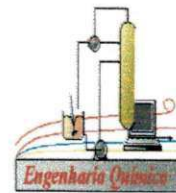




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



***Desenvolvimento de nanocompósitos
polipropileno/bentonita através da técnica de
intercalação por fusão***

Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade

Campina Grande – PB

Setembro – 2003

Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão

DANIELA DE LOURDES ANJOS COUTINHO SIMÕES ANDRADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre.

Área de Concentração: *Tecnologia de Materiais Não Metálicos*

Orientadora: **Profª. Drª. Suédina Maria de Lima Silva**

Co-Orientadora: **Profª. Drª. Laura Hecker de Carvalho**

Campina Grande – PB

Setembro – 2003



A553d Andrade, Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões.
Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão / Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade. - Campina Grande, 2003.
96 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2003.
"Orientação : Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva, Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho".
Referências.


1. Polipropileno/Bentonita. 2. Nanocompósitos. 3. Intercalação por Fusão. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Silva, Suédina Maria de Lima. II. Carvalho, Laura Hecker de. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). IV. Título. CDU 678.742.3(043)

Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão

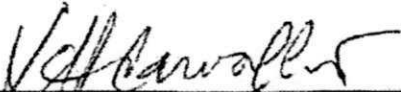
DANIELA DE LOURDES ANJOS COUTINHO SIMÕES ANDRADE

Dissertação defendida e aprovada, em 26 / 09 / 2003, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:

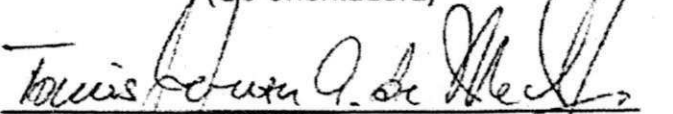
BANCA EXAMINADORA



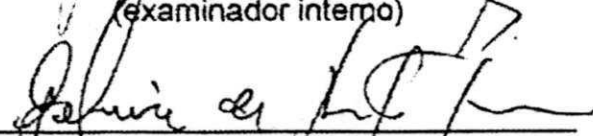
Prof.^a. Dr.^a. Suedina Maria de Lima Silva
(orientadora)



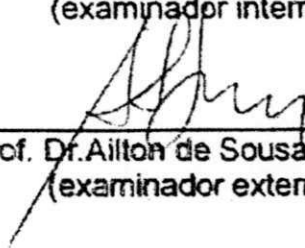
Prof.^a. Dr.^a. Laura Hecker de Carvalho
(Co-orientadora)



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
(examinador interno)



Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves
(examinador interno)



Prof. Dr. Ailton de Sousa Gomes.
(examinador externo)

Campina Grande – PB
Setembro – 2003

Dedicatória

**A Deus
A meus pais
Minhas irmãs
A meu esposo**

Agradecimentos

A Deus, pela sabedoria, força e luz concedidas e por caminhar sempre ao meu lado.

A Profa. Suédina Maria de Lima Silva, pela confiança, dedicação, orientação e, sobretudo pelo apoio e grande amizade.

Ao Profa. Laura Hecker de Carvalho, que aceitou o trabalho em conjunto, pela orientação e conhecimentos transmitidos, apoio e grande amizade.

Aos meus pais, Antonio e Maria do Carmo, que sempre me apoiaram e nunca mediram esforços para realização dos meus sonhos e para que chegasse até aqui.

A minhas irmãs, Juliana e Allãna, que sempre me deram apoio e amor.

A meu esposo André Luís, por compreender todos os momentos de ausência, dando o apoio necessário, compartilhando bons e maus momentos e, sobretudo me amando incondicionalmente.

Aos meus familiares e a minha nova família, conquistada após casamento.

As amigas de sempre, Joyce, Elvia, Melina, Flávia, Juliana, Jânia, por estarem ao meu lado.

Aos amigos que aqui conquistei e que muito me auxiliaram durante essa jornada, Wilma, Rejane, Aécio, Bianca, Marina e muitos outros.

A Profa. Lisiane Navarro, pelo esclarecimento de dúvidas.

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, e as secretárias, Maria José Bezerra e Maricé Pereira, pelo profissionalismo e dedicação aos alunos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que passaram seus conhecimentos durante as disciplinas.

A todos os companheiros do Laboratório de Engenharia de Materiais, alunos de graduação e pós-graduação, pelo companheirismo.

Ao funcionário Sr. Marcos pelo apoio e dedicação empregados no desenvolvimento da pesquisa.

A graduanda Sueila pelo auxílio no desenvolvimento da pesquisa.

Ao instituto de Macromoléculas Heloisa Mano da UFRJ, na pessoa do Prof. Ailton Gomes.

Ao Prof. Valenzuela Díaz pela realização de alguns ensaios de XRD.

A pesquisadora Viviane Fonseca pela realização de alguns ensaios de TGA.

A Bentonita União Nordeste (BUN), pelas amostras fornecidas.

A OPP Química S.A. pelo fornecimento do polipropileno.

A Renami (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces) pelo apoio financeiro.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

A todos que de certa forma contribuíram na realização desta pesquisa.

Mensagem

Pegadas na Areia

Sonhei que estava caminhando na praia juntamente com Deus.

E revi, espelhado no céu, todos os dias da minha vida.

E em cada dia vivido, apareciam na areia, duas pegadas : as minhas e as d'Ele.

No entanto, de quando em quando, vi que havia apenas as minhas pegadas, e isso precisamente nos dias mais difíceis da minha vida.

Então perguntei a Deus:

"Senhor, eu quis seguir-Te, e Tu prometeste ficar sempre comigo.

Porque me deixaste sozinho, logo nos momentos mais difíceis?"

Ao que Ele respondeu:

"Meu filho, Eu te amo e nunca te abandonei. Os dias em que viste só um par de pegadas na areia são precisamente aqueles em que Eu te levei nos meus braços".

Autor desconhecido

RESUMO

Neste trabalho nanocompósitos de polipropileno/bentonita foram preparados pelo método de intercalação por fusão, empregando uma extrusora dupla rosca acoplada a um Reômetro de Torque Haake. Na primeira etapa do trabalho, argilas bentoníticas, provenientes do Estado da Paraíba foram tratadas com sais quaternários de amônio visando sintetizar argilas organofílicas. Essas argilas foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e inchamento de Foster. Os resultados destas análises mostraram que o sal quaternário de amônio foi incorporado às argilas confirmando assim a organofilização das bentonita estudadas. Na segunda parte do trabalho as bentonitas organofílicas foram incorporadas ao polipropileno. A formação e propriedades dos nanocompósitos PP/bentonita organofílica foram avaliadas por difração de raios-X, análise termogravimétrica, propriedades mecânicas e calorimetria exploratória diferencial. Os resultados mostraram que houve uma melhoria acentuada nas propriedades mecânicas do sistema PP/bentonita utilizando a argila modificada com o sal a base de brometo e que este sal mostrou-se mais estável termicamente quando comparado ao sal a base de cloreto.

Nanocompósitos
Polipropileno
Bentonite

ABSTRACT

In this work PP/bentonite nanocomposites were prepared by melt intercalation on a Haake System 90 Torque Rheometer operating with a counter-rotating twin-screw extruder accessory. In the first stage of the work, organophilic bentonitic clays from the Paraíba State were synthesized with alkyl ammonium salts and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and Foster's swelling method. The results showed the successful modification of clay by the quaternary ammonium salt. In the second part of the work PP/bentonite nanocomposites were prepared by melt intercalation. Their formation and properties were determined by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, mechanical testing and differential scanning calorimetry. The results showed that composites reinforced with bentonite, modified with bromide salt, displayed significant increases in strength and modulus at low filler charge and a thermic stability.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AL - Alongamento em %
- BUN – Bentonita União Nordeste
- Cetremide – Brometo de Cetil Trimetil Amônio
- CH Natural – Argila Chocolate Natural
- CH TDodigen - Argila Chocolate Tratada com Sal Dodigen
- CH – Argila Chocolate
- CTC – Capacidade de Troca de Cátions
- CU – Argila Cubati
- d_{001} – Distância Interplanar Basal
- DSC – Calorimetria Exploratório Diferencial
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
- Dodigen – Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio
- FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
- ME - Módulo de Young em MPa
- PP – Polipropileno
- PP/1VL Natural - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Natural com 1% em Teor de Carga
- PP/1VL Tcetremide - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Tratada com Sal Cetremide com 1% em Teor de Carga
- PP/1VL TDodigen - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Tratada com Sal Dodigen com 1% em Teor de Carga
- PP/3VL Natural - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Natural com 3% em Teor de Carga
- PP/3VL Tcetremide - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Tratada com Sal Cetremide com 3% em Teor de Carga

- PP/3VL TDodigen - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Tratada com Sal Dodigen com 3% em Teor de Carga
- PP/5VL Natural - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Natural com 5% em Teor de Carga
- PP/5VL Tcetremide - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Tratada com Sal Cetremide com 5% em Teor de Carga
- PP/5VL TDodigen - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Tratada com Sal Dodigen com 5% em Teor de Carga
- PP/ML Natural - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Natural
- PP/ML Tcetremide - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo Tratada com Sal Cetremide
- PP/ML TDodigen - Sistema Polipropileno/Argila Verde Lodo TraTada com Sal Dodigen
- RT - Resistência à Tração em MPa
- SR – Argila Sortida
- TGA – Análise Termogravimétrica
- VC - Argila Verde Claro
- VL Natural – Argila Verde Lodo Natural
- VL TCetremide – Argila Verde Lodo Tratada com Sal Cetremide
- VL TDodigen – Argila Verde Lodo Tratada com Sal Dodigen
- VL- Argila Verde Lodo
- XRD – Difração de Raios – X

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades do PP H301.....	51
Tabela 4.1 - Capacidade de troca de cátions das bentonitas.....	60
Tabela 4.2 - Distância interlamelar d_{001} das bentonitas.....	62
Tabela 4.3 – Valores adotados para o teste de inchamento de Foster.....	64
Tabela 4.4 – Inchamento de Foster das bentonitas Verde Lodo e Chocolate Tratadas com Dodigen.....	65
Tabela 4.5 – Inchamento de Foster da bentonita Verde Lodo tratada com os sais Dodigen e Cetremide.....	73
Tabela 4.6 – Valores obtidos das curvas de propriedades mecânicas.....	75
Tabela 4.7 – Valores da distância interplanar basal (d_{001}).....	79
Tabela 4.8 – Valores das transições térmicas determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura dos argilominerais trifórmicos.	18
Figura 2.2 – 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.	26
Figura 2.3 - Representação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita.	28
Figura 2.4 - Difração de raios-X por um reticulado cristalino.	31
Figura 2.5 – Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização in situ.	35
Figura 2.6 – Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.	36
Figura 2.7- Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.	37
Figura 2.8 – Estruturas possíveis de serem obtidas após a síntese dos nanocompósitos.	38
Figura 2.9 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do nanocompósito.	41
Figura 3.1 - Estruturas químicas dos sais quaternários de amônio: (a) cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611) e (b) brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).	51
Figura 3.2 – Fluxograma de preparação de argila organofílica utilizando o cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611).	55
Figura 3.3 – Fluxograma de preparação de argila organofílica utilizando o brometo de cetil trimetil amônio – Cetremide.	56
Figura 4.1 – Difratoogramas das bentonitas: (a) Verde Lodo – VL e (b) Chocolate - CH, naturais e tratadas com Dodigen.	61
Figura 4.2 – Espectros de infravermelho das bentonitas: (a) Verde Lodo - VL e (b) Chocolate - CH, naturais e tratadas com Dodigen.	62

Figura 4.3 – Curvas de análise termogravimétrica das bentonitas: (a) Verde Lodo – VL e (b) Chocolate - CH, naturais e tratadas com Dodigen.	63
Figura 4.4 - Influência da velocidade de processamento na resistência à tração do PP e das misturas de PP com 1% de bentonita Verde Lodo tratada com Dodigen (PP/1VL TDodigen).....	66
Figura 4.5 - Influência da velocidade de processamento no alongamento na ruptura do PP e das misturas de PP com 1% de bentonita Verde Lodo tratada com Dodigen (PP/1VL TDodigen).	67
Figura 4.6 - Influência da velocidade de processamento na dispersão da bentonita no sistema PP/1VL TDodigen.....	68
Figura 4.7 – Difratoograma da argila Verde Lodo natural (VL Natural) e tratada com Dodigen (VL TDodigen) e Cetremide (VL TCetremide).....	69
Figura 4.8 – Espectros de infravermelho da argila Verde Lodo natural (VL Natural) e tratada com Dodigen (VL TDodigen) e Cetremide (VL TCetremide).	70
Figura 4.9 – Curvas de análise termogravimétrica da argila Verde Lodo natural (VL Natural) e tratada com Dodigen (VL TDodigen) e Cetremide (VL TCetremide).....	72
Figura 4.10 – Curvas de resistência à tração das misturas de PP com bentonita Verde Lodo natural e modificada com Dodigen e Cetremide.	76
Figura 4.11 – Curvas do módulo elástico das misturas de PP com bentonita Verde Lodo natural e modificada com Dodigen e Cetremide.	76
Figura 4.12 – Curvas do alongamento na ruptura das misturas de PP com bentonita Verde Lodo natural e modificada com Dodigen e Cetremide.....	77
Figura 4.13 – Difratoogramas do PP puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com Dodigen e Cetremide. Teor de bentonita 1% em peso.....	78
Figura 4.14 – Difratoogramas do PP puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com Dodigen e Cetremide. Teor de bentonita 3% em peso.	79

Figura 4.15 – Curvas de análise termogravimétrica do PP Puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com Dodigen e Cetremide. Teor de bentonita 3% em peso.	81
Figura 4.16 – Curvas de análise termogravimétrica do PP Puro na forma de Pellets, Extrudado e Moldado.	82
Figura 4.17 – Curvas de análise termogravimétrica do PP Puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com Dodigen e Cetremide. Teor de bentonita 5% em peso.	83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Argilas.....	17
2.1.1. Argilas Esmectíticas.....	19
2.1.2. Argilas Bentoníticas.....	20
2.1.2.1. Classificação das Bentonitas.....	23
2.1.2.1.1. Bentonitas que não Incham em Presença de Solventes.....	24
2.1.2.1.2. Bentonitas que Incham em Presença de Solventes.....	24
2.1.2.2. Síntese das Bentonitas Organofílicas.....	25
2.1.2.2.1. Sais Quaternários de Amônio.....	28
2.1.2.3. Caracterização das bentonitas.....	30
2.2. Nanocompósitos Polímero/Argila.....	33
2.2.1. Propriedades de Nanocompósitos Polímero/Argila.....	38
2.2.2. Caracterizações de Nanocompósitos Polímero/Argila.....	42
2.2.3. Nanocompósitos de Polipropileno/Argila.....	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1. Materiais.....	50
3.2. Métodos.....	52
3.2.1. Capacidade de Troca de Cátions.....	52
3.2.2. Preparação das Argilas Organofílicas.....	53
3.2.2.1. Bentonitas Tratadas com Dodigen 1611.....	53
3.2.2.2. Bentonitas Tratada com Cetremide.....	54
3.2.3. Preparação dos Nanocompósitos PP/Bentonita.....	57
3.3. Caracterização.....	57
3.3.1. Difração de Raios-X.....	57
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho.....	58
3.3.3. Análise Termogravimétrica.....	58
3.3.4. Inchamento de Foster.....	58

3.3.5. Propriedades Mecânicas.....	59
3.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1. Capacidade de Troca de Cátions das Bentonitas.....	60
4.2. Difração de Raios-X das Bentonitas.....	61
4.3. Espectroscopia de Infravermelho das Bentonitas.....	62
4.4. Análise Termogravimétrica das Bentonitas	63
4.5. Inchamento de Foster das Bentonitas	64
4.6. Propriedades Mecânicas do Sistema PP/Bentonita VL	66
4.6.1. Influência das Condições de Processamento	66
4.7. Difração de Raios-X da Bentonita Verde Lodo.....	69
4.8. Espectroscopia de Infravermelho da Bentonita Verde Lodo.....	70
4.9. Análise Termogravimétrica da Bentonita Verde Lodo.....	71
4.10. Inchamento de Foster da Bentonita Verde Lodo	72
4.11. Propriedades Mecânicas do Sistema PP/Bentonita VL	74
4.11.1 Influência do Tipo de Tratamento e Teor de Argila	74
4.12. Difração de Raios-X do Sistema PP/Bentonita VL.....	78
4.13. Análise Termogravimétrica do Sistema PP/Bentonita VL	81
4.14. Calorimetria Exploratória Diferencial do Sistema PP/Bentonita VL	82
5. CONCLUSÕES.....	85
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXOS.....	96

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos compreende uma nova classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica (WANG et al., 2001). 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 normais, pois eles usam cargas para obter propriedades as quais não estão disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, 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) comparado com os compósitos convencionais. 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; KAEMPFER et al., 2002).

Dentre os silicatos em camadas a bentonita tem sido a mais empregada na preparação de nanocompósitos poliméricos. 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. 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 200nm e uma espessura de 1nm e o espaçamento entre elas é em torno de 1nm (WAN et al., 2003). Os espaçamentos entre as camadas (galerias) são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , os quais balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de 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; QIN et al., 2003). 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.

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 et al. (VAIA et al., 1993; VAIA et al., 1995; VAIA & GIANNELIS, 1997) mostraram que é possível 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, já que as técnicas de processamento convencionais como extrusão e injeção podem ser empregadas para tal finalidade.

São vários os estudos reportados na literatura tratando de nanocompósitos polipropileno/bentonita (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;). Nestes estudos, o PP usado foi quase sempre modificado com anidrido maleico, pois conforme reportado (LEBARON, 1999; KOH & DIXON, 2001) 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, o aumento da quantidade de cadeias alquil resulta em camadas com cadeias alifática mais espessas e assim as superfícies das camadas das bentonitas podem se tornar mais apolares e resultar na maior interação ente bentonita e polipropileno não modificado.

Objetivo Geral

Neste estudo uma bentonita nacional, proveniente de Boa Vista – Estado da Paraíba, foi tratada com dois sais quaternários de amônio e incorporada ao polipropileno não modificado através do processo de intercalação por fusão, em uma extrusora dupla-rosca contra rotativa acoplada a um reômetro de torque Haake. Os efeitos do tipo de sal e da quantidade de argila na formação e propriedades dos nanocompósitos foram avaliados.

Objetivos Específicos

- Determinar a capacidade de troca de cátions (CTC) de cinco bentonitas comerciais provenientes do estado da Paraíba.
- Fazer o tratamento das duas bentonitas que apresentaram maior CTC com sal quaternário de amônio cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen).
- Caracterizar as duas bentonitas tratadas com Dodigen para confirmar a eficiência da intercalação do íon amônio entre as camadas de argila (obtenção de argilas organofilicas).
- Fazer tratamento da bentonita que apresentou maior espaçamento basal com outro tipo de sal o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).
- Caracterizar a bentonita tratada com os sais Dodigen e Cetremide.
- Preparar a mistura PP/bentonita natural e tratada com os sais Dodigen e Cetremide através do processo de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca contra – rotativa.
- Caracterizar as misturas PP/bentonita natural e tratada com Dodigen e Cetremide.

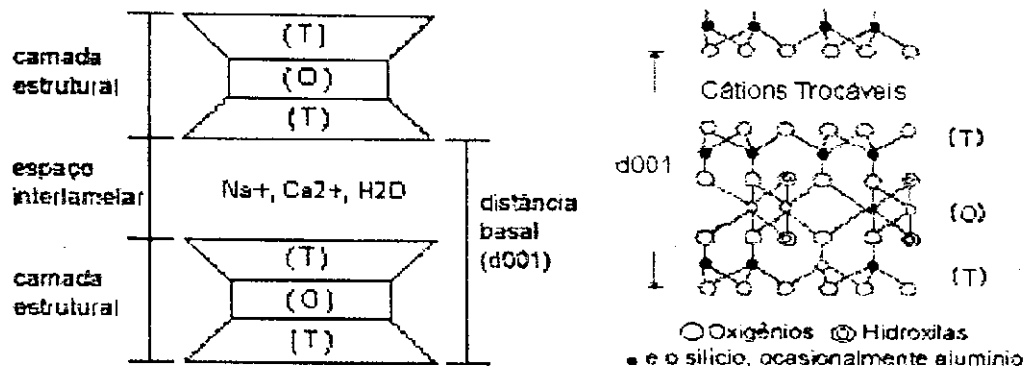
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilas

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a $2\mu\text{m}$) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais; uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além deles, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e não-argilomineral e suas respectivas distribuições granulométricas das partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e são, por isso, chamados de filossilicatos. Cada camada é composta de uma ou mais folhas de tetraedros de sílica e octaedros de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em três grupos: difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta por uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro), trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedro envolvendo uma folha de octaedro) ou tetrafórmicos (camadas 2:2). Assim a distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo a que pertence o argilomineral. A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática da estrutura dos argilominerais trifórmicos (ABREU, 1997).



Fonte: ABREU, 1997; JOSÉ, 2001.

Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura dos argilominerais trifórmicos.

As camadas estão empilhadas com ligações fracas entre elas. Assim, os argilominerais podem ser facilmente cisalhados e a forma do cristal é sempre tabular. Como cada camada é uma unidade independente das outras, deve ser eletricamente neutra; nos casos em que isso não ocorre íons são adsorvidos na superfície das camadas para manter o equilíbrio elétrico (GRIMSHMAN, 1971).

Os argilominerais com estrutura em camadas também podem ser classificados quanto ao grau de substituição na folha de octaedro; ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos, isto é, como se organizam as diferentes celas unitárias; e à possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares (aumentando assim a distância interplanar basal) (SOUZA SANTOS, 1989; VALENZUELA DÍAZ, 1992). Isso resulta na distribuição dos argilominerais nos seguintes grupos:

- Caulinita: caulinita e haloisita.
- Serpentinas: amianto crisotila, antigorita.
- Talco-pirofilita: talco e pirofilita.
- Micas: mica moscovita; sericita e illita; biotita; lepidolita.
- Esmectitas: montmorilonita propriamente dita; saponita; nontronita; hectorita.

- Vermiculitas: macro-vermiculitas.
 - Cloritas: não tem uso industria.
 - Paligorsquita (ex-ataapulgita)/sepiolita: ambos argilominerais paligorsquita e sepiolita.
 - Argilominerais de camadas mistas: illita-montmorilonita e montmorilonita-vermiculita.
- Mineralóides: não tem uso industrial.

2.1.1. Argilas Esmectíticas

As argilas esmectíticas são argilominerais trifórmicos di ou trioctaédricos constituídos predominantemente por argilominerais do grupo da montmorilonita ou esmectita, que compreende os seguintes argilominerais: montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita e salconita. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al^{3+} , Mg^{2+} , 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. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions.

De acordo com os cátions fixados as camadas, as moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente (distância interplanar acima de 40Å). Contribui para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica.

As argilas esmectíticas naturais possuem com maior frequência como cátions trocáveis o Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . A ocorrência mais comum é de esmectitas policatiônicas com predominância de um cátion como o Na^+ nas bentonitas (argilas esmectíticas cujo argilomineral predominante é a montmorilonita propriamente dita) de Wyoming (EUA) ou Ca^+ nas bentonitas do Mississipi (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).

A fórmula estrutural das esmectíticas pode variar entre $M_{x+y} (Al_{2-y}Mg_y) (Si_{4-x}Al_x)O_{10} \cdot (OH)_2$ e $M_{x-y} (Mg_{3-y}Al_y) (Si_{4-x}Al_x)O_{10} \cdot (OH)_2$ onde 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).

Em solução aquosa, as esmectitas (assim como os demais argilominerais) possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície (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. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150meq/100g, 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, 1989).

Além de adsorverem cátions inorgânicos e água, as esmectitas podem captar moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas de aminas, proteínas, ácidos e outros; elas 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 parcialmente 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).

2.1.2. Argilas Bentoníticas

As bentonitas do tipo sódica tem sido amplamente utilizadas na fabricação de nanocompósitos. Este tipo de bentonita foi encontrada na região de Rock

Creed, estado de Wyoming, Estados Unidos no ano de 1988. Essa argila possui capacidade de adsorver grande quantidade de água, formando uma massa volumosa semelhante a uma gelatina. O nome "bentonita" foi dado em função do depósito ter sido descoberto no Fort Benton (SOUZA SANTOS, 1989).

As bentonitas brasileiras são classificadas como policatiônicas, isto é, não possuem nenhum tipo de cátion interlamelar preponderante. Conforme descrito anteriormente, a única bentonita brasileira contendo parte aceitável de sódio como cátion trocável estão localizados a 60Km do município de Campina Grande no Estado da Paraíba nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista (BARAÚNA, 1993).

Segundo o DNPM (2001), estimativas feitas ainda no início da década de noventa, pelo Bureau of Mines dos Estados Unidos, mostraram que as reservas de bentonita foram avaliadas em cerca de 1,36 bilhões de toneladas; com os EUA participando com mais da metade deste total, a ex-URSS com aproximadamente 17%, e a América do Sul com menos de 2%. Estatísticas em nível de reservas não são disponíveis, exceção dos Estados Unidos onde se estimou uma reserva da ordem de 120 milhões de toneladas, a qual corresponde a parcela de recurso econômico explorável na época de sua determinação (DNPM, 2001).

No Brasil, em 2000, as reservas de bentonita totalizaram cerca de 39 milhões de toneladas, das quais 80% são reservas medidas. No Estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão concentrados 62% das reservas nacionais e em São Paulo, municípios de Taubaté e Tremembé, 28%, ficando os 10% restantes nos Estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. No tocante à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos da América, com uma produção da ordem de 4,0 milhões de toneladas de bentonita/ano. Ficando o Brasil entre os dez principais produtores. Em 2000, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 96% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante, de 4%, produzida no Estado de São Paulo. 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).

Em termos de consumo, segundo o DNPM (2001), nos anos 80 variou de 200 mil toneladas, no início do período, para cerca de 150 mil antes do meado da década, estabilizando-se, a partir de então, em torno de 180 mil toneladas até o final deste período. Para a década de 90, as informações disponíveis indicam comportamento semelhante ao verificado nos anos 80, no entanto, estimativas feitas a partir do nível de crescimento da indústria brasileira, apontaram um consumo interno, para o final da década de 90, de cerca de 250.000 toneladas. Em 2000, o consumo brasileiro de bentonita, reflete o nível de atividade da indústria, sendo que, nos últimos três anos, a fundição tem absorvido em torno de 45,0% do consumo total, enquanto que o segmento de pelotização de minério de ferro absorve aproximadamente 30,0%, e a atividade de perfuração de poços de petróleo e de captação de água, indústria química e farmacêutica e clarificantes, respondem por cerca de 25,0% desse consumo (PEREIRA, 2003). Além dessas aplicações, a bentonita está sendo muito usada, nos últimos anos para preparação de nanocompósitos, como já mencionado. 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).

Conforme descrito por PEREIRA (2003), 1917 HEWEET estabeleceu que a bentonita era um produto de alteração de cinzas vulcânicas sendo posteriormente definida por ROSS & SHANNON (1926) como: "Rocha composta essencialmente por um material cristalino, semelhante a uma argila, formado por uma vitrificação conseguinte alteração de um material ignio vítrio, usualmente cinzas vulcânicas". Entretanto, segundo SOUZA SANTOS (1992), "uma argila esmectítica que tenha ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades, que as permitam ter usos

tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas". Portanto, defini-se bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (VALENZUELA DÍAZ, 1992).

As argilas bentoníticas são agregadas em pacotes laminares como um baralho de cartas. Cada lâmina mede 10 Å, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas. Ou seja, espalhadas umas ao lado das outras, as lâminas presentes na argila ocupariam uma área de 750 m²/g, o que resulta em elevada área superficial. Ao entrarem em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas. Este efeito é chamado de dispersão – a separação das lâminas aumenta sua área de superfície exposta com as cargas atraindo as moléculas de água criando o efeito gel (DENNIS et al., 2001).

2.1.2.1. Classificação das Bentonitas

Segundo VALENZUELA DÍAZ et al. (1992), as bentonitas classificam-se segundo seu cátion presente em:

- homocatiônica, tendo o sódio como cátion preponderante (Wyoming, USA);
- homocatiônica, tendo o cálcio como cátion preponderante (Mississippi, USA);
- policatiônica, tendo a presença de ambos os cátions (é o caso da maioria das ocorrências, a exemplo de Boa Vista, PB, Brasil).

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).

2.1.2.1.1. Bentonitas que não Incham em Presença de Solventes

As bentonitas que não incham em presença de solventes são aquelas que não tem 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).

2.1.2.1.2. Bentonitas que Incham em Presença de Solventes

As bentonitas sódicas quando estas são 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 amônio 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 amônio 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.

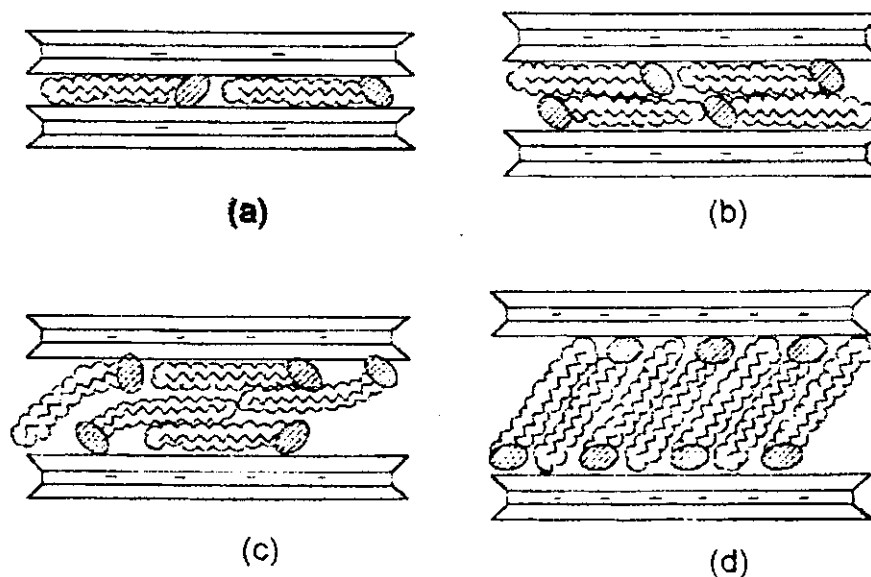
2.1.2.2. Síntese das Bentonitas Organofílicas

As bentonitas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono de fórmula geral: $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$, onde R é a cadeia longa de hidrocarboneto alquil (BOYD et al., 1988; JOSÉ et al., 2001). 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. 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 amônio (VALENZUELA DÍAZ, 1999). Segundo LABA (1993) e JORDAN (1949), nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

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 amônio 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 amônio 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 2.2. 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).



Fonte: LAGALY, 1986

Figura 2.2 – 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.

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 amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão se expandir (FERREIRA et al., 2002).

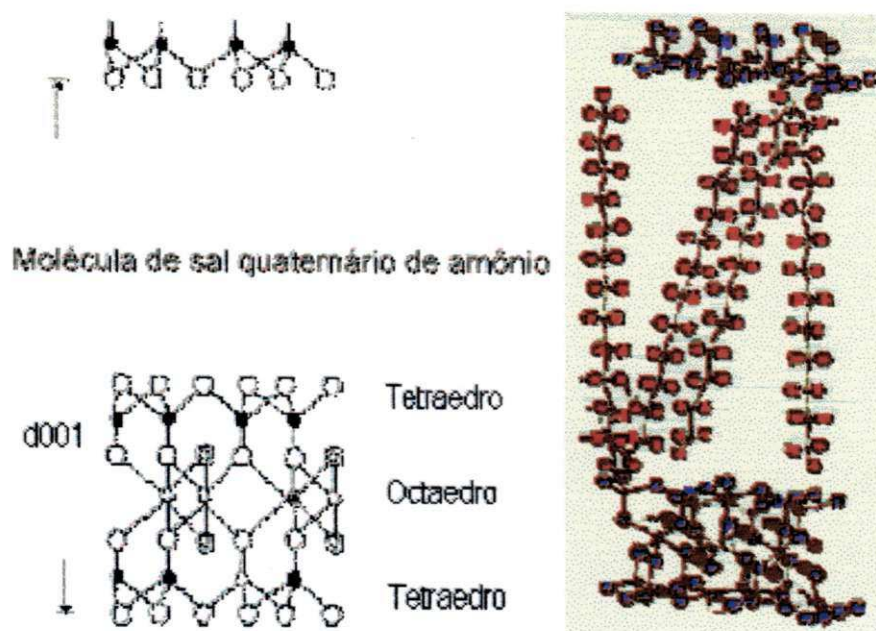
VALENZUELA DÍAZ (1999, 2001), em estudo tratado sobre a obtenção de argila organofílica usando argila esmectítica policatiônica e sal quaternário Arquad 2HT-75, verificou com êxito a intercalação das moléculas do sal quaternário entre as lâminas do argilomineral, após apresentar distância basal d_{001} superior a 0,3nm.

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

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. 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 12 e 16 Å para valores situados entre 20 e 40 Å permite seu estudo preciso por técnicas como difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho e dando informação sobre a forma como os íons do sal (argilas organofílicas) estão orientados na argila (LAGALY, 1986; VALENZUELA DÍAZ, 1999).

A Figura 2.3 apresenta um diagrama esquemático de uma argila organofílica, onde uma molécula de sal quaternário foi introduzida nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica.



Fonte: ANON 1, 2003.

Figura 2.3 - Representação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita.

Devido as 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.

2.1.2.2.1. Sais Quaternários de Amônio

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).

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 baseado em alquil aminas primárias com carbonos na sua cadeia.

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 (RNH_2) pode ser facilmente sintetizada e por outro lado, CH_3NH_2 reage com HCL formando o cátion quaternário de amônio [CH_3NH_3] que pode trocar o 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 amônio, 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 inclui a fabricação de "colóides organofílicos" ou argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1992).

Os sais quaternários de amônio são os catalisadores mais utilizados e muitos estão disponíveis comercialmente, tais como: cloreto de metiltriocetilamônio (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).

Segundo SOUZA SANTOS (1992), os compostos com argilas organofílicas obtidas a partir de sais quaternários de amônio não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes; em usos domésticos, são empregados como amaciantes de tecidos (fabric softners); como condicionadores de cabelo (hair conditioners) e como germicidas; são utilizados também em cosméticos, graxas lubrificantes e tintas.

2.1.2.3. Caracterização das bentonitas

Caracterizar uma argila, especialmente visando seu uso tecnológico, é conhecer a variabilidade de suas propriedades. Isto não é tão simples, pois, é necessário o emprego de técnicas não apenas comuns (medir as propriedades físico-mecânicas), como também as mais trabalhosas e as mais sofisticadas (análise química, troca de cátions, fotometria de chama) (SOUZA SANTOS, 1989).

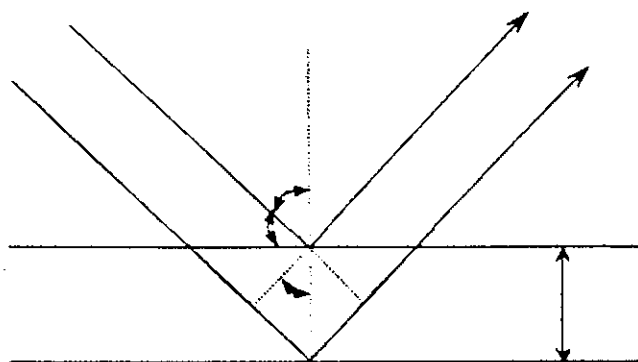
Os materiais argilosos, devido à dimensão extraordinariamente pequena dos seus cristais, aliada à variabilidade das suas formas e ordem/desordem estrutural, requerem para a respectiva identificação, caracterização e quantificação o emprego de várias técnicas e métodos analíticos e modos particulares de preparação dos espécimes a analisar (GOMES, 1988)

A caracterização de uma argila pode ser feita nos seguintes estados: a) bruto, natural ou original; b) após desagregação, cominuição ou moagem; c) após separação em meio líquido através de peneiras, floculação e secagem; d) após separação fluidodinâmica (SOUZA SANTOS, 1989).

Todas as técnicas fornecem informações que se complementam. Dentre as diversas técnicas empregadas para a caracterização de argilas, a difração de raios-X (XRD) é a técnica que fornece informações mais amplas, precisas e

detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes presentes numa argila. Além disso, é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil, tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente. Porém, nas argilas o número destes minerais é pouco significativo (GOMES, 1988).

Se um feixe de raios-X atingir um plano de átomos, estes difratam raios-X principalmente em duas direções. Estas direções correspondem à do prolongamento do feixe incidente e à da reflexão do plano. Se dois (ou mais) planos são considerados, as condições para difração em fase vão depender da diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios-X (Figura 2.4). Assim, a condição de difração em fase é $n\lambda = 2d\sin\theta$, que é a lei de Bragg (ARROYO, 1992).



Fonte: ARROYO, 1992.

Figura 2.4 - Difração de raios-X por um reticulado cristalino.

Na equação de Bragg, λ é conhecido porque, em difração de raios-X, usa-se radiação monocromática; θ pode ser medido no difratograma e n é o número de ordem da difração. Logo, d passa a ser o único valor não determinado. As distâncias interplanares de um cristal são suas características, de maneira que os diversos valores de d poderão identificar o cristal (ARROYO, 1992).

Na difração de raios-X, o feixe difratado é uma consequência tanto dos tipos de átomos presentes, quanto das suas posições dentro da célula unitária. O valor da intensidade do feixe difratado depende da forma como os átomos estão

arranjados dentro da célula unitária e da composição química do mineral. Quanto mais espesso o cristal, mais agudo é o pico na curva de difração dos raios-X. A característica de todos os minerais é a imperfeição na ordem do cristal, especialmente para os argilominerais, por causa do seu pequeno tamanho de partícula, o que causa um notável alargamento do pico (quanto menor o cristal, maior é a largura do pico). A distância basal (d_{001}), medida através da posição do pico na curva de difração de raios-X, é utilizada para identificar o argilomineral, porém pode ocorrer que diversos argilominerais com diferentes tamanhos da distância basal se originem juntos e a posição do pico difratado resultante, represente uma média dos diferentes espaçamentos (MOORE & REYNOLDS, 1989).

A espectrometria de infravermelho é outra técnica empregada na caracterização de argilas. As bandas de absorção que surgem nos espectros infravermelhos de argilas, minerais argilosos ou outros minerais devem-se à excitação das vibrações atômicas sempre que a radiação infravermelha tem a mesma energia ou frequência das vibrações atômicas que correspondem quer a movimentos de translação, quer a movimentos de rotação dos átomos ou moléculas (ULLMANN'S, 1986).

Os espectros de absorção de infravermelho podem proporcionar muitas informações sobre identificação, quantificação e aspectos estruturais dos minerais argilosos, cristalinos ou amorfos. As frequências das bandas de absorção dependem da natureza dos átomos (massa e cargas elétricas) envolvidos nas vibrações, dos seus arranjos geométricos (influência ou interação com átomos vizinhos) e energia das ligações entre eles (ULLMANN'S, 1986).

Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite ao analista a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta de tabelas, informações estruturais úteis (SILVERSTEIN et al., 1989).

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em comprimento de onda, ou número de onda. O micron ($1\mu = 10^{-6}\text{m}$) costumava ser a unidade habitual para descrever as bandas de absorção na espectrometria de infravermelho. Atualmente prefere-se utilizar a unidade número de onda (cm^{-1} , centímetro recíproco, centímetro inverso) que é diretamente proporcional à energia. Muitos dos instrumentos mais novos e sofisticados são lineares em cm^{-1} . A relação entre as unidades é: $\text{cm}^{-1} = 1/\mu\text{m} \times 10^4$ (SILVERSTEIN et al., 1989).

2.2. Nanocompósitos Polímero/Argila

A combinação entre cerâmicas e polímeros vem sendo usada desde os últimos 20 anos para produzir compósitos poliméricos. O grande objetivo tem sido fazer uso de propriedades inerentes dos componentes envolvidos, propriedades estas que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico). Assim, a associação entre o alto módulo elástico e resistência mecânica de cargas cerâmicas micrométricas com a tenacidade, baixas densidades e facilidade de processamento de vários polímeros propiciou a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem. A extensão do aumento das propriedades depende de muitos fatores incluindo razão de aspecto das cargas, seu grau de dispersão e orientação na matriz e a adesão na interface carga - matriz. Nos compósitos convencionais a interação entre os diferentes tipos de materiais componentes do compósito, que abriria uma gama de oportunidades em termos de novas propriedades, fica restrita à dimensão do reforço (micrométricas). Com a utilização dos silicatos em camadas como reforço para polímeros a interação entre polímero/argila pode aumentar consideravelmente devido a 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). Desde então surgiram os nanocompósitos polímero/argila.

Nanocompósitos poliméricos compreende uma nova classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica (SAUJANYA & RADHAKRISHNAN, 2001). No caso dos nanocompósitos polímero/argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 10Å de espessura e vários micron de largura e comprimento, possuindo, portanto fator de forma elevadíssimo. 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.

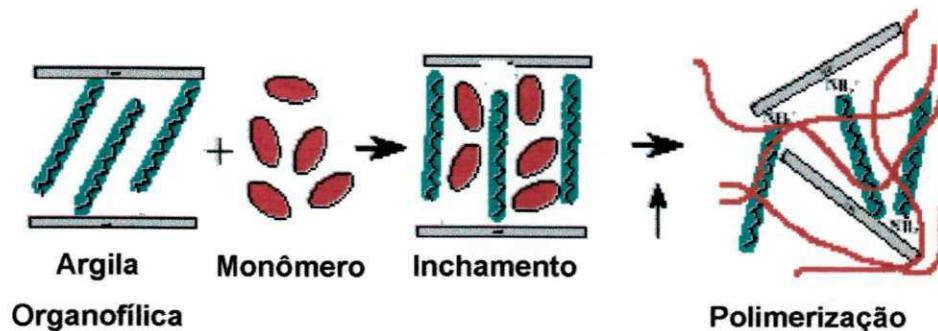
Nos nanocompósitos polímero-silicato em camadas, as áreas superficiais extremamente elevadas (aproximadamente 700 - 800 m²/g), são responsáveis pelos benefícios tais como: reforço com uma pequena quantidade de carga (1-5% em peso) de tamanho nanométrico, melhoramento das propriedades de barreira, aumento da estabilidade dimensional, aumento da resistência térmica e redução da flamabilidade. Alguns desses melhoramentos podem ser atingidos com cargas convencionais (minerais ou vidros), mas em quantidades de 20 - 40% em peso comparado a quantidades típicas de 1 - 5% em peso com nanoargila. Todas essas ocorrências estão relacionadas com a grande interação das moléculas de polímero com a interface polímero-argila (GILMAN, 1999).

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 2.5 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos pela polimerização *in situ*.



Fonte: KORNMANN

Figura 2.5 – Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização *in situ*.

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 pirrolidone), 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).

A Figura 2.6 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.

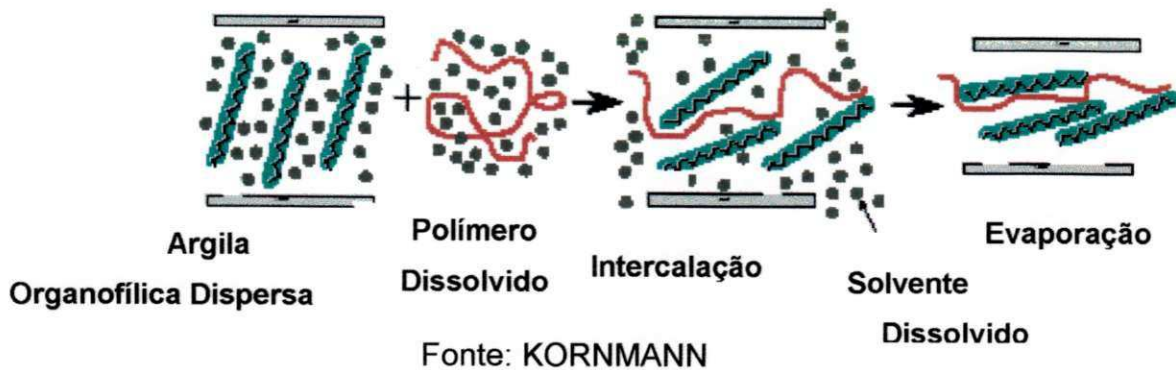
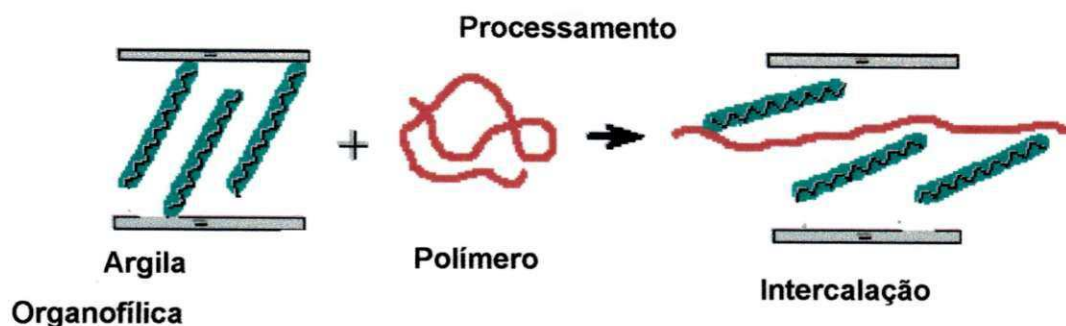


Figura 2.6 – Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.

A intercalação por fusão, cuja representação esquemática está apresentada na Figura 2.7, 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 sob a intercalação por polimerização quanto sob 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. Isto permitirá o desenvolvimento de nanocompósitos usando diretamente os equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (SHEN et al., 2002).



Fonte: KORNMANN

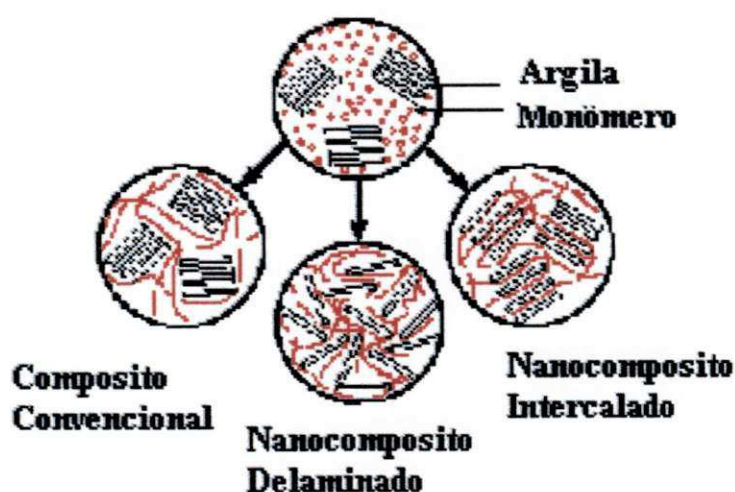
Figura 2.7- Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.

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 ou apenas uma cadeia polimérica intercale entre as lamelas de argila organofílica aumentando a separação basal das mesmas sem destruir o empilhamento natural da argila, a estrutura formada neste caso, 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 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 e podendo estar separadas por

dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento e, por isso, é chamado de nanocompósito delaminado ou esfoliado (KORNMANN).

Em resumo, intercalação ocorre quando uma pequena quantidade de polímero penetra nos espaços das galerias entre as lamelas de argila, gerando separação que variam de 20 – 30 Å e esfoliação ou delaminação ocorre quando o polímero promove a separação das lamelas de 80 – 100 Å ou mais. Boa delaminação e dispersão no nanocompósito consiste na separação das camadas homogeneamente distribuídas no polímero (DENNIS et al., 2001)

A Figura 2.8 mostra uma representação esquemática das possíveis estruturas obtidas após a síntese de nanocompósitos.



Fonte: KORNMANN

Figura 2.8 – Estruturas possíveis de serem obtidas após a síntese dos nanocompósitos.

2.2.1. Propriedades de Nanocompósitos Polímero/Argila

A formação de nanocompósitos polímero/argila promove 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 provocado pela argila organofílica são baseadas nas propriedades interfaciais e na 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 (KORNMANN).

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 nanocompósito de polímeros-argila e sugeriram que o desempenho de nanocompósitos 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 sugeriu 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. Outra explicação também relacionada a interações entre a argila e o polímero à interface está na formação de uma região contraída das camadas de argila. KOJIMA et al., (1993), descreveram um conceito onde, a melhoria de módulo elástico em poliamida 6-argila híbrido deve-se a contribuição de uma região contraída onde as cadeias de polímeros têm uma mobilidade restrita.

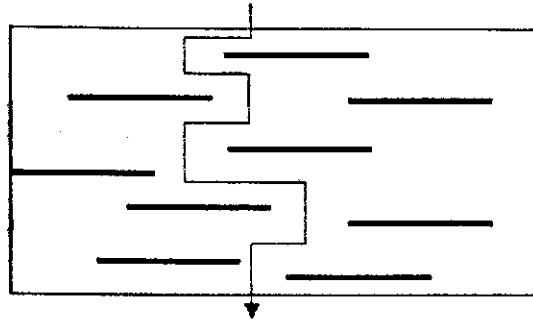
Propriedades térmicas, óticas e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila. Nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica, menor coeficiente de expansão térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. 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).

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, T_g , mobilidade molecular e grau de polaridade (CRANK & PARK, 1968). A cristalinidade exerce forte influência nas propriedades de transporte uma vez que os cristalitos são permeáveis 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 2.9).

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 polímeros 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

comprimento e a quantidade de camadas de silicato e foi atribuída à presença de uma região restrita no nanocompósito (KOJIMA et al., 1993).



Fonte: Adaptado por LEBARON et al., 1999.

Figura 2.9 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do nanocompósito.

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 deste misturar íntima, estes híbridos são frequentemente altamente transparentes, uma propriedade que os faz receptivo 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 a 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).

2.2.2. 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 conclusões errôneas sobre a estrutura de nanocompósito. Portanto, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é um complemento necessário a difração de raios-X. TEM 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 XRD 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 XRD deve ser sensível 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.

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

2.2.3. Nanocompósitos de Polipropileno/Argila

Os estudos sobre nanocompósitos polímero/argilas organofílicas são relativamente recentes, pois foi em 1990 que os pesquisadores da Toyota desenvolveram uma nanoestrutura a partir de um polímero e uma argila organofílica. Esse novo material (nanocompósito) baseado em Poliamida-6 e montmorilonita organofílica 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). A partir desta descoberta, várias pesquisas sobre nanocompósitos polímero/argilas organofílicas vêm sendo desenvolvidos.

Pesquisas sobre nanocompósitos polímero/argilas organofílicas têm sido desenvolvidas por muitos autores dentre eles podemos citar: AKELAH (1995); 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 (ϵ -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).

O polipropileno (PP) é um termoplástico de grande interesse para a preparação de nanocompósitos pois exhibe uma combinação atrativa de baixo custo; baixa densidade e a extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclabilidade. Visando melhorar o desempenho do polipropileno para que possa ser usado em aplicações de engenharia, é fundamental aumentar simultaneamente a estabilidade dimensional, resistência, dureza e impacto. A produção de compósitos de polipropileno com fibras reforçantes, requer tecnologia de processamento especial envolvendo impregnação da fibra e sua incorporação ao polímero. Portanto ênfase especial está sendo dada ao desenvolvimento de polipropileno carregado, em que ele seja produzido por meios de processamento convencional. Cargas tradicionais para polipropileno são caulim, carbonato de cálcio, talco, fibras de vidro, wolastonita, mica e esferas de vidro. É bem conhecido que a anisotropia das cargas, isto é, a grande razão de aspecto, é especialmente favorável no reforço da matriz. Embora cargas em tamanhos nanométricos e anisotrópicas sejam encontradas para garantir combinações atrativas de dureza e tenacidade, problemas de limitada disponibilidade comercial e problemas de dispersão devido as fortes interações interpartículas das cargas de tamanhos nanométricos tem limitado 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 (KAEMPFER et al., 2002).

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

LEE et al. (2000), empregaram um oligômero de polietileno glicol (PEG) e adicionou-o ao PP-g-MA para melhorar a intercalação do polímero e a

compatibilidade com a matriz de PP. Os compostos híbridos contendo PP-g-MA (ou PP), PEG e montmorilonita foram preparados usando um misturador e foram fabricados na forma de filmes finos através da moldagem por compressão. A intercalação dos polímeros entre as argilas foi melhorada pela adição do oligômero PEG (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).

TIDJANI & WILKIE (2001), prepararam nanocompósitos de PP – MA/argila e PP/argila pelo processo de intercalação por fusão em misturador Brabender operando a 160°C - 180°C por 80min e por solução. O PP – g - MA contendo 0,6% em peso de MA (índice de fluidez de 115g/10min a 190°C/2,16Kg). A argila organofílica utilizada foi uma organofílica comercial empregada em teor de 5% em peso no nanocompósito. Os resultados de XRD mostraram uma estrutura intercalada. As amostras dos nanocompósitos foram expostas a luz UV sob atmosfera de oxigênio e sua estabilidade fotooxidativa foi estudada usando FTIR e espectroscopia de UV e TGA. Os nanocompósitos mostraram um aumento notável da estabilidade térmica comparado ao PP puro e ao PP-g-MA. Este aumento foi atribuído a presença de silicato (fração de 5% em peso); a presença da argila foi ineficiente em retardar a foto-oxidação.

GARCÍA – LÓPEZ et al. (2003), prepararam nanocompósitos de PP-argila usando dois diferentes agentes de acoplamento, maleato de dietila (DEM) e anidrido maleico (MA). Duas argilas, uma montmorilonita comercial (Nanomer I30. TC) e uma bentonita sódica purificada e modificada com íons de octadecilamônio também foram usadas. Os agentes de acoplamento foram usados em teores de peso de 1,2% de MA e 0,9% de DEM. A argila foi empregada em teores de 3 e 7% em peso. Os nanocompósitos foram obtidos pela preparação prévia de um concentrado, misturando o agente compatibilizante MAH ou PP-g-DEM e em seguida extrusadas em extrusora dupla rosca co- rotativa operando de

190 – 200°C e 50rpm. A influência de cada fator, modificação da matriz e da argila, foi observada por XRD e TEM e propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que as condições de processamento e modificação da argila não são **suficientes** para promover uma dispersão nanométrica apropriada de camadas de argila e uma distribuição homogênea das argilas na matriz polimérica. DEM tem uma polaridade menor comparada com MA, promovendo uma interação menos efetiva com os componentes polares da argila. A reatividade de MAH com o agente modificador é maior do que no caso de DEM. Isto dá um resultado melhor de adesão interfacial e subsequente desempenho mecânico para nanocompósitos de MA.

TIDJANI et al. (2003), estudaram os efeitos da presença de oxigênio na preparação de nanocompósitos polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA) (índice de fluidez de 115g/10min a 190°C/2,16Kg) usando duas montmorilonitas organofílicas comerciais (MT2EtOH e OD3MA). Os nanocompósitos foram preparados por fusão em um misturador Brabender a 180°C por 30min a 50rpm. As misturas foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio e sob condições normais em presença de ar. Foram produzidos nanocompósitos PP-g-Ma (fração de 54% em peso). Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão e suas estabilidade e propriedades térmicas por DSC e TGA. Os resultados de XRD e TEM mostraram que a tendência para formar nanocompósitos com estrutura intercalada ou esfoliada é maior usando a montmorilonita organofílica. E que em presença de oxigênio durante processamento uma argila pode perder suas propriedades. Com o DSC eles verificaram que matriz polimérica e o nanocompósito exibiram comportamento de fusão e cristalização correspondentes. Porém, no resfriamento o nanocompósito apresentou um pequeno aumento de temperatura de cristalização e leve estreitamento do pico de cristalização. Os resultados mostraram que o efeito da esfoliação das camadas de silicato é mais pronunciado durante a termoxidação e que o fato dessa degradação ser menor pode ser atribuída a presença de silicatos em camadas que retêm a difusão do oxigênio funcionando como uma barreira.

LI et al. (2003), estudaram o comportamento de cristalização isotérmica do nanocompósito PP grafitizado com anidrido maleico/ montmorilonita por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em comparação com a matriz de polipropileno grafitizada com anidrido maleico (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-MAH 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. Mostraram também que a MMT pode resultar no aumento da energia de ativação para o transporte dos segmentos macromoleculares. 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, o que resulta no aumento da velocidade de cristalização e a diminuição do grau de superresfriamento requerido para a etapa de nucleação.

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 grafitizado com anidrido maleico como agente compatibilizante. O estado de dispersão da montmorilonita dentro da matriz de polipropileno foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão. Fotoenvelhecimento acelerado dos nanocompósitos foi conduzido a $\lambda > 300\text{nm}$ e 60°C 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 grafitizado e a montmorilonita

modificada não alteraram significativamente a velocidade de fotoxidação das amostras. Contudo, a eficiência dos aditivos é consideravelmente reduzida.

TANG et al. (2003), prepararam nanocompósitos PP/argila através do processo de intercalação por fusão. As argilas empregadas foram: montmorilonita natural com CTC de 97 meq/100g; montmorilonita tratada com brometo de octadecil amônio (C18) e brometo trimetil hexadecil amônio (C16) e denominadas de OMT1 e OMT2, respectivamente. Uma outra montmorilonita OMT3 foi preparada usando C16 e tratamento em presença de álcool. O PP-g-MA (MAPP) foi misturado por fusão com os três tipos de argilas organofílicas a 200°C usando um misturador de rolos e uma extrusora dupla rosca a 200°C. A dispersão da argila MMT foi avaliada por XRD e TEM. A estabilidade térmica das amostras foi analisada por TGA. Os resultados de XRD da MMT mostraram um d_{001} de 14,82 Å para a MMT (não tratada) e 25,04 Å e 19,84 Å para as montmorilonita OMT1, OMT2 e OMT3, respectivamente. Indicando a intercalação dos íons de amônio dentro das camadas de silicato. A intensidade do pico da OMT3 é muito fraca. Isto pode ser porque apenas uma pequena quantidade de íon amônio (C16) intercalou dentro das camadas de silicato e este método de modificação pode tornar a distância entre as camadas heterogênea. O TEM mostrou que OMT1 e OMT2 formou uma estrutura delaminada-intercalada na matriz polimérica (MAPP + PP). De acordo com os resultados de TGA os autores concluíram que diferentes métodos de preparação da montmorilonita organofílica influenciam a morfologia e estabilidade térmica dos nanocompósitos PP/bentonita.

XU et al. (2003), empregaram o método de intercalação por fusão para preparar polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA)/montmorilonita organofílica (Org-MMT). Difração de raios-X foi usada para investigar o efeito de intercalação e tamanho de cristalitos nos compósitos e microscopia eletrônica de transmissão para observar a dispersão das camadas de Org-MMT no polímero. O MFI do PP empregado foi de 4,0g/10min. As amostras foram preparadas em misturados de rolos a 175 – 180°C por 15 minutos. As chapas provenientes da mistura moldada por compressão a 180°C por 3 minutos na forma de placas com espessura de 4mm. Os resultados mostraram que a introdução de PP-g-Ma foi

necessária para preparar nanocompósitos PP/PP-g-MAH/Org-MMT formando segmentos macromoleculares para serem intercalados nos espaços entre as camadas de Org-MMT. O tamanho dos cristalitos do PP/PP-g-MAH/Org-MMT foram menores do que do PP puro. Isto indicou claramente que Org-MMT e PP-g-MA tem efeito nucleante heterogêneo sob o PP puro, o qual resultou em uma diminuição do tamanho do cristalito.

WANG & WILKIE (2003), examinaram o efeito de uma modificação particular de uma argila sódica (Cloisita 10A) e VB16, do efeito do anidrido maleico e o efeito do cisalhamento na formação de nanocompósitos de PP através da intercalação por fusão. A argila foi modificada com cloreto dimetil hexadecil triamônio. O PP empregado tinha um índice de fluidez de 35g/10min a 230°C/2,16Kg. As misturas foram conduzidas em três diferentes equipamentos de processamento, misturador interno operando a 190°C/100rpm por 30min, na mistura Brabender na ausência e na presença de 1,5g de anidrido maleico e em extrusora dupla-rosca operando nas seguintes condições: 170°C, 190°C, 190°C e 190°C da alimentação até a matriz e com velocidade de rosca de 50rpm. Nanocompósitos de PP/argila foram preparados por mistura reativa *in situ* com argila sódica natural e argila organofílica na presença de anidrido maleico (MA). Os dados de XRD mostraram que o espaçamento interplanar basal (d_{001}) aumentou para um valor de 3nm. TEM mostrou que a argila não estava homoganeamente distribuída no polímero, mas o polímero estava inserido entre as camadas de argila e o espaçamento d_{001} está de acordo com aquele encontrado em XRD. O fato da argila não está homoganeamente distribuída não significa que este sistema não possa ser descrito como um nanocompósito. A presença de AM durante a mistura por fusão parece aumentar a intercalação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

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

3.1. Materiais

Foram utilizadas cinco amostras de bentonita nacionais denominadas de Cubati, Verde Lodo, Verde Claro, Sortida e Chocolate, provenientes de Cubati e de Boa Vista/PB. Essas argilas foram fornecidas, na forma de aglomerados, pela Bentonita União Nordeste (BUN) - Campina Grande/PB. Desse total, apenas duas bentonitas foram organofilizadas. A escolha das bentonitas a serem organofilizadas (tratadas com os sais quaternários de amônio) foi feita com base na capacidade de troca de cátions das mesmas.

Os sais quaternários de amônio utilizados na síntese das argilas organofílicas foram: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611), fornecido pela Chemco e o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide), fornecido pela Vetec. As estruturas químicas destes sais estão apresentadas na Figura 3.1.

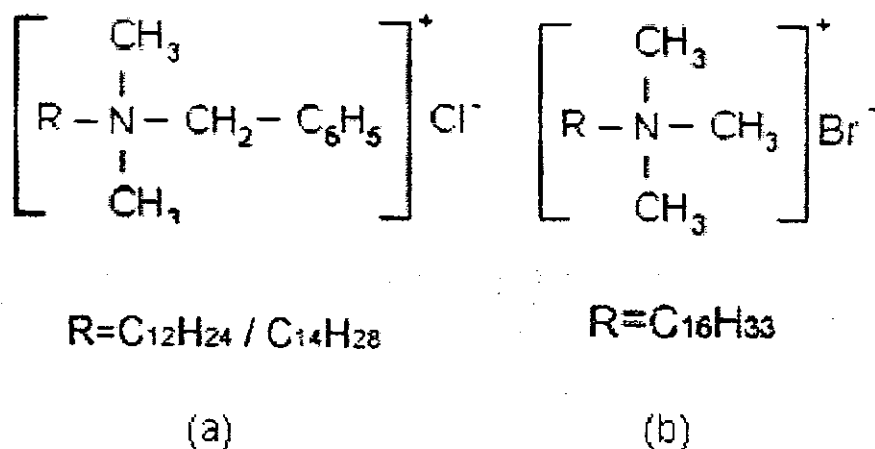


Figura 3.1 - Estruturas químicas dos sais quaternários de amônio: (a) cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611) e (b) brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).

Solventes orgânicos como: tolueno, óleo de soja comestível comercial, óleo diesel não aditivado, álcool etílico e gasolina foram empregados nos ensaios de Inchamento de Foster das argilas organofílicas.

Para a preparação dos nanocompósitos empregou-se como matriz o polipropileno - PP H301, fornecido pela OPP Química S/A Organização Odebrecht - Recife/PE. Algumas propriedades desse polímero estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades do PP H301.

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D-792-A	g/cm ³	0,905
Resistência à tração	D-638	MPa	34
Alongamento na ruptura	D-638	%	11
Dureza Rockwel	D-785-A	Escala R	93
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	25
Temperatura de flexão térmica (HDT) a 1.820 kPa	D-648	°C	56
Índice de Fluidiez (230 °C/2,16Kg)	D-1238-L	g/10min	10

Fonte: www. Braskem.com.br, 2003

3.2. Métodos

As argilas fornecidas na forma de aglomerados foram secas em estufa a uma temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de 6 horas. Passado esse tempo as mesmas foram trituradas em moinho de bolas por cerca de 8 horas e em seguida, o material obtido foi desaglomerado com o auxílio de almofariz manual até obter materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ($D = 0,074 \text{ mm}$). O pó obtido foi então utilizado para a determinação das respectivas capacidades de troca de cátions.

3.2.1. Capacidade de Troca de Cátions

Antes da preparação das argilas organofílicas, foi feita a determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) das cinco bentonitas utilizadas neste estudo, visando escolher quais argilas, dentre as cinco empregadas, seriam tratadas com os sais quaternários de amônio.

Para a determinação da capacidade de troca de cátions das bentonitas empregou-se o método de titulação com azul de metileno. A adsorção de metileno por argilominerais é uma técnica experimental de simples execução e relativamente rápida que auxilia na determinação da capacidade de troca de cátions. O azul de metileno é um corante catiônico de composição química $\text{C}_{16} \text{H}_{18} \text{N}_3 \text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que em solução aquosa promove a troca catiônica onde os cátions inorgânicos trocáveis do argilomineral (usualmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) são substituídos pelo cátion orgânico do azul de metileno. Tem-se assim uma adsorção química e uma medida da capacidade de troca de cátions do argilomineral de acordo com a Equação 1:

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{m} \quad (1)$$

Onde: V é o volume total em mililitros do azul de metileno;
C é a sua concentração em normalidade e
m é a massa da amostra seca em gramas.

Uma quantidade de 0,5g de bentonita com tamanho médio de partícula inferior a $74\mu\text{m}$ foi colocada em um erlenmeyer de 500ml contendo 300ml de água destilada. A Suspensão foi misturada com o auxílio de um agitador magnético e a solução 1N de carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi adicionada gota a gota até obter PH 9,0. A agitação foi mantida por 5 minutos para homogeneizar a suspensão e em seguida, 1N de ácido clorídrico (HCl) foi adicionado para baixar o PH até 3,5. Esta suspensão foi então titulada com uma solução padrão (3,7 g/l) de azul de metileno contido numa bureta, e a agitação mantida por mais 5 minutos. Após cada adição de 2ml de azul de metileno, com o auxílio de um bastão de vidro a suspensão era gotejada em um papel de filtro nº 50. Esse procedimento foi repetido até que uma leve coloração azul aparecesse ao redor do círculo formado pela anilina não adsorvida. Aparecendo o anel, a suspensão foi agitada e, então, nova gota foi gotejada no papel de filtro. Persistindo o anel, estava alcançado o ponto de viragem sendo medido então o volume gasto da solução de azul de metileno (CHEN et al., 1974).

Dentre as cinco bentonitas estudadas, as duas bentonitas com maior capacidade de troca de cátions, foram as escolhidas para tratamento com o sal quaternário de amônio. Essas argilas foram submetidas a dois tratamentos distintos de acordo com o tipo de sal empregado.

3.2.2. Preparação das Argilas Organofílicas

3.2.2.1. Bentonitas Tratadas com Dodigen 1611

Para a obtenção das argilas bentoníticas organofílicas utilizando-se o sal de cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611) foi adotado o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões contendo 768ml de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 20ml de água destilada e 20,4g do sal quaternário de amônio. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura

ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2.000ml de água destilada empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo, onde foi utilizado papel de filtro comum e vácuo com 635 mm de Hg. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até obter materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ($D = 0,074\text{mm}$) para serem posteriormente caracterizados. A Figura 3.2 mostra o fluxograma da metodologia empregada para este tratamento.

3.2.2.2. *Bentonitas Tratada com Cetremide*

Com o sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) foram preparadas dispersões contendo 1600ml de água destilada para 32g de argila. Inicialmente, 1600ml de água destilada foi colocado sobre um aquecedor com temperatura controlada em $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Em seguida, a argila (32g) e o Cetremide (9,8g) foram adicionados aos poucos e com agitação mecânica concomitante contínua onde permaneceram por 20 minutos. Passado este tempo, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Depois desse tempo, seguiu-se o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito no item 3.2.1.1. O fluxograma da metodologia aplicada para esse tratamento está apresentado na Figura 3.3.

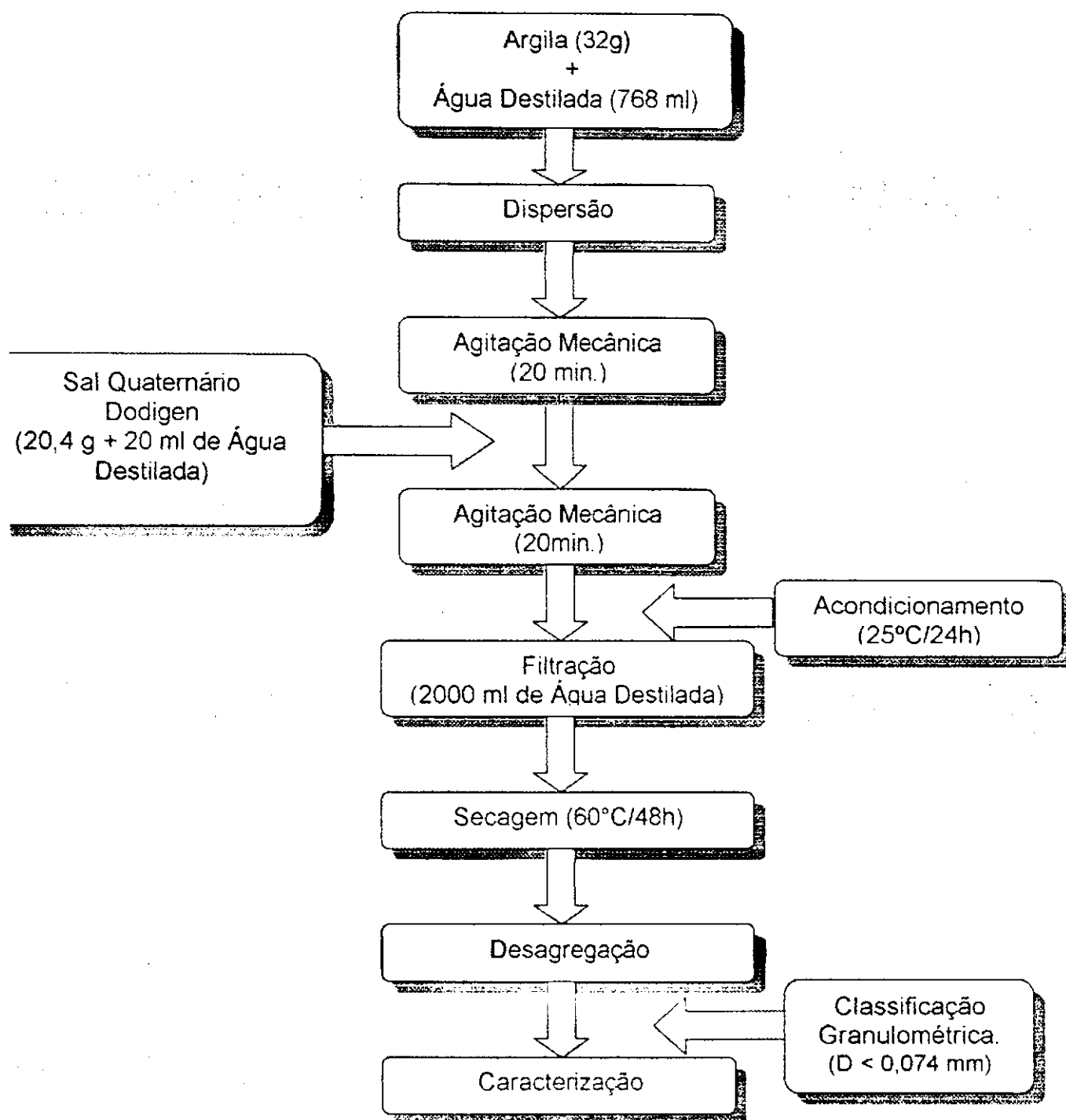


Figura 3.2 – Fluxograma de preparação de argila organofílica utilizando o cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611).

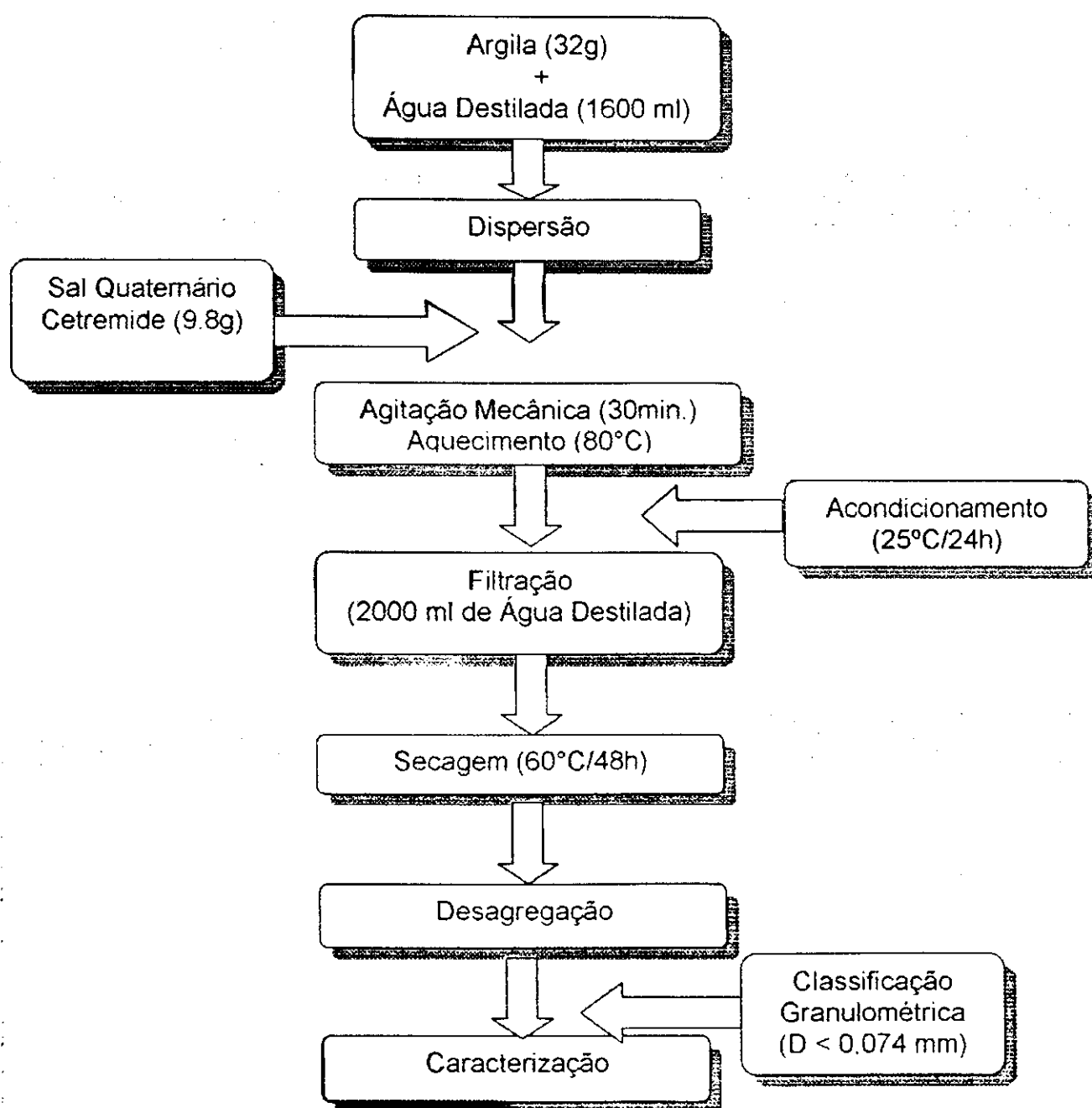


Figura 3.3 – Fluxograma de preparação de argila organofílica utilizando o brometo de cetil trimetil amônio – Cetremide.

3.2.3. Preparação dos Nanocompósitos PP/Bentonita

Na preparação dos nanocompósitos PP/bentonita, foi empregada apenas uma bentonita. A escolhida foi aquela que apresentou o maior grau de expansão em presença do sal quaternário de amônio. Feita a escolha da bentonita, a mesma foi misturada a frio com o PP, em teores de 1, 3 e 5% em peso e em seguida, as misturas PP/bentonita foram processadas em uma extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada a um Reômetro de Torque Haake. O perfil de temperatura empregado foi: 150°C na primeira zona e 210°C nas demais zonas. Visando avaliar a influência da intensidade do cisalhamento bem como do tempo de residência na delaminação e dispersão da carga na matriz polimérica, duas velocidades de processamento foram empregadas: 60 rpm e 120 rpm. Após extrusão, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente, trituradas e, em seguida, secas em estufa por 8 horas a 100°C±5°C. Após secagem, foram moldados corpos de prova de tração tipo I, segundo a norma ASTM D638. A moldagem foi feita por compressão em moldes vazados, usando uma prensa hidráulica uniaxial operando à 210°C e 120 Kgf/cm² por 10 minutos, sendo 5 minutos de pré-prensagem e 5 minutos de prensagem.

3.3. Caracterização

As bentonitas foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD); espectroscopia de infravermelho (FTIR); análise termogravimétrica (TGA) e Inchamento de Foster. Além das análises de XRD e TGA, os nanocompósitos PP/bentonita também foram caracterizados mecanicamente e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.3.1. Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-x foram conduzidas em dois aparelhos: Rigaku, modelo Miniflex Goniometer utilizando radiação K α do cobre, tensão de 40KV e corrente de 40mA e X'PERT MPD da marca Philips utilizando a mesma

radiação, tensão e corrente e tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s. Essas medidas foram feitas nos laboratórios da COPPE/UFRJ (aparelho Rigaku) e no LMPSoI/PMT/EPUSP (aparelho X'PERT MPD).

3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho

As análises de FTIR das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras de bentonita foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas a 5 toneladas durante 30 segundos. Pelo menos duas determinações foram feitas para cada composição. Essas análises foram feitas no laboratório do DEMa/CCT/UFCG.

3.3.3. Análise Termogravimétrica

As análises de TGA das bentonitas e dos sistemas foram conduzidas em aparelho Dupont, modelo 951, empregando-se 10mg de amostra e taxa de aquecimento de 10°C/min, de 30°C a 900°C, sob atmosfera de ar. Essas análises foram feitas nos laboratórios do IQ/UFRN.

3.3.4. Inchamento de Foster

O ensaio de inchamento de Foster foi realizado segundo o método descrito por VALENZUELA DIAZ (2000).

As bentonitas tratadas na forma de pó foram submetidas a ensaios de inchamento de Foster em: tolueno, óleo de soja comestível comercial, óleo diesel não aditivado e álcool etílico, utilizando o seguinte procedimento: 1,0g de amostra foi adicionada aos poucos em uma proveta de 100ml contendo 40ml do solvente orgânico. Em seguida, a proveta foi tampada e mantida a 25°C \pm 5°C por 24 horas. Passado esse tempo, o volume ocupado pela argila (em ml) foi registrado. O material contido na proveta foi agitado mecanicamente com um bastão de vidro, por um período de 10 minutos e em seguida mantida a 25°C \pm 5°C por 24 horas.

Após esse período registrou-se o volume ocupado pela argila. Foram feitas duas determinações para cada amostra.

3.3.5. Propriedades Mecânicas

Os sistemas PP/bentonita foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar a resistência a tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura, segundo a norma ASTM D638. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Lloyd LK-10KN empregando uma taxa de deslocamento da travessa de 50mm/min. Uma média de 8 corpos de prova foi empregado para cada composição. Esses ensaios foram feitos no laboratório do DEMa/CCT/UFCG.

3.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC foram conduzidas em aparelho Perkim Elmer-DSC7 operando a uma taxa de 10°C/min, de 30°C até 250°C em atmosfera de ar. As transições térmicas foram determinadas na primeira corrida. A quantidade de amostra empregada foi de $10 \pm 0,2$ mg. Essas análises foram feitas no laboratório do DEMa/CCT/UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das bentonitas organofílicas e dos nanocompósitos PP/bentonita.

4.1. Capacidade de Troca de Cátions das Bentonitas

Como já mencionado anteriormente, a escolha das bentonitas a serem tratadas com os sais quaternários de amônio, visando a obtenção de bentonitas organofílicas, foi feita com base na capacidade de troca de cátions (CTC) das mesmas.

Dentre as cinco bentonitas avaliadas, a Verde Lodo e a Chocolate foram as escolhidas, para organofilização, por apresentarem os maiores valores de CTC (Tabela 4.1). De acordo com a literatura (CHO & PAUL, 2001) quanto maior a CTC, maior será a troca do sódio, presente nas galerias das bentonitas, por íons alquil amônio. Este tipo de troca iônica é muito importante uma vez que a bentonita em seu estado natural é hidrofílica e, será bem dispersa apenas em polímeros fortemente polares e em água. No caso de polímeros hidrofóbicos, apolares, tais como as poliolefinas, o tratamento orgânico é necessário para cobrir a superfície da bentonita com uma superfície hidrofóbica. Isto permitirá a bentonita tratada organicamente (argila organofílica) ser dispersa no polímero para obtenção de nanocompósitos.

Tabela 4.1 - Capacidade de troca de cátions das bentonitas.

Bentonita	CTC (meq/ 100g de argila)
Cubati (CU)	28
Verde Lodo (VL)	56
Verde Claro (VC)	36
Sortida (SR)	44
Chocolate (CH)	48

4.2. Difração de Raios-X das Bentonitas

A Figura 4.1 apresenta as curvas de difração de raios-X das bentonitas, Verde Lodo (VL) e Chocolate (CH), naturais e tratadas com Dodigen. Observa-se através desta figura que as duas bentonitas tratadas apresentaram deslocamento dos picos para ângulo 2θ mais baixos resultando em distâncias interlamelares d_{001} superiores as das bentonitas naturais, evidenciando assim a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio nas argilas tratadas e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas. Observa-se também que a bentonita Verde Lodo teve maior expansão na presença de Dodigen.

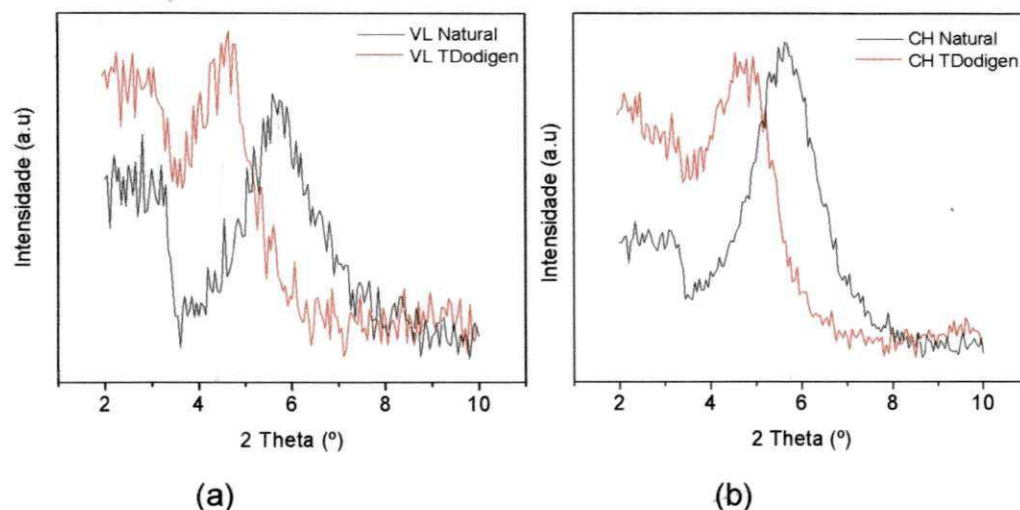


Figura 4.1 – Difrátogramas das bentonitas: (a) Verde Lodo – VL e (b) Chocolate - CH, naturais e tratadas com Dodigen.

Os valores das distâncias interlamelares d_{001} dessas bentonitas (Verde Lodo e Chocolate) naturais e tratadas com Dodigen estão apresentados na Tabela 4.2 e foram obtidos das curvas de difração de raios-X apresentados na Figura 4.1.

Tabela 4.2 - Distância interlamelar d_{001} das bentonitas.

Bentonita	d_{001} (Å)	
	Natural	Tratada com Dodigen
Verde Lodo(VL)	14,73	22,36
Chocolate(CH)	15,80	18,00

Fonte: Cálculos feitos usando valores tabelados - SOUZA SANTOS (1989).

4.3. Espectroscopia de Infravermelho das Bentonitas

A Figura 4.2 apresenta os espectros de infravermelho das bentonitas Verde Lodo e Chocolate, naturais e tratadas com Dodigen.

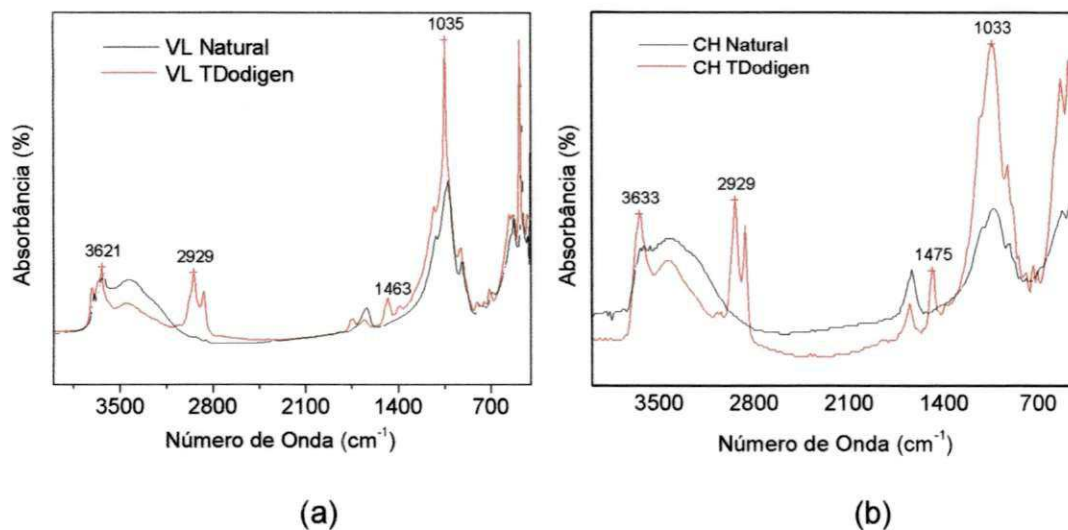


Figura 4.2 – Espectros de infravermelho das bentonitas: (a) Verde Lodo - VL e (b) Chocolate - CH, naturais e tratadas com Dodigen.

Comparando os espectros das bentonitas tratadas com as não tratadas observa-se a presença de novas bandas na faixa de 3625 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações de estiramento do grupo NH; bandas na faixa de 2923 cm^{-1} correspondentes as vibrações de estiramento assimétricas do grupo CH_3 ; um par de bandas compreendidas nas faixas entre 2750 e 2900

cm^{-1} que são correspondentes as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH_2 e uma banda na faixa 1470cm^{-1} que indica vibração do grupo CH_2 nos espectros das argilas tratadas com o sal.

A presença das bandas de absorção devida aos grupos NH , CH_3 e CH_2 nos espectros de infravermelho das bentonitas tratadas evidencia a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila, pois a argila foi lavada com grande quantidade de água (2000ml) e caso não tivesse ocorrido a intercalação o composto orgânico teria sido retirado junto com a mesma e os picos, possivelmente, não apareceriam.

As bandas nas faixas de 900cm^{-1} , 800cm^{-1} e 530cm^{-1} , são características das camadas de octaedros e estão presentes em todas as amostras, indicando que a estrutura da amostra foi mantida mesmo depois do tratamento.

4.4. Análise Termogravimétrica das Bentonitas

A Figura 4.3 apresenta as curvas de análise termogravimétrica das bentonitas Verde Lodo e Chocolate, naturais e tratadas com Dodigen.

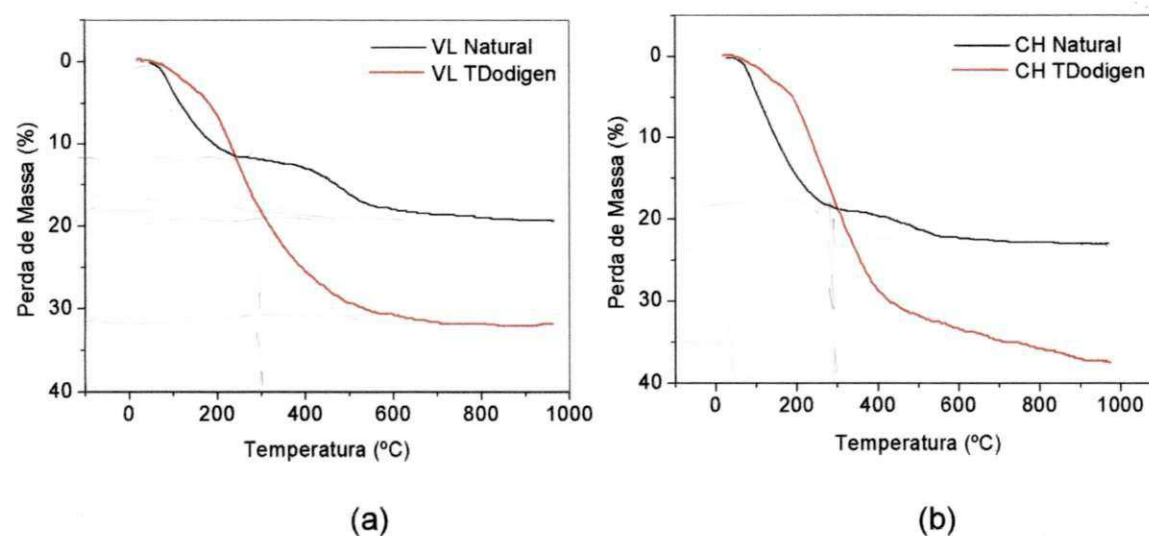


Figura 4.3 – Curvas de análise termogravimétrica das bentonitas: (a) Verde Lodo – VL e (b) Chocolate - CH, naturais e tratadas com Dodigen.

Através desta figura, fica evidenciado que as argilas Verde Lodo e Chocolate naturais apresentaram uma perda de massa de cerca de 12% e 15% respectivamente, até 300°C, correspondendo a perda de água adsorvida e hidrólise da matéria orgânica. Também foi observada uma inflexão entre 400°C e 600°C correspondente a deshidroxilação, com perdas de massas totais de cerca de 15% e 22% respectivamente. Para ambas as argilas tratadas observa-se uma grande perda de massa de cerca de 25% até 400°C que corresponde à água e a matéria orgânica originais e proveniente do sal. O restante da perda de massa corresponde à decomposição do sal de amônio incorporado que totaliza uma perda de massa de 31% e 35%, respectivamente, para as argilas Verde Lodo e Chocolate. Em resumo, as bentonitas Verde Lodo e Chocolate, naturais e tratadas com Dodigen, apresentam comportamento de perda de massa similares. A decomposição térmica das substâncias orgânicas entre as camadas de silicato foi principalmente na faixa de 200 a 400°C. As bentonitas naturais não exibiram perda de massa nessa faixa de temperatura, por outro lado, as bentonitas tratadas com Dodigen exibiram clara perda de massa. A quantidade de alquil amônio presente nas bentonitas Verde Lodo e Chocolate foi de 20% e 13%, respectivamente (Figura 4.3).

4.5. Inchamento de Foster das Bentonitas

As avaliações apresentadas na Tabela 4.3 foram adotadas para o teste de inchamento de Foster das bentonitas tratadas.

Tabela 4.3 – Valores adotados para o teste de inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2ml/g
Baixo	3 a 5ml/g
Médio	6 a 8ml/g
Alto	Acima de 8mL/g

Fonte: VIANNA et al., 2002.

Na Tabela 4.4 são mostrados os inchamentos de Foster das bentonitas Verde Lodo e Chocolate, tratadas com Dodigen, empregando os seguintes solventes orgânicos: tolueno, álcool etílico, óleo de soja e óleo Diesel.

Tabela 4.4 – Inchamento de Foster das bentonitas Verde Lodo e Chocolate Tratadas com Dodigen.

Inchamento (ml/g)	Bentonita		
	VL Tratada com Dodigen	CH Tratada com Dodigen	
Sem agitação	Tolueno	8	7
	Álcool etílico	5	5
	Óleo de soja	3	3
	Óleo Diesel	5	5
Com agitação	Tolueno	11	10
	Álcool etílico	6	6
	Óleo de soja	6	3
	Óleo Diesel	11	9

Observa-se que as argilas apresentaram o mesmo comportamento de inchamento sem agitação: médio inchamento em tolueno e baixo ou médio nos demais solvente. No entanto, com agitação, as bentonitas apresentaram: alto inchamento em tolueno e óleo diesel e inchamento baixo em álcool etílico e óleo de soja, ficando, assim, evidenciada a maior afinidade das bentonitas estudadas em tolueno.

Através dos resultados de XRD, FTIR, TGA e Inchamento de Foster, podemos afirmar que houve incorporação do sal quaternário de amônio (Dodigen) em ambas as argilas (Verde Lodo e Chocolate). Entretanto, para a bentonita Verde Lodo a incorporação do sal foi superior como visto pelos maiores valores da

distância interlamelar d_{001} , pela maior quantidade de alquil amônio incorporado e pelo maior inchamento de Foster. Assim, a bentonita Verde Lodo foi escolhida para o desenvolvimento dos nanocompósitos com matriz de polipropileno. A análise química dessa bentonita está apresentada no Anexo 1.

4.6. Propriedades Mecânicas do Sistema PP/Bentonita VL

4.6.1. Influência das Condições de Processamento

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram respectivamente, os valores de resistência à tração e alongamento na ruptura do PP puro e da mistura de PP com 1% de bentonita Verde Lodo tratada com Dodigen (PP/1VL TDodigen), processados em extrusora dupla-rosca acoplada a um reômetro de torque Haake que operou a 60rpm e 120rpm na temperatura de 210°C. Pode-se observar que a intensidade do cisalhamento exerce efeito considerável nas propriedades mecânicas dos materiais estudados.

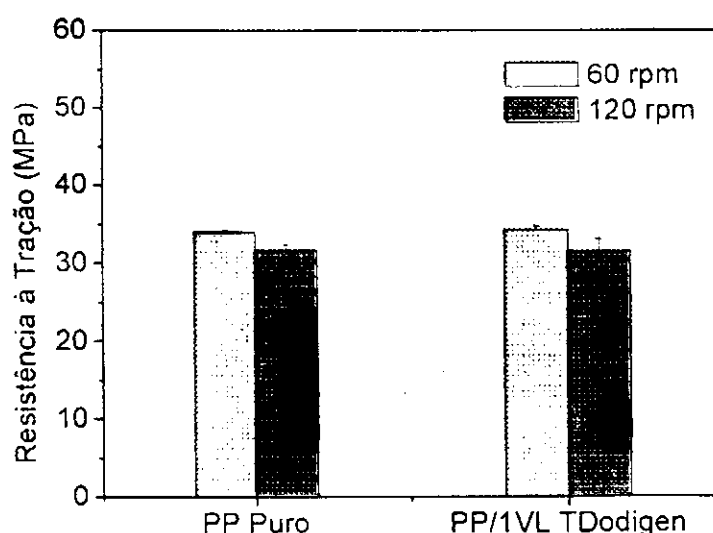


Figura 4.4 - Influência da velocidade de processamento na resistência à tração do PP e das misturas de PP com 1% de bentonita Verde Lodo tratada com Dodigen (PP/1VL TDodigen).

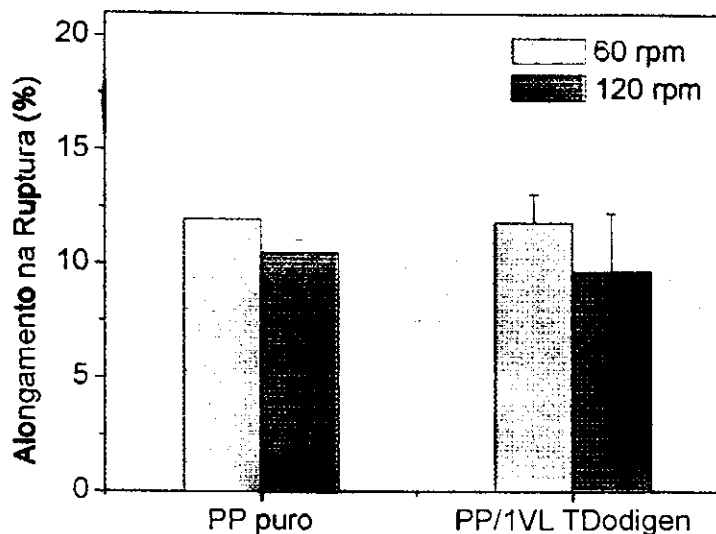


Figura 4.5 - Influência da velocidade de processamento no alongamento na ruptura do PP e das misturas de PP com 1% de bentonita Verde Lodo tratada com Dodigen (PP/1VL TDodigen).

Tanto o PP puro quanto a mistura PP/1VL TDodigen apresentaram menores valores de resistência à tração e alongamento na ruptura quando processados a 120 rpm. Entretanto, para o sistema PP/1VL TDodigen esta diminuição foi mais intensa. Uma possível explicação para tal comportamento é a existência de dois fatores envolvidos: a maior degradação da matriz devido a maior intensidade do cisalhamento e, a menor delaminação e dispersão da carga na matriz devido ao menor tempo de residência. Os valores da resistência à tração e alongamento na ruptura, apresentados pelo sistema PP/1VL TDodigen processado a 120 rpm, caíram de 8,5% e 35,7%, respectivamente, quando comparados com os valores do mesmo sistema processado a 60 rpm. Esses dados podem ser confirmados através dos resultados apresentados no Anexo 2. Isto se deve a maior dificuldade de dispersar a bentonita Verde Lodo na matriz de PP empregando a velocidade de 120 rpm, que pode ser visto pela presença de aglomerados na forma de pontos escuros (Figura 4.6). Entretanto, para a velocidade de processamento de 60 rpm, onde a delaminação e dispersão foram provavelmente mais efetivas, a bentonita VL apresentou uma maior compatibilidade com o PP, conforme indicado pelos maiores valores de resistência

à tração e alongamento (Figura 4.5 e 4.6 e Anexo 2). A adição de 1% de bentonita Verde Lodo elevou, respectivamente, em 0,85% e 9,6%, a resistência à tração e alongamento do PP. Uma vez que a bentonita verde lodo apresenta impurezas (Anexo 1), o baixo desempenho mecânico da mistura PP/1VL TDodigen pode ser atribuído a atuação das impurezas como concentradores de tensão, permitindo a iniciação e propagação de falhas, diminuindo, conseqüentemente as propriedades mecânicas.

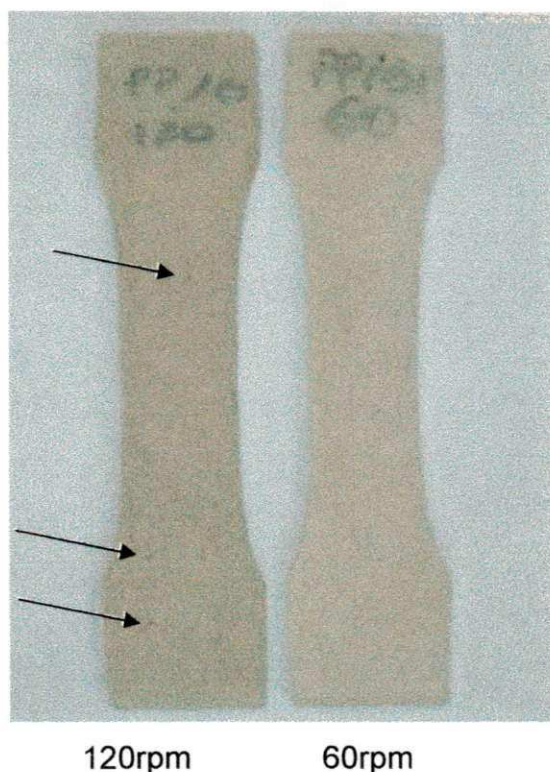


Figura 4.6 - Influência da velocidade de processamento na dispersão da bentonita no sistema PP/1VL TDodigen.

Uma vez que a maior intensidade do cisalhamento (velocidade de processamento de 120 rpm) não contribuiu para a maior delaminação e dispersão da carga, a velocidade de rotação das roscas escolhida para a continuação do estudo foi de 60rpm.

É sabido que o grau de delaminação/dispersão da argila na matriz polimérica, o qual determina a formação de nanocompósitos PP/argila e suas propriedades, depende entre outros fatores da combinação apropriada das

condições de processamento e do tratamento da argila. Assim, depois de determinada a melhor velocidade de processamento (60rpm) a bentonita Verde Lodo (VL) foi tratada com um segundo tipo de sal (Cetremide).

4.7. Difração de Raios-X da Bentonita Verde Lodo

Os resultados de XRD (Figura 4.7) da bentonita Verde Lodo mostraram um espaçamento d_{001} de 14,7 Å para a bentonita Verde Lodo Natural (VL Natural); de 22,0 Å para a bentonita Verde Lodo tratada com Dodigen (VL TDodigen) e de 18,4 Å para a bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide (VL TCetremide), indicando uma intercalação dos íon de amônio dentro das camadas de silicato e expansão do espaçamento basal d_{001} . O cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen) foi mais eficiente na organofilização da bentonita Verde Lodo do que o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide), como indicado pelo maior valor da distância interplanar basal (d_{001}).

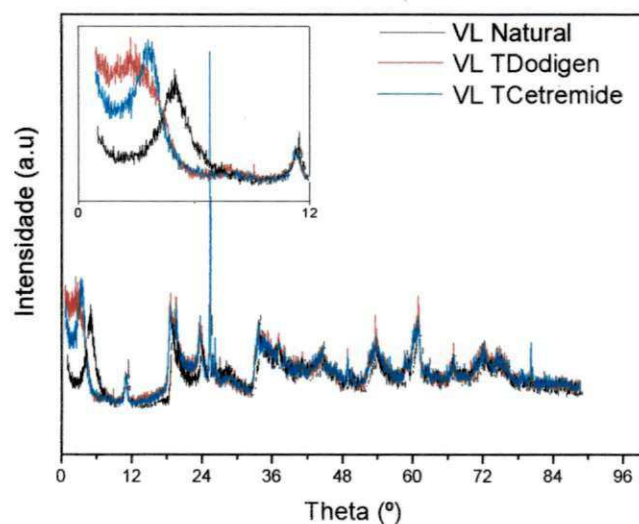


Figura 4.7 – Difratograma da argila Verde Lodo natural (VL Natural) e tratada com Dodigen (VL TDodigen) e Cetremide (VL TCetremide).

4.8. Espectroscopia de Infravermelho da Bentonita Verde Lodo

A Figura 4.8 apresenta os espectros de infravermelho da argila Verde Lodo natural e tratada com os sais quaternários de amônio Cetremide e Dodigen.

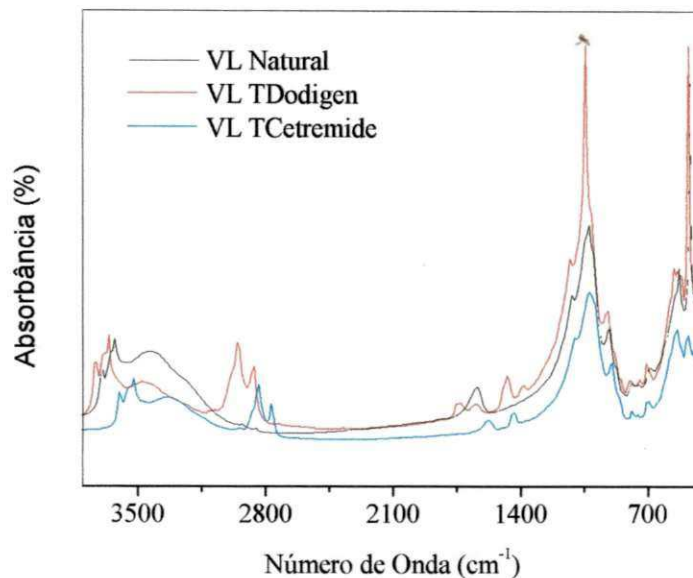


Figura 4.8 – Espectros de infravermelho da argila Verde Lodo natural (VL Natural) e tratada com Dodigen (VL TDodigen) e Cetremide (VL TCetremide).

Comparando os espectros das argilas tratadas com os da não tratada observa-se a presença de novas bandas na faixa de 3625 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações de estiramento do grupo NH; bandas na faixa de 2923 cm^{-1} correspondentes as vibrações de estiramento assimétricas do grupo CH_3 ; um par de bandas compreendidas nas faixas entre 2750 e 2900 cm^{-1} que são correspondentes as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH_2 e uma banda na faixa 1470 cm^{-1} que indica vibração do grupo CH_2 nos espectros das argilas tratadas com o sal, evidenciando que houve efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

4.9. Análise Termogravimétrica da Bentonita Verde Lodo

A Figura 4.9 apresenta as curvas de análise termogravimétrica da argila Verde Lodo natural e tratada com os sais quaternários de amônio, Dodigen e Cetremide. A bentonita natural apresenta uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 30°C a 170°C correspondente a perda de água residual. A decomposição que ocorre entre 450 e 530°C corresponde a desidroxilação. Para a bentonita tratada com Dodigen e Cetremide além da perda de água residual que também ocorre na faixa de 30 a 170°C; outra perda de massa na faixa de 360 a 510°C, correspondente a decomposição do sal quaternário de amônio está presente. Isto indica que os sais foram incorporados na bentonita e que argilas organofílicas foram sintetizadas. Estes dados estão de acordo com os resultados de XRD e FTIR. A decomposição do sal Dodigen ocorreu em duas etapas e do sal Cetremide em uma única etapa. A temperatura de início da decomposição do sal - Dodigen foi de 130°C com máximo em 210°C (maior parte) e 260°C (menor parte); do sal - Cetremide foi 160°C com máximo em 240°C. Uma vez que a temperatura final de decomposição foi a mesma para o Dodigen e o Cetremide (340°C) fica clara a maior estabilidade térmica da bentonita tratada com Cetremide. As bentonitas tratadas com os dois sais também apresentam perda de massa na faixa de 360 a 510°C correspondente a desidroxilação e uma outra perda na faixa de 510 a 680°C correspondente a decomposição final dos sais quaternário de amônio.

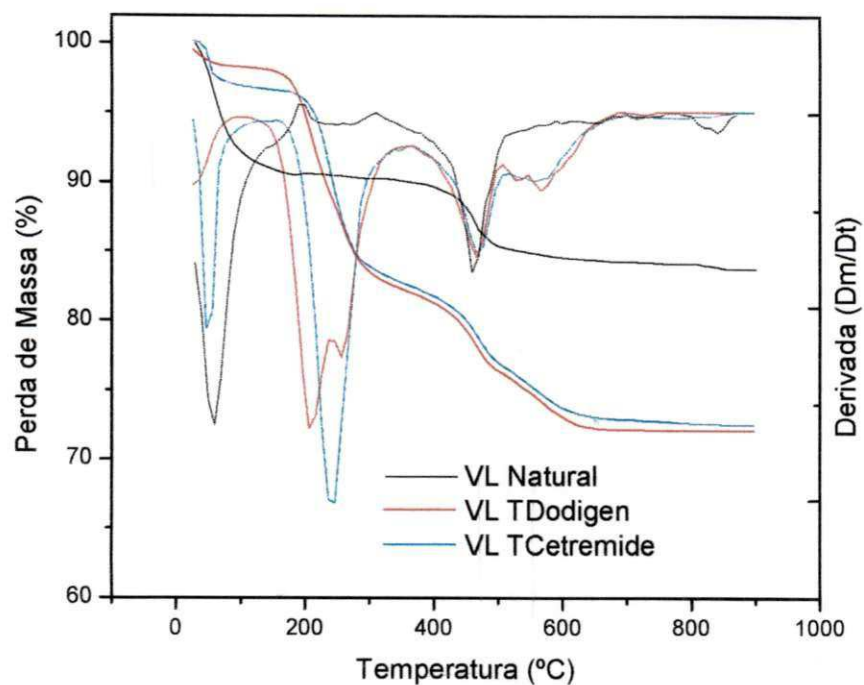


Figura 4.9 – Curvas de análise termogravimétrica da argila Verde Lodo natural (VL Natural) e tratada com Dodigen (VL TDodigen) e Cetremide (VL TCetremide).

4.10. Inchamento de Foster da Bentonita Verde Lodo

Foram adotados os mesmos valores já citados (Tabela 4.3) como parâmetros para avaliação do grau de inchamento da argila Verde Lodo para o teste de inchamento de Foster.

Na Tabela 4.5 são mostrados os inchamentos de Foster, sem agitação e com agitação apresentados pela argila Verde Lodo tratada com Dodigen e Cetremide em tolueno, álcool etílico, óleo de soja e óleo Diesel.

Tabela 4.5 – Inchamento de Foster da bentonita Verde Lodo tratada com os sais Dodigen e Cetremide.

Inchamento (ml/g)	Bentonita		
	VL Tratada com Dodigen	VL Tratada com Cetremide	
Sem agitação	Tolueno	8	8,5
	Álcool etílico	5	5
	Óleo de soja	3	3,4
	Óleo Diesel	5	5
Com agitação	Tolueno	11	11
	Álcool etílico	6	6
	Óleo de soja	6	6
	Óleo Diesel	11	11

Como pode-se observar, o tratamento da argila Verde Lodo com Cetremide não representou mudanças significativas nos valores de inchamento sem e com agitação, ficando estes muito próximos aos da Verde Lodo tratada com Dodigen. Da mesma forma, os inchamentos sem agitação, com exceção do inchamento no tolueno (inchamento alto), não foram obtidos valores consideráveis de inchamento sendo considerados no geral como baixos. Por outro lado, para os inchamentos com agitação, as argilas incharam em todos os líquidos quando comparados com os valores dos inchamentos sem agitação, apresentando valores de inchamento que variaram de médio a alto, porém de forma mais significativa em óleo Diesel e tolueno (alto inchamento) mostrando assim uma maior afinidade dos sais Dodigen e Cetremide com esses solventes.

4.11. Propriedades Mecânicas do Sistema PP/Bentonita VL

4.11.1 Influência do Tipo de Tratamento e Teor de Argila

As propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita são mostradas na Tabela 4.6 e Figuras 4.10, 4.11 e 4.12. Os resultados indicam que os tipos de tratamentos aplicados, bem como, o teor de carga afetam as propriedades da mistura PP/bentonita. Em todos os sistemas investigados, observa-se melhores propriedades mecânicas à baixos teores de carga (1% em peso) e apesar da modificação empregada, tanto a resistência à tração (Figura 4.10) quanto o módulo de elasticidade (Figura 4.11) tenderam a decrescer a medida que o teor de carga aumentou. Isto pode ser atribuído a inevitável agregação das camadas para elevadas quantidades de argila. Os sistemas contendo bentonita modificada com o Cetremide mostraram significantes incrementos na resistência e no módulo a baixos teores (1% em peso) enquanto que os contendo argila modificada com Dodigen em mesmo teor mostraram apenas uma leve melhoria das propriedades, mas ainda inferior ao sistema contendo bentonita natural. Em maiores teores de carga (5% em peso) todos os sistemas investigados apresentaram valores de resistência à tração menores que os da matriz. Por outro lado, valores de módulo foram superiores ao da matriz, indicando o efeito reforçante da argila o que está de acordo com os dados de LIU & WU, (2001).

Os valores de alongamento na ruptura (Figura 4.12) dos sistemas PP/bentonita foram baixos quando comparados ao da matriz e decresceram com o aumento do teor de carga. Os resultados evidenciam que os sistemas contendo bentonita modificada com Cetremide, em geral, tenderam a apresentar maiores valores de alongamento na ruptura.

Tabela 4.6 – Valores obtidos das curvas de propriedades mecânicas.

Amostra	Propriedade					
	RT (MPa)	Desvio	ME (MPa)	Desvio	AL (%)	Desvio
PP Puro	33,959	0,36	1030,4	29,07	11,95	1,70
PP/ML1 Natural	32,790	1,1	1329,8	52,226	6,59	1,896
PP/ML3 Natural	27,174	2,25	1370,7	32,749	4,07	0,539
PP/ML5 Natural	28,820	1,47	1395,6	65,388	5,10	0,979
PP/ML1 TDodigen	34,091	0,69	1105,4	45,681	11,13	2,63
PP/ML3 TDodigen	26,778	1,68	1285,6	51,250	4,22	0,47
PP/ML5 TDodigen	29,602	1,74	1291,2	20,961	5,66	0,99
PP/ML1 TCetremide	49,461	1,44	1979,3	63,68	8,388	1,11
PP/ML3 TCetremide	37,947	1,85	1402,4	54,4	8,723	1,66
PP/ML5 TCetremide	30,523	0,93	1290,9	60,592	6,631	0,824

RT = resistência à tração

ME = módulo de elasticidade

AL = alongamento na ruptura

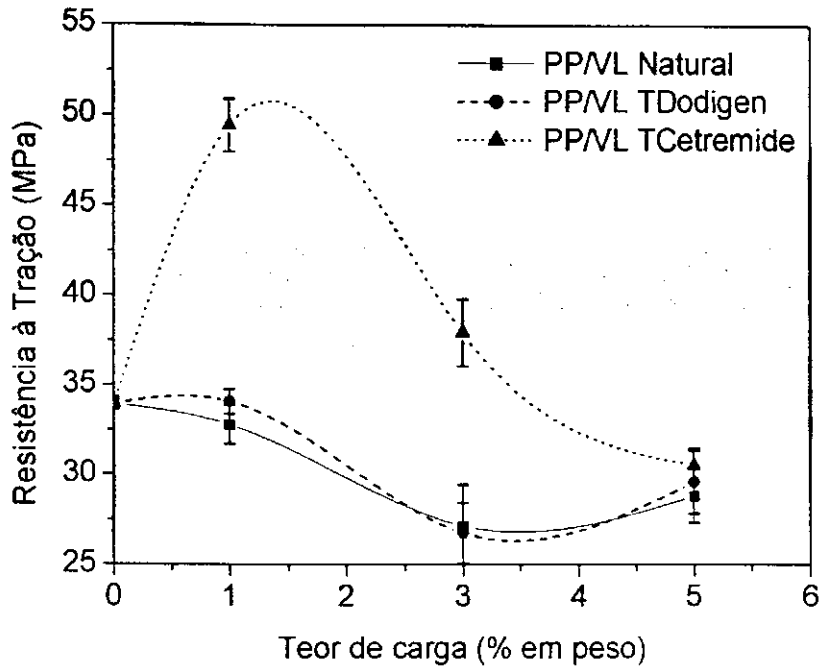


Figura 4.10 – Curvas de resistência à tração das misturas de PP com bentonita Verde Lodo natural e modificada com Dodigen e Cetremide.

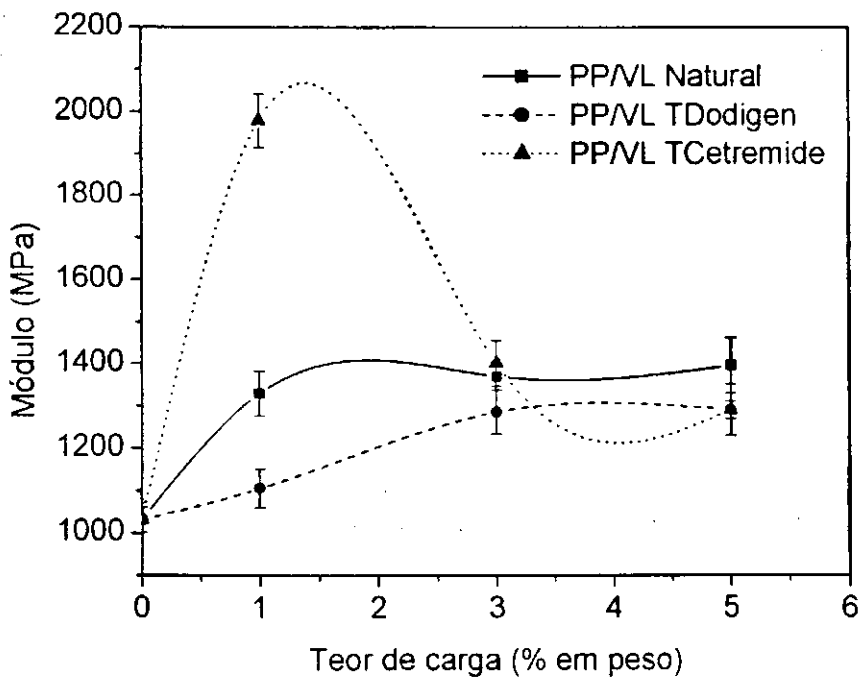


Figura 4.11 – Curvas do módulo elástico das misturas de PP com bentonita Verde Lodo natural e modificada com Dodigen e Cetremide.

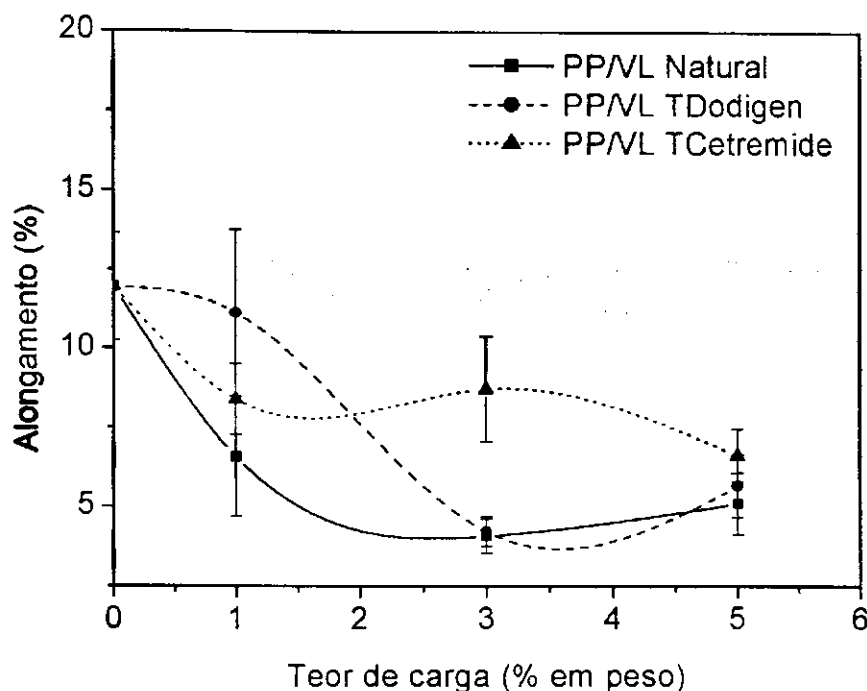


Figura 4.12 – Curvas do alongamento na ruptura das misturas de PP com bentonita Verde Lodo natural e modificada com Dodigen e Cetremide.

Em conclusão, melhores propriedades mecânicas foram apresentadas pelo sistema PP/bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide (PP/VL TCetremide) com teor de argila de 1% em peso. Isto indica que o polímero pode ter penetrado entre as camadas da bentonita resultando na formação de um nanocompósito.

Para provar a formação do nanocompósito PP/bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide (PP/VL TCetremide) análises de difração de raios-X foram realizadas, pois esta técnica permite a determinação do espaçamento basal entre as camadas das argila (d_{001}) e segundo WANG & WIKIE (2003), em uma mistura imiscível polímero-argila, o espaçamento d_{001} deve ser idêntico ao da argila pura, 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.

4.12. Difração de Raios-X do Sistema PP/Bentonita VL

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os difratogramas de raios-X do PP Puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com os sais quaternários de amônio Dodigen e Cetremide. Os teores de argila empregados foram 1% e 3% em peso, respectivamente. Esses resultados mostram que as distâncias interplanares basais (d_{001}) dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo tratada com Dodigen e Cetremide, com 1% em peso de argila, diminuíram de 22,36 Å (VL TDodigen) para 16,10 Å (PP/1VL TDodigen) e de 18,40 Å (VL TCetremide) para 13,8 Å (PP/VL TCetremide), respectivamente (Figura 4.13 e Tabela 4.7). Isto indica que o PP não está intercalado dentro da bentonita Verde Lodo organofilizada com Dodigen e Cetremide. Para teores de argila de 3% em peso a diminuição da distância d_{001} foi ainda mais intensa para a bentonita tratada com Dodigen. Os valores de d_{001} passaram de 22,36 Å (VL TDodigen) para 13,30 Å (PP/3VL TDodigen) (Figura 4.14 e Tabela 4.7). Para a bentonita tratada com Cetremide os valores de d_{001} não foram alterados.

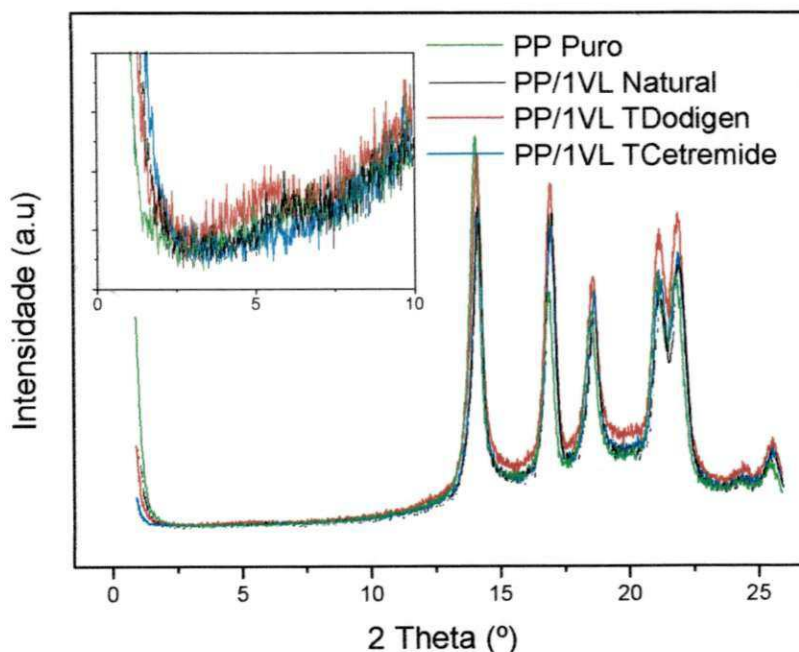


Figura 4.13 – Difratogramas do PP puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com Dodigen e Cetremide. Teor de bentonita 1% em peso.

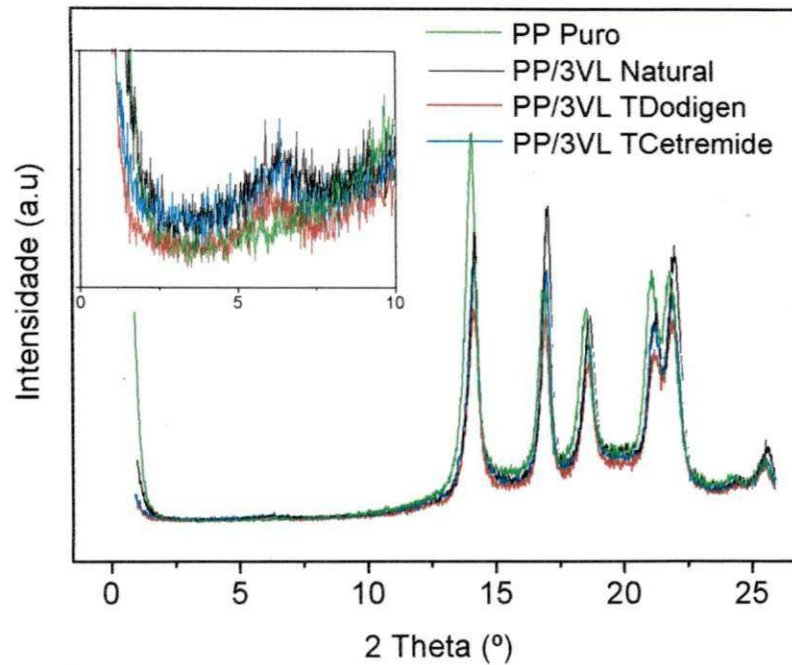


Figura 4.14 – Difratoogramas do PP puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com Dodigen e Cetremide. Teor de bentonita 3% em peso.

Tabela 4.7 – Valores da distância interplanar basal (d_{001})

Amostra	d_{001} (Å)	2θ
VL Natural	14,73	6,00
VL TDodigen	22,36	4,05
VL TCetremide	18,41	4,80
PP/VL1 Natural	13,80	6,40
PP/VL1 TDodigen	16,10	5,45
PP/VL1 TCetremide	13,80	6,40
PP/VL3 Natural	13,80	6,40
PP/VL3 TDodigen	14,30	6,20
PP/VL3 TCetremide	13,70	6,36

A razão para tais comportamentos se deve a decomposição parcial do modificador orgânico alquil amônio durante o processamento em extrusora,

levando a uma diminuição da distância d_{001} . Sabendo que a função dos cátions orgânicos é diminuir a energia superficial levando a um melhoramento do molhamento com a matriz polimérica, a liberação dos íons orgânicos pode ser responsável pela não aparente formação do nanocompósito bem como pela diminuição da distância interplanar basal d_{001} impedindo a difusão dos segmentos poliméricos para dentro das camadas de argila.

Ficou claro a partir da Figura 4.9 que o sal Dodigen começa a se decompor a 130°C e a decomposição máxima ocorre a 210°C. Portanto, durante o processamento, o qual foi conduzido a 210°C, este sal se decompõe. Para o sal Cetremide o início da decomposição ocorre a 160°C e a decomposição máxima a 240°C, por essa razão, a diminuição da distância d_{001} para o sistema PP/bentonita tratado com Cetremide (cerca de 25%) não é tão intensa o que pode ter possibilitado a difusão de alguns segmentos moleculares para dentro das camadas da bentonita tratada com Cetremide, justificando assim os elevados valores de resistência a tração e módulo de elasticidade para esse sistema (PP/bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide – PP/VL TCetremide). É possível que um nanocompósito com parte da estrutura esfoliada/delaminada tenha sido formado neste caso. Dados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) são necessários para confirmar a presença de uma estrutura esfoliada/delaminada e, portanto a formação do nanocompósito PP/bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide e com teor de carga de 1% em peso.

Acredita-se que a razão pela qual grande quantidade de PP não está intercalado entre as camadas de bentonita tratada com Cetremide não se deve ao fato deste polímero não incluir nenhum grupo polar na sua estrutura, e sim devido a degradação de parte apreciável do sal Cetremide durante o processamento em extrusora. Portanto, ao contrário do que afirma LIU & WU (2001), pode ser possível obter nanocompósitos PP/bentonita empregando uma matriz não modificada.

4.13. Análise Termogravimétrica do Sistema PP/Bentonita VL

A Figura 4.15 apresenta as curvas de análise termogravimétrica do PP Puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com os sais quaternário de amônio Dodigen e Cetremide com de 3% em peso de argila.

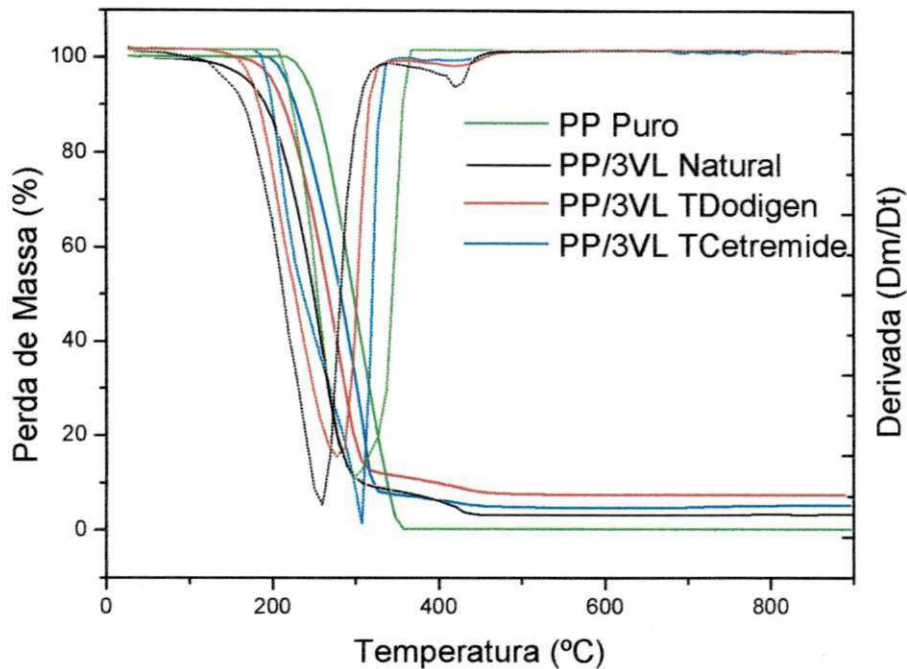


Figura 4.15 – Curvas de análise termogravimétrica do PP Puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com Dodigen e Cetremide. Teor de bentonita 3% em peso.

Comparando os resultados da degradação termoxidativa (sob fluxo de ar) das amostras de PP puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo Natural, tratada com Dodigen e tratada com Cetremide, empregando 3% em peso de argila, fica evidenciado conforme indicado na Figura 4.9 que o sistema PP/bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide (PP/3VL TCetremide) é mais estável do que o mesmo sistema empregando Dodigen ou argila natural. Assim, a menor degradação termoxidativa deste sistema comparado ao sistema com argila tratada com Dodigen e não tratada parece ser devido a presença de estrutura esfoliada que retém a difusão do oxigênio. Entretanto, os sistemas PP/bentonita

apresentam uma maior fotodegradação do que o PP puro. A maior degradação no sistema PP/bentonita se deve ao efeito da bentonita e do íon amônio. A presença de íons metálicos como Fe^{3+} na estrutura da bentonita (Anexo 1) pode acelerar a degradação fotooxidativa da matriz de PP. A razão pela qual a degradação foi menor com a argila tratada se deve a provável esfoliação das camadas de argila, conforme descrito anteriormente, que retém a difusão do oxigênio.

4.14. Calorimetria Exploratória Diferencial do Sistema PP/Bentonita VL

As análises de DSC foram conduzidas empregando amostras de PP como recebido da empresa (PP Pellets); depois de extrudado (PP Extrudado) e depois de moldado na forma de corpos de prova (PP Moldado). E de acordo com a Figura 4.16 a cada ciclo de temperatura (extrusão e moldagem) o PP é degradado.

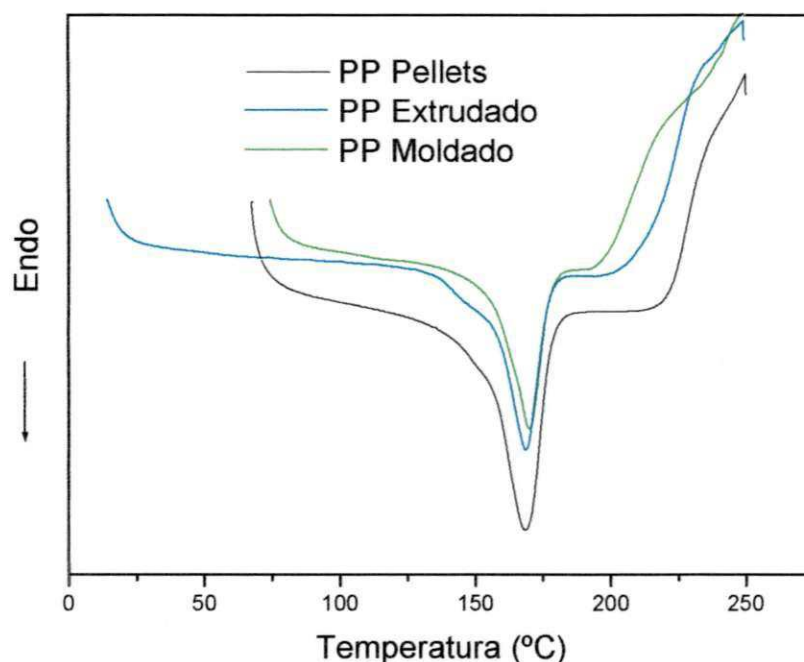


Figura 4.16 – Curvas de análise termogravimétrica do PP Puro na forma de Pellets, Extrudado e Moldado.

Na Figura 4.17 estão apresentados os dados de DSC para o PP puro moldado e para os sistemas PP/bentonita (também moldados) com 5% em peso de argila. Esses dados estão de acordo com os de TGA, confirmando o efeito catalítico da bentonita e do sal quaternário de amônio na degradação do PP. Os sistemas contendo bentonita tratada principalmente com o Cetremide são mais estáveis do que o contendo bentonita natural, a razão para tal comportamento está descrito no item 4.13. Os valores das transições térmicas (Temperatura de fusão cristalina – T_m e da provável temperatura de degradação T_{degrad}) são apresentados na Tabela 4.8.

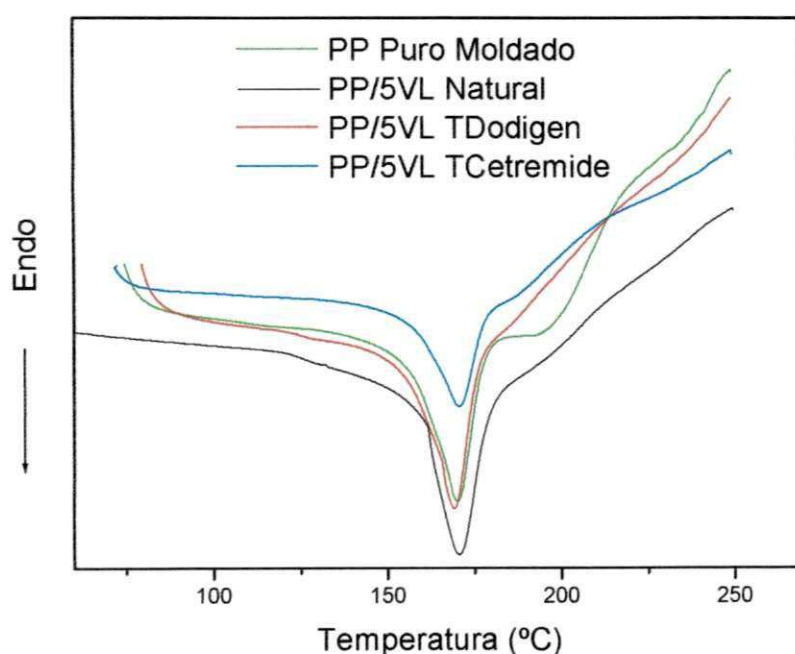


Figura 4.17 – Curvas de análise termogravimétrica do PP Puro e dos sistemas PP/bentonita Verde Lodo natural e tratada com Dodigen e Cetremide. Teor de bentonita 5% em peso.

Tabela 4.8 – Valores das transições térmicas determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial

Amostra	T_m(°C)	T_{degrad}
PP Pellets	168,37	210,08
PP Extrudado	169,38	200,59
PP Moldado	170,75	193,42
PP/5VL Natural	170,57	178,76
PP/5VL TDodigen	169,79	179,89
PP/5VL TCetremide	171,37	179,50

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste estudo, chegou-se as seguintes conclusões:

- Das duas bentonitas estudadas, a Verde Lodo foi a que apresentou a maior expansão basal na presença do sal quaternário de amônio (Dodigen).
- O sal Dodigen foi mais efetivo no aumento do espaçamento basal. Entretanto, apresenta estabilidade termoxidativa inferior àquela apresentada pelo Cetremide.
- A bentonita Verde Lodo, tratada com Dodigen e Cetremide, apresentou alto inchamento em óleo diesel e tolueno.
- O maior tempo de residência (velocidade de processamento de 60rpm) contribuiu para melhor dispersão da bentonita na matriz de PP.
- Melhores propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade) foram apresentados pelo sistema PP/bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide com teor de argila de 1% em peso.
- Dados de difração de raios-X indicam a provável formação de nanocompósito PP/bentonita apenas para o caso onde a argila foi tratada com Cetremide.
- A decomposição máxima parcial do sal Dodigen a 210°C foi considerada responsável pela não formação de nanocompósitos PP/bentonita Verde Lodo tratada com esse sal.
- A incorporação da bentonita Verde Lodo ao PP puro catalisa a degradação do mesmo.
- Dentre os sistemas PP/bentonita estudados o que apresentou maior estabilidade termoxidativa foi aquele que empregou a argila tratada com Cetremide.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Transformar a bentonita Verde Lodo em sódica e purificá-la para retirada de impurezas.
- Fazer inchamento de Foster para as bentonitas naturais e comparar os resultados obtidos com as bentonitas tratadas.
- Tratar a bentonita Verde Lodo com sais quaternários de amônio mais resistentes termicamente.
- Processar o PP na temperatura de 180°C.
- Verificar a influência de antioxidantes na estabilidade dos sistemas PP/bentonita.
- Incorporar a bentonita Verde Lodo ao PP na forma de concentrado.
- Fazer um processo de mistura intermediário (solvente + fusão).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <<http://www.braskem.com.br>> acesso em 10/09/03.
2. ABREU, L. D. V. "*Estudo da pilarização, com alumina, de argilas esmectíticas brasileiras*". Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 135, 1997.
3. ANON 1 <<http://www.vimalorganic.com/bentonit.html>> acesso em 29/03/2003
4. ANON <<http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/rtorresi/portugues/interesse/nanocomp.htm>> acesso em 29/03/03.
5. ARROYO, P. A. "*Caracterização e avaliação de zeólitas Y ultraestáveis contendo zinco*". Dissertação (Mestrado), Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 158, 1992.
6. BARAÚNA, O. S. "*Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro*". Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, 2, 667-698, 1993
7. BEALL, G. W. *A new model for interpreting nanocomposite behavior*. ANTEC, p. 2195-2202, 1999.
8. 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.
9. 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.
10. 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. *→ Puzos*

11. CHO, J. W., PAUL, D. R. "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding", Polymer, 42, p.1083-1094, 2001. *→ Puzos*
12. CRANK, J.; PARK, G. S., "Diffusion in Polymers", Academic Press, New York, 1968.
13. 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 nanocomposites". Polymer, 42, p. 9513-9522, 2001. *→ Puzos*
14. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). "Bentonita". Sumário Mineral Brasileiro, 2001.
15. 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. *→ Puzos*
16. 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.
17. GILMAN, J. W. "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites". Applied Clay Science, 15, p. 31-49, 2001.
18. GOMES, C. F. Argilas: "o que são e para que servem". 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 457, 1988. *→ Puzos? a. Suelina*

19. GRIMSHAW, R. W., "*The chemistry and physics of clays*", 4^a Ed. TechBooks, 1971.
20. JORDAN, J. W.. "*Organophilic bentonites: I. Swelling in organic liquids*", J. phys. Coll Chem. 53(2), p. 294-306, 1949. *Sign.*
21. JOSÉ, C. L. V. "*Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays*". International Latin-American Conference on Powder Technology, v. 3, 2001.
22. 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.
23. KE, Y., LONG, C., QI, Z., "*Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PETclay nanocomposites*", J. Appl. Polymer. Sci., 71, p. 1139-1146, 1999.
24. 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.
25. 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.
26. KORNMANN, X., "*Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites*", Introduction, Publicação interna, Lulea Tekniska Universite.
27. KUROKAWA, Y, YASUDA, H, OYA, A. "*Preparation of a nanocomposite of polypropylene and smectite*". J Mater Sci Lett;15, 1481-3, 1996.
28. LABA, D. "*Rheological properties of cosmetics and toiletries*". New York: Editora Marcel Deker, 1993.

29. LAGALY, G., "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds". Solid State Ionic, 22, p. 43-51, 1986.
30. LAN, T., KAVIRATNA, P. D., PINNAVAIA, T. J., "Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites", Chem. Mater., 7, p. 2144-2150, 1995.
31. LEBARON, P. C, WANG, Z, PINNAVAIA, T. J. "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview". Applied Clay Science; 15, p.11-29, 1999.
32. LEE, D. C., JANG, L. W., "Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization", J. Appl. Polym. Sci., 61, p. 1117-1122, 1996.
33. 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.
34. 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.
35. LIU, X.; WU, Q.; "PP/clay nanocomposites prepared by grafting – melt intercalation". Polymer 42, p. 10013-10019, 2001.
36. 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.
37. LUCCHESI, A. M. e MARZORATI, L., "catálise de transferência de fase", Química Nova, 23(5), p. 641-652, 2000.
38. MAILHOT, B., MORLAT, S., GARDETTE, J., BOUCARD, S., DUCHET, J., GÉRARD, J., "Photodegradation of polypropylene nanocomposites". Polymer Degradation and Stability, in press, 2003.

39. MESSERSMITH, P. B. GIANNELIS, E. P., "Synthesis and barrier properties of poly (ϵ -caprolactone) - layered silicate nanocomposites", J. Appl. Polym. Sci. Part A, 33, p. 1047-1057, 1995.
40. MOET, A., AKELAH, A., HILTNER, A., BAER, E., Layered silicate/polystyrene nanocomposite, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 351, p. 91-96, 1994.
41. MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. "X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals". Oxford University Press, p. 332, 1989.
42. MORGAN, A. B, HARRIS, J. D. "Effects of organoclay soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites". Polymer, 44: p. 2313-2320, 2003. *o fuzor,*
43. 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.
44. NOVAK, B., "Hybrid nanocomposites materials – Between inorganic glasses and organic polymers", Adv.Mater., 5, p. 422-432, 1993.
45. 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.
46. 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
47. 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.
48. PEREIRA, K. R. O. "Ativação Ácida e Preparação de Argilas Organofílicas Partindo de Argila Esmectítica Proveniente do Estado da Paraíba". *o fuzor na biblioteca*

- Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 92p, 2003.
49. 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.
 50. PINNAVAIA, T. J., LAN, T., WANG, Z., SHI, H., KAVIRATNA, P. D., "Clay-reinforced epoxy nanocomposites: synthesis, properties, and mechanism of formation", *ACS Polym. Mat. Sci. Eng. Proc.*, 73, p. 250-261, 1995.
 51. QIN, H., ZHAO, C., ZHANG, S., CHEN, G., YANG, M. *Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. Polymer Degradation and Stability*; 81, p. 497-500, 2003.
 52. SAUJANYA, C., RADHAKRISHNAN, S. "Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite". *Polymer*, 42, p. 6723-6731. 2001.
 53. SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. B. "Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites". *Polymer*, in press, 2002
 54. SHI, H., LAN, T., PINNAVAIA, T. J., "Interfacial effects on the reinforcement properties of polymerorganoclay nanocomposites", *Chem. Mater*, 8, p. 1584-1587, 1996.
 55. 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.
 56. 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 *no 1 sujo*

57. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. "*Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*". Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro-RJ, p. 299, 1989.
58. SOUZA SANTOS, P. de. "*Ciência e tecnologia de argilas*". Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 2ª ed., p. 408, 1989.
59. SOUZA SANTOS, P. de. "*Ciência e tecnologia de argilas*". Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 3, 2ª ed., 1992.
60. SRIKHIRIN, T., MOET, A., LANDO, J. B., Polydiacetylene-inorganic clay nanocomposites, *Polym. Adv. Tech.*, 9, 491-503, 1998.
61. TANG, Y., HU, Y., SONG, L., ZONG, R., GUI, Z., CHEN, Z., FAN, W., "*Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites*". *Polymer Degradation and Stability*; 82, p. 127-131, 2003.
62. 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.
63. 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.
64. ULLMANN'S. "*Encyclopedia of industrial chemistry*". v. A7, 5th ed., 1986.
65. 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.

66. VAIA, R. A, GIANNELIS, E. P. "Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: model predications and experiment". Macromolecules, 30: p. 8000-8009, 1997. *a Puzon.*
67. VAIA, R. A, JANDT, K. D, KRAMER, E. J, GIANNELIS, E. P. "Kinetics of polymer melt intercalation" Macromolecules, 28, p. 8080-8005, 1995.
68. 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. *a Puzon.*
69. 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. *a Puzon.*
70. VALENZUELA DÍAZ, F. R. "Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay". Key Engineering Materials, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
71. VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P. de. "Caracterização de amostras comerciais de argilas ativadas com ácidos. Parte 1. DRX e descoramento de óleo de soja". Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Pedro-SP, p. 04501-04510, 2000. *a Puzon.*
72. 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. *a Puzon.*
73. 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 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1860-1871, 2002. *a Puzon.*

74. 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.
75. 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.
76. WANG, D., WILKIE, A., "in - situ blending to prepare polystyrene - clay and polypropylene - clay nanocomposites". Polymer Degradation and Stability; 80, p. 171-182, 2003.
77. 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.
78. WANG, Z. PINNAVAIA, T. J., "Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane", Chem. Mater., 10, p. 3769-3771, 1998.
79. 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.
80. YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films", J. Polym. Sci. Part A, 35, p. 2289-2294, 1997.
81. ZANDONADI, A. R., "Estudo Tecnológico de Argilas montmoriloníticas brasileiras". Tese de Doutorado, Instituto da química da USP, são Paulo, 1982.
82. ZILG, C. REICHERT, P., DIESTSCHE, F. ENGELHARD, T.; MULHANPT, R. "Pesquisadores desenvolvem nanocompósitos que atuam como cargas com diferentes finalidades". Plástico Industrial, p. 64-74, 2000. → Regan.

ANEXOS

ANEXO 1

Tabela1 -Composição química da argila Verde Lodo.

Óxidos	Teor de Óxidos na Bentonita Natural (%)	Teor de Óxidos na Bentonita Tratada Dodigen (%)	Teor de Óxidos na Bentonita Tratada Brometo (%)
Al ₂ O ₃	20,13	20,76	5,98
CaO	1,05	0,20	0,41
Fe ₂ O ₃	17,58	17,07	21,13
K ₂ O	2,69	2,52	3,08
S ₂ O ₂	53,50	55,04	55,70
TiO ₂	2,73	2,64	3,13
Br	-	-	7,82
SiO ₃	1,87	1,25	1,80
MnO	0,10	0,16	0,24
V ₂ O ₅	0,10	0,18	0,20
Cr ₂ O ₃	0,09	0,09	0,13
ZrO ₂	0,05	0,04	0,08
ZnO	0,06	0,06	0,08
Perda ao Fogo (%)	13,27	13,66	23,23

ANEXO 2

Tabela 2– Valores obtidos das curvas de propriedades mecânicas.

Velocidade de rotação	PP Puro				(1% Bentonita Verde Lodo)			
	RT (MPa)	Desvio	AL (%)	Desvio	RT (MPa)	Desvio	AL (%)	Desvio
60	33,95	0,36	11,95	1,71	34,25	0,47	11,83	1,21
120	31,69	0,73	10,48	0,58	31,55	1,57	9,65	2,61

RT = resistência à tração

AL = alongamento na ruptura