2''-terpyridine)<sub>2</sub>]-Montmorillonite intercalated composites **Thermochemica Acta**, 346,p.169-175, 2000.
16. BOTELHO K. T., **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**, (mestrado em Engenharia Química), Dissertação de mestrado do curso de pós-graduação em engenharia química e engenharia de alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis,SC, 2006.
17. BOYDE, S. A.; MORTLAND, M. M.; CHIOU, C. T., Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. **Soil Science Society. American Journal**, 54, p. 652-657, 1988.
18. CAMARGO, O. A.; MARIZ, A. C.; JORGE, J.A. Métodos de análises química, mineralógica e física de solos **JMAS**, p.44-47,1996.
19. CERVANTES-UC; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. M.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; GARFIAS-MESÍAS, L. F.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA - FTIR. **Thermochemica Acta**. v. 457, p. 92-102, 2007.
20. CHEN, T. J.;SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. **Cerâmica**, 20, p.79, 1974.
21. CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, **Polymer**, 42, p.1083-1094, 2001.
22. COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão **Quim. Nova**, Vol. 30, p. 1282-1294, 2007.
23. COLE, K. Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites **Macromolecules**, 41, p.834-843, 2008.
24. CRANK, J.; PARK, G. S., Diffusion in Polymers, Academic Press, New York, 1968.
25. DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.;KIM, S.; WHITE, J.L.; CHO, J.W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocompósitos. **Polymer**, 42, p. 9513-9522, 2001.

26. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro, 2003.
27. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Estatísticas de produção**, Anuário Mineral Brasileiro, , 2006.
28. DESHMANEA, C.; YUANA, B. Q.; PERKINS, R.S.; MISRA, R.D.K., On striking variation in impact toughness of polyethylene–clay and polypropylene–clay nanocomposite systems: The effect of clay–polymer interaction **Materials Science and Engineering**, 458, 150–157, 2007.
29. FEDULLO, N.; SORLIER, E.; SCLAVONS, M.; BAILLY, C.; LEFEBVRE, JM; DEVAUX, J. I Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives P. in **Organic Coatings**, 58, 87-95, 2007.
30. FERREIRA, H. S.; LEAL, K. E. A; SANTANA, L. N.; COSTA, A. C. F. M.; NEVES, G. A.; Freire, W. A.. "Obtenção de argilas organofílicas através da adição de sal quaternário de amônio em argilas bentonitas sódicas", CD-ROM Anais do 15º Congresso Brasileiro de Ciências e Eng. de Materiais, Natal-RN, 2002.
31. FIGUEIREDO E.S Nanocompósitos poliméricos, Orbys <[http://www.sbiagro2007.cnptia.embrapa.br/apresentacoes/palestras/PalestraOrbys\\_MR2.pdf](http://www.sbiagro2007.cnptia.embrapa.br/apresentacoes/palestras/PalestraOrbys_MR2.pdf) > acesso em 03/12/2007.
32. FUKUSHIMA Y.; INAGAKI S.; J. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide Inclusion , **Phenom.**, V. 5, p. 473 ,1987.
33. GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M., Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, 39: p. 945-950, 2003.
34. GOLEBIEWSKI, J.; GALESKI, A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA **Composites Science and Technology**, 67, p. 34423447, 2007.
35. GOMES, C. F. Argilas: **O que são e para que servem**. 1ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 457, 1988.
36. GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.; KAEMPFER, D.; MÜLHAUPT, R., Transport Properties of Organic Vapors in Nanocomposites of Organophilic Layered Silicate and Syndiotactic Polypropylene, **Polymer**, 44, 3679-3687, 2003.
37. GRIMSHAW, R. W., **The chemistry and physics of clays**, 4ª Ed. TechBooks, 1971.
38. HONGPING, H.; RAY, F. L.; JIANXI, Z.; Infrared study of HDTMA+ intercalated montmorillonite. **Spectrochimica Acta** Part A, v. 60, p. 2853-2859, 2004.
39. <http://www.braskem.com.br>> acesso em 10/09/08.
40. JORDAN, J. W. Organophilic bentonites: I. Swelling in organic liquids, **J. phys. Coll Chem.** 53(2), p. 294-306, 1949.

41. JOSÉ, C. L. V. Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays. International Latin-American Conference on Powder Technology, v. 3, 2001.
42. KAEMPFER, D; THOMANN, R; MULHAUPT, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles. **Polymer**; 43, p. 2909-2916, 2002.
43. KAUFHOLD, S. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites, **Applied Clay Science**, 34, 14-21, 2006
44. KIM D. H.; FASULO P. D.; R W. R.; PAUL D.R. Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio **Polymer**, 48, 5308 -5323, 2007.
45. KODGIRE P; KALGAONKAR R; HAMBIR S; BULAKH N, PP/clay nanocomposites: Effect of clay treatment on morphology and dynamic mechanical properties **Appl Polym Sci**;81:1786-92,2001.
46. KOH, S; DIXON, J. B. Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. **Applied Clay Science**; 18, p. 111-122, 2001.
47. KOJIMA, Y.; USUKI A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid **J. Mater. Res.** 8, p. 1185-1189, 1993.
48. KORNMANN, X., Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites, Publicação interna, Lulea Tekniska Universite. 2001.
49. KOZAK, M; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite **J. Physics and Chemistry of Solids**, 36, p.441-445, 2003.
50. KUROKAWA, Y.; YASUDA, H.; OYA, A. Preparation of a nanocomposite of polypropylene and smectite. **J Mater Sci Lett**; 15, 1481-3, 1996.
51. LABA, D. Rheological properties of cosmetics and toiletries. New York: Editora Marcel Dekker, 1993.
52. LAGALY, G., Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. **Solid State Ionic**, 22, p. 43-51, 1986.
53. LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J., Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites, **Chem. Mater**, 7, p. 2144-2150, 1995.
54. LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**; 15, p.11-29, 1999.
55. LEE, J.Y. & LEE, H.K., Characterization of Organobentonite Used for Polymer Nanocomposite, **Materials Chemistry and Physics**, 85, 410-415, 2004.

56. LEE, S. Y.; KIM, S. J., Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** v. 211, p. 19-26, 2002.
57. LEITE, I. F. **Preparação de nanocompósitos de Poli(tereftalato de etileno)/bentonita.** Dissertação de Mestrado, Centro de ciências e tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
58. LEMMON, J. P.; WU, J.; ORIAKHI, C.; LERNER, M. M., Preparation of nanocomposites containing poly(ethylene oxide) and layered solids, **Electrochemical Acta**, 40, 2245-2249, 1995.
59. LERTWIMOLNUM, W.; VERGES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, **Polymer**, 46, p. 3462-3471, 2005.
60. LESZCZNSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J.R. Polymer/montmorillonite nanocompósitos with improved thermal properties. Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007.
61. LI, J.; ZHOU, C.; GANG, W. Study on non isothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Testing**, 22: p. 217-223, 2003.
62. LIBERMAN SUZANA, **Novos mercados para a indústria do plástico** Braskem <[http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0008/8107.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0008/8107.pdf)> acesso em 03/12/2007.
63. LIU, X.; WU, Q.; L. A.; BERGLUND; J.; FAN; Z. QI. Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys. **Polymer**, 42, p. 8235-8239, 2001.
64. LUCCHESI, A. M.; MARZORATI, L., catálise de transferência de fase, **Química Nova**, 23(5), p. 641-652, 2000.
65. LUMMUS, J.L.; AZAR, J.J., **Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach**, **PennWell Publishing Copany**, Tulsa, Oklahoma, 1986.
66. MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in Clay mineral studies, **V. Spectroscopy**, 31, p. 1-10, 2003
67. MAILHOT, B.; MORLAT, S.; GARDETTE, J.; BOUCARD, S.; DUCHET, J.; GÉRARD, J. Photodegradation of polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**; in press, 2003.
68. MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and barrier properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) - layered silicate nanocomposites, **J. Appl. Polym. Sci.** Part A, 33, p. 1047-1057, 1995.
69. MINISINI, B.; TSOBNANG, F., Molecular mechanics studies of specific interactions in organomodified clay nanocomposite. **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, 2004.

70. MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BESCO, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites **Polymer**, 46, p. 10237-10245, 2005.
71. MOET, A.; AKELAH, A.; HILTNER, A.; BAER, E., Layered silicate/polystyrene nanocomposite, **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, 351, p. 91-96, 1994.
72. MORGAN, A. B; HARRIS, J. D. Effects of organoclay soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocompósitos. **Polymer**; 44: p. 2313-2320, 2003.
73. NAM, P. H; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, 42, p. 9633-40, 2001.
74. NOVAK, B., Hybrid nanocomposites materials – Between inorganic glasses and organic polymers, **Adv.Mater.** 5, p. 422-432, 1993.
75. NOWACKI, R.; MONASSE, B.; PIORKOWSKA, E.; GALESKI, A.; HAUDIN, J.M., Spherulite Nucleation in Isotactic Polypropylene Basead Nanocomposites with Montnorillonite under Shear, **Polymer**, 45, 4877-4892, 2004.
76. OKADA, A.; KAWASUMI, M.; USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Nylon 6-clay hybrid, **Mater. Res. Soc. Proc.**, 171, p. 45-50 1990.
77. OKAMOTO, M.; NAM, P.H; MAITI, P.; KOTAKA, T.; NAKAYAMA, T.; TAKADA, M.; OSHIMA, M.; USUKI, A.; HASEGAWA, N.; OKAMOTO, H. **Nano Lett**; 1, p.503-5. 2001
78. ORÉFICE, R. L.; ARNOLD, J.; ZAMORA, M.; MILLER, T.; BRENNAN, A.B. Designed Composite Interfaces using Novel Polymeric Coupling Agents. **Polymer Preprints**, v. 38, nº 2, p. 157-8, 1997.
79. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, nº 2, p. 136-140, 2006.
80. PAIVA, L.B.; MORALES, A. R., Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, disponível em [http://www.abceram.org.br/51cbc/51cbc\\_inicial.htm](http://www.abceram.org.br/51cbc/51cbc_inicial.htm), Salvador-BA, p. , 2007.
81. PEREIRA, K. R. O. **Ativação Ácida e Preparação de Argilas Organofílicas Partindo de Argila Esmectítica Proveniente do Estado da Paraíba**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 92p, 2003.
82. PINNAVAIA, T. J.; LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; WANG, M. S. Clay-polymer nanocomposites: polyether and polyimide systems **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, 346, p. 81-87, 1994.

83. PLUART L.; DUCHET, L.; SAUTEREAU J.; HALLEY, H., P.; GERARD, J. –F., Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. **Appl. Clay Sci.** v. 25, p. 207-219, 2004.
84. RAMOS FILHO. F. G. **Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita: Preparação e Avaliação das Propriedades Mecânicas e Estabilidade Térmica.** Dissertação (Mestrado em Mestrado Em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, 2004.
85. RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **P. in Progress Science**, 28, p. 1539-1641, 2003.
86. RAY, V.V.; BANTHIA, A.K.; SCHICK B, C. Fast isothermal calorimetry of modified polypropylene clay nanocomposites **Polymer**, 48, 2404-2414, 2007.
87. SAMMON, C. A.; YARWOOD, J.; EVERALL, N. An FTIR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, p. 149-158, 2000.
88. SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ROMERO-IBARRA, I.; ESTRADA, M. R.; CELDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites, **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 1094-1102, 2004.
89. SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. B. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. **Polymer**, in press, 2002
90. SHERMAN, L. M. **Nanocomposites--A Little Goes A Long Way.** Disponível em: <<http://www.plasticstechnology.com/articles/199906fa4.html>>. Acesso em 17 Fev. 1999.
91. SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J., Interfacial effects on the reinforcement properties of polymerorganoclay nanocomposites, **Chem. Mater**, 8, p. 1584-1587, 1996.
92. SHIA, D.; HUI, C. Y.; BURNSIDE, S. D.; GIANNELIS, E. P. An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites, **Polym. Comp.**, 19, p. 608-617, 1998.
93. SILVA, A. A.; KOZIEVITCH, V. F. J.; JOSÉ, C. L. V.; TOFFOLI, S. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. "Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonita de Campina Grande, Paraíba". Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, 2002
94. SOUZA SANTOS, P. de. **Ciência e tecnologia de argilas.** Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 2ª ed., p. 408, 1989.
95. SOUZA SANTOS, P. de. **Ciência e tecnologia de argilas.** Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 3, 2ª ed., 1992.

96. SRIKHIRIN, T.; MOET, A.; LANDO, J. B., Polydiacetylene-inorganic clay nanocomposites, **Polym. Adv. Tech.**, 9, 491-503, 1998.
97. TAVARES, M. I. B.; NOGUEIRA, R. F.; GIL, R. A. S. S.; PRETO, M., SILVA, E. O.; SILVA, M. B. R.; MIGUEZ, E. Polypropylene –clay nanocomposite structure probed by H NMR relaxometry **P. Testing**, 26,p. 1100-1102, 2007.
98. TIDJANI, A; WILKIE C. A.. Photo-oxidation of polymeric – inorganic nanocomposite: chemical, thermal stability and fire retardancy investigation. **Polymer Degradation and Stability**; 74, p. 33-37, 2001.
99. TIDJANI, A.; WALD, O.; POHL, M.; HENTSCHEL, M. P.; SCHARTEL, B., polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I- Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. **Polymer Degradation and Stability**; 82, p. 133-140, 2003.
100. USUKI, A.; KOIWAI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI T; KAMIGAITO, O. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid **J. Appl. Polym.Sci.**, 55, p. 119-123, 1995.
101. UTRACKI, L. A., **Clay –containing Polymeric Nanocomposites** Rapra Technology Limited, Uk, 2004.
102. VAIA, R. A; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: model predications and experiment. **Macromolecules**, 30: p. 8000-8009, 1997.
103. VAIA, R. A; JANDT, K. D; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Kinetics of polymer melt intercalation **Macromolecules**, 28, p. 8080-8005, 1995.
104. VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates **Chem. Mater.**, 5, p. 1694-1696, 1993.
105. VALADARES L. F. **Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex** (Dissertação de Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Campinas, SP, 2005.
106. VALENZUELA DÍAZ, F. R. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio ARQUAD 2HT-75, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.
107. VALENZUELA DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Key Engineering Materials**, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
108. VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. A importância das argilas industriais brasileiras. **Química Industrial**, v. 42, p. 33-37, 1992.

109. VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas..** Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade de São Paulo, São Paulo, p.256, 1994
110. VASILIEV, V. V.; MOROZOV, E. V. Mechanics and analysis of composite Materials, Amsterdam, 2001.
111. VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. Anais do 46<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1860-1871, 2002.
112. WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, 22: p. 453-461, 2003.
113. WANG S.; LONG C.; WANG X.; LI Q.; QI Z. Synthesis and properties of silicone/organomontmorillonite hybrid nanocomposites **J. Appl. Polym. Sci.**, 69, p. 1557-1561, 1998.
114. WANG, D.; WILKIE, A., in - situ blending to prepare polystyrene – clay and polypropylene – clay nanocompósitos. **Polymer Degradation and Stability**; 80, p. 171-182, 2003.
115. WANG, K.; LIANG, S.; ZHAO, P.; QU, C.; TAN, H.; DU, R.; ZHANG Q.; FU, Q., Correlation of rheology–orientation–tensile property in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites **Acta Materialia**, 55, 3143–3154, 2007.
116. WANG, K.H.; CHOI, M.H.; KOO, C.M.; CHOI, Y.S.; CHUNG, I.J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clays nanocomposites. **Polymer**; 42: p. 9819-9826, 2001.
117. WESSEL, J. K.; **Handbook of advanced Materials Enabling new designs**, Wiley, Wessel & Associates Oak Ridge, Tennessee, 2004.
118. XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study **Journal of Colloid and Interface Science**, 277, 116-120, 2004.
119. XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1030-1035, 2005.
120. XU, W.; LIANG, G.; ZHAI, H.; TANG, S.; HANG, G.; PAN, E. Preparation and crystallization behavior of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite. **European Polymer Journal**, 39, p. 1467-1474, 2003.
121. XUE, W.; HONGPING, H.; ZHU, J.; YUAN, P. FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 67, p. 1030–1036, 2007.

122. YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films, **J. Polym.Sci. Part A**, 35, p. 2289-2294, 1997.

123. ZANDONADI, A. R., **Estudo Tecnológico de Argilas montmoriloníticas brasileiras**. Tese de Doutorado, Instituto da química da USP, são Paulo, 1982.

124. ZANETTI, M.; BRACCO, P.; COSTA, L., Thermal Degradation Behaviour of PE/clay Nanocompósitos **Polymer Degradation and Stability**, 85, 657-665, 2004.

125. ZANINI A. E.; EMBURUÇU M.; FERNANDES P.; SILVA S. M. L.; CARVALHO L. H., CD-ROM Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol, Campina Grande- PB, 2007.

126. ZHANG, J.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Polyethylene and polypropylene based on a three component oligomerically-modified clay **P. degradation and Stability**, 91, 641-648, 2006.

127. ZHAO C.; QIN H.I.; GONG F.; FENG M.; ZHANG S.; YANG M. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites **Polymer Degradation and Stability**, 87, 183-189, 2005.