



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



**NANOCOMPÓSITOS PP/ARGILA.
INFLUÊNCIA DO TIPO E DO TEOR DE SILICATO EM CAMADAS**

Sueila Silva Araújo

Campina Grande
Fevereiro/2008

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

**NANOCOMPÓSITOS PP/ARGILA.
INFLUÊNCIA DO TIPO E DO TEOR DE SILICATO EM CAMADAS**

Sueila Silva Araújo

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientadora: Suédina Maria de Lima Silva

Co-orientadora: Claudia Maria de Oliveira Raposo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Fevereiro/2008



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

A663n

2008 Araújo, Sueila Silva.

Nanocompósitos PP/argila. Influência do tipo e do teor de silicato em camadas / Sueila Silva Araújo. — Campina Grande, 2008.

85f. : il

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadoras: Suédina Maria de Lima Silva, PhD., Dra. Claudia Maria de Oliveira Raposo..

1. Nanocompósitos. 2. Polipropileno. 3. Bentonita. I. Título.

CDU- 678.742.3(043)

**NANOCOMPÓSITOS PP/ARGILA. INFLUÊNCIA DO TIPO E DO TEOR DE
SILICATO EM CAMADAS**

Sueila Silva Araújo

Dissertação aprovada em 28 de fevereiro de 2008, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



Prof.a. Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Orientadora

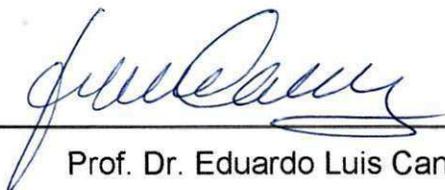
UAEMa – UFCG



Prof.a. Dra. Claudia Maria de Oliveira Raposo

Co-orientadora

UAMG - UFCG



Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

Examinador Interno

UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Examinador Externo

CCEN - UFPE

DEDICATÓRIA

A Deus, aos meus pais e as minhas irmãs.

VITAE DO CANDIDATO

- Nível Técnico em Telecomunicações pela Escola Técnica Redentorista (1997)
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2005).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2008).

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e por caminhar sempre ao meu lado, me ajudando a superar e vencer os obstáculos.

Aos meus pais, Marcos Suel e Maria do Carmo, que sempre me apoiaram e que nunca mediram esforços para realização dos meus sonhos e que são o alicerce da minha vida.

Às minhas irmãs, Suênia e Suelene, pelo apoio, companhia, carinho e pelas palavras de incentivo.

Aos meus amigos, Pollyana, Mauri e Brunno, por estarem ao meu lado em todos os momentos difíceis desta caminhada.

E de forma especial as minhas orientadoras, Suédina e Claudia, pela orientação e dedicação, para concretização desta pesquisa, mas principalmente por acreditarem no meu potencial, me dando a oportunidade de chegar até aqui.

À professora Laura Hecker, pela colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

Ao graduando, Paolo Eduardo, pela valiosa contribuição no desenvolvimento do procedimento experimental deste trabalho.

Às colegas, Kaline e Izabelle, pela colaboração na realização das atividades experimentais deste trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, na pessoa de Tomás Jéferson Alves de Melo e da secretária Márcia pelo apoio, incentivo e dedicação aos alunos.

A todos do Laboratório de Engenharia de Materiais, funcionários, graduandos e pós-graduandos, pelo companheirismo.

À Bentonit União Nordeste (BUN), pelo fornecimento das amostras das argilas bentonitas.

À Braskem pelo fornecimento do polipropileno.

À Crompton Corporation pelo fornecimento do polipropileno modificado com anidrido maléico.

À CAPES e a RENAMI, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de certa forma contribuíram para realização deste momento tão importante na minha vida.

NANOCOMPÓSITOS PP/ARGILA. INFLUÊNCIA DO TIPO E DO TEOR DE SILICATO EM CAMADAS

RESUMO

Neste estudo, nanocompósitos polipropileno/argila foram preparados pelo método de intercalação por fusão. Na primeira etapa da pesquisa, uma argila bentonítica, fornecida pela Bentonit União Nordeste, Campina Grande, PB, foi submetida a um tratamento químico de purificação visando à remoção de matéria orgânica. As bentonitas, não purificada e purificada foram modificadas com o sal orgânico brometo de cetil trimetil amônio. Como parâmetro de comparação utilizou-se uma argila organofílica comercial Closite 20A, fornecida pela Southern Clay Products, Gonzales, Texas (EUA). As bentonitas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que o tratamento de purificação e organofilização foram bem sucedidos. Os nanocompósitos, PP/argila, contendo 1, 3 e 5 % em massa de argila organofílica, foram preparados em extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake e corpos de prova, empregados na caracterização mecânica e termomecânica dos nanocompósitos, foram moldados por injeção. A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por DRX. Medidas de resistência ao impacto, dureza e temperatura de deflexão térmica também foram realizadas. Os resultados mostraram que o tipo e teor de argila influenciaram consideravelmente na morfologia e propriedades dos nanocompósitos. De forma geral, as melhores propriedades estudadas foram exibidas pelos nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica. Os nanocompósitos preparados com argila organofílica purificada, sintetizada neste estudo, mostraram propriedades semelhantes às dos nanocompósitos preparados com argila organofílica comercial.

**PP/CLAY NANOCOMPOSITES.
EFFECT OF TYPE AND LOAD OF THE LAYERED SILICATE**

ABSTRACT

Polypropylene (PP) and clay nanocomposites were prepared by the melt intercalation process. Bentonite clay, provided by Bentonit União Nordeste, of Campina Grande, Paraíba (Brazil), was subject to a chemical purification treatment in order to remove organic matter impurities. Raw and purified clays were then modified with the organic salt cetyl trimethyl ammonium bromide. Clays samples were characterized by infrared spectroscopy and x-ray diffraction. Results showed that the purification and organofilization treatments were successful. As a comparative, tests were also performed with a commercial organoclay (Closite 20A) provided by Southern Clay Products, Gonzales, Texas (USA). PP/bentonite nanocomposites with 1, 3 and 5 % organoclay loading (by weight) were prepared in a counter-rotating twin-screw extruder coupled to a Haake rheometer. Test specimens were injection-molded for mechanical and thermal characterization. The composites morphology was evaluated by x-ray diffraction. Hardness, impact, and heat deflection tests were also performed. Then results showed that the type and amount of clay greatly affect the morphology and mechanical properties of the composite. In general, better results were obtained with 1% organofilic clay. Nanocomposites prepared with the bentonite purified and organofilized in this study showed properties similar to those prepared with the commercial organoclay tested.

PUBLICAÇÕES SOBRE O TEMA DA DISSERTAÇÃO

ARAÚJO, S. S.; ARAÚJO, P. E. R.; RAPOSO, C. M.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Influência do tratamento de purificação e organofilização da bentonita nas propriedades de nanocompósitos a base de PP. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – CBECIMat, **Anais...** Foz do Iguaçu, Brasil, Novembro, 2006.

ARAÚJO, S. S.; ARAÚJO, P. E. R.; RAPOSO, C. M.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Bentonite purification effects on the properties of polymer nanocomposites. In: XI INTERNACIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIM - SNAPOL, **Anais...** Gramado - RS, Abril, 2007.

ARAÚJO, S. S.; ARAÚJO, P. E. R.; RAPOSO, C. M.; SILVA, S. M. L. Poly (ethylene terephthalate) (PET)/layered silicate nanocomposites. Effect of bentonite purification on morphology/behavior relationship. In: 23rd ANNUAL MEETING OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY – PPS. **Anais...** Salvador - BA, Maio, 2007.

ARAÚJO, S. S.; ARAÚJO, P. E. R.; SILVA, S. M. L.; RAPOSO, C. M.; CARVALHO, L. H. Influência do tipo de nanocarga nas propriedades de nanocompósitos PP/bentonita. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS – CBPol. **Anais...** Campina Grande - PB. Outubro, 2007.

ARAÚJO, P. E. R.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; FERREIRA, K. R. M.; ARAÚJO, S. S.; RAPOSO, C. M. **Anais...** Effect of chemical compatibilization on the morphology of polypropylene/organoclay nanocomposites. In: VI ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS – SBPMat. **Anais...** Natal - RN. Outubro, 2007.

ARAÚJO, S. S.; ARAUJO, P. E. R.; DUARTE, I. S.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. Structure and properties of PP/organobentonite nanocomposites using a local clay. In: 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIAL – COMAT. **Anais...** Rio de Janeiro - RJ, Dezembro, 2007.

SÍMBOLOS E ABREVIações

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- Al^{3+} – Íon alumínio (III)
- AN – Bentonita natural
- ANO – Bentonita natural organofilizada com o sal Cetremide
- AP – Bentonita purificada
- APO – Bentonita purificada organofilizada com o sal Cetremide
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- BUN – Bentonit União Nordeste
- C – Caulinita
- C20A – Closite 20A, argila organofilica comercial
- Ca^{2+} – Íon cálcio (II)
- Cetremide – Brometo de cetil trimetil amônio
- CG – Campina Grande
- CTC – Capacidade de Troca de Cátions
- CTGás – Centro de Tecnologias do Gás
- d_{001} – Distância interlamelar (interplanar) basal
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
- DRX – Difração de raios-X
- EUA – Estados Unidos da América
- EVOH – Copolímero de etileno com álcool vinílico
- Fe_2O_3 – Óxido de ferro
- Fe^{3+} – Íon Ferro (III)
- FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
- H_3O^+ – Íon hidroxônio
- HDT – Temperatura de deflexão térmica
- K^+ – Íon potássio (I)
- KBr – Brometo de potássio
- LAM – Laboratório de Análises Minerais

- Li^+ – Íon lítio (I)
- M – Montmorilonita
- Mg^{2+} – Íon magnésio (II)
- Na^+ – Íon sódio (I)
- nm – nanômetro
- PA – Polamida
- PB – Paraíba
- PE – Polietileno
- PEAD – Polietileno de alta densidade
- PEO – Poli(óxido etileno)
- PET – Poli(tereftalato de etileno)
- PMMA – Poli(metacrilato de metila)
- PP – Polipropileno
- PP-g-MA – Polipropileno modificado com anidrido maléico
- PP/PP-g-MA/ANO – Híbrido polipropileno/polipropileno modificado com anidrido maléico/bentonita natural organofilizada com o sal Cetremide
- PP/PP-g-MA/APO – Híbrido polipropileno/polipropileno modificado com anidrido maléico/bentonita purificada organofilizada com o sal Cetremide
- PP/PP-g-MA/C20A – Híbrido polipropileno/modificado com anidrido maléico/argila organofílica comercial
- PR – Perda ao rubro
- PS – Poliestireno
- PU – Poliuretano
- Q – Quartzo
- Rb^+ – Íon rubídio (I)
- RI – Resistência ao impacto
- t – tonelada
- TG – Termogravimetria
- UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
- UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
- VN – Bentonita volclay natural
- VP – Bentonita volclay purificada

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - *Ranking* das maiores reservas e produções mundiais no ano de 2005 e 2006.

Tabela 3.1 - Propriedades do PP H103.

Tabela 3.2 - Propriedades do Polybond® 3200 (PP-g-MA)

Tabela 4.1 - Análise química da bentonita (AN).

Tabela 4.2 - Bandas de absorção das argilas AN e AP.

Tabela 4.3 - Dados de DRX das bentonitas AN e AP.

Tabela 4.4 - Dados de DRX das argilas AN, ANO, AP, APO e C20A.

Tabela 4.5 - Temperaturas de decomposição e perdas de massa das argilas estudadas.

Tabela 4.6 - Propriedades mecânicas e termomecânicas do PP/PP-g-MA e dos híbridos PP/PP-g-MA/ANO, PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/C20A contendo 1, 3 e 5 % em massa de argila.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita.

Figura 2.2 - Hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.

Figura 2.3 - Argilas bentoníticas.

Figura 2.4 - Esquema de substituição do cátion trocável, Na^+ pelo cátion orgânico.

Figura 2.5 - Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de polimerização *in situ*.

Figura 2.6 - Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação por solução.

Figura 2.7 - Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão.

Figura 2.8 - Representação esquemática das diferentes morfologias polímero/argila.

Figura 2.9 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do microcompósito (a) e do nanocompósito (b).

Figura 2.10 - Difratogramas (1): argila organofílica (a), nanocompósito intercalado (b), nanocompósito intercalado/floculado (c) e nanocompósito esfoliado (d); micrografias (2) obtidas para os três tipos de morfologia de nanocompósitos.

Figura 3.1 - Estrutura química do PP-g-MA.

Figura 3.2 - Estrutura química do sal quaternário de amônio Cetremide.
 $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$.

Figura 3.3 - Estrutura química do sal quaternário de amônio, 2M2HT, usado na modificação orgânica da Cloisite 20A.

Figura 4.1 – Espectros no infravermelho: (a) bentonita natural (AN) e bentonita purificada (AP), (b) ampliação da região da matéria orgânica para bentonita natural (AN).

Figura 4.2 – Espectros no infravermelho para a bentonita natural (VN) e purificada (VP).

Figura 4.3 - Difractogramas das bentonitas: natural (AN) e purificada (AP).

Figura 4.4 - Curvas TG das bentonitas: natural (AN) e purificada (AP).

Figura 4.5 - Espectros no infravermelho: sal quaternário Cetremide (CT), bentonita natural (AN), bentonita natural organofilizada (ANO), bentonita purificada (AP), bentonita purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A).

Figura 4.6 - Difractogramas das bentonitas: (a) natural (AN), natural organofilizada (ANO), purificada (AP), purificada organofilizada (APO) e (b) argila organofílica comercial (C20A).

Figura 4.7 - Curvas TG das bentonitas: natural organofilizada (ANO), purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A).

Figura 4.8 - Difractogramas dos híbridos de PP/PP-g-MA/argila: (a) natural organofilizada (ANO), (b) purificada organofilizada (APO) e (c) organofílica comercial (C20A) contendo 1, 3 e 5 % em massa de argila.

Figura 4.9 - Esquema das possíveis interações entre a argila e o PP-g-MA (a) ligações de pontes de hidrogênio dos grupos anidrido do PP-g-MA com os grupos OH da argila e (b) ligações de pontes de hidrogênio dos grupos carboxílicos do anidrido com os oxigênios superficiais da argila.

Figura 4.10 - Difractogramas dos híbridos de PP-g-MA/ANO e PP-g-MA/APO contendo um elevado teor de anidrido maléico (1 %).

Figura 4.11 - Propriedades mecânicas e termomecânicas do PP/ PP-g-MA e dos híbridos PP/PP-g-MA/ANO, PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/C20A contendo 1, 3 e 5 % em massa de argila.

Figura 4.12 - Curvas TG e DTG do PP/PP-g-MA e dos híbridos PP/PP-g-MA/ANO, PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/C20A contendo 1 % em massa de argila.

Figura 4.13 - Imagens do PP/PP-g-MA (puro) e dos híbridos PP/PP-g-MA/bentonita: natural (AN), natural organofilizada (ANO), purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A) contendo 1 % em massa de argila.

Figura 4.14 - Imagens do PP/PP-g-MA (puro) e dos híbridos PP/PP-g-MA/bentonita: natural (AN), natural organofilizada (ANO), purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A) contendo 3 % em massa de argila.

Figura 4.15 - Imagens do PP/PP-g-MA (puro) e dos híbridos PP/PP-g-MA/bentonita: natural (AN), natural organofilizada (ANO), purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A) contendo 5 % em massa de argila.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo Geral	4
1.2. Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Argilas Bentoníticas	5
2.1.1. Morfologia	8
2.1.2. A Importância dos Cátions Trocáveis	9
2.1.3. Argilas Bentoníticas no Brasil	12
2.1.4. Argilas Bentoníticas Organofílicas	14
2.2. Nanocompósitos	17
2.2.1. Métodos de Preparação de Nanocompósitos Poliméricos	18
2.2.2. Tipos de Nanocompósitos	21
2.2.3. Propriedades de Nanocompósitos Polímero/argila	22
2.2.4. Técnicas Usadas na Caracterização de Nanocompósitos Polímero/Argila	25
2.2.5. A Utilização do PP em Nanocompósitos Poliméricos	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. Materiais	37
3.2. Métodos	41
3.2.1. Purificação da Bentonita	41
3.2.2. Preparação das Argilas Organofílicas	41
3.2.3. Preparação dos Nanocompósitos	41
3.3. Caracterização	42
3.3.1. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions	42
3.3.2. Análise Química	43
3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	43
3.3.4. Difração de Raios X (DRX)	43
3.3.5. Análise Termogravimétrica (TG)	43
3.3.6. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46

4.1. Caracterização das Bentonitas Natural e Purificada	46
4.1.1. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions.....	46
4.1.2. Análise Química	46
4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	47
4.1.4. Difração de raios-X (DRX).....	50
4.1.5. Análise Termogravimétrica (TG)	52
4.2. Caracterização das Bentonitas Organofílicas	53
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	53
4.2.2. Difração de raios-X (DRX).....	54
4.2.3. Análise Termogravimétrica (TG)	56
4.3. Caracterização dos híbridos PP/bentonita	60
4.3.1. Difração de raios-X (DRX).....	60
4.3.2. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas	63
4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)	66
4.3.4. Aspecto Visual dos híbridos de PP/bentonita.....	69
5. CONCLUSÕES	72
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS.....	

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são definidos como uma classe de compósitos em que o reforço tem pelo menos uma dimensão na faixa nanométrica (Saujanya et al., 2001). Com baixos níveis de carregamento, (1 a 5 % em massa), eles oferecem desempenho similar aos compósitos poliméricos convencionais com 30 a 50 % em massa de material de reforço. O elevado nível de carga nos compósitos convencionais causa um aumento indesejado de densidade, tornando as peças mais pesadas, diminuindo o fluxo do fundido e aumentando a rigidez do polímero. Além disso, são opacos e, geralmente, não apresentam superfícies finais bem acabadas. Estes problemas estão ausentes nos nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos poliméricos oferecerem vantagens em relação à matriz polimérica e aos compósitos clássicos. Os principais melhoramentos são observados: no módulo, nas resistências ao impacto e térmica, na estabilidade dimensional, nas propriedades de barreira (a gases e líquidos), retardância de chama e propriedades óticas (Ray & Okamoto, 2003).

Várias nanocargas, dentre elas as lamelares, fibrilares, tubulares e esféricas, podem ser adicionadas à matriz polimérica para obtenção de nanocompósitos poliméricos. As lamelares são as preferidas, como é o caso dos filossilicatos em camadas do tipo 2:1, mais precisamente as argilas esmectitas e em particular a montmorilonita (MMT) (Tidjani et al., 2001; Koh & Dixon, 2001; Saujanya et al., 2001). Os cristais de MMT são formados por folhas (lâminas de argilas individuais) com 0,92 nm de espessura e cerca de 50 a 1500 nm de largura ou comprimento (maior dimensão). Sua área específica é de 750 a 800 m²/g. Os cristais formam grandes partículas ou agregados e mesmo após purificação, as partículas de MMT sódica apresentam-se com aproximadamente 8 µm de diâmetro, cada uma contendo cerca de 3000 lâminas com uma razão de aspecto de 50 a 300. Para ser incorporada dentro de uma matriz polimérica, estas partículas ou agregados devem ser dispersos na forma de lâminas individuais na matriz polimérica. O processo de delaminação geralmente ocorre em dois estágios: intercalação e esfoliação, que se referem ao grau de dispersão dos silicatos em camadas em uma matriz polimérica (Ultracki, 2004).

Para maximizar os efeitos da nanocarga sobre o desempenho de um nanocompósito polímero/argila o máximo grau de dispersão é desejado. A intercalação é então uma etapa intermediária à esfoliação – a principal meta no desenvolvimento de nanocompósitos polímero/argila (Ultracki, 2004).

Nos últimos 50 anos, o polipropileno (PP) tem se tornado um dos plásticos de *commodities* mais difundidos, empregado na indústria devido ao seu baixo custo e bom desempenho mecânico. Entretanto, este polímero apresenta algumas desvantagens como baixas tenacidade, temperatura de serviço e estabilidade térmica, que podem ser minimizadas pela preparação de nanocompósitos (Modesti et al., 2006). A preparação de nanocompósitos à base de PP já tem sido discutida em várias publicações (Okamoto et al., 2001; Nam et al., 2001; Maiti et al., 2002; Li et al., 2003; Mailhot et al., 2003; Tidjani et al., 2003; Araújo et al., 2004; Modesti et al., 2005; Araújo et al., 2005; Araújo et al., 2005; Ramos Filho et al., 2005; Modesti et al., 2006; Fedullo et al., 2007; Wang et al., 2007; Deshmane et al., 2007) e apresenta alguns problemas; o principal deles está na considerável diferença de polaridade entre a resina e a argila. O PP não tem grupos polares em sua cadeia e, portanto, sua intercalação ou esfoliação direta nas galerias do silicato (argila) é muito difícil. Pré-tratar ambos, polímero e argila, é, portanto, necessário. As argilas são geralmente modificadas por surfactantes catiônicos como sais orgânicos de amônio (Alexandre & Dubois, 2000) que tornam a superfície da argila mais organofílica. Como uma consequência desta modificação as argilas são denominadas argilas organofílicas (*organoclays*).

A compatibilidade da argila organofílica com o PP pode ser obtida pelo uso de agentes compatibilizantes. Vários estudos (Kawasami et al., 1997; Nam, et al. 2001; Liu et al., 2001; Li et al., 2003; Mailhot, et al., 2003; Tidjani et al., 2003; Modesti et al., 2005; Modesti et al., 2006, Othman et at., 2006; Cui & Paul, 2007) reportaram o uso de PP modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) como compatibilizante e resultados promissores foram obtidos. Nestes casos a interação entre carga e polímero foi aumentada por uma forte ligação de hidrogênio entre grupos COOH gerados pela hidrólise do anidrido maléico e os grupos oxigênio do silicato (Liu & Wu, 2001) podendo

resultar em um nanocompósito com estrutura esfoliada preparado pela técnica de intercalação por fusão.

Embora muitos estudos sobre nanocompósitos PP/argila tenham sido realizados e mesmo que uma morfologia esfoliada tenha sido obtida, a questão chave no desenvolvimento de nanocompósitos PP/argila reside em como obter a dispersão das argilas e como controlar o grau de esfoliação dos silicatos em camadas, já que estes são governados por vários fatores como características do compatibilizante (peso molecular e quantidade de anidrido maléico), razão de agente compatibilizante/carga, tipo e quantidade de argila, tipo de intercalante da argila e condições de processamento. Além disso, as argilas organofílicas empregadas no desenvolvimento dos nanocompósitos PP/argila reportados na literatura são do tipo comerciais, freqüentemente provenientes da National Lead Industries, Sud-Chemie e Southern Clay Products, e, portanto de custo muito elevado o que pode inviabilizar a aplicação comercial de nanocompósitos à base de PP em indústrias brasileiras (Coelho et al., 2007; Kawasami et al., 1997).

Visando, portanto, sintetizar uma bentonita organofílica com características semelhantes as das argilas organofílicas comerciais, mas de custo mais baixo para então competir com sucesso no mercado brasileiro como carga para a preparação de nanocompósitos poliméricos, neste estudo, uma bentonita proveniente da Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB, foi purificada, organofilizada e incorporada a uma matriz de PP visando a obtenção de nanocompósitos PP/bentonita.

1.1. Objetivo Geral

Preparar nanocompósitos a base de PP que possam ter sucesso comercial. Para tanto, uma bentonita de baixo custo, proveniente da Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB, codificada como AN, foi empregada como nanocarga neste estudo. Sendo as bentonitas compostas de montmorilonita e impurezas, antes de ser modificada organicamente e incorporada á matriz polimérica, a bentonita AN foi submetida a um tratamento químico de purificação visando à remoção de matéria orgânica, para poder ser efetivamente usada na preparação de nanocompósitos poliméricos. A influência do tipo e do teor de argila (silicato em camadas) na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas dos nanocompósitos PP/silicato em camadas foi avaliada.

1.2. Objetivos Específicos

- Purificar a bentonita AN visando à remoção de matéria orgânica.
- Modificar organicamente a bentonita AN não purificada e purificada utilizando o sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).
- Caracterizar as bentonitas estudadas pelas técnicas de capacidade de troca de cátions (CTC), análise química, espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).
- Avaliar a influência do tipo e do teor de bentonita na morfologia e propriedades dos híbridos PP/argila preparados pelo processo de intercalação por fusão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilas Bentoníticas

O nome "bentonita" foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA). Esta argila apresentava a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar gel tixotrópico em meio aquoso em concentração baixa, em torno de 2 %, atingindo espaço interplanar de até 100 Å, elevada área superficial, em torno de 800 m²/g e capacidade de troca catiônica na faixa de 80 a 150 meq/100 g. (Souza Santos, 1989). Esta classe de minerais possui um amplo espectro de propriedades e conseqüentemente encontra uma variedade de usos e aplicações, dentre eles na preparação de fluidos de perfuração, como ligante de areias de fundição, na preparação de argilas descorantes de óleos, na manufatura de catalisadores, na indústria de petróleo, na aglomeração de minérios de ferro e manganês, etc. (Souza Santos, 1989). Atualmente, estes sólidos têm sido também empregados como cargas de reforço em matrizes poliméricas, formando uma nova classe de materiais, denominados nanocompósitos poliméricos.

Além das propriedades apresentadas pelas bentonitas, como a capacidade que esta tem de ser expandida, ou intercalada ou ainda delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas (Koh & Dixon, 2001; Saujanya et al., 2001), aspectos econômicos e ambientais estão entre as principais razões para o grande interesse no uso deste tipo de carga na preparação de nanocompósitos poliméricos. Bentonitas, materiais de baixo custo e largamente difundidas por todos os países, são rochas sedimentares constituídas de uma grande proporção de argilominerais (esmectitas) tais como montmorilonita (geralmente > 80%), beidelita, saponita, nontronita e hectorita. Bentonitas podem também conter outros argilominerais e minerais não argilosos. Sua cor varia de branco a amarelo, de verde oliva a marrom ou azul, dependendo da presença de cátions coloridos, sejam eles estruturais e ou trocável, tais como Fe³⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ ou algum destes cátions for o cátion trocável monovalente M, a bentonita é

colorida. A presença de impurezas como matéria orgânica e minerais associados, também podem colorir as bentonitas. (Ultrackil, 2004; Coelho et al., 2007).

Montmorilonita (MMT) é o nome dado à argila que foi encontrada próxima da Montmorillonite na França, e então identificada por Knight em 1896. É o filossilicato mais usado para preparação de nanocompósitos poliméricos. Entretanto, a MMT é conhecida por vários nomes, tais como: esmectita, montmorilonita sódica, bentonita sódica ou bentonita que incha (bentonita de Wyoming (EUA); bentonita sódica-ativada (UK); bentonita sódio-trocável etc; a bentonita que não-incha (em água) e a montmorilonita cálcica ou bentonita Mississipi (EUA); sub-bentonita (bentonita Texas, UK). As montmorilonitas podem também ser: magnésiana (Saponita e Armagositita); potássica (Metabentonita) e lítica (Hectorita), etc. Comercialmente, a montmorilonita é fornecida na forma de pó com um tamanho de partícula de aproximadamente 8 μm , cada uma contendo cerca 3000 lâminas com uma razão de aspecto moderada ($p=10-300$) (Ultracki, 2004).

Os nomes bentonitas, esmectitas e montmorilonita são freqüentemente usados como sinônimos, no entanto, industrialmente esses termos representam minerais diferentes com diferentes graus de pureza. Bentonita é composta de argilominerais (esmectitas) e impurezas, tais como: sílica, caulinita, quartzo, feldspato, apatita, calcita, dolomita, carbonato de sódio, matéria orgânica, entre outros. A matéria orgânica encontrada nas argilas ocorre na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico. Sua determinação pode ser feita por três processos: combustão a seco, oxidação com peróxido de hidrogênio e oxidação com solução ácida de dicromato de potássio. Quando presente em algumas argilas, promove um caráter plástico devido ao fato dos ácidos húmicos agirem como colóide protetor hidrofílico das partículas de argilominerais (Souza Santos, 1989). Ainda segundo Santos, a matéria orgânica tem grande influência sobre a capacidade de troca das argilas por apresentar uma CTC em torno de 300 meq/100 g e pode agir como colóide protetor dificultando a troca de cátions dos argilominerais (Souza Santos, 1989).

De acordo com Salman et al. (2007), a matéria orgânica do solo refere-se à soma total de todo carbono orgânico contido nas substâncias presentes no solo,

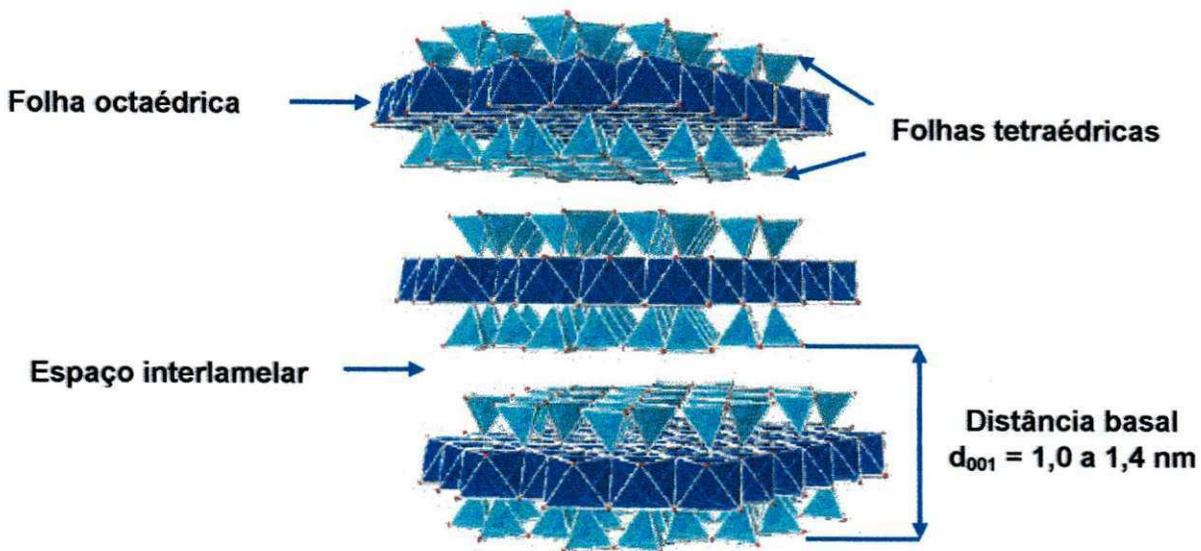
substâncias húmicas e não-húmicas. As substâncias não-húmicas incluem substâncias com características químicas reconhecidas, tais como: carboidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos gordurosos, ceras e outras substâncias orgânicas de baixo peso molecular. As substâncias húmicas não exibem características químicas e físicas específicas, mas estão associadas aos compostos orgânicos bem definidos e são mais resistentes à degradação biológica e química. A forte adsorção de substâncias húmicas (ácido húmico) ocorre nos sítios Al e uma fraca adsorção ocorre nos sítios Si da argila (Peng et al., 2005). A adsorção de matéria orgânica é geralmente referida como uma troca ligante entre os grupos carboxilato nas moléculas orgânicas e os grupos OH ligados ao metal na superfície do sólido (Bolto et al., 2001). Os contaminantes orgânicos presentes nas bentonitas podem afetar a quantidade de modificador orgânico incorporado nas galerias da argila durante a modificação da mesma por troca catiônica. Conseqüentemente, eles podem indiretamente afetar as interações polímero/argila, e assim a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final. Portanto, purificação capaz de remover seletivamente matéria orgânica das bentonitas (sem variar sua estrutura) antes da modificação orgânica e incorporação no polímero é fundamental.

A remoção de impurezas tais como: matéria orgânica e óxidos de ferro, cristalinos ou amorfos, presentes em amostras de argila natural, sem que a estrutura seja alterada de forma significativa tem sido investigado preliminarmente (Araújo et al., 2006; Araújo et al., 2007; Araújo et al., 2007). Esse interesse deve-se à necessidade de purificação destes sólidos para vários fins de aplicação (Souza Santos, 1989; Leite et al., 2000).

2.1.1. Morfologia

As bentonitas são argilas cujas propriedades dependem essencialmente dos argilominerais esmectíticos presentes. Tais argilas apresentam ou podem ser modificadas de modo a desenvolver propriedades que as permitam ter aplicações tecnológica e industrial (Díaz, 1999). São constituídas principalmente de montmorilonita que é um silicato em camadas do tipo 2:1, a qual apresenta na sua estrutura cristalina uma camada octaédrica de óxido de alumínio entre duas camadas tetraédricas de óxido de silício, unidas entre si por oxigênios comuns as camadas. As esmectitas caracterizam-se por apresentar, em sua estrutura cristalográfica, o alumínio Al^{3+} substituído, parcialmente por cátions divalentes como Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Essas substituições isomórficas ocorrem na camada octaédrica resultando em uma deficiência de carga sob a superfície da camada. Esta deficiência ou excesso de carga negativa é compensada pelos cátions de Na^+ ou Ca^{2+} os quais estão distribuídos nos espaços entre as camadas. Uma vez que os cátions trocáveis compensam as cargas desbalanceadas no interior das camadas, a capacidade de troca de cátions é uma medida do grau de substituição e varia geralmente entre 70 e 90 meq/100 g de argila (Cho & Paul, 2001).

Uma das principais propriedades das bentonitas é a capacidade de troca de cátions, CTC. Esta propriedade é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e, portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica o fato de montmorilonitas de diferentes origens apresentarem diferentes CTC's (Kornmann et al., 1999). A Figura 2.1 apresenta a estrutura típica de argilominerais cuja distância basal, $d_{(001)}$, pode ser de 1,0 e 1,4 nm para os silicatos em camadas nas formas anidra e hidratada respectivamente.



Fonte: Webmineral (2005).

Figura 2.1 - Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita.

2.1.2. A Importância dos Cátions Trocáveis

Segundo Souza Santos (1992), as bentonitas naturais possuem com maior frequência como cátions trocáveis, o Na^+ , K^+ , H_3O^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . A ocorrência mais comum é de bentonitas policatiônicas com um teor mais significativo do cátion Na^+ ou Ca^{2+} nas bentonitas de Wyoming (EUA) e do Mississippi (EUA).

Os cátions trocáveis nas bentonitas podem estar fixados nas superfícies laterais, provenientes das cargas resultantes da ruptura de ligações entre o Si - O e Al - OH, e entre as camadas devido às substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e ou octaédricas. Em dispersão aquosa ou em meio úmido os argilominerais possuem a capacidade de trocar estes cátions através de reações químicas sem que isto promova modificação na estrutura cristalina. Nem todos os cátions são trocados com a mesma facilidade. Os cátions podem ser agrupados seguindo uma série de parâmetros que favorecem a substituição segundo a seqüência decrescente: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e H_3O^+ . A facilidade de troca varia ainda com a concentração dos íons adsorvidos pelo

argilomineral, as dimensões destes, sua hidratação e com a natureza do ânion (Souza Santos, 1992).

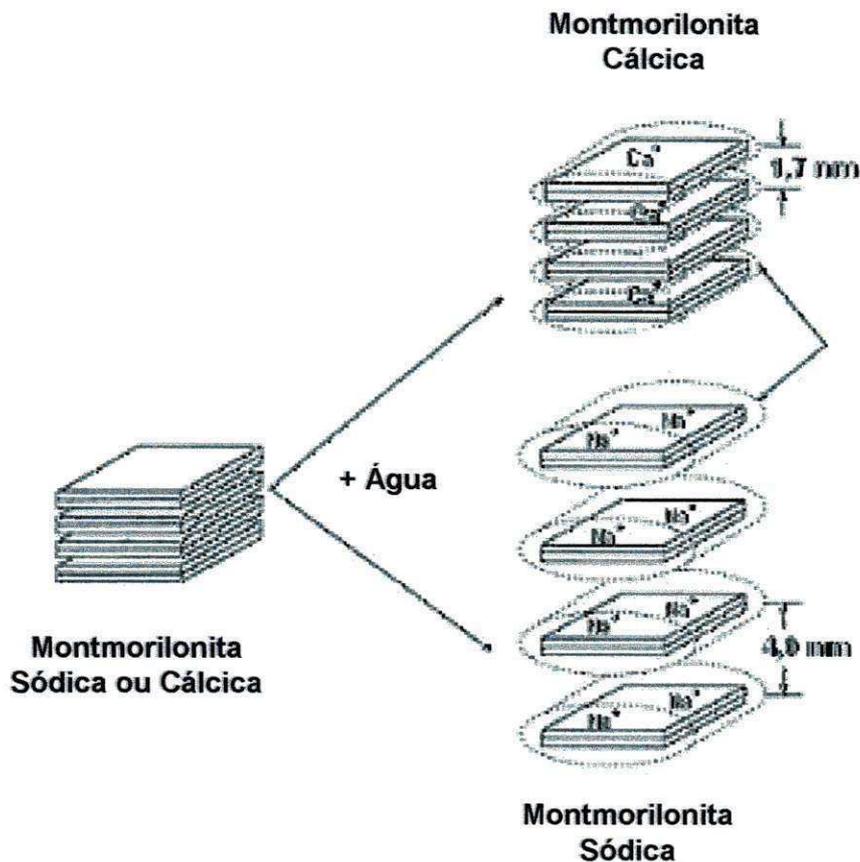
Segundo Díaz et al. (1992), as bentonitas classificam-se segundo a presença dos cátions trocáveis:

- homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio (Wyoming, EUA e Mississipi, EUA);
- policatiônica: quando há predominância de cátions trocáveis como sódio, cálcio e potássio (é o caso da maioria das ocorrências, a exemplo de Boa Vista, PB, Brasil).

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar indefinidamente entre elas, até separá-las completamente, $d_{(001)} > 4,0$ nm, permitindo a algumas bentonitas a capacidade de aumentar de volume quando imersas em água. Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em:

- bentonitas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio. O sódio hidrata-se causando contínua absorção de água, aumentando o espaçamento basal em até vinte vezes o volume da argila seca quando imersa em água. Nestas condições, o Na^+ é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions;
- bentonitas que não incham: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila o aumento na distância basal pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar um aumento considerável no volume da bentonita quando imersa em água (Díaz, 1999).

A Figura 2.2 mostra esquematicamente o processo de hidratação e aumento da distância basal para os casos onde o sódio e o cálcio estão presentes predominantemente.



Fonte: Lummus, Azar, (1986).

Figura 2.2 - Hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.

Segundo Souza Santos (1989), como método de identificação ou de pesquisa de argilominerais, a determinação da capacidade de troca de cátions é muito importante, para o caso de montmorilonitas. Entretanto, para os outros grupos de argilominerais, isolados ou de misturas com materiais inertes, a determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) não tem valor elucidativo apreciável, uma vez que neste caso, não é possível identificar o tipo de argilomineral presente. Porém, a capacidade de troca de cátions (CTC) é uma propriedade muito importante dos argilominerais, visto que os íons trocáveis influem significativamente sobre suas propriedades físico-químicas e tecnológicas, sendo portanto, possível modificar algumas propriedades de uma argila através da troca do íon adsorvido (Souza Santos, 1989).

2.1.3. Argilas Bentoníticas no Brasil

Segundo dados do DNPM (2006), em virtude da grande abundância das reservas mundiais de bentonita inviabiliza sua estimativa. Sendo assim, avalia-se que as reservas (medida e indicada) oficiais brasileiras, em 40,2 e 7,0 milhões de toneladas. O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (43 %), enquanto a Paraíba tem a maior parte das reservas indicadas (65 %). No total, (medida + indicada), as reservas paranaenses representam 36 % do total e as paraibanas, 31 %. Os depósitos de argilas bentoníticas da Paraíba se constituem no maior e mais importante jazimento deste bem mineral do Brasil. Suas ocorrências estão situadas no Município de Boa Vista e seus depósitos encontram-se nas minas Lages, Bravo, Juá e Canudos. As bentonitas de Boa Vista ficaram conhecidas pela sua capacidade de inchar na presença de água, desenvolvendo géis tixotrópicos após tratamento com Na_2CO_3 , bem como pela sua variedade de cores, Figura 2.3, (Amorim et al., 2006). Na Tabela 2.1 estão apresentados o *ranking* das maiores reservas e produções mundiais em 2006.



Figura 2.3 - Argilas bentoníticas.

Tabela 2.1 - Ranking das maiores reservas e produções mundiais no ano de 2005 e 2006.

Discriminação	Reserva	Produção		
	(10 ³ t)	(toneladas)		
Países	2006	2005	2006	Δ%
Brasil	44.200	221.300	235.481	6,41
Alemanha		410.000	400.000	-2,44
Ex-União Soviética		750.000	800.000	6,67
Estados Unidos		4.710.000	4.620.000	-1,91
Espanha		150.000	150.000	0
Grécia	As reservas mundiais de bentonita são abundantes.	950.000	950.000	0
Itália		500.000	500.000	0
México		426.000	450.000	5,63
República Tcheca		200.000	200.000	0
Turquia		925.000	900.000	-2,70
Outros		2.450.000	2.610.000	6,53
TOTAL		11.700.000	11.800.000	0,85

Fontes: DNPM/DIDEM e *Mineral Commodity Summaries 2006 – United States Geological Survey (USGS)*. Notas: (t) toneladas; (Δ%) variação percentual em relação ao ano anterior.

Ainda de acordo com os dados do DNPM (2006), em relação a 2005, estima-se um decréscimo de 8,8 % na produção de argila bentonítica (*in natura*). A Paraíba, em 2006, produziu 86,5 % de toda a bentonita bruta brasileira. São Paulo vem em seguida, com 13 % e, por último, o Paraná, com apenas 0,5 %. Oficialmente, treze empresas atuam neste segmento no país. A maior delas é a Bentonit União Nordeste.

As importações de bentonita realizadas pelo Brasil em 2006 totalizaram um montante de 144.366 t no valor de 16.041 milhões de dólares. Em 2005, o montante importado foi de 172.540 t no valor de 14.855 milhões de dólares. Em relação às exportações da bentonita feitas no país, totalizaram 5.561 t, atingindo o

montante de 2.454 milhões de dólares. Em 2005, foram exportadas 4.374 t, gerando o montante de 1.682 milhões de dólares. Isto representa um aumento de 27,13 % no volume exportado, gerando um acréscimo de 54,04 % nos valores obtidos com a comercialização deste produto. Os principais países de destino para a categoria de bens primários foram: África do Sul (53 %), Argentina (8 %), El Salvador (7 %), Chile (7 %), Venezuela (4 %); para manufaturados foram: Venezuela (59 %), Chile (12 %), Peru (9%), Uruguai (9 %), Polônia (5 %).

2.1.4. Argilas Bentoníticas Organofílicas

As bentonitas organofílicas podem ser obtidas por meio da adição de um sal orgânico a uma dispersão aquosa de argila expandida. Desta forma a troca iônica dos cátions orgânicos no espaço interlamelar da argila é facilitada. A parte catiônica da molécula do sal ocupa parte dos sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio, e suas longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilomineral aumentando a distância basal $d_{(001)}$ conforme apresentado na Figura 2.4 (Díaz, 1999).

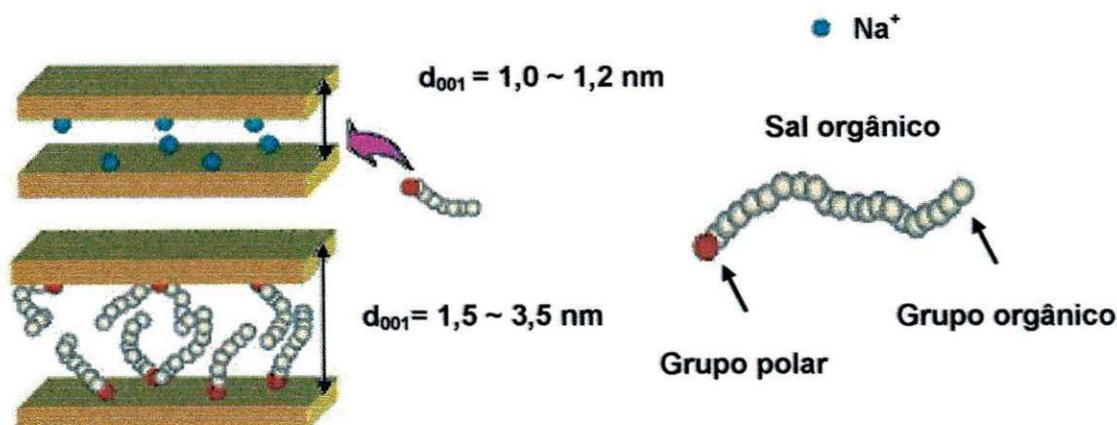


Figura 2.4 - Esquema de substituição do cátion trocável, Na⁺, pelo cátion orgânico.

As argilas organofílicas têm sido sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, usando sais quaternários de amônio com uma cadeia

contendo 12 ou mais carbonos. Ao adicionar sais quaternários de amônio às dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita sódica e a mesma adquire um caráter hidrofóbico, ou seja, torna-se organofílica (José et al., 2002). Esse tratamento se faz necessário uma vez que, o caráter hidrofílico da argila natural torna difícil sua esfoliação na matriz polimérica (Ultracki, 2004).

A preferência do uso de bentonitas na preparação de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais, à elevada CTC e especialmente à alta capacidade de expansão em presença de solventes, tornando as reações de intercalação rápidas, podendo atingir trocas de até 100 % (Souza Santos, 1992). Análise por DRX indica que esta modificação favorece o aumento do espaçamento interlamelar basal pela presença da cadeia do alquil amônio intercalado no espaço intercamadas, aumentando a distância interlamelar, cujos valores iniciais de 1,2 e 1,6 nm são alterados para valores situados entre 2,0 e 4,0 nm, respectivamente (Díaz, 1999; Lertwimolnum & Vergnes, 2005).

Segundo Souza Santos (1992), as argilas organofílicas, sintetizadas com sais quaternários de amônio, são atóxicas. De acordo com Leszczynska et. al. (2007), os sais quaternários de amônio são os surfactantes mais comumente empregados como agentes de modificação para se obter argilas organofílicas. Estes sais são também biodegradáveis e tensoativos; em usos domésticos, são empregados como amaciantes de tecidos; como condicionadores de cabelo e como germicidas. São utilizados também em cosméticos, graxas lubrificantes e tintas (Souza Santos, 1992).

Díaz (1999), investigou a obtenção de argilas organofílicas a partir de dispersões aquosas de 2,0, 4,0 e 6,0 % em massa de argilas esmectíticas policatiônicas tratadas com carbonato de sódio. As argilas organofílicas foram preparadas utilizando-se o sal quaternário de amônio "Arquad 2HT-75". Foram caracterizadas por DRX e inchamento de Foster. Todas as argilas organofílicas apresentaram distâncias interlamelares superiores a 3 nm indicando efetiva intercalação das moléculas do cátion orgânico independente da concentração de argila empregada. Os materiais obtidos apresentaram melhores propriedades de inchamento em querosene, tolueno, óleo de soja e óleo diesel.

José et al. (2002), prepararam três argilas organofílicas a partir de uma bentonita nacional, Verde Clara proveniente do estado da Paraíba, utilizando como sais orgânicos o cloreto de cetil trimetil amônio, CTMA, cloreto de diestearil dimetil amônio, DEDMA, e o cloreto de alquil benzil dimetil amônio, ABDMA. Os dados de DRX das argilas organofílicas com estes sais, pré-tratadas a 25 e 110 °C mostraram espaçamentos basais aumentados de 20,6 Å, 32,1 Å e 21,4 Å, para os sais CTMA, DEDMA e ABDMA respectivamente e superiores à da bentonita Verde Clara natural, 15,2 Å. Foram obtidas adsorções em fenol para a organofílica tratada com CTMA e ABDMA em torno de 80 % e para a argila tratada com DEDMA de aproximadamente 70 %. Estes dados indicaram que estas argilas organofílicas podem ter papel efetivo como adsorventes de resíduos de fenol.

Viana et al. (2002), estudaram a obtenção de argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. Os autores prepararam duas argilas organofílicas partindo de uma argila esmectítica brasileira, Verde Clara, SVC, e uma norte-americana, Swy, utilizando o sal cloreto de alquil dimetil benzil amônio, ABDMA. Os espectros no FTIR apresentaram bandas em 2869 e 2937 cm^{-1} caracterizando vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH_2 . As argilas não modificadas e modificadas organicamente foram pré-tratadas a 60, 110 e 350 °C e analisadas por DRX. Foi mostrado que o espaçamento basal, d_{001} , das argilas SVC, Swy e das organofílicas tratadas com ABDMA na temperatura de 60 °C foram de 15,20, 13,00, 22,15 e 17,65 Å respectivamente e de 15,20, 13,00, 18,58 e 17,37 Å para a temperatura de 110 °C respectivamente, superiores ao d_{001} das bentonitas naturais. Os ensaios de inchamentos de Foster mostraram que a argila organofílica obtida a partir da bentonita nacional apresentou melhores resultados de inchamento quando comparados aos da bentonita norte-americana mostrando potencial para ser utilizada como solvente de hidrocarbonetos.

Kozak & Domka (2004), modificaram organicamente uma argila sódica comercial com o sal orgânico cloreto de alquioximetil dodecil dimetil amônio. O espaçamento basal $d_{(001)}$, aumentou de 1,22 nm para 1,56 nm após a modificação. Verificou-se o aparecimento de bandas correspondentes ao estiramento de ligações C-C em 1468 cm^{-1} e vibrações de ligações C-H em 2930

e 2856 cm^{-1} pertencentes ao sal orgânico. Os resultados de MEV revelaram a tendência de formação de aglomerados quando a argila foi modificada organicamente.

Lee & Lee (2004) prepararam bentonitas organofílicas a partir de uma argila esmectítica proveniente da Coréia empregando uma série de sais orgânicos designados por 1-hexadecil amina, HDA, 1-octadecil amina, ODA, brometo de cetil trimetil amônio, CTMA e brometo de octadecil trietil amônio, ODTMA, com diferentes comprimentos de cadeias. As argilas organofílicas tratadas com os sais CTMA e ODTMA de maiores comprimentos de cadeia apresentaram maior teor ponderal de sal incorporado. Porém, em termos de número de moles foi constatado que argilas tratadas com sais orgânicos, HDA e ODA de massas moleculares menores apresentaram um maior número de moléculas do sal orgânico. Os difratogramas mostraram $d_{(001)}$ de 1,53, 1,57, 2,04 e 2,07 nm para as organofílicas modificadas com HDA, ODA, CTMA e ODTMA respectivamente superiores ao espaçamento interlamelar da montmorilonita de 1,21 nm.

2.2. Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais compósitos onde um dos constituintes apresenta dimensão na extensão entre 1 e 100 nm (Liu et al., 2003). A adição de cargas minerais em polímeros comerciais foi realizada principalmente com a finalidade de redução de custos e melhoria na rigidez dos materiais, o que proporcionaria melhora nas propriedades de barreira, resistência térmica ou simplesmente a redução de custos. Porém, no caso de partículas com dimensões micrométricas, uma grande quantidade de carga (geralmente maior do que 20% em volume) é geralmente necessária para a obtenção dos efeitos positivos que estão sendo desejados. Isto produziria efeitos negativos em algumas propriedades da matriz polimérica, tais como a processabilidade, aparência, densidade e comportamento com relação ao envelhecimento, fragilidade e opacidade (Alexandre & Dubois, 2000), além disto, um compósito com melhores propriedades e baixa concentração de partículas é muito desejado. Isto faz com

que os nanocompósitos sejam materiais de grande interesse na substituição de compósitos convencionais (Liu & Wu, 2001).

Segundo Morgan & Harris (2003), as cargas dentro dos 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 à argila empregada deve ser submetida a um tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas. A argila não modificada é um sólido hidrofílico, e somente dispersa bem em polímeros polares ou em água, não interagindo com polímeros hidrofóbicos apolares como poliolefinas.

Conforme descrito anteriormente, a argila mais empregada na área de nanocompósitos polímero/silicato em camada é a montmorilonita. Uma vez que, com a utilização dos silicatos em camadas como reforço para polímeros a interação entre polímero/argila, pode aumentar consideravelmente devido à elevada razão de aspecto dessas argilas, características únicas de intercalação/esfoliação são conseguidas. Isto maximiza a interação entre os componentes, ampliando o número de superfícies e interfaces carga/matriz (Cho & Paul, 2001). Quanto à matriz, muitos materiais já foram utilizados para a síntese de nanocompósitos: resinas epóxi, resinas de poliéster insaturado, PU, borracha de silicone, PA, PEO, PMMA, PS, poliimida, PET, PP, etc.

Nos últimos anos, muita atenção vem sendo dada aos nanocompósitos poliméricos; especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. A adição de níveis mínimos (1 - 5 % em massa) de argilas organofílicas melhora as propriedades de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos (Ray & Okamoto, 2003).

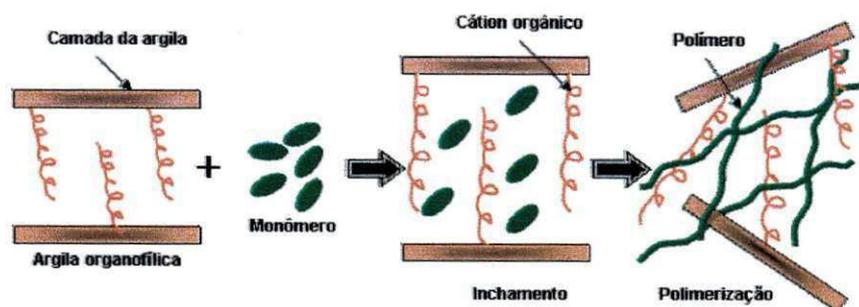
Os nanocompósitos podem ser usados para uma grande variedade de aplicações, dentre elas: na área automotiva, de embalagens, de eletrônicos e de construção (Ray & Okamoto, 2003).

2.2.1. Métodos de Preparação de Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos polímero/argila podem ser preparados pelos métodos: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão (Li et al., 2003).

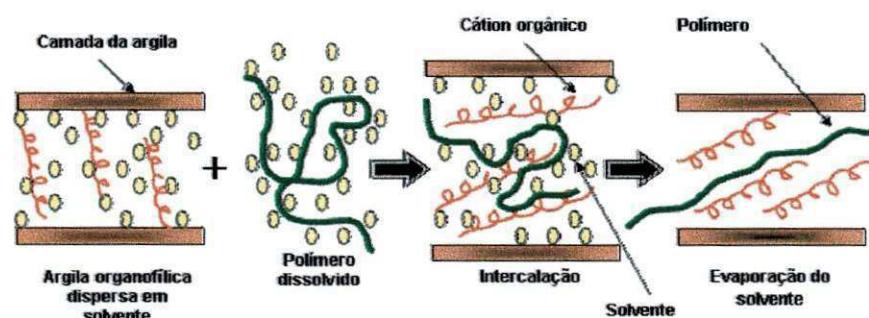
A polimerização *in situ*, Figura 2.5, foi o primeiro método utilizado para preparar nanocompósitos polímero-argila e atualmente é o processo convencional de preparação de nanocompósitos com matriz termofixa. A argila organofílica é dispersa e expandida no monômero para em seguida a reação de polimerização ter início com a adição do agente de cura (Messersmith & Giannelis, 1995). A intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes. Inicialmente a argila organofílica é dispersa e expandida no solvente, em seguida uma solução do polímero neste solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação deste na argila. O solvente é então eliminado por evaporação. 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. No entanto, este tipo de preparação permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (Messersmith & Giannelis, 1995). O esquema da preparação de nanocompósitos por solução está mostrado na Figura 2.6. A intercalação por fusão cuja representação esquemática é vista na Figura 2.7, tem se tornado o método mais atrativo desde que foi introduzido em 1990 por Giannelis. Neste método o polímero é misturado com a argila organofílica e em seguida processado em temperaturas suficientemente elevadas para fundir ou amolecer o material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas da argila. Vários polímeros tais como poli(óxido etileno), poliestireno e uma série de polímeros derivados de estireno, copolímeros de estireno-butadieno, poliamida 6 e copolímero dibloco de polietileno-poli(etileno glicol) têm sido intercalados por fusão entre as camadas de silicatos modificados organicamente. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem sobre os demais métodos citados, pois é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos e é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos

usando equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (Messersmith & Giannelis, 1995).



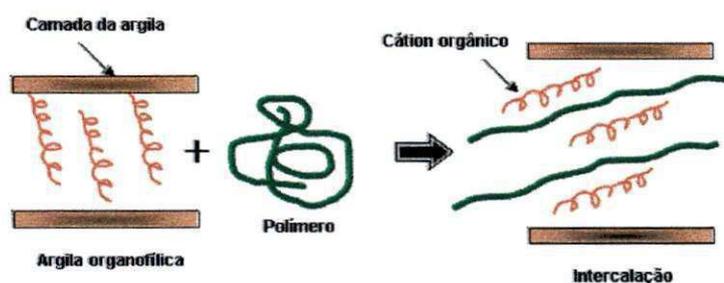
Fonte: baseada em Kormann (1999).

Figura 2.5 - Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de polimerização *in situ*.



Fonte: baseada em Kormann (1999).

Figura 2.6 - Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação por solução.



Fonte: baseada em Kormann (1999).

Figura 2.7 - Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão.

A intercalação por fusão é a técnica mais adequada para a maioria dos termoplásticos. Porém, quando nanocompósitos são preparados, via intercalação por fusão, elevadas temperaturas são requeridas (Cervantes-Uc et al., 2007). Quando a temperatura de processamento é muito maior que a estabilidade térmica do componente orgânico a decomposição da argila modificada pode ocorrer, alterando as características na interface entre a carga e o polímero (Kurokawa et al., 1996).

2.2.2. Tipos de Nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes utilizados, do método de preparação e da intensidade da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila organofílica, diferentes morfologias polímero/argila podem ser obtidas (Figura 2.8).

a) Compósito convencional ou microcompósito: as moléculas do polímero não intercalam a argila. Forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito e a argila terá o comportamento de uma carga convencional proporcionando pouca ou nenhuma melhora nas propriedades para baixos níveis de carregamento (Ray & Okamoto, 2003).

b) Nanocompósito intercalado: ocorre a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica entre as camadas do argilomineral. Neste caso, há um aumento da distância interlamelar basal sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por forças de Van der Waals (Ray & Okamoto, 2003).

c) Nanocompósito intercalado/floculado: conceitualmente, este tipo de nanocompósito assemelha-se ao nanocompósito intercalado. Todavia, as partículas dos silicatos em camadas são floculadas devido a interações aresta-aresta formando aglomerados de partículas intercaladas por moléculas de polímero (Ray & Okamoto, 2003).

d) Nanocompósito esfoliado ou delaminado: neste caso, a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar o espaçamento entre as lamelas a ponto de anular o efeito das forças atrativas

entre estas. As camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homoganeamente dispersas na matriz polimérica apresentando-se separadas por dezenas de nanômetros e o sistema não apresenta mais nenhum ordenamento (Ray & Okamoto, 2003).

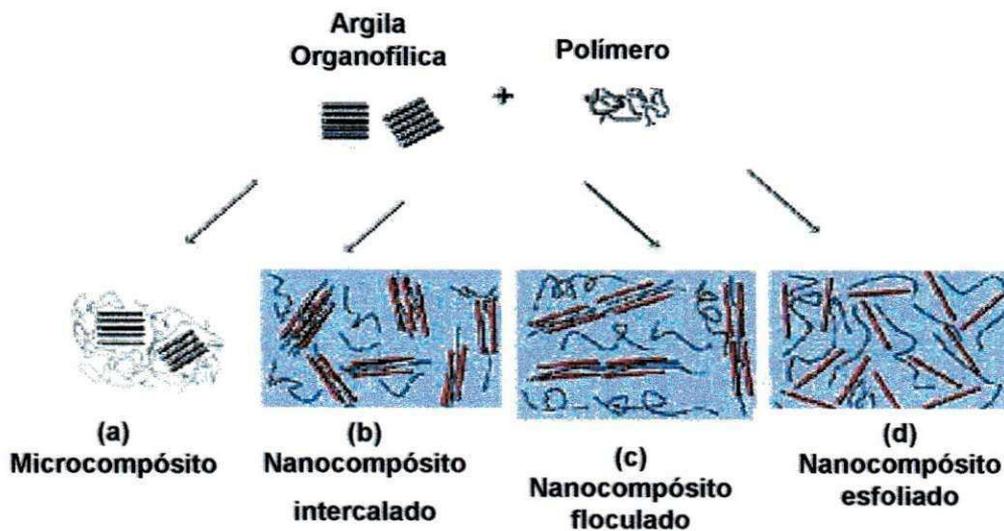


Figura 2.8 - Representação esquemática das diferentes morfologias polímero/argila.

2.2.3. Propriedades de Nanocompósitos Polímero/argila

A formação de nanocompósitos polímero/argila promove notáveis melhoras nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz polimérica. O caráter de reforço que as partículas da argila organofilizadas adquirem ao serem incorporadas ao polímero em um nanocompósito deve-se, além das propriedades, as restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as lamelas. Desta forma, a melhoria nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young tem sido relacionada 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, 1999).

Em nanocompósitos polímero/argila as propriedades térmicas, óticas (transparência, opacidade) e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. Estes materiais possuem maior

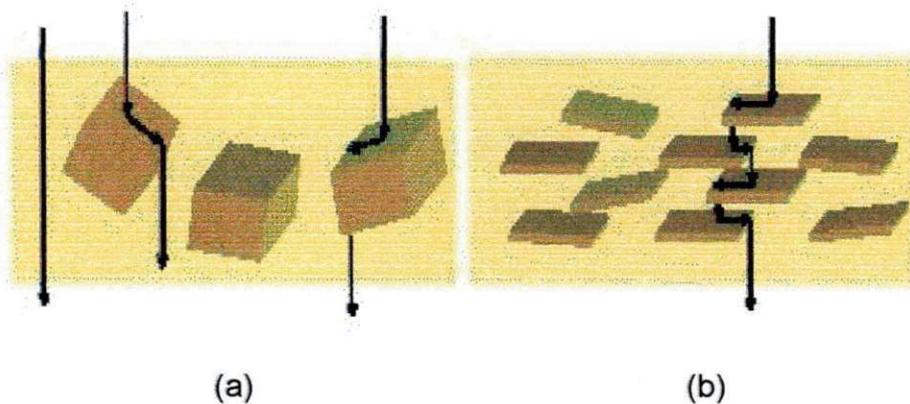
estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter auto-extinguível. A principal razão para a melhora destas propriedades nestes materiais é a forte interação interfacial entre a matriz e os silicatos em camadas (Ray & Okamoto, 2003).

Em particular, a estabilidade térmica tem sido considerada um fator importante na formação da estrutura e morfologia dos nanocompósitos (Leszczynska et al., 2007). Uma maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito. Isto porque as argilas podem atuar como barreira isolante para o transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição. Assim, sem o oxigênio que é um dos principais agentes na degradação do polímero, o nanocompósito ficará então mais resistente à degradação oxidativa (Ray & Okamoto, 2003). Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, eles apresentam boa transparência devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila, evitando o espalhamento da luz (Kornmann, 1999).

As propriedades mecânicas dos produtos são afetadas pelo grau de esfoliação que depende tanto das condições de processamento quanto do tratamento químico da argila. O sucesso na obtenção de uma estrutura esfoliada requer a presença de fortes interações entre a argila e as macromoléculas do polímero, um campo de tensão e um tempo de residência adequados. A esfoliação e dispersão homogênea dos silicatos em camadas são fortemente favorecidas quando os polímeros contêm grupos funcionais como grupos amida ou imida. Isto porque os silicatos em camadas têm grupos hidroxílicos polares que são compatíveis com polímeros contendo grupos funcionais polares (Sánchez-Solís et al., 2004).

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, temperatura de transição vítrea, mobilidade molecular e polaridade. A cristalinidade exerce forte influência nas propriedades de transporte uma vez que os cristalitos se comparados com a fase amorfa são impermeáveis. Conseqüentemente, aumentam a tortuosidade do caminho a ser percorrido pela molécula que difunde para o interior do material, ou

seja, aumenta o livre caminho médio do processo difusivo. 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 (Crank & Park, 1968).



Fonte: adaptada por Lebaron et al. (1999).

Figura 2.9 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do microcompósito (a) e do nanocompósito (b).

De 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;
- 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 de água.

Devido às inúmeras propriedades que os nanocompósitos podem apresentar, 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) (Nam et al., 2001).

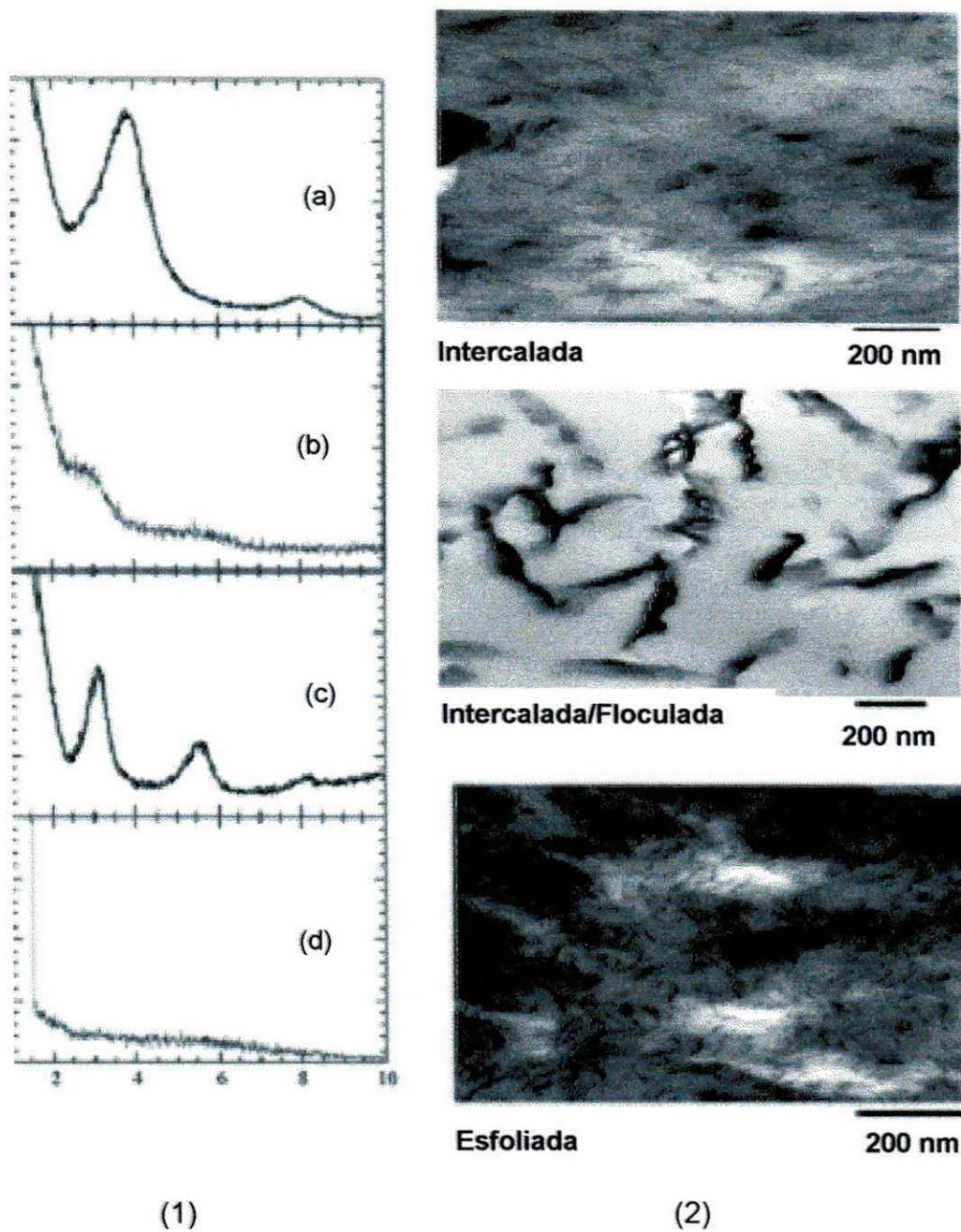
2.2.4. Técnicas Usadas na Caracterização de Nanocompósitos Polímero/Argila

Várias técnicas de caracterização podem ser usadas para avaliar as propriedades dos nanocompósitos. Dentre elas, difração de raios X de alto ângulo (WAXD); microscopia eletrônica de transmissão (MET); microscopia de força atômica (AFM); espectroscopia no infravermelho (FTIR); análise termogravimétrica (TGA); calorimetria exploratória diferencial (DSC); análises térmicas dinâmico-mecânica (DMTA); propriedades mecânicas e flamabilidade.

A difração de raios X e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) são as principais técnicas para caracterizar a estrutura de nanocompósitos polímero/argila. Entretanto, o DRX é a mais comumente usada pela facilidade e disponibilidade. Por meio do monitoramento da posição, forma e intensidade da reflexão basal das camadas do silicato em camadas, a estrutura do nanocompósito, intercalada ou esfoliada, pode ser identificada. Em um nanocompósito esfoliado, a extensiva separação interlamelar associada com a delaminação das camadas do silicato em camadas em uma matriz polimérica resulta em eventual desaparecimento do pico correspondente à reflexão basal, d_{001} . Neste caso faz-se necessário o uso da microscopia eletrônica de transmissão para melhor evidenciar a obtenção de uma estrutura com morfologia tipicamente esfoliada. Por outro lado, para nanocompósitos intercalados, a finita expansão associada à intercalação das moléculas poliméricas entre as camadas do silicato resulta no deslocamento do pico correspondente à reflexão basal para ângulos menores (Ray & Okamoto, 2003).

Embora o DRX seja um método conveniente para se determinar a distância basal intercamadas na argila no seu estado original e modificado, bem como o espaçamento basal dos silicatos em camadas no nanocompósito intercalado, com d_{001} variando entre 1 - 4 nm, pouco pode ser dito a respeito da distribuição espacial das nanopartículas do argilomineral ou a respeito da formação de uma estrutura não homogênea no nanocompósito. Além disto, alguns silicatos em camadas não exibem reflexões d_{001} bem definidas. Portanto, análises sobre a estrutura do nanocompósito baseadas somente em DRX não são conclusivas. Por outro lado, a microscopia eletrônica de transmissão permite um entendimento qualitativo da estrutura interna e distribuição espacial de várias fases através da visualização direta (Ray & Okamoto, 2003). A Figura 2.10 mostra os difratogramas e as micrografias para três tipos de morfologia de nanocompósitos polímero/argila.

Segundo Ultracki (2004), a espectroscopia no infravermelho também tem sido usada para caracterização de nanocompósitos poliméricos. Em princípio, tem-se estudado para examinar as interações ente as plaquetas de argila, o agente de intercalação e o polímero. O FITR fornece informações importantes, por isso também tem sido muito usado para analisar a decomposição térmica de intercalantes durante a fusão dos componentes na preparação das composições de nanocompósitos.



Fonte: Ray & Okamoto (2003).

Figura 2.10 - Difratomogramas (1): argila organofílica (a), nanocompósito intercalado (b), nanocompósito intercalado/floculado (c) e nanocompósito esfoliado (d); micrografias (2) obtidas para os três tipos de morfologia de nanocompósitos.

2.2.5. A Utilização do PP em Nanocompósitos Poliméricos

O interesse atual de nanocompósitos de PP deve-se as oportunidades de aplicações comerciais na área automotiva, como em pára-choques e itens do interior dos automóveis, até aplicações em embalagens como utensílios domésticos (Ultracki, 2004; Kim et al. 2007). O polipropileno (PP) é um termoplástico de grande interesse para a preparação de nanocompósitos, pois exibe uma combinação atrativa de boa processabilidade, propriedades mecânicas e resistência, baixo custo; baixa densidade e a extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclabilidade (Andrade, 2003; Yuan & Misra, 2006; Othman et al., 2006). Contudo, nanocompósitos de polipropileno/argila são relativamente difíceis de serem obtidos devido à baixa polaridade do polímero, que favorece uma fraca interação entre o polímero e a argila organofílica (Li et al., 2001). Assim, desde que o grupo Toyota reportou a formação de compostos híbridos de PP/argila pela fusão direta de argilas organofílicas baseadas em montmorillonita (MMT) com PP modificado com anidrido maléico (o PP-g-MA) ou grupos hidroxílicos como aditivo para facilitar a **esfoliação** e o melhoramento de propriedades, nanocompósitos PP/argila têm sido amplamente investigados. A partir desta descoberta, o uso de agentes compatibilizantes para o polipropileno, como por exemplo, o polipropileno maleado (PP-g-MA), tem sido uma solução parcial para resolver o problema, melhorar a afinidade matriz/carga (Cui & Paul, 2007). Acredita-se que o caráter polar do anidrido causa uma afinidade com a superfície do silicato tal como o polipropileno maleado que pode servir como um compatibilizante entre a matriz e a carga (Kim et al., 2007). Para tanto, visando à obtenção de nanocompósitos de PP/argila organofílica com sucesso vários estudos vêm sendo desenvolvidos empregando-se o polipropileno maleado como agente compatibilizante:

Kawasumi et al. (1997) prepararam nanocompósitos de polipropileno/argila através do método de intercalação por fusão utilizando três componentes: polipropileno (PP), oligômero de polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA) e argilas (montmorillonita e mica) modificadas com estearilamônio. O oligômero (PP-g-MA) foi usado como agente compatibilizante. De acordo com os dados de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, uma quase

total esfoliação das camadas da argila foi obtida no caso onde o PP-g-MA foi empregado. Os autores determinaram dois fatores que controlaram a esfoliação e a dispersão homogênea das partículas de argila na matriz polimérica: (1) a capacidade de intercalação dos oligômeros nas camadas da argila e (2) a miscibilidade dos oligômeros com o PP. Os nanocompósitos exibiram alto módulo de armazenamento comparado com os obtidos com o PP especialmente na faixa de temperatura de T_g a 90 °C. O nanocompósito onde a mica foi empregada, apresentou elevado módulo de armazenamento relativo (calculado em relação a matriz polimérica) a 80 °C que exibiu um valor de 2,0 e em relação ao sistema PP/oligômero de 2,4. Os autores não observaram nenhum efeito reforçante nos sistemas onde a montmorilonita e a mica organofilizadas foram empregadas sem a presença do agente de dispersão (oligômero).

Maiti et al. (2002) estudaram a influência da cristalização na intercalação, morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno/argila. Neste estudo os nanocompósitos de PP/argila (PPCNs) foram preparados por intercalação por fusão, empregando uma extrusora dupla rosca. Na preparação dos PPCNs foi usado o PP modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) e três diferentes argilas (montmorilonita intercalada com íon estearato de alumínio). Os nanocompósitos contendo 2, 4 e 7,5 em massa de argila foram codificados como PPCN2, PPCN4 e PPCN7,5, respectivamente. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X de alto ângulo (WAXD), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A extensão da intercalação das cadeias de PP-g-MA no espaço entre galerias dos silicatos em camadas aumentou com a temperatura de cristalização (T_c) e diminuiu com o aumento da quantidade de argila. As partículas de argila atuaram como um agente de nucleação na matriz de PP-g-MA e as dimensões dos esferulitos diminuíram com o aumento da quantidade de argila. O PPCN cristalizou a uma alta T_c mostrando uma certa extensão de segregação das partículas de argila ocorreu no contorno dos esferulitos (interesferulitos). Extensa intercalação ocorreu durante a cristalização, especialmente a alta T_c devido ao longo tempo para completar a solidificação do fundido. A ordem da extensa intercalação é PPCN7,5, PPCN4, PPCN2, mas na realidade, PPCN2 é parcialmente esfoliado como foi revelado pelos resultados de MET e WAXD. O grau de intercalação das

cadeias de PP-g-MA nas galerias do silicato depende fortemente do tempo dentro do fundido. As microestruturas dos nanocompósitos, apresentadas pela MET, mostraram que as partículas de argila foram bem dispersas a baixa T_c e que a segregação de camadas do silicato acontece a altas T_c .

Xu et al. (2003) utilizaram o método de intercalação por fusão para preparar nanocompósito de PP/PP-g-MA/montmorilonita organofílica. Os autores utilizaram à análise de difração de raios-X para investigar a intercalação e o tamanho dos cristalitos nos compósitos e a microscopia eletrônica de transmissão para observar a dispersão da montmorilonita organofílica no PP. Os resultados mostraram que nos sistema contendo somente PP e montmorilonita organofílica não houve intercalação das moléculas do polímero nas camadas da montmorilonita. A intercalação foi observada quando o PP-g-MA foi incorporado ao sistema. O tamanho perpendicular aos planos cristalinos (040), (130), (111) e (041) dos cristalitos no nanocompósito PP/PP-g-MA/montmorilonita organofílica foi menor do que para o PP, indicando que o tamanho dos cristalitos foi reduzido com adição do PP-g-MA e da montmorilonita organofílica.

García-López et al. (2003) obtiveram nanocompósitos de PP/argila através do método de intercalação por fusão e estudaram o efeito de agentes de compatibilizante e a modificação orgânica da bentonita na dispersão das partículas de argila. Eles utilizaram duas argilas diferentes, uma montmorilonita organofílica comercial e uma bentonita sódica purificada e modificada com octadecilamônio e dois tipos de agente de dispersão, o PP-g-MA e o PP modificado com o dietil maleato (PP-DEM). A influência relacionada a cada fator foi observada através de análise estrutural (DRX e MET) e propriedades mecânicas. As melhores propriedades mecânicas foram obtidas quando a argila organofílica comercial e o PP-g-MA foram empregados. Os autores relacionaram o baixo desempenho dos sistemas obtidos com a argila sódica modificada por eles a presença de impurezas que persistiram mesmo após o tratamento orgânico. As impurezas teriam agido como pontos concentradores de tensões. A argila comercial apresenta alta pureza. Os melhores resultados dos sistemas onde o PP-g-MA foi empregado foram atribuídos ao maior número de grupos carbonilas (por unidade de massa) deste polímero, em relação ao PP-DEM. Esta

diferença no desempenho mecânico apresentada como é importante a natureza das poliolefinas grafitizadas e o do processo de tratamento da argila. O MAH é mais polar que o DEM. Devido a este efeito, o MAH é um melhor agente compatibilizante agente, porque as interações polares com a argila polar estão mais favorecidas quando comparados com DEM. Assim, o PP-g-MA teria interagido em maior grau com as partículas da argila levando a sua intercalação e esfoliação. Os autores concluiriam que a modificação da argila e as condições de processamento não são suficientes para promover uma apropriada distribuição em escala nanométrica das partículas da argila e uma distribuição homogênea na matriz polimérica. A modificação da matriz com agentes de dispersão agiria sinergicamente com a modificação da argila para obtenção de nanocompósitos com propriedades desejadas quando um polímero não polar é empregado.

Tang et al. (2003) estudaram a preparação e a estabilidade térmica de nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita. Neste estudo foram utilizados dois métodos para obtenção destes nanocompósitos. Eles empregaram três argilas organofílicas diferentes. A primeira destas argilas foi obtida a partir da modificação da montmorilonita com o sal octadecilamônio que foi denominada de OMT1. A segunda foi proveniente da modificação com o sal brometo hexadecil trimetil amônio que foi denominada de OMT2. A terceira (OMT3) foi preparada com o sal brometo hexadecil trimetil amônio, porém o tratamento foi em presença de álcool. O PP-g-MA foi empregado como agente dispersante que foi previamente misturado com as montmorilonitas organofílicas obtidas formando um concentrado na proporção de 1:7 (montmorilonita organofílica: PP-g-MA). Os dois métodos de obtenção de nanocompósito empregados foram convencionais, no qual o concentrado de montmorilonita e PP-g-MA foi adicionado ao PP e ambos foram processados em uma extrusora dupla rosca a 200 °C. No segundo método, desenvolvido pelos autores, a montmorilonita e o sal brometo hexadecil trimetil amônio (na proporção de 5:4) foram misturados ao PP e ao PP-g-MA, todos ao mesmo tempo em uma extrusora dupla rosca a 200 °C. A dispersão da argila MMT foi avaliada por DRX e MET. A estabilidade térmica das amostras foi analisada por TG. Os resultados de DRX da montmorilonita mostraram que todas as argilas organofílicas tiveram distâncias basais superiores a da que a argila não modificada (MMT = 1,482 nm; OMT1 = 2,504 nm; OMT2 = 2,465 nm e

OMT3 = 1,984 nm), indicando a intercalação dos íons de amônio dentro das camadas de silicato. A intensidade do pico da OMT3 foi muito fraca. Segundo os autores, isto pode ser porque apenas uma pequena quantidade de íon amônio deve ter sido intercalado nas camadas de silicato tornando a distância entre as camadas heterogênea o que resulta na pequena intensidade do pico. Os dados de MET mostraram que a incorporação de OMT1 e OMT2 na matriz polimérica (PP + PP-g-MA) resultou na formação de um nanocompósito com estrutura delaminada-intercalada. De acordo com os resultados de TG, os autores concluíram que diferentes métodos de preparação da montmorilonita organofílica influenciam a morfologia e estabilidade térmica dos nanocompósitos PP/argila. Segundo os autores, é possível obtenção de nanocompósito PP/argila em uma só etapa.

Lertwimolnun & Vergnes (2005), prepararam nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica Cloisite 20A pelo método da intercalação por fusão em um misturador interno. Polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA) foi usado como compatibilizante para melhorar a dispersão da argila na matriz polimérica. As estruturas dos nanocompósitos foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas de propriedades reológicas. Os efeitos da concentração de PP-g-MA e dos parâmetros de processamento foram investigados. Os resultados de DRX mostraram que o espaçamento interlamelar aumentou com a concentração de PP-g-MA, mas que não foi influenciado significativamente pelas condições de processamento. O estudo das propriedades reológicas mostrou que o módulo de armazenagem é muito sensível a microestrutura do nanocompósitos. Mostraram também que o grau de dispersão é melhorado com a incorporação de um polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA). Porém, esta melhoria foi apresentada pelos híbridos contendo uma quantidade de PP-g-MA acima de 10 % em massa.

Modesti et al. (2005), estudaram o efeito das condições de processamento na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno compatibilizado. Na preparação dos nanocompósitos foram empregados um polipropileno puro (PPH 7062) e um polipropileno enxertado com anidrido

(Fusabond MD551D) fornecidos pela Total Petrochemicals e DuPont Nemours Int., respectivamente. O polipropileno enxertado com anidrido maléico contém 1 % em massa de anidrido maléico (MA). Como nanocarga foi empregada uma argila organo-modificada (Dellite 72T), esta é uma montmorilonita (MMT) natural modificada com o íon de dimetil amônio estearina, fornecida pela Laviosa Chimica Mineraria (Livorno, Itália). Os nanocompósitos baseados em PP puro e PP contendo 6 % em massa de PP-g-MA foram preparados usando em uma extrusora dupla rosca co-rotativa ($D = 42$ mm, $L/D = 40$), empregando teores de 3,5 e 5 % em massa de argila. Os nanocompósitos foram preparados, usando a técnica de intercalação por fusão, em uma extrusora *intermeshing* dupla rosca co-rotativa. A morfologia e as propriedades mecânicas dos híbridos foram caracterizadas por MET, MEV, DRX e testes mecânicos. Este estudo também reporta a influência do compatibilizante e das condições de processamento na extensão e grau de dispersão das nanocargas modificadas na matriz de PP. Para avaliar as condições de processamento, a velocidade da rosca e o perfil de temperatura do cilindro foram investigados. Os resultados mostraram que a temperatura do cilindro é um parâmetro muito importante. Se a temperatura de processamento é mais baixa, então a fusão aparente; a viscosidade e conseqüentemente, a tensão de cisalhamento são mais altas. Isto resulta na melhor dispersão da argila. Entretanto, mesmo usando condições de processamento otimizadas, um alto grau de intercalação ou esfoliação da argila só pode ser alcançado quando existe uma alta compatibilidade entre o polímero e a argila. Os nanocompósitos de PP contendo anidrido maléico mostraram uma estrutura intercalada ou esfoliada e um sensível aumento nas propriedades mecânicas. Por outro lado, os nanocompósitos de PP sem compatibilizante mostraram a presença de zonas intercaladas e alguns tactóides e pequenos aumentos nas propriedades mecânicas. Portanto, os autores também reportam que nanocompósitos de PP-g-MA, processados em condições satisfatórias, podem resultar em um material com uma combinação de alta dureza e boa ductilidade.

Lei et al., (2006), estudaram o efeito dos tipos de argilas no processamento e propriedades de nanocompósitos de polipropileno. Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da química e concentração dos intercalantes no

processamento, morfologia, e propriedades dos nanocompósitos de PP. Para a preparação dos nanocompósitos, neste estudo foi utilizado polipropileno (PP) PP6100SM e seis tipos diferentes de argila comercial. Dentre elas, uma argila denominada de Na, que é uma montmorilonita não - modificada. As argilas: Cloisite 15A, 20A e 30B, fornecidas pela Southern Clay Products Inc., que são argilas modificadas por alquil amônio. E as argilas: Nanomer I30E e I31PS, fornecidas pela Nanocor Inc., que são argilas modificadas por alquil amina. As misturas foram preparadas em um misturador Plasticorder Brabender - PL2000. Foi empregada uma concentração de argila de 3 % em massa para todos os híbridos. Os nanocompósitos foram caracterizados por MEV, DSC e DMA. A partir deste estudo preliminar, os autores concluíram que o tratamento da superfície da argila pode melhorar a dispersão da argila na matriz de PP. Entre os seis tipos de nanoargilas usadas neste estudo, às argilas tratadas com íon intercalante a base de alquil amônio apresentaram estabilidade térmica melhor do que as argilas tratadas com intercalantes a base de alquil amina. Todos os tipos de argilas demonstraram um efeito aparente na nucleação, porque a cristalização ocorre a uma temperatura mais alta no resfriamento. As temperaturas de cristalização também foram afetadas pelas características do intercalante.

Krump et al., (2006) estudaram o efeito de diferentes argilas modificadas nas propriedades térmicas e físicas de nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita. Este trabalho teve como objetivo investigar as propriedades térmicas e físicas de nanocompósitos de PP, preparado pelo método de intercalação por fusão, misturando diferentes tipos de argilas modificadas na presença de um compatibilizante. As amostras dos nanocompósitos estudados foram caracterizadas por DSC, TG e TMA. Para preparar as amostras deste estudo foi empregado um polipropileno não modificado fornecido pela Sasol Polymers e um polipropileno modificado com anidrido maléico (MAPP-OPTIM 415; modificador reativo MAH contendo 1 % em massa), fornecido pela Pluss Polymers. A argila utilizada como carga foi a MMT comercial (Nanomer I.30TC) fornecida pela Nanocor Inc. Para efeito de comparação, a argila natural foi modificada com o íon brometo octadecil amônio, fornecido pela Merck. Os resultados de DSC mostraram que a presença da argila montmorilonita modificada (mMMT) resulta em temperaturas iniciais e máximas em valores mais

altos. Isto sugere o aparecimento de cristais maiores. As curvas das análises termogravimétricas mostraram que a incorporação da argila na matriz de PP melhora a estabilidade térmica do PP. Os autores observaram que na presença da argila a degradação acontece a uma temperatura mais alta. Este comportamento foi explicado pela presença de um efeito de difusão, no qual os limites de emissão dos produtos gasosos da degradação resultam, em um aumento na estabilidade térmica do material. A argila então melhora a estabilidade térmica agindo como uma barreira de transporte de massa para o produto volátil gerado durante a decomposição, como resultado de uma diminuição na permeabilidade. Isto sugere que a nanoestrutura é crítica para melhorar a estabilidade térmica de nanocompósitos baseados em PP.

Cui & Paul (2007), estudaram os efeitos da compatibilização promovido pela funcionalização do polipropileno com amina e do PP modificado com o anidrido maléico nas propriedades de nanocompósitos a base de PP. Os nanocompósitos foram preparados pelo processo de intercalação por fusão misturando o PP e os materiais funcionalizados e estes materiais com montmorillonita sódica, Na-MMT, e com uma argila organofílica Cloisite 20A. Os nanocompósitos foram caracterizados por: DRX, MET e teste de resistência à tração. Os compósitos baseado em Na-MMT como carga, praticamente não mostraram melhoramento no módulo tênsil comparado a matriz polimérica usando os polipropilenos funcionalizados, indicando a ausência de intercalação ou esfoliação. Todos os nanocompósitos compatibilizados e usando argila organofílica, apresentaram uma melhor esfoliação quando comparado com os nanocompósitos não-compatibilizados de PP. Os nanocompósitos de PP-g-MA/argila organofílica e PP/PP-g-MA/argila organofílica apresentaram as melhoras mais significativas em termos de propriedades mecânicas e esfoliação da argila.

A modificação química de silicatos em camadas tais como montmorillonitas e bentonitas, com diferentes sais orgânicos, visando a obtenção de argilas organofílicas para preparação de nanocompósitos poliméricos pela técnica de intercalação por fusão tem também sido estudada por pesquisadores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA/UFCG). Em, praticamente, todos

estes estudos, foi utilizada como nanocarga argilas bentonitas do estado da Paraíba (Andrade (2003); Ramos Filho (2004); Rodrigues (2006); Barbosa (2005); Leite (2006)). Estas pesquisas até então realizadas, apresentaram avanços significativos no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Os principais resultados destas pesquisas apontam melhoras na qualidade das argilas bentonitas regionais conferindo uma melhor compatibilidade com matrizes poliméricas a base de PP, PEAD e PET. Entretanto, como nenhum dos estudos realizados pela UAEMA/UFCG, reportou o efeito do tratamento de purificação da argila antes do processo de organofilização e, sabendo-se que a presença de contaminantes orgânicos pode afetar a quantidade de modificador orgânico incorporado nas galerias do silicato, durante a organofilização da argila por troca catiônica, e assim as interações polímero argila (extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final) a purificação das argilas antes de sua modificação orgânica e incorporação na matriz polimérica é fundamental. Portanto, este trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de nanocompósitos utilizando argilas regionais, com uma melhor qualidade.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e os procedimentos experimentais empregados nas etapas de: purificação da bentonita; organofilização da bentonita e preparação dos nanocompósitos assim como, as técnicas empregadas para caracterizá-los.

3.1. Materiais

Foi usado como matriz polimérica para a preparação dos nanocompósitos um polipropileno isotático (PP), fornecido pela Braskem/Brasil, na forma de *pellets*, sob o nome comercial de PP H103. De acordo com a informação do fornecedor, este polímero é aditivado para uso geral e apresenta uma excelente processabilidade. É indicado para moldagem por injeção e pode ser utilizado para: fabricação de brinquedos, eletrodomésticos, embalagens para alimentos, cosméticos e tampas com lacre. Algumas propriedades desse polímero estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades do PP H103.

Propriedade	Método ASTM	Unidade	Valor
Densidade (23 °C)	D-792-A	g/cm ³	0,905
Resistência à tração	D-638	MPa	33
Alongamento na ruptura	D-638	%	12
Dureza Rockwel	D-785-A	Escala R	94
Resistência ao Impacto IZOD a 23 °C	D-256-A	J/m	20
Temperatura de flexão térmica (HDT) a 1.820 kPa	D-648	°C	57
Índice de Fluidez (230 °C/2,16Kg)	D-1238-L	g/10min	40

Fonte: www.braskem.com.br.

O polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA), selecionado para este trabalho, apresenta uma quantidade de anidrido maléico de 1 % em massa e foi usado como compatibilizante para os híbridos de PP/argila organofílica. Este produto, de nome comercial Polybond® 3200 foi fornecido na forma de *pellets* pela Crompton Corporation/USA e utilizado como recebido. De acordo com a informação do fornecedor este polímero é recomendado como um compatibilizante para mistura de PP com polímeros polares tais como Nylon e EVOH, e também pode ser usado como um promotor para adesão de PP/metálico. Seu nível alto de funcionalidade (1.0 % em massa de MA) permite baixos níveis de adição. Na Tabela 3.2 estão apresentadas algumas propriedades do Polybond® 3200 informadas pelo fornecedor.

O polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) é obtido pela reação entre polipropileno (PP) e anidrido maléico (MA) através de um mecanismo de radicais livres. A estrutura predominante do PP-g-MA está mostrada na Figura 3.1.

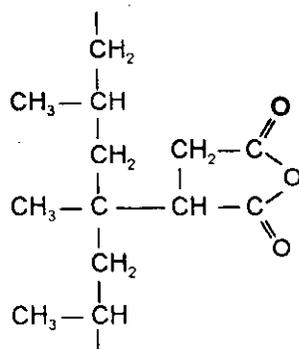


Figura 3.1 - Estrutura química do PP-g-MA.

Tabela 3.2 - Propriedades do Polybond® 3200 (PP-g-MA)

Propriedade	Método	Unidade	Valor
Quantidade de Anidrido Maléico	-	% massa	1.0
Densidade (23 °C)	ASTM D-792	g/cm ³	0.91
Temperatura de fusão	DSC	°C	160-170
Índice de Fluidez (190 °C/2,16 Kg)	ASTM D-1238	g/10min	115

Fonte: www.cromptoncorp.com

A carga usada na preparação dos nanocompósitos à base de PP, foi uma bentonita natural (codificada como AN), fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) – Campina Grande/PB. Esta argila foi fornecida sob a forma de pó com tamanho médio de partículas $\leq 0,074$ mm. Peróxido de hidrogênio, acetato de sódio, ácido acético (Vetec) foram usados, como recebidos, no tratamento químico de purificação da bentonita visando a remoção de matéria orgânica da mesma. O sal quaternário de amônio, empregado no processo de organofilização da bentonita, foi o brometo de cetil trimetil amônio de nome comercial Cetremide, fornecido pela Vetec. A estrutura química deste sal está apresentada na Figura 3.2.

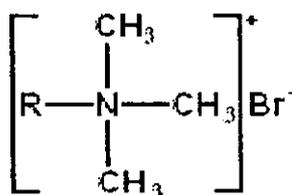
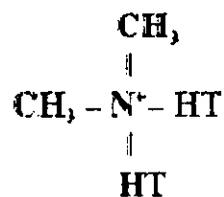


Figura 3.2 - Estrutura química do sal quaternário de amônio Cetremide. R = C₁₆H₃₃.

A argila organofílica comercial, denominada Cloisite 20A (C20A), fornecida pela Southern Clay Products, Gonzales/Texas/EUA, foi utilizada também neste estudo visando comparar a qualidade da argila organofílica

preparada em nosso laboratório com a de argilas organofílicas comerciais. A escolha desta argila comercial se baseou no grande número de estudos que reportam a eficiência desta carga na preparação de nanocompósitos a base de poliolefinas. De acordo com o fornecedor, a Cloisite 20A é uma montmorilonita sódica, modificada quimicamente com o íon quaternário de amônio cloreto de dimetil di(estearina hidrogenada), 2M2HT, onde T representa T (~65 % de C₁₈, 30 % de C₁₆ e 5 % C₁₄), cuja estrutura química está apresentado na Figura 3.3. A capacidade de troca de cátions (CTC) desta argila é de 95 meq/100g, conforme reportado na literatura (Cui & Paul, 2007; Cervantes-Uc et al., 2007).



Fonte: www.nanoclay.com/data/20A.htm.

Figura 3.3 - Estrutura química do sal quaternário de amônio, 2M2HT, usado na modificação orgânica da Cloisite 20A.

3.2. Métodos

3.2.1. Purificação da Bentonita

Para a purificação da bentonita, visando remover matéria orgânica, foram preparadas dispersões da bentonita natural (AN), em solução tampão acética, em pH aproximadamente 5, sendo mantidas sob agitação constante. Em seguida, peróxido de hidrogênio 30 %, foi adicionado às dispersões, que permaneceram em repouso por 24 horas a temperatura ambiente. Decorrido esse período, as dispersões foram aquecidas a aproximadamente 50 °C e mantidas nesta temperatura por aproximadamente 72 horas (Camargo et al., 1996). Terminada a reação as amostras foram lavadas com água destilada, centrifugadas, secas em estufa a 60 °C por aproximadamente 48 horas e peneiradas. A bentonita purificada foi codificada como AP.

3.2.2. Preparação das Argilas Organofílicas

As bentonitas natural e purificada (AN e AP) foram organofilizadas por uma reação de troca iônica com o sal quaternário de amônio Cetremide. As dispersões aquosas de 2 % de bentonita foram aquecidas a aproximadamente 70 ± 5 °C e então, uma quantidade de sal equivalente à capacidade total de troca catiônica da argila, foi adicionada às dispersões. As bentonitas organofilizadas, codificadas como ANO e APO, foram lavadas com água destilada para remover o excesso dos íons brometo; filtradas e secas em estufa com circulação de ar a aproximadamente 60 °C por 24 horas e então peneiradas em malha 200 para homogeneizar o tamanho de partículas.

3.2.3. Preparação dos Nanocompósitos

Inicialmente concentrados de PP-g-MA e argila organofílica foram preparados em um misturador interno (Rheomix 600) do reômetro de torque Haake, operando com rotores do tipo roller a 170 °C e 50 rpm por 10 min e então

foram adicionados ao PP, empregando-se uma extrusora dupla rosca contra rotativa, acoplada também ao reômetro de torque Haake, operando a 210 °C e 60 rpm. Os concentrados foram adicionados ao PP em quantidades que resultaram em teores de 1, 3 e 5 % em massa de argila organofílica e 15 % em massa de PP-g-MA. Após a extrusão, os sistemas foram moldados por injeção na forma de corpos de prova de impacto e HDT, segundo as normas da ASTM D256 e D 648, respectivamente. A moldagem por injeção foi conduzida em uma injetora de bancada Ray Ran operando a 230 °C e 100 Kgf/cm² de pressão por 5 segundos.

3.3. Caracterização

As bentonitas natural (AN); natural organofilizada (ANO); purificada (AP) e purificada organofilizada (APO) bem como a argila comercial (C20A) foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). Medidas da capacidade de troca de cátions (CTC) e análise química também foram realizadas.

O PP e seus híbridos (PP/PP-g-MA/ANO, PP/PP-g-MA/APO, PP/PP-g-MA/C20A) foram caracterizados por difração de raios-X (XRD), análise termogravimétrica (TG), ensaios mecânicos (impacto e dureza) e termomecânicos (HDT).

3.3.1. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions

A capacidade de troca de cátions (CTC) das bentonitas foi determinada pelo método de adsorção de azul de metileno, de acordo com o procedimento descrito por Chen et al. (1974). A CTC é uma das mais interessantes propriedades das argilas, particularmente das bentonitas. A CTC é uma medida da quantidade de carga total das camadas da argila e influencia significativamente as propriedades de inchamento e adsorção. A capacidade de troca de cátions é

frequentemente usada para estimar a quantidade de montmorilonita nas bentonitas (Kaufhold, 2006).

3.3.2. Análise Química

As análises químicas das bentonitas estudadas foram realizadas de acordo com os métodos clássicos de análises. As determinações realizadas por estes métodos foram: determinações gravimétricas e volumétricas (Souza Santos, 1989).

3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pastilhas feitas com 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr prensadas a 5 toneladas por 30 segundos.

3.3.4. Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40kV e 30mA e com um comprimento de onda $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 60,0 graus a uma taxa de 2 $^{\circ}/\text{min}$. As análises de difração de raios-X foram conduzidas para determinar o espaçamento interplanar basal (d_{001}) das argilas nas formas puras e nos nanocompósitos à base de PP.

3.3.5. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA S1HA, com uma quantidade de material de aproximadamente

8 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (50 mlmin⁻¹). As curvas TG e as derivadas (DTG) foram registradas de 30 a 1000 °C.

3.3.6. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas

Os híbridos de PP/argila foram submetidos a testes mecânicos de impacto e dureza de acordo com as normas da ASTM D256 e D2240, respectivamente. Os testes de impacto foram conduzidos, a temperatura ambiente, em uma máquina RESIL 5.5 – CEAST usando um martelo de 2,75 J. Os resultados obtidos foram uma média de sete determinações. A resistência ao impacto foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$RI = \frac{E_{cp}(J) - E_{ar}(J)}{e(m)} \quad (1)$$

Onde: RI – resistência ao impacto (J/m);

E_{cp} – energia do corpo de prova fraturado (J);

E_{ar} – energia de atrito (J);

e – espessura do corpo de prova (m) (ASTM D256).

As medidas de dureza foram realizadas em um durômetro WULTEST, empregando-se um penetrador esférico. As amostras foram pressionadas durante 10 s sob uma carga de 5 N e a dureza foi medida em uma escala de 0 a 100 Shore D. Os resultados da dureza foram reportados como a média de dez determinações para cada amostra estudada.

As medidas da temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP e dos híbridos foram conduzidas em equipamento DAVENPORT, de acordo com as

normas da ASTM D648. Estas medidas foram realizadas a 1820 kPa. Os resultados são apresentados como a média de quatro determinações individuais.

As análises de TG foram realizadas no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás – CTGás/Natal/RN; as análises químicas no Laboratório de Análises Mineraias – LAM/UFCG e as demais no Laboratório de Engenharia de Materiais/UAEMa/UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das argilas e dos híbridos PP/bentonita preparados pela intercalação por fusão.

4.1. Caracterização das Bentonitas Natural e Purificada

4.1.1. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions

As bentonitas natural (AN) e purificada (AP) apresentaram uma capacidade de troca de cátions (CTC), conforme determinado pelo método de adsorção de azul de metileno (Chen et al., 1974), de 92 meq/100 g de argila. Fica evidenciado que o tratamento de purificação não modificou a CTC da argila. Conforme descrito, anteriormente, a CTC é uma das mais interessantes propriedades das argilas, particularmente das bentonitas. Ela é uma medida da quantidade de carga total das camadas da argila e é frequentemente usada para estimar a quantidade de montmorilonita presente nas bentonitas. Uma vez que as montmorilonitas apresentam capacidade de troca de cátions que varia na faixa de 80 a 120 meq/100 g de argila (Utracki, 2004), podemos sugerir que estas bentonitas (AN e AP) contem montmorilonita como argilomineral predominante.

A capacidade de troca de cátions bem como a localização da carga e o tipo de cátion interlamelar determinam a afinidade entre as camadas da argila e, portanto, os processos de inchamento e adsorção (Kaufhold, 2006).

4.1.2. Análise Química

Os dados de análise química da bentonita AN estão mostrados na Tabela 4.1. Esta bentonita apresenta altos níveis de SiO_2 e Al_2O_3 , indicando que uma grande quantidade de montmorilonita está presente nesta bentonita (Souza Santos, 1992). A análise química mostra também a presença de Fe_2O_3 , CaO ,

MgO, Na₂O e K₂O. A presença de montmorilonita como componente majoritário das bentonitas foi também observado por difração de raios-X (veja item 4.1.4).

Tabela 4.1 - Análise química da bentonita AN.

Componentes	AN (%)
Perda ao rubro	8,93
Resíduos insolúveis	0,78
SiO ₂	55,94
Fe ₂ O ₃	3,99
Al ₂ O ₃	23,01
CaO	1,09
MgO	2,89
Na ₂ O	1,05
K ₂ O	1,25

4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A eficiência do procedimento de purificação, na remoção de matéria orgânica da bentonita natural AN, foi avaliada por FTIR e DRX. Os espectros de FTIR das bentonitas natural (AN) e purificada (AP) estão mostrados na Figura 4.1 e a atribuição dos picos está listada na Tabela 4.2. Os espectros mostram a presença de bandas de absorção em torno de 2915-2848 cm⁻¹, para a bentonita AN (Figura 4.1a) que foram atribuídas à matéria orgânica (Colthup & Daly, 1990). A pouca intensidade destas bandas sugere que a quantidade de matéria orgânica presente na bentonita AN é pequena, como mostra a Figura 4.1b. Notavelmente, estas bandas estão ausentes na bentonita AP (Figura 4.1a), indicando que o procedimento de purificação foi capaz de remover efetivamente os contaminantes orgânicos da bentonita AN.

De acordo com a literatura (Sammon et al, 2000; Hongping et al., 2004; Xue et al., 2007), as principais bandas observadas na Figura 4.1 e com as atribuições reportadas na Tabela 4.2, podem ser atribuídas à água estrutural, água livre e interlamelar; moléculas de água adsorvida nos silicatos e, como vibrações angulares Si-O-Al (Al octaédral) e Si-O-Si, respectivamente, todas consistentes com as das montmorilonitas. Verifica-se que a posição e forma das bandas a 1032, 518 e 464 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento Si-O, vibrações angulares Si-O-Al (Al octaédral) e Si-O-Si não variaram com a purificação da argila.

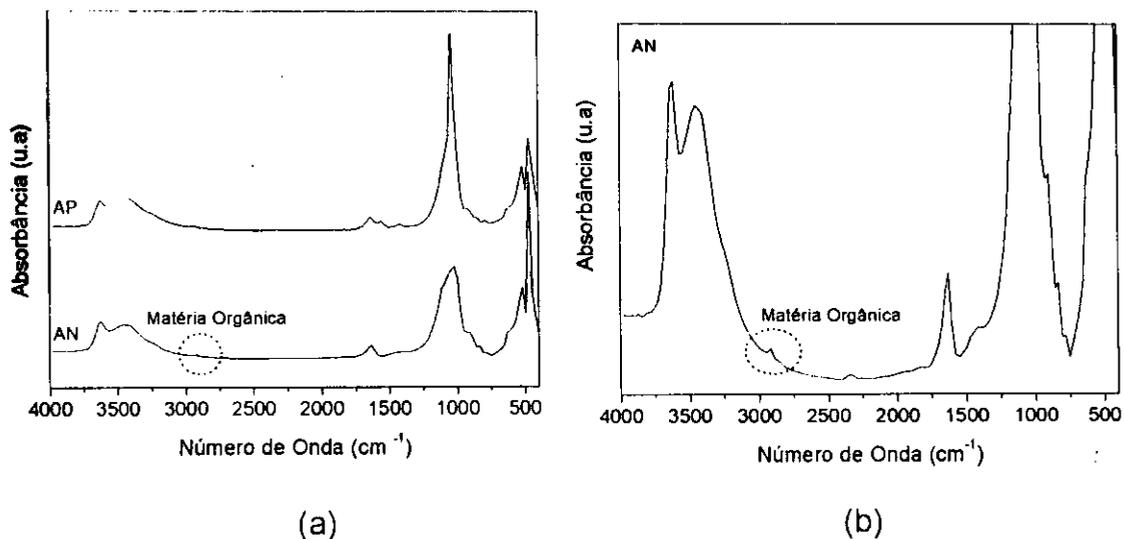


Figura 4.1 – Espectros no infravermelho: (a) bentonita natural (AN) e bentonita purificada (AP), (b) ampliação da região da matéria orgânica para bentonita natural (AN).

Tabela 4.2 - Bandas de absorção das argilas AN e AP.

Banda (cm ⁻¹)	Amostra	Modo Vibracional*
3621- 3440	AN e AP	v(OH) (Al-OH; Si-OH)
2915 - 2848	AN	Matéria orgânica
1032, 1038		v (Si – O)
518	AN e AP	δ (Si-O-Al)
464, 470		δ (Si-O-Si)

* v = vibrações; v_{as} = vibrações assimétricas; v_s = vibrações simétricas; δ = vibrações angulares.

Visando confirmar a eficiência do procedimento de purificação adotado neste estudo, uma bentonita, rica em montmorilonita sódica, mas contendo uma grande quantidade de matéria orgânica, codificada como VN, fornecida pela Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB, foi também purificada. Os espectros de FTIR da bentonita natural (VN) e purificada (VP) estão apresentados na Figura 4.2. O espectro da bentonita VN mostra a presença de intensas bandas de absorção em 2906 e 2835 cm⁻¹ que são de matéria orgânica (Colthup & Daly, 1990). A ausência destas bandas no espectro da bentonita VP indica que o procedimento de purificação adotado neste estudo foi eficiente na remoção dos contaminantes orgânicos da bentonita. A posição e forma das bandas em 1045, 517 e 470 cm⁻¹ atribuídas às vibrações de estiramento Si-O, vibrações angulares Si-O-Al (Al octaedral) e Si-O-Si (Sammon et al, 2000; Hongping et al., 2004; Xue et al., 2007), também não variaram com a purificação da argila VN, indicando que a estrutura da mesma não foi modificada com a purificação.

Contaminantes orgânicos presentes nas bentonitas podem agir como colóide protetor, dificultando a troca de cátions dos argilominerais por cátions orgânicos. De acordo com a literatura (Souza Santos, 1989), isto se deve a elevada CTC, 300 meq/100 g, apresentada pela matéria orgânica.

Conseqüentemente, os contaminantes orgânicos podem indiretamente afetar as interações polímero/argila, e assim a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final. Portanto, purificação capaz de remover seletivamente matéria orgânica das bentonitas (sem modificar sua estrutura) antes da organofilização e incorporação no polímero é fundamental.

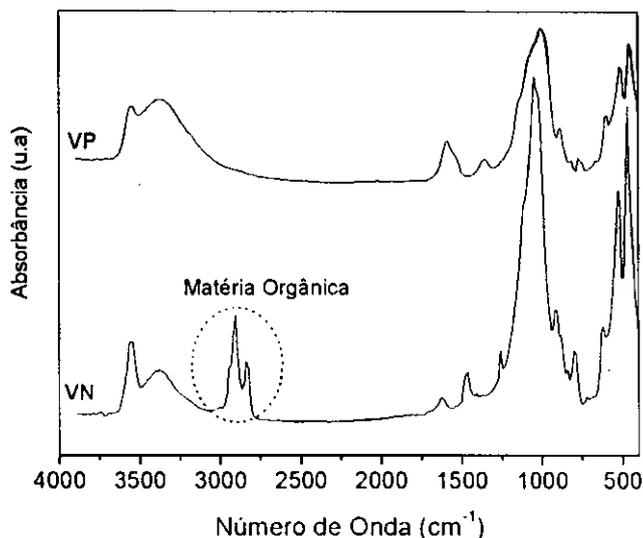


Figura 4.2 – Espectros no infravermelho para a bentonita natural (VN) e purificada (VP).

4.1.4. Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX (Figura 4.3) das bentonitas AN e AP confirmam que a montmorilonita é o principal constituinte das mesmas. Os difratogramas mostram que caulinita (C) e quartzo (Q) estão presentes na bentonita AN como minerais acessórios (Yermiyahu et al., 2005). Entretanto, os picos de caulinita estão ausentes na bentonita AP, indicando que a purificação da bentonita resultou não só na remoção de matéria orgânica, mas também na remoção de caulinita. Os dados de DRX evidenciam também que a estrutura da bentonita foi discretamente modificada pelo procedimento de purificação adotado, corroborando os dados de FTIR. A distância interplanar basal foi praticamente à mesma para as bentonitas AN e AP, 1,34 nm ($2\theta = 6,54^\circ$) e 1,56 nm ($2\theta = 6,40^\circ$), respectivamente.

A identificação dos constituintes das bentonitas AN e AP mostrados nos difratogramas da Figura 4.3, de acordo com Souza Santos (1989), estão reportados na Tabela 4.3.

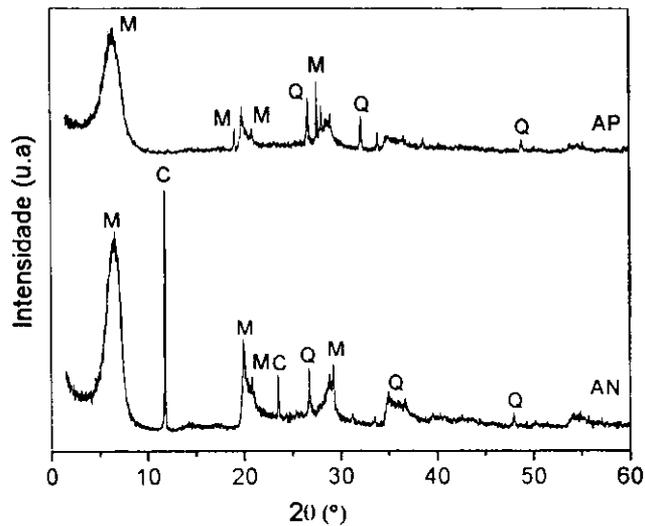


Figura 4.3 - Difratogramas das bentonitas: natural (AN) e purificada (AP).

Tabela 4.3 - Dados de DRX das bentonitas AN e AP.

AN		AP	
2θ (°)	Mineral	2θ (°)	Mineral
6,54	M	6,40	M
11,74	C	-	-
19,83	M	19,89	M
20,83	M	20,88	M
23,51	C	-	-
26,86	Q	26,64	Q
29,11	M	27,61	M
35,71	Q	32,27	Q
47,98	Q	48,84	Q

M = montmorilonita; C = caulinita; Q = quartzo

4.1.5. Análise Termogravimétrica (TG)

O efeito do tratamento de purificação da bentonita AN, antes de sua organofilização, também foi investigado por meio de experimentos termogravimétricos, e os dados estão representados graficamente na Figura 4.4. Verifica-se que as bentonitas AN e AP apresentam comportamento térmico semelhante. As perdas de massa, correspondentes a água livre e água interlamelar, foram de 13 % (93 °C) e 11 % (96 °C), para as bentonitas AN e AP, respectivamente (veja Anexo A e B). Perdas de massa a 714 °C e 677 °C, associadas com a desidroxilação do silicato em camadas (Souza Santos, 1996), estão também presentes nos termogramas das bentonitas AN e AP, respectivamente. Estes dados mostram que o tratamento químico de purificação, praticamente, não afetou as propriedades térmicas da bentonita.

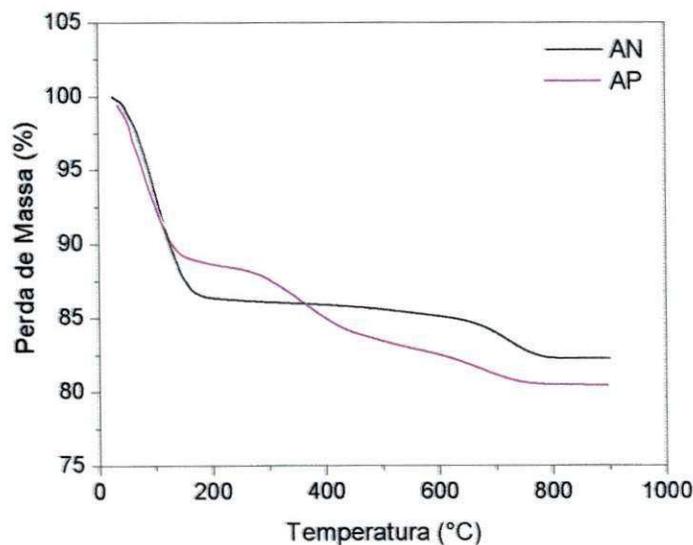


Figura 4.4 - Curvas TG bentonitas: natural (AN) e purificada (AP).

4.2. Caracterização das Bentonitas Organofílicas

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Várias técnicas podem ser usadas no estudo das interações entre bentonitas e intercalantes orgânicos. Nesta pesquisa, a natureza organofílica das bentonitas foi avaliada por FTIR, DRX e TG. Os espectros de FTIR do sal orgânico Cetremide (CT) e das bentonitas AN, ANO, AP, APO e C20A são apresentados na Figura 4.5. Todas as amostras de bentonita mostram bandas em aproximadamente 3621 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico próprio da argila e, em aproximadamente 3448 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida na esmectita (Madejová, 2003; Cervantes-Uc et al., 2007). O Cetremide, usado na organofilização das bentonitas AN e AP, apresenta duas bandas intensas em 2919 e 2851 cm^{-1} , correspondentes, respectivamente, aos modos vibracionais assimétrico e simétrico do grupo CH_2 e, uma banda em 1480 cm^{-1} caracterizada pela deformação assimétrica do grupo C-H (Madejová, 2003; Cervantes-Uc et al., 2007). O surgimento destas bandas nos espectros das bentonitas ANO e APO são, portanto, uma indicação da presença do sal orgânico nestas argilas. Comparando os espectros das bentonitas ANO e APO com o espectro da argila organofílica comercial (C20A), pode-se observar que os mesmos são muito semelhantes, evidenciado que o processo de organofilização adotado neste estudo foi eficiente na preparação de argilas organofílicas. Conforme esperado, a posição e forma das bandas a 1032 , 518 e 464 cm^{-1} , atribuídas como vibrações de estiramento Si-O; vibrações angulares Si-O-Al (Al octaedral) e Si-O-Si (Sammon et al, 2000; Hongping et al., 2004; Xue et al., 2007) não variaram com o processo de organofilização da argila, pois este processo modifica apenas a natureza da superfície da camada (tornando-a organofílica) e a distância interplanar basal (aumentando com a presença do surfactante), sem que a estrutura da argila seja alterada.

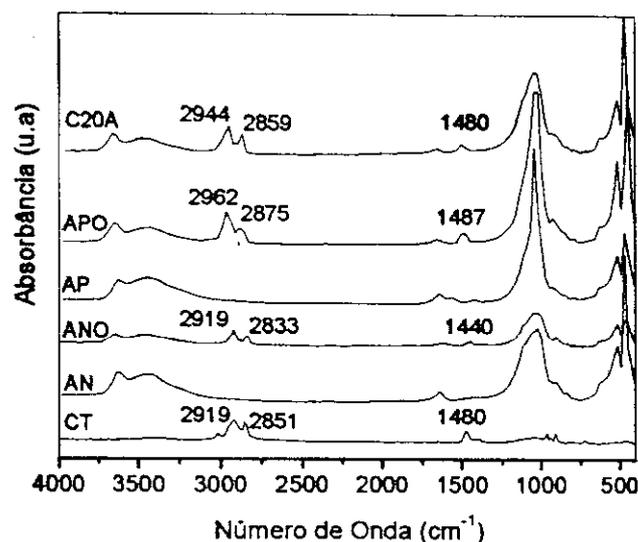


Figura 4.5 - Espectros no infravermelho: sal quaternário Cetremide (CT), bentonita natural (AN), bentonita natural organoflizada (ANO), bentonita purificada (AP), bentonita purificada organoflizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A).

4.2.2. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas das bentonitas AN, ANO, AP, APO e C20A são apresentados na Figura 4.6. Os dados mostram que a distância interplanar basal (espaçamento basal d_{001}), das bentonitas AN e AP, aumentou depois que estas bentonitas foram organofilizadas com o sal quaternário de amônio Cetremide (Figura 4.6 a). Estes aumentos nos espaçamentos interlamelares, de aproximadamente 0,47 e 0,35 nm (ou 35 e 22 %) para ANO e APO, respectivamente, confirmam a intercalação do cátion quaternário de amônio entre as galerias das bentonitas e, portanto, a preparação de argilas organofílicas. Mostram também (Figura 4.6 b) que a distância interplanar basal da argila organofílica comercial (C20A) é superior a das bentonitas organofílicas ANO e APO. Vários fatores podem ter contribuído para a maior distância interplanar basal da argila organofílica C20A. O tipo de argila, tipo de surfactante, condições de organofilização, etc. Embora as explicações acima possam ser válidas para justificar a maior distância interplanar basal da argila organofílica comercial, é importante ressaltar que nenhuma das condições empregadas no processo de organofilização da C20A, fatores estes que podem influenciar consideravelmente

no modelo de distribuição dos cátions orgânicos nas galerias da argila, são do nosso conhecimento. Os valores de 2θ e da distância interplanar basal (d_{001}), de cada argila, estão reportados na Tabela 4.4.

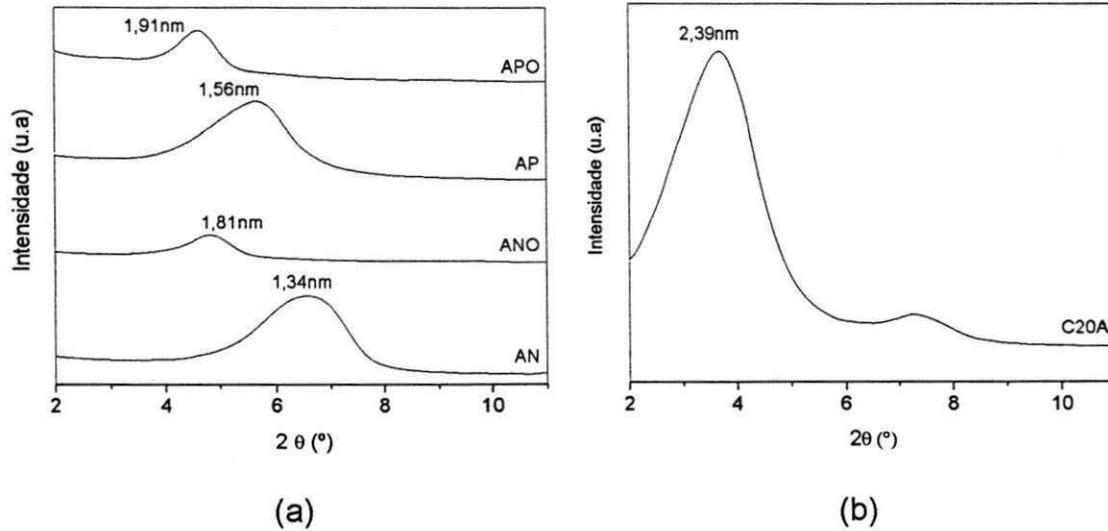


Figura 4.6 - Difratogramas das bentonitas: (a) natural (AN), natural organofilizada (ANO), purificada (AP), purificada organofilizada (APO) e (b) argila organofílica comercial (C20A).

Tabela 4.4 - Dados de DRX das argilas AN, ANO, AP, APO e C20A.

Amostras	2 θ (°)	(hkl)	d ₀₀₁ (nm)
AN	6,56	(001)	1,34
ANO	4,85	(001)	1,81
AP	5,64	(001)	1,56
APO	4,62	(001)	1,91
C20A	3,70	(001)	2,39

4.2.3. Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 4.7 mostra as curvas de TG para as argilas organofílicas ANO, APO e C20A. Estas curvas podem ser separadas em quatro regiões: (I) eliminação de água livre abaixo de 150 °C; (II) eliminação de substâncias orgânica entre 150 e 550 °C; (III) desidroxilação da montmorilonita entre 550 e 700 °C e (IV) eliminação de resíduos carbonáceos entre 700 e 1000 °C. Para as bentonitas organofílicas ANO e APO, a perda de massa total de água adsorvida (água livre), região I, foi de 1,96 % (46 °C) e 1,86 % (48 °C), respectivamente. Estes valores são bem inferiores aos apresentados pelas bentonitas AN e AP, 13 % (93 °C) e 11 % (96 °C), respectivamente (Figura 4.4). De acordo com Madejová (2003), existem pelo menos duas razões porque as argilas organofílicas contêm menos água livre do que os minerais inorgânicos puros – o grande tamanho dos cátions orgânicos ocupa fisicamente o espaço que a água poderia ocupar em um sistema inorgânico e a menor energia de hidratação dos cátions orgânicos. Como resultado, a quantidade de água nas argilas organofílicas é consideravelmente reduzida. Uma importante consequência da substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos é que a superfície da argila passa a ter caráter hidrofóbico, tornando-a compatível com matrizes poliméricas. Observa-se também que, para as bentonitas organofílicas ANO e APO, as temperaturas em que ocorrem as perdas de água livre são inferiores às apresentadas pelas bentonitas AN e AP. Uma explicação para tal comportamento pode ser dada em

termos da natureza hidrofóbica do surfactante. Uma vez que moléculas de água residual nas bentonitas organofílicas estão contidas nos espaços ('poros') entre os íons quaternários de amônio interlamelar (Lagaly et al., 2006), ao invés de estar diretamente associada com o surfactante, elas estão ligadas fracamente e, portanto, sua eliminação ocorre em temperaturas mais baixas. Comparando as bentonitas ANO e APO com a argila organofílica comercial C20A, verifica-se que a argila organofílica comercial apresentou um caráter mais hidrofóbico, conforme indicado pela menor perda de água livre, 1,06 % a 37 °C.

De acordo com a Figura 4.7, a perda de massa, atribuída a degradação do surfactante (região II), para as bentonitas ANO e APO foi de 21 % e 22 %, respectivamente. A decomposição do surfactante ocorreu em duas etapas: a 269 °C e 328 °C (para a bentonita ANO) e a 273 °C e 321 °C (para a bentonita APO) (veja Anexo C e D). Fica evidenciado que a purificação da argila, conduzida antes da organofilização, resultou em uma incorporação um pouco maior do surfactante entre as camadas. Esta interpretação é consistente com o maior espaçamento interlamelar (d_{001}) na APO do que na ANO (Figura 4.6), que reconfirma que o tratamento de purificação da bentonita foi eficiente. Observa-se também que a bentonita APO apresenta uma estabilidade térmica um pouco superior a da bentonita ANO. A maior estabilidade térmica da argila organofílica APO é de grande importância uma vez que nanocompósitos de PP/argila são preparados por fusão em altas temperaturas (230 °C). Se a temperatura de processamento é maior do que a estabilidade térmica da argila organofílica, então a decomposição do sal ocorrerá, resultando no colapso da estrutura da argila e a interface entre a carga e a matriz polimérica é reduzida (Leszczynska et al., 2007). Estes resultados indicam que a purificação da bentonita, antes da organofilização, não apenas removeu contaminantes orgânicos, mas também levou a formação de uma argila organofílica mais hidrofóbica com um maior d_{001} e uma maior estabilidade térmica.

A perda de massa referente à decomposição do surfactante foi de 24,5 % a 311 °C (veja Anexo E) para a argila organofílica comercial C20A, ou seja, superior a das argilas organofilizadas em nosso laboratório (ANO e APO).

Entretanto, a estabilidade térmica da C20A foi praticamente a mesma das argilas organofílicas ANO e APO.

Os valores de todas as perdas de massa e suas respectivas temperaturas, apresentadas pelas argilas ANO, APO e C20A, estão reportados na Tabela 4.5.

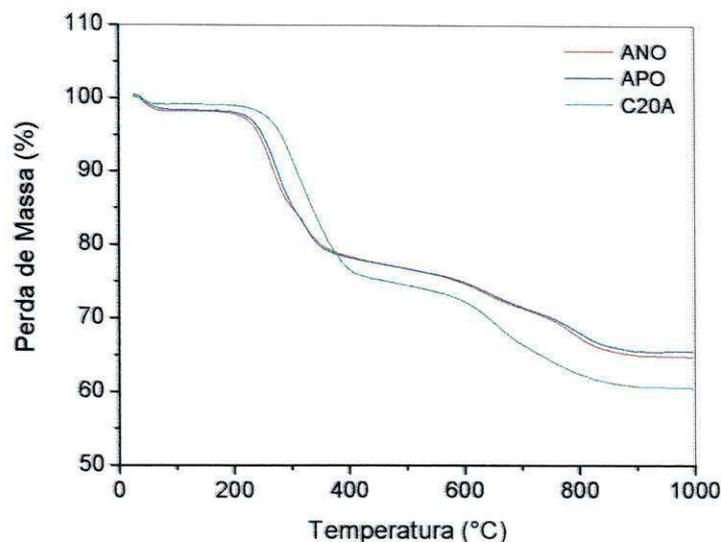


Figura 4.7 - Curvas TG das bentonitas: natural organofilizada (ANO), purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A).

Tabela 4.5 - Temperaturas de decomposição e perdas de massa das argilas estudadas.

Amostra	T _m (°C)	Perda de massa (%)	Eventos
ANO	46	1,96	Perda de água livre
	269; 328	21,00	Decomposição do sal
	645; 786	12,40	Desidroxilação
APO	48	1,86	Perda de água livre
	273; 321	22,00	Decomposição do sal
	642; 778	13,40	Desidroxilação
C20A	37	1,06	Perda de água livre
	311	24,50	Decomposição do sal
	652	14,09	Desidroxilação

T_m = temperatura máxima de decomposição;

4.3. Caracterização dos híbridos PP/bentonita

4.3.1. Difração de raios-X (DRX)

Dependendo do tipo de dispersão da argila no polímero, três tipos de nanocompósitos podem ser preparados: imiscível, intercalado ou esfoliado. Em um sistema imiscível, também conhecido como um microcompósito, o polímero não entra dentro do espaço das galerias da argila e a argila age como uma carga em um compósito convencional, ou seja, a estrutura do nanocompósito é formada por *tactoids* de argila com as camadas agregadas na forma não intercalada. Um nanocompósito intercalado é obtido quando o polímero entra nos espaços das galerias da argila e o registro entre as camadas é mantido. Em um sistema esfoliado, também referido como um sistema delaminado, uma excelente nanodispersão do silicato em camadas dentro da matriz polimérica é acompanhada por uma perda do registro entre as camadas e neste caso a ordem de empilhamento das camadas de argila é completamente perdida (Manzi-Nshuti & Wilkie 2007; Yuan & John, 2007). O estado da argila no nanocompósito tem sido tradicionalmente estudado por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Entretanto, DRX é a técnica mais comumente utilizada. Em um difratograma de DRX, o pico de interesse na caracterização de nanocompósitos está entre 1° e 5° que indica o espaçamento basal (001) da argila organofílica. O completo desaparecimento do pico (001) indica o estado de esfoliação. O deslocamento do pico (001) para um 2θ menor indica o estado de intercalação. O não deslocamento do pico (001) ou o deslocamento para um 2θ maior indica o estado de agregação das camadas na forma não intercalada (Ramos Filho et al., 2005).

Os difratogramas dos híbridos PP/PP-g-MA/ANO, PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/C20A, com 1, 3 e 5 % em massa de argila organofílica, estão apresentados na Figura 4.8. As argilas organofílicas ANO, APO e C20A, mostraram picos a $4,85^\circ$; $4,62^\circ$ e $3,70^\circ$, que correspondem a um espaçamento basal de 1,81 nm; 1,91 nm e 2,39 nm, respectivamente, conforme mostrado anteriormente (Figura 4.6 e Tabela 4.4). Após incorporação de 1 % em massa destas argilas organofílicas a matriz PP/PP-g-MA, os picos das argilas ANO, APO

e C20A foram deslocados para $4,59^\circ$; $4,53^\circ$ e $2,43^\circ$, que correspondem a um espaçamento basal de 1,92 nm; 1,95 nm e 3,63 nm, respectivamente (Figura 4.8 a-c), ou seja, um aumento de 6,1%; 2,1% e 52% na distância interplanar basal, respectivamente. Isto indica que, embora nanocompósitos intercalados tenham sido obtidos com a incorporação das argilas ANO, APO e C20A, a intercalação de PP/PP-g-MA dentro das argilas ANO e APO foi muito pequena. Por outro lado, a intercalação de PP/PP-g-MA dentro da argila C20A foi considerável. Conforme dados de TG, reportados anteriormente, a argila organofílica comercial C20A apresenta um grau de hidrofobicidade superior ao das argilas organofílicas sintetizadas neste estudo (ANO e APO). Isto pode ter resultado na maior afinidade da argila comercial pela matriz polimérica e, portanto, na formação de um nanocompósito com alto grau de intercalação. O mesmo comportamento foi observado quando teores de 3 e 5 % em massa de argila foram incorporados ao PP/PP-g-MA. Contudo, os valores de d_{001} dos nanocompósitos contendo 3 e 5% das argilas organofílicas foram inferiores aos dos nanocompósitos contendo 1%. As maiores quantidades de argila tornam difícil à dispersão das mesmas na matriz polimérica e a agregação das camadas tende a acontecer durante o processamento dos nanocompósitos. De acordo com Kim et al, (2007), a presença de agregados de camadas de argila resulta no aumento da intensidade dos picos (001). E de acordo com a Figura 4.8, os nanocompósitos contendo 3 e 5 % de carga apresentaram as maiores intensidades dos picos (001). Uma outra razão para a diminuição na extensão de intercalação, com o aumento da quantidade de argila, seria a diminuição da razão relativa de compatibilizante com o aumento da quantidade de argila a um carregamento constante de compatibilizante (Hong et al., 2008).

Com base nestes resultados fica evidenciado que nanocompósitos intercalados foram obtidos quando 1 % de carga foi incorporada à matriz PP/PP-g-MA. Entretanto, a extensão de intercalação nos nanocompósitos PP/PP-g-MA/ANO e PP/PP-g-MA/APO foi baixa. Uma vez que a quantidade de anidrido maléico nestes nanocompósitos foi de apenas 0,15 %, e sabendo-se que a compatibilidade carga-matriz pode ser aumentada em função das ligações de pontes de hidrogênio entre o grupo polar anidrido maléico (ou grupo COOH proveniente do grupo anidrido maléico) e grupos oxigênio do silicato (Figura 4.9)

(Kawasumi et al., 1997), avaliou-se a influência da incorporação de 1 % em massa das argilas ANO e APO na matriz PP/PP-g-MA contendo um elevado teor de anidrido maléico (1 %). De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.10, a incorporação das argilas ANO e APO à matriz PP/PP-g-MA contendo 1 % de anidrido maléico, resultou em aumentos consideráveis na distância interplanar basal, 77 e 99 %, respectivamente. Isto indica que as argilas organofílicas ANO e APO, preparadas neste estudo, foram eficientes na preparação de nanocompósitos com elevada extensão de intercalação e que o tratamento purificação da argila antes da etapa de organofilização foi fundamental nas interações polímero-carga.

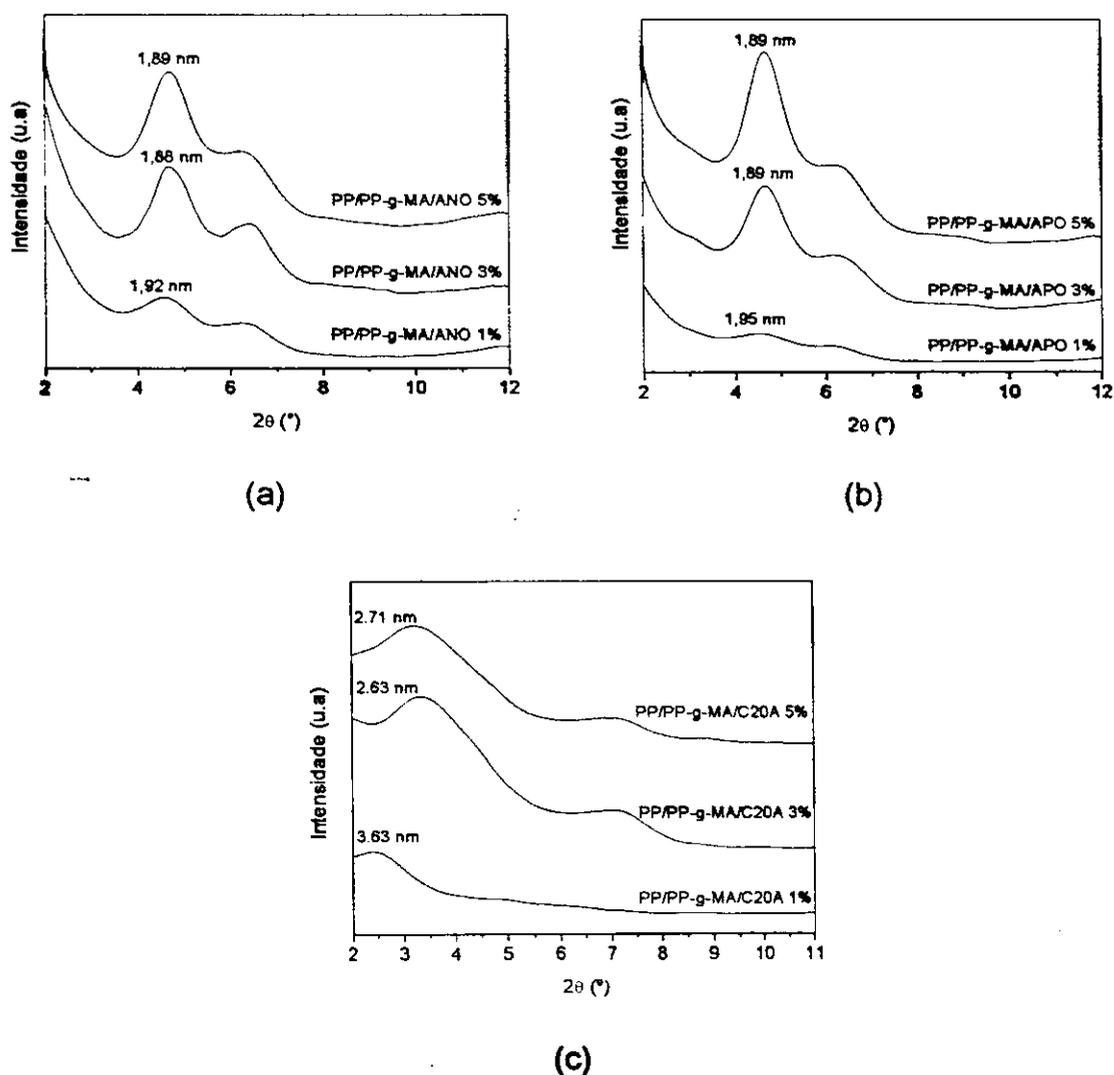


Figura 4.8 - Difractogramas dos híbridos de PP/PP-g-MA/argila: (a) natural organofilizada (ANO), (b) purificada organofilizada (APO) e (c) organofílica comercial (C20A) contendo 1, 3 e 5 % em massa de argila.

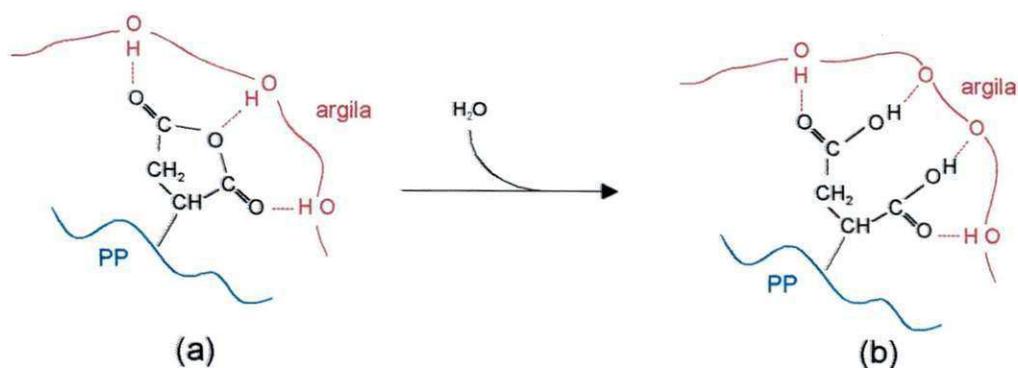


Figura 4.9 - Esquema das possíveis interações entre a argila e o PP-g-MA (a) ligações de pontes de hidrogênio dos grupos anidrido do PP-g-MA com os grupos OH da argila e (b) ligações de pontes de hidrogênio dos grupos carboxílicos do anidrido com os oxigênios superficiais da argila.

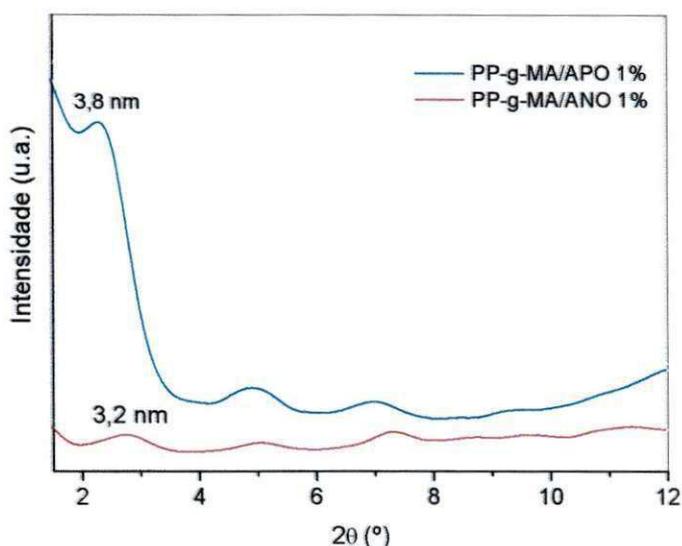


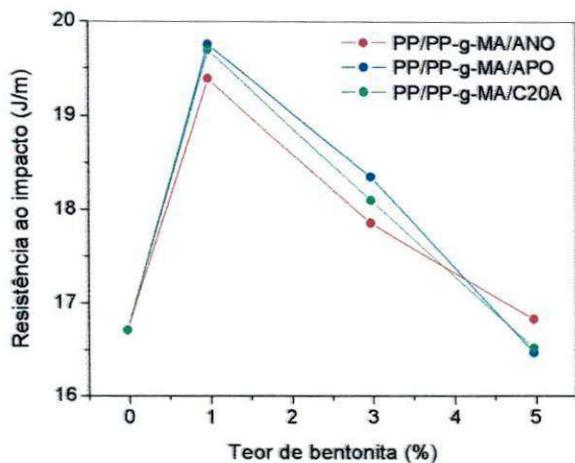
Figura 4.10 - Difratogramas dos híbridos de PP-g-MA/ANO e PP-g-MA/APO contendo um elevado teor de anidrido maléico (1 %).

4.3.2. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas

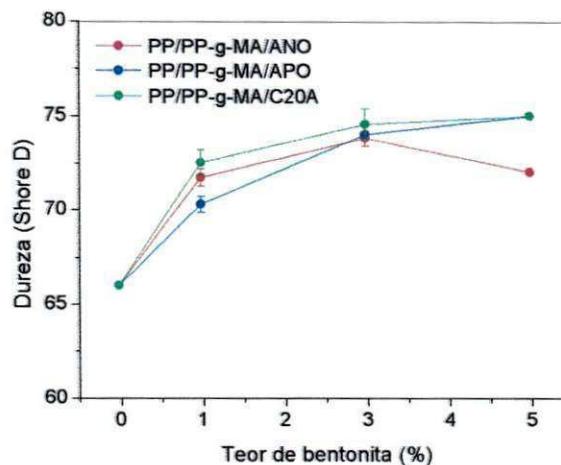
As propriedades mecânicas e termomecânicas de nanocompósitos poliméricos dependem de muitos fatores, incluindo a razão de aspecto da carga (razão entre o comprimento da partícula e espessura da partícula), o grau de dispersão da carga na matriz polimérica e a adesão da interface

carga-matriz (Zhao et al., 2005). A Figura 4.11 e Tabela 4.6 mostram o efeito do tipo e do teor de argila nas propriedades de impacto Izod (RI), dureza Shore D e temperatura de deflexão térmica (HDT) dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila. Embora o tipo de argila tenha tido pouca influência nestas propriedades, os nanocompósitos contendo APO e C20A apresentaram os melhores resultados. Conforme descrito anteriormente, a dispersão das argilas nos nanocompósitos PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/C20A parece melhor do que nos nanocompósitos PP/PP-g-MA/ANO, daí a tendência dos nanocompósitos contendo argila APO e C20A apresentarem as melhores propriedades. Por outro lado, o teor de carga teve uma maior influência nas propriedades mecânicas e termomecânicas dos nanocompósitos. Conforme esperado, com o aumento da quantidade de argila, a dureza dos nanocompósitos aumentou, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu. Os aumentos na dureza foram, respectivamente, em torno de 9,84, 12,93 e 13,63 % quando 1, 3 e 5 % em massa das argilas organofílicas foi incorporado. Os nanocompósitos contendo 1 e 3 % de argila mostraram valores de resistência ao impacto superiores ao da matriz pura, sendo os maiores valores apresentados pelos nanocompósitos contendo 1 % de argila. Entretanto, quando 5 % de argila foram incorporados, a resistência ao impacto dos nanocompósitos foi inferior a dos nanocompósitos contendo 1 e 3 % de argila, mas praticamente à mesma da matriz polimérica pura. Uma explicação para tal comportamento pode ser a diminuição da razão de aspecto da carga, já que elevados teores de carga resultam na maior tendência a aglomeração das camadas de argila. No que diz respeito à temperatura de deflexão térmica (HDT), o teor de carga teve pouca influência. A adição das argilas ANO, APO e C20A contribuíram para um aumento em torno de 7 °C na HDT da matriz polimérica independente do teor de carga incorporado. De acordo com Ray & Okamoto (2003), a temperatura de deflexão térmica de um material polimérico é um índice de resistência ao calor em função de uma carga aplicada. E alguns fatores como: quantidade de carga, razão de aspecto das partículas de argila e grau de dispersão da argila na matriz polimérica, podem promover aumentos de HDT. O aumento na propriedade de HDT dos polímeros, devido à presença de carga dispersa em escala nanométrica, é uma melhoria muito importante para qualquer material polimérico, não só do ponto de industrial ou de aplicações, mas também

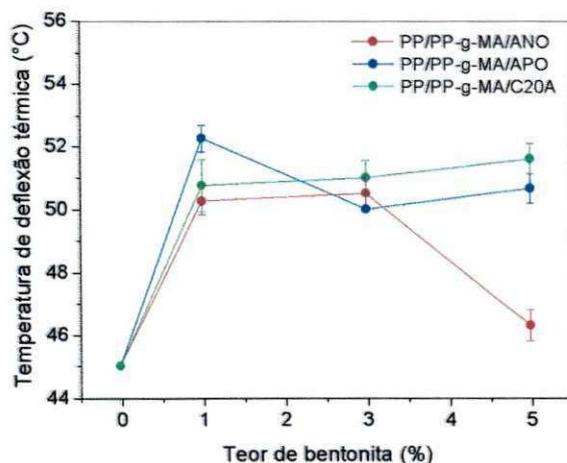
porque é muito difícil alcançar melhoramentos similares de HDT através de modificação química ou através de reforço com carga convencional.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11 - Propriedades mecânicas e termomecânicas do PP/ PP-g-MA e dos híbridos PP/PP-g-MA/ANO, PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/C20A contendo 1, 3 e 5 % em massa de argila.

Tabela 4.6 - Propriedades mecânicas e termomecânicas do PP/PP-g-MA e dos híbridos PP/PP-g-MA/ANO, PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/C20A contendo 1, 3 e 5 % em massa de argila.

Teor de Carga (%)	Amostra	RI (J/m)	Dureza (Shore D)	HDT (°C)
0	PP/PP-g-MA	16,70 ± 0,001	66,00 ± 0,00	45,00 ± 0,00
	PP/PP-g-MA/ANO	19,38 ± 0,000	71,70 ± 0,45	50,25 ± 0,43
	PP/PP-g-MA/APO	19,75 ± 0,001	70,27 ± 0,44	52,25 ± 0,43
1	PP/PP-g-MA/APO	19,75 ± 0,001	70,27 ± 0,44	52,25 ± 0,43
	PP/PP-g-MA/C20A	19,69 ± 0,001	72,50 ± 0,68	50,75 ± 0,83
	PP/PP-g-MA/ANO	17,84 ± 0,000	73,80 ± 0,40	50,50 ± 0,50
3	PP/PP-g-MA/ANO	17,84 ± 0,000	73,80 ± 0,40	50,50 ± 0,50
	PP/PP-g-MA/APO	18,34 ± 0,002	74,00 ± 0,00	50,00 ± 0,00
	PP/PP-g-MA/C20A	18,09 ± 0,005	74,55 ± 0,83	51,00 ± 0,54
5	PP/PP-g-MA/ANO	16,82 ± 0,001	72,00 ± 0,00	46,30 ± 0,50
	PP/PP-g-MA/APO	16,46 ± 0,009	75,00 ± 0,00	50,66 ± 0,47
	PP/PP-g-MA/C20A	16,51 ± 0,003	75,00 ± 0,00	51,60 ± 0,47

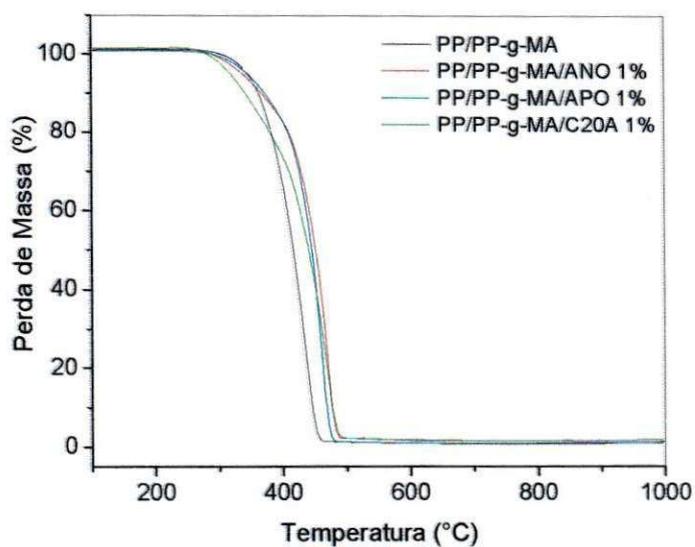
RI = Resistência ao impacto; HDT = temperatura de deflexão térmica.

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)

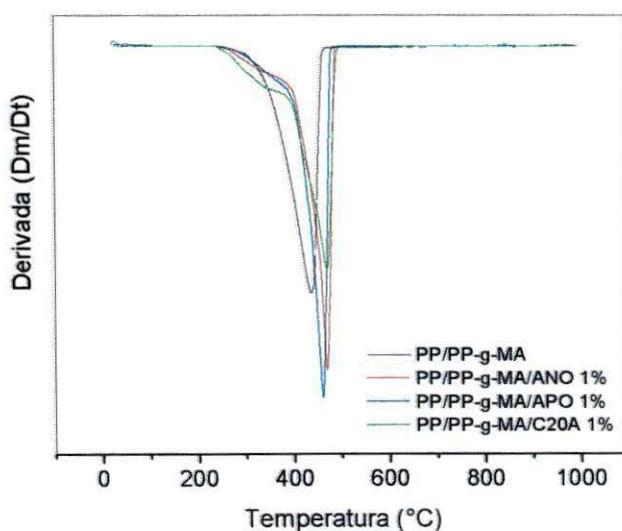
Conforme mostrado anteriormente, os híbridos PP/PP-g-MA/argila contendo 1 % em massa de carga apresentaram as maiores extensões de intercalação e os melhores resultados de propriedades mecânicas e termomecânicas. Por esta razão os mesmos foram escolhidos para se avaliar o efeito do tipo de argila na estabilidade térmica da matriz polimérica de

PP/PP-g-MA. As curvas TG e DTG da matriz polimérica pura e dos nanocompósitos contendo 1 % em massa de argila organofílica estão mostradas na Figura 4.12. A adição de argila organofílica melhorou a estabilidade térmica da matriz polimérica pura. O aumento na estabilidade térmica foi de aproximadamente 36 °C independente do tipo de argila empregada. O aumento na temperatura de decomposição pode ser atribuído à dificuldade de difusão de produtos voláteis devido à presença das partículas de argila (Qin et al., 2004). A estrutura multicamada dos silicatos pode agir como uma excelente barreira ao transporte de massa, retardando o escape dos produtos voláteis gerados durante a decomposição. É também reportado, que a estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila se deve não só a sua diferente estrutura, mas também a restrita mobilidade térmica das moléculas de polímero que se encontram dentro das galerias das argilas (Hong et al. 2008).

De acordo com Zhao et al. (2005), as camadas de argila têm boa ação de barreira, que podem melhorar a estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila. Por outro lado, os cátions alquil amônio na argila organofílica podem sofrer decomposição seguindo a reação de eliminação de Hofmann (Zanetti et al., 2001; Xie et al., 2001) e seus produtos poderão catalisar a degradação de matrizes poliméricas (Qin et al., 2004; Zanetti et al., 2001). Terceiro, a argila por si só pode também catalisar a degradação da matriz polimérica. As duas últimas ações poderão reduzir a estabilidade térmica de nanocompósitos polímero/argila. Em resumo, a argila organofílica tem duas funções opostas na estabilidade térmica de nanocompósitos polímero/argila, uma é o efeito de barreira que deve melhorar a estabilidade térmica, e a outra é o efeito de catalisar a degradação da matriz polimérica que diminuirá a estabilidade térmica. Quando se adiciona uma baixa fração a matriz polimérica, as camadas de argila devem estar bem dispersas, o efeito de barreira é predominante, mas com o aumento do carregamento, o efeito de catalisar a degradação aumenta rapidamente e se torna dominante, daí a estabilidade térmica do nanocompósito diminui (Zhao et al., 2005).



(a)

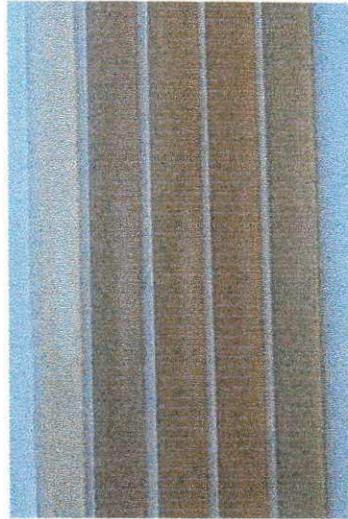


(b)

Figura 4.12 - Curvas TG e DTG do PP/PP-g-MA e dos híbridos PP/PP-g-MA/ANO, PP/PP-g-MA/APO e PP/PP-g-MA/C20A contendo 1 % em massa de argila.

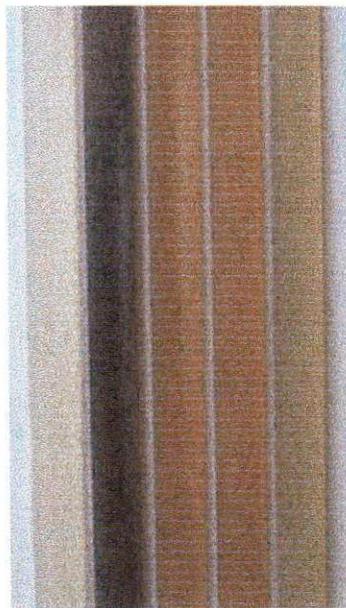
4.3.4. Aspecto Visual dos híbridos de PP/bentonita

Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 está apresentado o aspecto visual do PP/PP-g-MA e dos híbridos de PP/PP-g-MA/argila preparados neste estudo. É possível observar que ocorre uma mudança da coloração em função do tipo e teor de argila utilizada. Observa-se claramente que os híbridos contendo as argilas organofílicas ANO e APO são muito mais claros do que aqueles contendo argila natural AN, principalmente quando 1 % em massa de argila foi incorporada, tornando-os com aspectos visuais semelhantes aos híbridos contendo a argila comercial C20A. Baixos teores de argila podem resultar no menor tamanho das partículas de argila dispersas, evitando o espalhamento da luz visível, tornando o material menos opaco (Kornmann, 1999). Coelho et al., (2007), reportou que se houver substituições isomórficas na camada 2:1 da argila por cátions coloridos, tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , ou se algum destes cátions for o cátion trocável monovalente M, a bentonita é colorida. Minerais associados e matéria orgânica presentes também podem colorir as bentonitas.



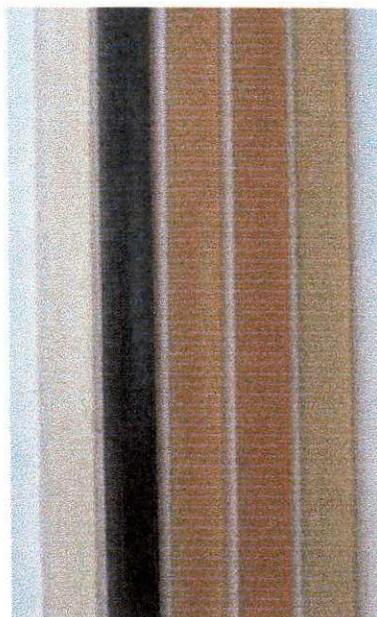
Puro AN ANO APO C20A

Figura 4.13 - Imagens do PP/PP-g-MA (puro) e dos híbridos PP/PP-g-MA/bentonita: natural (AN), natural organofilizada (ANO), purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A) contendo 1 % em massa de argila.



Puro AN ANO APO C20A

Figura 4.14 - Imagens do PP/PP-g-MA (puro) e dos híbridos PP/PP-g-MA/bentonita: natural (AN), natural organofilizada (ANO), purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A) contendo 3 % em massa de argila.



Puro AN ANO APO C20A

Figura 4.15 - Imagens do PP/PP-g-MA (puro) e dos híbridos PP/PP-g-MA/bentonita: natural (AN), natural organofilizada (ANO), purificada organofilizada (APO) e argila organofílica comercial (C20A) contendo 5 % em massa de argila.

5. CONCLUSÕES

Os dados de análise química, espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X indicam a presença de montmorilonita como componente majoritário da bentonita AN.

Conforme dados de FTIR e DRX, fica evidenciado que o procedimento de purificação foi capaz de remover matéria orgânica da bentonita AN (sem modificar praticamente sua estrutura). A purificação resultou também na remoção de caulinita.

A intercalação de cátions quaternários de amônio entre as galerias das bentonitas natural (AN) e purificada (AP), foi avaliada por FTIR, DRX e TG. Os resultados destas análises confirmam a preparação de bentonitas organofílicas.

A purificação da bentonita, conduzida antes da modificação orgânica, não apenas removeu contaminantes orgânicos, mas também levou a formação de uma argila organofílica mais hidrofóbica com uma maior distância interplanar basal e uma maior estabilidade térmica.

Nanocompósitos intercalados foram obtidos quando as argilas ANO, APO e C20A foram incorporadas à matriz polimérica. A extensão de intercalação foi fortemente afetada pela quantidade de anidrido maléico presente no híbrido.

As propriedades de impacto, dureza, temperatura de deflexão térmica, e estabilidade térmica da matriz polimérica (PP/PP-g-MA) aumentaram quando 1 e 3 % em massa de argila organofílica foram incorporados a matriz polimérica.

O tipo de argila teve pouca influência nas propriedades de impacto Izod (RI) e dureza dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila. Por outro lado, a quantidade de argila teve uma forte influência nestas propriedades. Conforme esperado, com o aumento da quantidade de argila, a dureza dos nanocompósitos aumentou, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu.

A adição das argilas ANO, APO e C20A a matriz polimérica contribuiu para um aumento na temperatura de deflexão térmica da matriz polimérica independente do teor de carga incorporado.

A incorporação de 1 % de argila organofílica na matriz polimérica melhorou a estabilidade térmica da mesma independente do tipo de argila organofílica empregada.

Os nanocompósitos preparados com a bentonita organofílica APO, sintetizada em nosso laboratório, apresentaram propriedades semelhantes às dos nanocompósitos preparados com argila organofílica comercial.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros processos de purificação visando remover impurezas como ferro e quartzo da bentonita AN.
- Avaliar a influência das condições de organofilização nas propriedades da argila.
- Avaliar a influência do tipo e da concentração de um agente compatibilizante na morfologia e propriedades dos híbridos PP/argila preparados pelo processo de intercalação por fusão.
- Avaliar a influência das condições de processamento na morfologia e propriedades dos híbridos PP/argila.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M. & DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p.1-63, 2000.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.

ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. 2003. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

ARAUJO, P. E. R.; ARAUJO, S. S.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Poly (ethylene terephthalate)(PET)/layered silicate nanocomposites. Effect of bentonite purification on morphology/behaviour relationship. In: 23rd ANNUAL MEETING OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY, 2007, Salvador-BA. **Anais...** Salvador: Annual Meeting of the Polymer Processing Society – PPS, Brasil, 2007.

ARAUJO, P. E. R.; ARAÚJO, S. S.; CARVALHO, L.H.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Effect of chemical compatibilization on the morphology of polypropylene/organoclay nanocomposites. In: VI ENCONTRO DA SPBMat, 2007, Natal-RN. **Anais...** Natal: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, Brasil, 2007.

ARAÚJO, S. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; GOMES, A. S.; SILVA, S. M. L. Quais são os efeitos da velocidade de processamento sobre as propriedades mecânicas de formulações PP/bentonita. **Plástico Industrial**, v. 88, p. 104-116, 2005.

ARAÚJO, S. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Influência da purificação e da organofilização da argila nas propriedades de nanocompósitos de PP/bentonita. In: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, Brasil, 2006.

ARAÚJO, S. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Influência do tipo de tratamento e do teor de carga nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PP/Bentonita nacional e importada. In: 60º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2005, Belo Horizonte-MG. **Anais...** Belo Horizonte: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, Brasil, 2005.

ARAÚJO, S. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Influência do tipo de argila organofílica na estabilidade térmica dos nanocompósitos a base de PP. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2004, Porto Alegre-RS. **Anais...** Porto Alegre: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, Brasil, 2004.

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2005. 101f. Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

BOLTO, B.; DIXON, D.; ELDRIDGE, R.; KING, S. Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic mater removal. **Water Research**, v. 35, p. 2669-2676, 2001.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análises química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986 (Boletim Técnico IAC, 106).

CERVANTES-UC; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. M.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; GARFIAS-MESÍAS, L. F.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercially

available organoclays studied by TGA - FTIR. **Thermochimica Acta**, v. 457, p. 92-102, 2007.

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**, v. 20, p. 79-86, 1974.

CHO, J. W. & PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, p.1083-1094, 2001.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman and spectroscopy**, 3a. edição. New York: Academic Press, 1990.

CRANK, J.; PARK, G. S. **Diffusion in Polymers**, New York: Academic Press, 1968.

CUI, L. & PAUL, D. R. Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v. 48, 1632-1640, 2007.

DESHMANE, C.; YUAN, Q.; PERKINS, R. S.; MISRA, R. D. K. On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: The effect of clay-polymer interaction. **Materials Science and Engineering A**, v. 458, p. 150-157, 2007.

DÍAZ, V. F. R. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio ARQUAD 2HT-75. In: 43º CONGRESSO

BRASILEIRO DE CERÂMICA, 1999, Florianópolis-SC. **Anais...** Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, Brasil, 1999. p. 43201-43213.

DÍAZ, V. F. R.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. A importância das argilas industriais brasileiras. **Química Industrial**, v. 42, p. 33-37, 1992.

FEDULLO, N.; SORLIER, E.; SCLAVONS, M.; BAILLY, C.; LEFEBVRE, J. M.; DEVAUX, J. Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives. **Progress in organic coatings**, v. 58, p. 87-95, 2007.

GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M.; Polypropylene-clay nanocomposites: Effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 945-950, 2003.

HONG, C. K.; KIM, M. J.; OH, S. H.; LEE, Y.S.; NAH, C. Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, *in Press*, 2008.

HONGPING, H.; RAY, F. L.; JIANXI, Z.; Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 2853-2859, 2004.

<http://www.braskem.com.br>. Acesso em outubro de 2007.

<http://www.cromptoncorp.com>. Acesso em outubro de 2007.

<http://www.dnpm.org.br/> . Acesso em janeiro de 2008.

<http://www.nanoclay.com/data/20A.htm>. Acesso em outubro de 2007.

<http://www.webmineral.com.br/> . Acesso em janeiro de 2008.

JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; DÍAZ, F. R. V.; BÜCHLER, P. M. Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol.

In: 46° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2002, São Paulo. **Anais...**
São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, Brasil, 2002.

KAUFHOLD, S. Comparasion of methods for the determination of the layer change density (LCD) of montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 34, p.14-21, 2006.

KAWASUMI, M.; HASEAGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A.; Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay. **Macromolecules**, v. 30, p. 6333-6338, 1997.

KIM, D. H.; FASULO, P. D.; WILLIAM, R. R.; DONALD, R. P. Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. **Polymer**, v. 48, p. 5308-5323, 2007.

KOH, S. & DIXON, J. B. Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. **Applied Clay Science**, v. 18, p.111-122, 2001.

KORNMANN, X. **Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites. Introduction.** Publicação interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KOZAK, M & DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 441-445, 2004.

KRUMP, H.; LUY, A. S.; HUDEC, I. Effect of different modified clays on the thermal an physical properties of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. **Materials Letters**, v. 60, p. 2877-2880, 2006.

KUROKAWA, Y.; YASUDA, H.; OYA, A. Preparation of a nanocomposite of polypropylene and smectite. **Journal of Material Science Letters**, v.15, p.1481-1484, 1996.

- LAGALY, G.; OGAWA, W.; DÉKÁNI, I. Clay mineral organic interactions. **Developments in Clay Science**, v. 1, p. 309-377, 2006.
- LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate Nanocomposite: an Overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.
- LEE, J. Y. & LEE, H. K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 410-415, 2004.
- LEI, S. G.; HOA, S. V.; TON-THAT, M. T. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1274-1279, 2006.
- LEITE, I. F. **Preparação de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)/bentonita**. 2006. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.
- LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; GIL, S. R. A. S. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. **Química Nova**, v. 23, p. 297-302, 2000.
- LERTWIMOLNUN, W. & VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v. 46, p. 3462-3471, 2005.
- LESZCZNSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007.
- LI, J.; ZHOU, C.; GANG, W. Study on non isothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 22, p. 217-223, 2003.

LIU, X. & WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting melt intercalation. **Polymer**, v. 42, p.10013-10019, 2001.

LIU, X.; WU, Q.; L. A. BERGLUND; J. FAN; QI, Z. Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys. **Polymer**, v. 42, p. 8235-8239, 2001.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling Fluids Optimization. A Practical Field Approach**, Tulsa: PennWell Publishing Co., 1986.

MADEJOVÁ, J. FTIR: techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p.1-10, 2003.

MAILHOT, B.; MORLAT, S.; GARDETTE, J.; BOUCARD, S.; DUCHET, J.; GÉRARD, J. Photodegradation of polypropylene nanocompósitos. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, p. 163-167, 2003.

MAITI, P.; NAM, P. H.; OKAMOTO, M. Influence of crystallization on intercalation, morphology and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 35, p. 2042-2049, 2002.

MANZI-NSHUTI, C. & WILKIE, A. C. Ferrocene and ferrocenium modified clays and their styrene and EVA composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1803-1812, 2007.

MESSERSMITH, P.B. & GIANNELIS, E.P. Synthesis and barrier properties of poly (ϵ -caprolactone) - layered silicate nanocompósitos. **Journal Applied of Polymer. Science Part A**, v. 33, p. 1047-1057, 1995.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 672-680, 2006.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p.10273-10245, 2005.

MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Effects of organoclay soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocompósitos. **Polymer**, v. 44, p. 2313-2320, 2003.

NAM, P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9633-40, 2001.

OKAMOTO, M.; MORITA, S.; KOTAKA, T. Dispersed structure and ionic conductivity of smectic clay/polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 2685-2688, 2001.

OTHMAN, N.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M. Effect of Compatibilisers on mechanical and thermal prpeerties of bentonite filled polypropylene composites. **Polymer Degradation Stability**, v. 91, p. 1761-1774, 2006.

PENG, X.; LUAN, Z.; CHEN, F.; TIAN, B.; JIA, Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. **Desalination**, v.174, p. 135-143, 2005.

QIN, H.; ZHANG, S.; ZHAO, C.; FENG, M.; YANG, M.; SHU, Z. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. **Polymer Degradation Stability**, v. 85, p. 807-813, 2004.

RAMOS FILHO, F. G. **Preparação de nanocompósitos de polipropileno/bentonita: Avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica**. 2004. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

RAMOS FILHO, F. G.; MELO, T. J. A.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites Based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 383-392, 2005.

RAY, S. S. & OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p.1539-1641, 2003.

RODRIGUES, A. W. B. **Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizantes no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno**. 2006. 76f. Dissertação (Mestrado Ciências e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

SALMAN, M.; EL-ESWED, B.; KHALILI, F. Adsorption of humic acid on bentonite. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 51-56, 2007.

SAMMON, C. A.; YARWOOD, J.; EVERALL, N. An FTIR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, p. 149-158, 2000.

SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ROMERO-IBARRA, I.; ESTRADA, M. R.; CELDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 1094-1102, 2004.

SAUJANYA, C. & RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. **Polymer**, v. 42, p. 6723-6731, 2001.

SOUZA SANTOS, P. de., **Ciência e Tecnologia de argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 3, 2ª ed., 1992.

SOUZA SANTOS, P. de., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 1989.

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**, v. 82, p. 127-131, 2003.

TIDJANI, A. & WILKIE C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 33-37, 2001.

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**, v. 82, p. 133-140, 2003.

ULTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Rapra, 2004.

VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; DÍAZ, F. R. V. Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. In: 46º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2002, São Paulo-SP, **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, Brasil, 2002. p. 1860-1871.

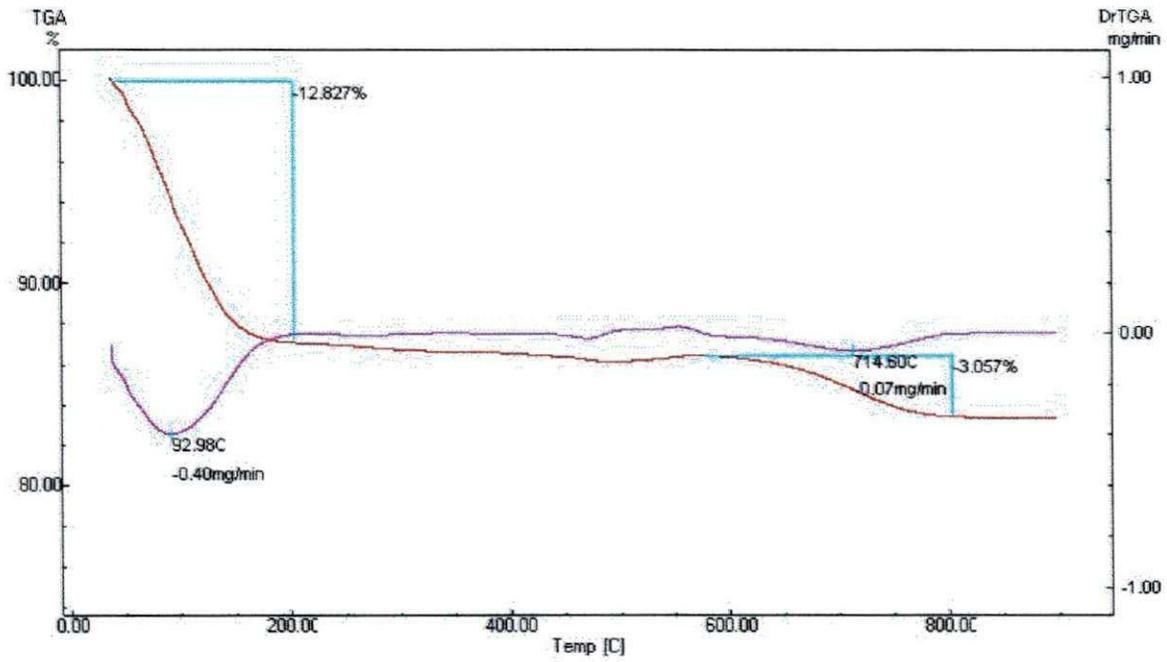
WANG, K.; LIANG, S.; ZHAO, P.; QU, C.; TAN, H.; DU, R.; QIN, Z.; FU, Q. Correlation of rheology-orientation-tensile property in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. **Acta Materialia**, v. 55, p. 3143-3154, 2007.

XIE, W.; GAO, Z.; Pan, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Material**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.

- 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**, v. 39, p. 1467-1474, 2003.
- XUE, W.; HONGPING, H.; ZHU, J.; YUAN, P. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 67, p. 1030-1036, 2007.
- YERMIYAHU, Z.; LAPIDES, I.; YARIV, S. Thermo-XRD-analysis of montmorillonite treated with protonated congo-red. Curve fitting. **Applied Clay Science**, v. 30, p. 33-41, 2005.
- YUAN, Q. & MISRA, R. D. K. Impact fracture behavior of clay reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 4421-4433, 2006.
- YUAN, Q. R. & JOHN M. P. Mechanics of polymer-clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 40, p. 290-296, 2007.
- ZANETTI, M.; CAMINO, G.; REICHERT, P.; MULHAUPT, R. Thermal behavior of poly(propylene) layered silicate nanocompósitos. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, p. 176-180, 2001.
- ZANETTI, M.; CAMINO, G.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. Synthesis and thermal behavior of layered silicate-EVA nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 4501-4507, 2001.
- ZHAO, C.; QIN, H.; GONG, F.; FENG, M.; ZHANG, S.; YANG, M. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocompósitos. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 183-189, 2005.

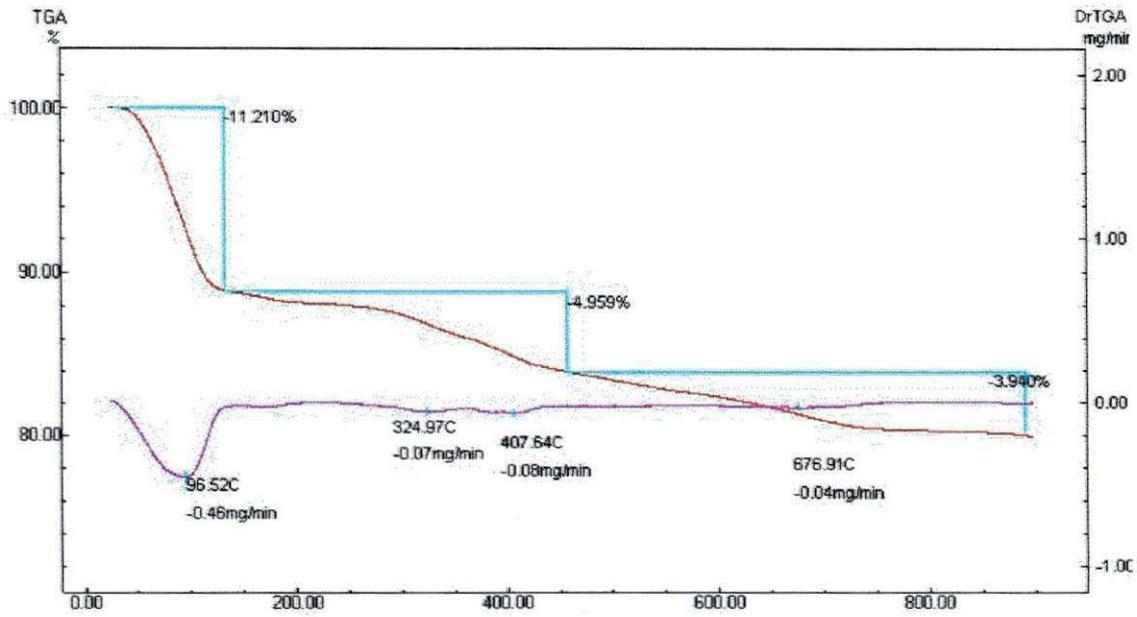
ANEXOS

ANEXO A



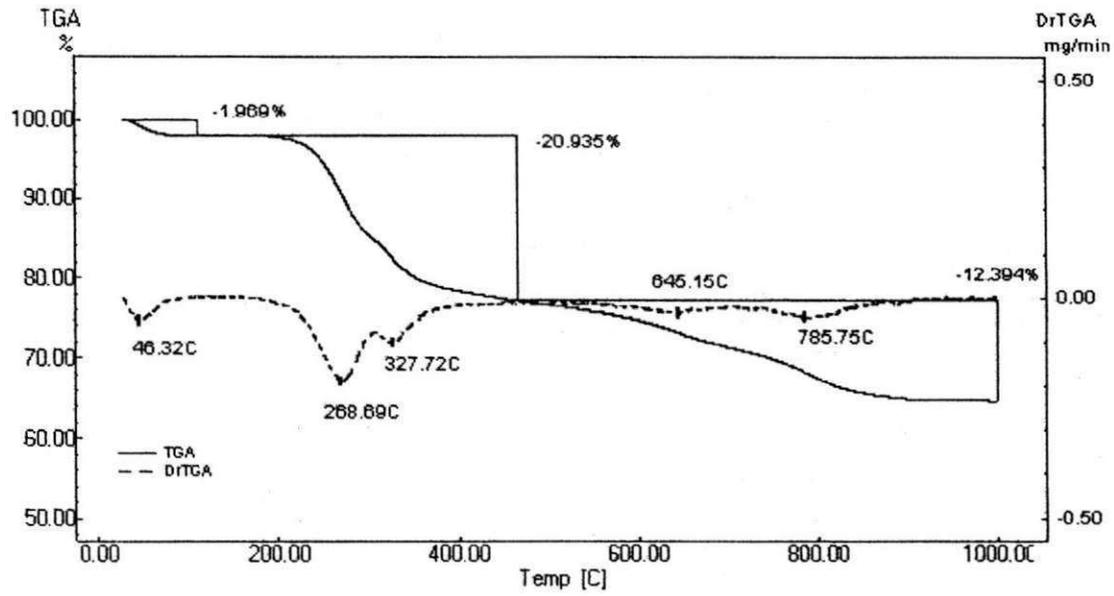
Curvas TG e DTG da bentonita natural (AN)

ANEXO B



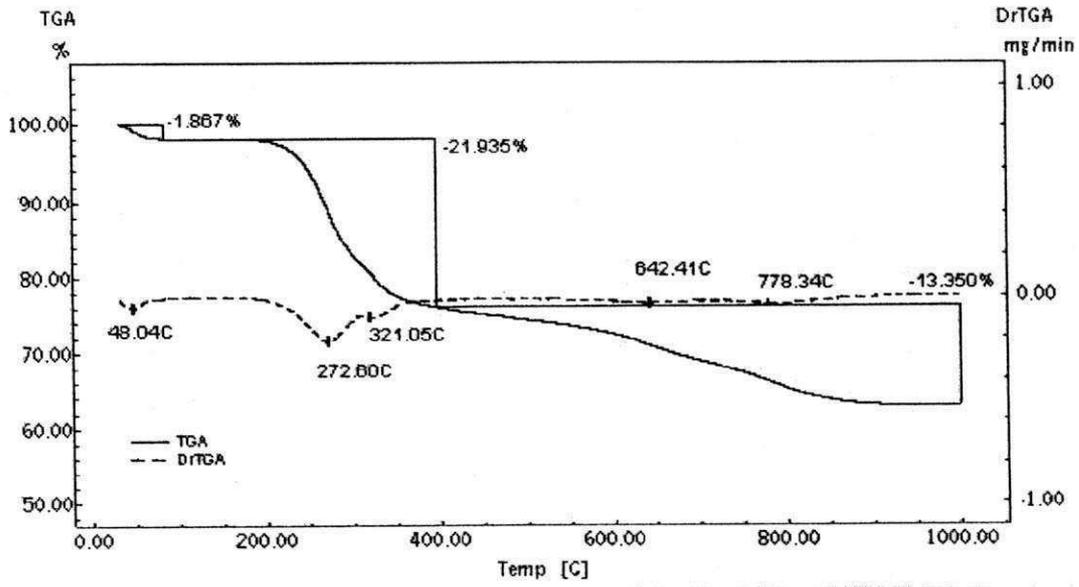
Curvas TG e DTG da bentonita purificada (AP)

ANEXO C



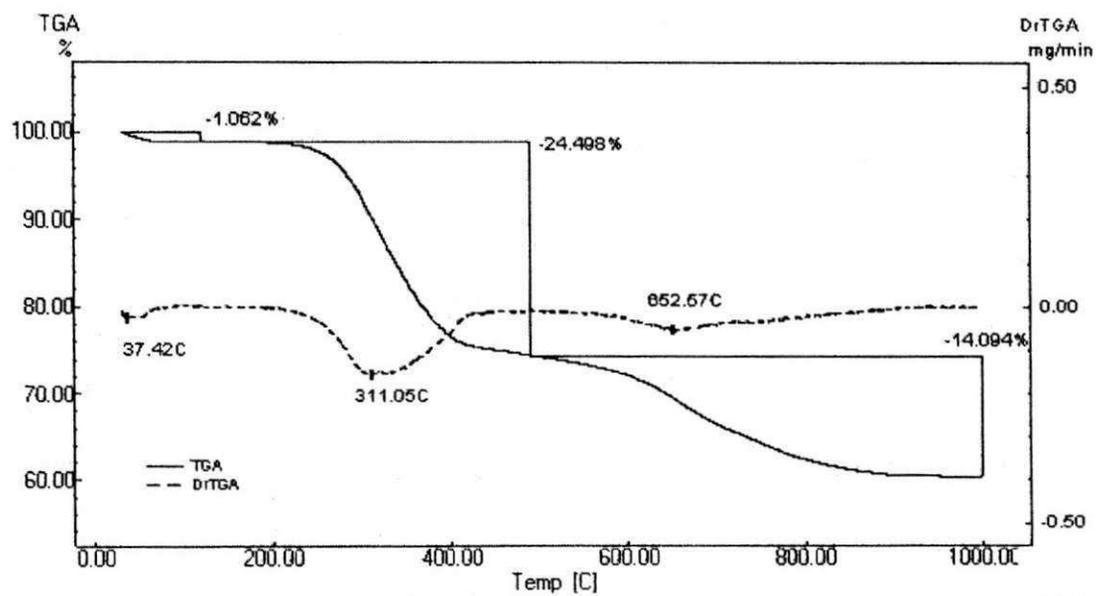
Curvas TG e DTG da bentonita natural organofilizada (ANO)

ANEXO D



Curvas TG e DTG da bentonita purificada organofilizada (APO)

ANEXO E



Curvas TG e DTG da argila organofílica comercial (C20A)