



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na  
obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio  
semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos**

Autor: Lucilene Betega de Paiva

Orientadora: Profa. Dra. Ana Rita Morales

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade  
de Engenharia Química como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Setembro / 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P166e Paiva, Lucilene Betega de  
Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos / Lucilene Betega de Paiva. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Ana Rita Morales.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bentonita. 2. Argila. 3. Minerais de argila. 4. Polipropileno. 5. Nanocompósito. I. Morales, Ana Rita. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of the potential of national and argentinean bentonites to obtain organophilic bentonites in aqueous dispersion and semi-solid medium to be applied in polymer nanocomposites

Palavras-chave em Inglês: Bentonite, Clay, Clay minerals, Polypropylene, Nanocomposite

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

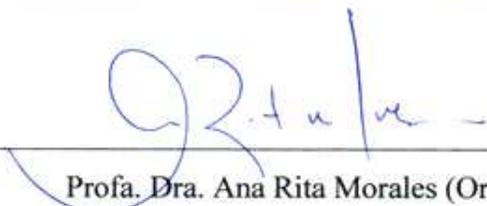
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Francisco Rolando Valenzuela Díaz, Márcia Cristina Branciforti, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Julio Roberto Bartoli

Data da defesa: 04/09/2009

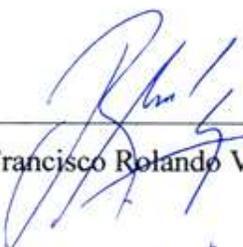
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Lucilene Betega de Paiva e aprovada em 04 de setembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



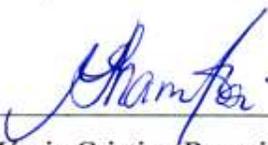
---

Profa. Dra. Ana Rita Morales (Orientadora)



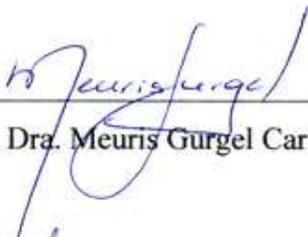
---

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz (Titular)



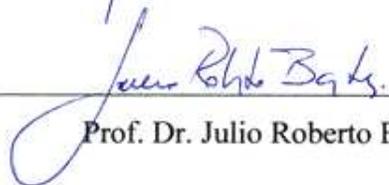
---

Profa. Dra. Marcia Cristina Branciforti (Titular)



---

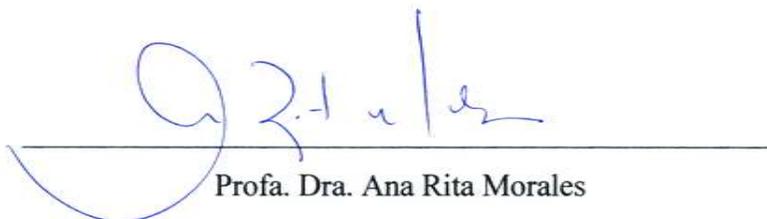
Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva (Titular)



---

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli (Titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



---

Profa. Dra. Ana Rita Morales  
Orientadora

Ao meu namorado Rubens,  
pelo apoio, amor e carinho.

## AGRADECIMENTOS

---

À minha orientadora Profa. Dra. Ana Rita Morales, pela segura orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pela paciência, e por estar sempre pronta a me ajudar. Agradeço também por contribuído muito para o meu desenvolvimento científico e profissional e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Francisco R. Valenzuela Díaz do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP pelas valiosas discussões, sugestões e colaboração oferecida, que tanto contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, e pela amizade.

À Kelly Roberta de Palma Sousa e a Andréa Arruda Martins Shimojo do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pela paciência e dedicação na condução das análises de microscopia eletrônica de varredura e medidas de área específica.

Ao Hans Michael Petri da Reoterm e ao Dirk Hauch da ThermoFischer Scientific pelo processamento dos nanocompósitos.

À Dra. Márcia Cristina Branciforti e Profa. Dra. Rosario E. S. Bretas do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar pela valiosa colaboração oferecida através da realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Juliano Martins da Cromex SA. pelo auxílio durante a condução das análises termogravimétricas.

Às empresas Flow Chemical, Ioto International, J. Reminas, Bentonit União do Nordeste e Bentonisa pelo fornecimento das amostras de argilas, e à empresa Clariant pelo fornecimento do sal quaternário de amônio.

À empresa Cromex SA. pela possibilidade de utilização de seus laboratórios para realização de parte do projeto.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Se você pode imaginar,  
também pode realizar.  
Se você pode sonhar,  
também pode ser.

*William Arthur Ward*

# PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

---

Nesta seção são listados os trabalhos resultantes desta tese.

## PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v.42, p. 8-24, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 58, p. 213-226, 2008.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Bentonitas organofílicas para nanocompósitos poliméricos: preparação e caracterização de espaçamentos basais, caráter organofílico e morfologia, *XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 14 a 17 de setembro de 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Organophilic bentonites for polymeric nanocomposites: preparation by solid-liquid and semisolid-solid reactions and characterization of basal spacings, organophilic character and morphology, *PPS-24 Polymer Processing Society Annual Meeting*, Salerno - Itália, de 15 a 19 de junho de 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Bentonitas organofílicas para nanocompósitos poliméricos: preparação e caracterização de espaçamentos basais e caráter organofílico, *9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, de 07 a 11 de outubro de 2007.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos, *51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 03 a 06 de junho de 2007.

Sete bentonitas foram avaliadas quanto ao potencial na obtenção de formas organofílicas, através da caracterização por difração de raios-X para avaliar os espaçamentos basais, pelo teste de inchamento, em água e em xileno, para avaliar o caráter a hidrofílico e organofóbico, por energia dispersiva de raios-X para identificar os elementos presentes, e da capacidade de troca de cátions pelo método de adsorção do azul de metileno. Somente uma não apresentou potencial para organofilização e foi descartada. As bentonitas que apresentaram potencial para serem organofilizadas, foram tratadas com um sal quaternário de amônio por troca de cátions em dispersão aquosa, metodologia convencionalmente usada, e intercalação em meio semi-sólido, como metodologia alternativa. Posteriormente, as bentonitas foram caracterizadas por difração de raios-X, para avaliar intercalação dos cátions orgânicos, pelo teste de inchamento, em água e em xileno, para avaliar o caráter organofílico e hidrofóbico adquirido, por energia dispersiva de raios-X para identificação dos elementos presentes. Adicionalmente, ambas bentonitas sódicas e organofilizadas, foram caracterizadas por análise termogravimétrica para avaliar a estabilidade térmica e o teor de cátions orgânicos incorporado, por microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia das partículas e por medida da área específica baseada na adsorção de nitrogênio. Todas as bentonitas adquiriram caráter organofílico. Foram preparados nanocompósitos com polipropileno e as bentonitas organofílicas obtidas. Após o processamento, foi feita uma caracterização por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de transmissão para avaliar a dispersão das bentonitas organofílicas na matriz polimérica e o tipo de estrutura formada. Foram obtidos nanocompósitos com estruturas esfoliadas, parcialmente esfoliadas e intercaladas, e intercaladas. O estudo mostra uma grande potencialidade das bentonitas em estudo na obtenção de bentonitas organofílicas para nanocompósitos poliméricos, bem como a eficiência da metodologia de organofilização em meio semi-sólido.

Palavras-chave: bentonita, montmorilonita, argila organofílica, polipropileno, nanocompósito.

## ABSTRACT

---

Seven bentonites were evaluated to verify the potential to obtain the organophilic clay. The characterization by X-ray diffraction to evaluate the basal spacings was made, as well as the characterization by swelling capacity test, in water and in xylene, to evaluate the hydrophilic and organophobic character, by X-ray dispersive energy to identify the present elements, and by cations exchange capacity using the method of blue methylene adsorption. Only one bentonite didn't show potential to be organophilized and was rejected. The bentonites that showed potential to be organophilized, were treated with a quaternary ammonium salt by cation exchange in aqueous dispersion, the conventional methodology used, and by intercalation in semi-solid medium, as an alternative methodology. Subsequently, they were characterized by X-ray diffraction, to evaluate the intercalation of the organic cations, by the swelling capacity test, in water and in xylene, to evaluate the organophilic and hydrophobic acquired, by X-ray dispersive energy to identify the present elements. Furthermore, both sodium and organophilized bentonites were characterized by thermogravimetric analysis to evaluate the thermal stability and the tenor of organic cations incorporated, by scanning electronic microscopy to evaluate the morphology of the particles, and by measurement of specific area based on the adsorption of nitrogen. All bentonites acquired organophilic character. Nanocomposites with polypropylene as matrix and the organophilic bentonites obtained were prepared. After the processing, a characterization by X-ray diffraction and by transmission electronic microscopy to evaluate the dispersion of the organophilic bentonites in the polymeric matrix and the type of structure formed were made. Nanocomposites with exfoliated, or partially exfoliated and intercalated, and intercalated structures were obtained. The study shows a large potential of the bentonites in study in obtaining organophilic bentonites for polymeric nanocomposites, as well as the efficiency of the methodology of organophilization in semi-solid medium.

Keywords: bentonite, montmorillonite, organophilic clay, polypropylene, nanocomposite.

---

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
<hr/>	
2.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	5
2.2 DEFINIÇÕES DE ARGILAS E ARGILOMINERAIS .....	8
2.2.1 Argilas .....	8
2.2.2 Argilominerais .....	9
2.2.3 Diferenças entre argila e argilomineral .....	10
2.3 BENTONITA .....	11
2.3.1 Origens da bentonita .....	11
2.3.2 Características da bentonita .....	12
2.4 MONTMORILONITA .....	14
2.5 ARGILAS ORGANOFÍLICAS .....	17
2.5.1 Considerações gerais .....	17
2.5.2 Mecanismos de interação dos argilominerais com compostos orgânicos ....	20
2.5.3 Metodologias de preparação de argilas organofílicas .....	21
2.5.3.1 Intercalação de compostos orgânicos por reação de troca de cátions ...	22
2.5.3.2 Intercalação de compostos orgânicos por interações íon-dípolo .....	24
2.5.4 Estruturas das argilas organofílicas .....	25
2.5.5 Compostos orgânicos utilizados na preparação de argilas organofílicas .....	30
2.5.5.1 Sais quaternários de amônio e aminas .....	30
2.5.5.2 Outros tipos de compostos orgânicos .....	35
2.6 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS .....	36
2.6.1 Difração de raios-X (DRX) .....	36
2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	39
2.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	41
2.6.4 Medida de área específica .....	43

2.6.5	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	44
2.6.6	Espectrometria no infravermelho (FTIR) .....	46
2.6.7	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	46
2.6.8	Energia dispersiva de raios-X (EDX) .....	47
2.7	ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMERCIAIS .....	47
<b>CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL .....</b>		<b>49</b>
<hr/>		
3.1	INTRODUÇÃO .....	49
3.2	PARTE EXPERIMENTAL 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS	51
3.2.1	Materiais - Bentonitas .....	51
3.2.2	Técnicas utilizadas para caracterizar as bentonitas .....	52
3.2.2.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	52
3.2.2.2	<i>Medida da capacidade de inchamento em água e em xileno</i> .....	52
3.2.2.3	<i>Energia dispersiva de raios-x (EDX)</i> .....	53
3.2.2.4	<i>Determinação da capacidade de troca de cátions (CTC)</i> .....	53
3.2.2.4.1	<i>Metodologia: Adsorção do azul de metileno</i> .....	55
3.3	PARTE EXPERIMENTAL 2 – PREPARAÇÃO DAS BENTONITAS ORGANOFÍLICAS	56
3.3.1	Materiais .....	56
3.3.1.1	<i>Bentonitas</i> .....	56
3.3.1.2	<i>Sal quaternário de amônio</i> .....	56
3.3.2	Metodologias de preparação das bentonitas organofílicas .....	58
3.3.2.1	<i>Intercalação dos cátions orgânicos em dispersão aquosa</i> .....	58
3.3.2.2	<i>Intercalação dos cátions orgânicos em meio semi-sólido</i> .....	60
3.3.3	Identificação das bentonitas nas formas sódicas e organofílicas .....	61
3.3.4	Técnicas utilizadas na caracterização das bentonitas organofílicas .....	62
3.3.4.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	62
3.3.4.2	<i>Energia dispersiva de raios-X (EDX)</i> .....	62
3.3.4.3	<i>Medida da capacidade de inchamento em água e em xileno</i> .....	62
3.3.4.4	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	63
3.3.4.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	63

3.3.4.6 <i>Medida da área específica</i> .....	64
3.4 PARTE EXPERIMENTAL 3 – PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/BENTONITA ORGANOFÍLICA	65
3.4.1 Materiais .....	65
3.4.1.1 <i>Bentonitas organofílicas</i> .....	65
3.4.1.2 <i>Polipropileno</i> .....	65
3.4.1.3 <i>Polipropileno enxertado com anidrido maleico</i> .....	66
3.4.2 Preparação dos nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica ...	68
3.4.3 Técnicas utilizadas na caracterização dos nanocompósitos de polipropileno/ bentonita organofílica .....	70
3.4.3.1 <i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	70
3.4.3.2 <i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	70
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>71</b>
<hr/>	
4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PARTE EXPERIMENTAL 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS .....	71
4.1.1 Avaliação dos espaçamentos basais das bentonitas por difração de raios-X	71
4.1.2 Avaliação do caráter hidrofílico/ organofóbico das bentonitas através do teste da capacidade de inchamento em água e em xileno .....	76
4.1.2.1 <i>Capacidade de inchamento em água</i> .....	76
4.1.2.2 <i>Capacidade de inchamento em xileno</i> .....	81
4.1.3 Análise química semiquantitativa das bentonitas por EDX .....	82
4.1.4 Avaliação da capacidade de troca de cátions das bentonitas pelo método de azul de metileno .....	84
4.1.5 Conclusões parciais .....	86
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PARTE EXPERIMENTAL 2 – CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS SUBMETIDAS AOS PROCESSOS DE ORGANOFILIZAÇÃO .....	87
4.2.1 Avaliação da intercalação dos cátions diestearildimetilamônio por difração de raios-X .....	87
4.2.2 Avaliação qualitativa da composição química por análise de EDX .....	101

4.2.3 Avaliação do caráter organofílico/ hidrofóbico das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido através do teste de inchamento em água e em xileno .....	103
4.2.3.1 Capacidade de inchamento em água .....	103
4.2.3.2 Capacidade de inchamento em xileno .....	106
4.2.4 Avaliação do comportamento térmico e quantidade de sal quaternário de amônio incorporado nas bentonitas por análise termogravimétrica .....	111
4.2.5 Avaliação da morfologia das partículas das bentonitas por análise de microscopia eletrônica de varredura .....	125
4.2.6 Avaliação da área específica .....	134
4.2.7 Conclusões parciais .....	136
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PARTE EXPERIMENTAL 3 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM AS BENTONITAS ORGANOFÍLICAS .....	138
4.3.1 Aspecto visual dos corpos de prova .....	138
4.3.2 Avaliação do torque, pressões e viscosidades monitorados durante o processamento dos nanocompósitos .....	140
4.3.3 Avaliação do tipo de estrutura obtida por difração de raios-X .....	145
4.3.4 Avaliação da dispersão das bentonitas organofílicas na matriz de polipropileno por microscopia eletrônica de transmissão .....	156
4.3.5 Conclusões parciais .....	172
4.4 CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES .....	174
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>187</b>
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>189</b>
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>191</b>
<hr/>	

**APÊNDICES ..... 209**

---

APÊNDICE A – Registros dos ensaios de inchamento em água e em xileno das bentonitas sódicas e organofílicas ..... 209

APÊNDICE B – Espectros de EDX das bentonitas sódicas e organofílicas ..... 215

APÊNDICE C – Relatórios de processamento dos nanocompósitos ..... 223

APÊNDICE D – Cálculos efetuados com os parâmetros de processamento dos nanocompósitos para obtenção das viscosidades ..... 235

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tipos de estruturas dos nanocompósitos (adaptado de BEYER, 2002).	7
Figura 2.2 - Gráfico do consumo de bentonita em diferentes áreas de aplicação (adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006) .....	14
Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura de camadas da montmorilonita (adaptado de DENNIS <i>et al.</i> ) .....	16
Figura 2.4 - Esquema de troca de cátions em argila .....	22
Figura 2.5 - Esquema de interações íon-dípolo entre cátions e moléculas polares (adaptado de MORRISON e BOYD, 1996) .....	24
Figura 2.6 - Arranjos estruturais de cátions alquilamônio nas galerias das esmectitas: a) monocamada, b) bicamada, c) camada pseudotrimolecular, e (d, e) arranjos tipo parafina de cátions dialquilamônio com diferentes ângulos de inclinação das cadeias alquílicas (adaptado de BERGAYA, THENG E LAGALY, 2006) .....	26
Figura 2.7 - Variação dos espaçamentos basais de montmorilonita modificada com cátions alquilamônio de diferentes comprimentos de cadeia levando à formação de estruturas monocamada (0→I), bicamada (I → I') e camada pseudotrimolecular (II→ II') de cátions alquilamônio entre as camadas de argila (adaptado de LAGALY, GONZALEZ E WEISS, 1976) .....	27
Figura 2.8 - Modelos de agregação de cadeias alquílicas proposto por Vaia, Teukolsky e Giannelis (1994): a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário: desordem no plano e interligação para formar estruturas quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino .....	28

Figura 2.9 - Configurações moleculares de surfactantes com cadeias carbônicas de diferentes tamanhos intercalados em argilas com diferentes capacidades de troca de cátions, obtidos por Hackett, Manias e Giannelis (1998) em modelagem molecular: a) monocamada (C9, CTC= 0,8 meq/g); b) bicamada (C11, CTC=1,0 meq/g); c) tricamada (C19, CTC=1,5 meq/g) .....	29
Figura 2.10 - Difractogramas obtidos por Pozsgay <i>et al.</i> (2004) para montmorilonita modificada com várias concentrações de cloreto de cetilpiridínio ..	37
Figura 2.11 - Gráfico de espaçamentos basais, $d(001)$ , versus concentração de octadeciltrimetilamônio obtido por Xi <i>et al.</i> (2004) .....	38
Figura 2.12 - Micrografias da a) esmectita sódica, b) esmectita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio (LEE e KIM, 2002) .....	39
Figura 2.13 - Micrografias obtidas por Kozak e Domba (2004): a) montmorilonita sódica; b) montmorilonita modificada com cloreto (butoximetil) dimetildodecilamônio; c) montmorilonita modificada com cloreto dimetildodecil(dodeciloximetil)amônio e d) montmorilonita modificada com cloreto (benziloximetil)dimetildodecilamônio .....	40
Figura 2.14 - Micrografia obtida por Lee e Kim (2002) para esmectita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio na concentração de a) 1,0 vez a CTC e b) 2,5 vezes a CTC .....	41
Figura 2.15 - Micrografias obtidas por Lee <i>et al.</i> (2005) a) montmorilonita sódica e b) montmorilonita cálcica (a) camadas não expandidas e (b) camadas moderadamente expandidas, ambas modificadas com brometo de hexadeciltrimetilamônio .....	42

Figura 2.16 - Curvas termogravimétricas obtidas por Lee e Lee (2004) para montmorilonita sódica (MMT-III), montmorilonita intercalada com sal de hexadecilamina (HDA-M), e montmorilonita modificada com cátions cetiltrimetilamônio (CTMA-M) .....	45
Figura 3.1 - Fluxograma da preparação das bentonitas organofílicas em dispersão aquosa .....	59
Figura 3.2 - Fluxograma da preparação das bentonitas organofílicas em meio semi-sólido .....	61
Figura 3.3 - Esquema do mecanismo de interação entre grupos anidrido maleico enxertados em polipropileno e argila organofílica (adaptado de Hasegawa <i>et al.</i> , 2000) .....	67
Figura 3.4 - Vista frontal da microextrusora HAAKE MiniLab II .....	69
Figura 3.5 - Vista da microextrusora HAAKE MiniLab II aberta .....	69
Figura 3.6 - Roscas da microextrusora HAAKE MiniLab II .....	70
Figura 4.1 - Difratoograma de raios-X da Vulgel e espaçamento basal calculado .....	71
Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X da TEC-09 e espaçamento basal calculado ...	72
Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X da Reminas Natural e espaçamento basal calculado .....	72
Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X da Reminas Sódica e espaçamento basal calculado .....	73

Figura 4.5 - Difratoograma de raios-X da Soleminas Dye-10 e espaçamento basal calculado .....	73
Figura 4.6 - Difratoograma de raios-X da Bentogel Patag e espaçamento basal calculado .....	74
Figura 4.7 - Difratoograma de raios-X da Brasgel PBS50 e espaçamento basal calculado .....	74
Figura 4.8 - Modos de associação de partículas em suspensões de argila: a) partículas dispersas; b) face a face; c) face a aresta; d) aresta a aresta (LUCKHAM e ROSSI, 1999) .....	80
Figura 4.9 - Modelo da estrutura <i>house of cards</i> (adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006) .....	80
Figura 4.10 - Difratoogramas de raios-X da Vulgel S, Vulgel O1 e Vulgel O2 e espaçamentos basais calculados .....	87
Figura 4.11 - Difratoogramas de raios-X da TEC-09 S, TEC-09 O1 e TEC-09 O2 e espaçamentos basais calculados .....	88
Figura 4.12 - Difratoogramas de raios-X da Reminas S, Reminas O1 e Reminas O2 e espaçamentos basais calculados .....	88
Figura 4.13 - Difratoogramas de raios-X da Soleminas Dye-10 S, Soleminas Dye-10 O1 e Soleminas Dye-10 O2 e espaçamentos basais calculados .....	89
Figura 4.14 - Difratoogramas de raios-X da Bentogel Patag S, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2 e espaçamentos basais calculados .....	89

Figura 4.15 - Difratoogramas de raios-X da Brasgel PBS50 S, Brasgel PBS50 O1 e Brasgel PBS50 O2 e espaçamentos basais calculados .....	90
Figura 4.16 - Separação uniforme de membro de difração da série 00l para clorita (MOORE e REYNOLDS, 1997) .....	95
Figura 4.17 - Difratoograma de raios-X do cloreto de diestearildimetilamônio, Praepagen WB .....	97
Figura 4.18 - Modelo do efeito de percolação levando a macrogelificação (BURGENTTZLÉ <i>et al.</i> , 2004) .....	110
Figura 4.19 - Curvas termogravimétricas da Vulgel S, Vulgel O1 e Vulgel O2 .....	112
Figura 4.20 - Curvas termogravimétricas da TEC-09 S, TEC-09 O1 e TEC-09 O2 ..	113
Figura 4.21 - Curvas termogravimétricas da Reminas S, Reminas O1 e Reminas O2 .....	114
Figura 4.22 - Curvas termogravimétricas da Soleminas Dye-10 S, Soleminas Dye-10 O1 e Soleminas Dye-10 O2 .....	115
Figura 4.23 - Curvas termogravimétricas da Bentogel Patag S, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2 .....	116
Figura 4.24 - Curvas termogravimétricas da Brasgel PBS50 S, Brasgel PBS50 O1 e Brasgel PBS50 O2 .....	117
Figura 4.25 – Curva termogravimétrica do cloreto de diestearildimetilamônio Praepagen WB .....	121

Figura 4.26 - Diagrama esquemático mostrando: A) uma camada de argilomineral; B) uma partícula, construída pelo empilhamento de camadas; translação e deformação de camadas podem gerar um poro lenticular; C) um agregado, mostrando um espaço interlamelar e um espaço interpartícula; e D) um conjunto de agregados, com um espaço interagregado (poro) no meio (adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006) .....	126
Figura 4.27 - Micrografias da Vulgel S, Vulgel O1 e Vulgel O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento .....	127
Figura 4.28 - Micrografias da TEC-09 S, TEC-09 O1 e TEC-09 O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento .....	128
Figura 4.29 - Micrografias da Reminas S, Reminas O1 e Reminas O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento .....	129
Figura 4.30 - Micrografias da Soleminas Dye-10 S, Soleminas Dye-10 O1 e Soleminas Dye-10 O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento .....	130
Figura 4.31 - Micrografias da Bentogel Patag S, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento .....	131
Figura 4.32 - Micrografias da Brasgel PBS50 S, Brasgel PBS50 O1 e Brasgel PBS50 O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento .....	132
Figura 4.33 - Corpos de prova dos nanocompósitos preparados na microextrusora HAAKE MiniLab II com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa .....	138
Figura 4.34 - Corpos de prova dos nanocompósitos preparados na microextrusora HAAKE MiniLab II com as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido .....	139

Figura 4.35 - Difratoogramas de raios-X da Vulgel O1 e Nano_Vulgel O1 e espaçamentos basais calculados .....	145
Figura 4.36 - Difratoogramas de raios-X da TEC-09 O1 e Nano_TEC-09 O1 e espaçamentos basais calculados .....	146
Figura 4.37 - Difratoogramas de raios-X da Reminas O1 e Nano_Reminas O1 e espaçamentos basais calculados .....	146
Figura 4.38 - Difratoogramas de raios-X da Soleminas Dye-10 O1 e Nano_Soleminas Dye-10 O1 e espaçamentos basais calculados .....	147
Figura 4.39 - Difratoogramas de raios-X da Bentogel Patag O1 e Nano_Bentogel Patag O1 e espaçamentos basais calculados .....	147
Figura 4.40 - Difratoogramas de raios-X da Brasgel PBS50 O1 e Nano_Brasgel PBS50 O1 e espaçamentos basais calculados .....	148
Figura 4.41 - Difratoogramas de raios-X da Vulgel O2 e Nano_Vulgel O2 e espaçamentos basais calculados .....	148
Figura 4.42 - Difratoogramas de raios-X da TEC-09 O2 e Nano_TEC-09 O2 e espaçamentos basais calculados .....	149
Figura 4.43 - Difratoogramas de raios-X da Reminas O2 e Nano_Reminas O2 e espaçamentos basais calculados .....	149
Figura 4.44 - Difratoogramas de raios-X da Soleminas Dye-10 O2 e Nano_Soleminas Dye-10 O2 e espaçamentos basais calculados .....	150
Figura 4.45 - Difratoogramas de raios-X da Bentogel Patag O2 e Nano_Bentogel Patag O2 e espaçamentos basais calculados .....	150

Figura 4.46 - Difratoogramas de raios-X da Brasgel PBS50 O2 e Nano_Brasgel PBS50 O2 e espaçamentos basais calculados .....	151
Figura 4.47 - Micrografias do nanocompósito Nano_Vulgel O1 .....	157
Figura 4.48 - Micrografias do nanocompósito Nano_TEC-09 O1 .....	158
Figura 4.49 - Micrografias do nanocompósito Nano_Reminas O1 .....	159
Figura 4.50 - Micrografias do nanocompósito Nano_Soleminas Dye-10 O1 .....	160
Figura 4.51 - Micrografias do nanocompósito Nano_Bentogel Patg O1 .....	161
Figura 4.52 - Micrografias do nanocompósito Nano_Brasgel PBS50 O1 .....	162
Figura 4.53 - Micrografias do nanocompósito Nano_Vulgel O2 .....	163
Figura 4.54 - Micrografias do nanocompósito Nano_TEC-09 O2 .....	164
Figura 4.55 - Micrografias do nanocompósito Nano_Reminas O2 .....	165
Figura 4.56 - Micrografias do nanocompósito Nano_Soleminas Dye-10 O2 .....	166
Figura 4.57 - Micrografias do nanocompósito Nano_Bentogel Patag O2 .....	167
Figura 4.58 - Micrografias do nanocompósito Nano_Brasgel PBS50 O2 .....	168
Figura 4.59 - Representação esquemática do sentido do corte das amostras de nanocompósitos para avaliação por microscopia eletrônica de transmissão .....	171
Figura 4.60 - CTC versus capacidade de inchamento em água das bentonitas sódicas .....	175

Figura 4.61 - Porcentagens de cálcio versus capacidade de inchamento em água das bentonitas sódicas .....	176
Figura 4.62 - Espaçamentos basais das bentonitas sódicas versus espaçamentos basais das bentonitas organofílicas .....	178
Figura 4.63 - CTC das bentonitas sódicas versus capacidades de inchamento em xileno das bentonitas organofílicas .....	178
Figura 4.64 - CTC das bentonitas sódicas versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos .....	180
Figura 4.65 - Espaçamentos basais das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa versus espaçamentos basais de seus respectivos nanocompósitos .....	181
Figura 4.66 - Espaçamentos basais das bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido versus espaçamentos basais de seus respectivos nanocompósitos .....	182
Figura 4.67 - Capacidades de inchamento em xileno (após repouso de 24 horas sem agitação) das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão de seus respectivos nanocompósitos .....	182
Figura 4.68 - Capacidades de inchamento em xileno (após repouso de 24 horas sem agitação) das bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão de seus respectivos nanocompósitos .....	183
Figura 4.69 - Capacidades de inchamento em xileno (após agitação e repouso de 24 horas) das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão de seus respectivos nanocompósitos ..	184

Figura 4.70 - Capacidades de inchamento em xileno (após agitação e repouso de 24 horas) das bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão de seus respectivos nanocompósitos .. 184

Figura 4.71 - Impurezas das bentonitas versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos ..... 185

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Diferenças entre argila e argilomineral (adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006) .....	10
Tabela 2.2 - Importantes usos da bentonita (adaptado de LAGALY e ZIESMER, 2003) .....	13
Tabela 2.3 - Tipos de sais quaternários de amônio usados para preparação de argilas organofílicas .....	31
Tabela 2.4 - Cloretos de (alquiloximetil)dimetildodecilamônio empregados por Kozak e Domba (2004) na preparação de montmorilonitas organofílicas e seus respectivos espaçamentos basais .....	33
Tabela 2.5 - Espaçamentos basais de montmorilonita modificada com várias concentrações de cloreto de cetilpiridínio por Pozsgay <i>et al.</i> (2004) .....	37
Tabela 2.6 - Argilas organofílicas comerciais: fabricantes, linhas comerciais e aplicações .....	48
Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas Praepagen WB .....	57
Tabela 3.2 - Identificação das bentonitas sódicas e organofilizadas .....	61
Tabela 3.3 - Propriedades físicas, mecânicas e térmicas do PP Polibrasil® XM6150K .....	65
Tabela 3.4 - Propriedades do polipropileno enxertado com anidrido maleico OREVAC CA-100 .....	67
Tabela 4.1 - Ângulos de difração e espaçamentos basais das bentonitas sódicas .....	75

Tabela 4.2 - Classificação dos inchamentos com base na escala adotada por Díaz (1994) .....	76
Tabela 4.3 - Capacidade de inchamento em água das bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 .....	77
Tabela 4.4 - Composições em % de elemento da Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 .....	82
Tabela 4.5 - Resultados da CTC e das áreas específicas das bentonitas obtida pelo método de azul de metileno .....	84
Tabela 4.6 - Ângulos de difração e espaçamentos basais das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido .....	91
Tabela 4.7 - Comparação entre espaçamentos basais experimentais e teóricos e desvios de valores observados .....	96
Tabela 4.8 - Valores teóricos e experimentais das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido .....	100
Tabela 4.9 - Principais elementos identificados nas bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido .....	102
Tabela 4.10 - Capacidade de inchamento em água das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido .....	104
Tabela 4.11 - Capacidade de inchamento em xileno das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido .....	107

Tabela 4.12 - Resultados das análises termogravimétricas das bentonitas sódicas, organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido e do cloreto de diestearildimetilamônio Praepagen WB .....	118
Tabela 4.13 - Dimensões aproximadas das maiores e menores partículas das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido ..	133
Tabela 4.14 - Áreas específicas das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido .....	135
Tabela 4.15 - Torque da microextrusora HAAKE MiniLab II durante o processamento dos nanocompósitos em cinco, dez e quinze minutos .....	141
Tabela 4.16 - Pressões na entrada (p-D1) e na saída (p-D3) do canal backflow durante o processamento dos nanocompósitos em cinco, dez e quinze minutos .....	142
Tabela 4.17 - Viscosidades em cinco, dez e quinze minutos de processamento dos nanocompósitos .....	144
Tabela 4.18 - Ângulos de difração e espaçamentos basais das bentonitas organofilizadas em solução aquosa e em meio semi-sólido e dos respectivos nanocompósitos .....	152
Tabela 4.19 - Propriedades das bentonitas sódicas .....	174
Tabela 4.20 - Propriedades das bentonitas sódicas versus bentonitas organofílicas.	177
Tabela 4.21 - Propriedades das bentonitas sódicas versus nanocompósitos .....	179
Tabela 4.22 - Propriedades das bentonitas organofílicas versus nanocompósitos ...	180

## NOMENCLATURA

---

$\eta$  = viscosidade

$^{\circ}\text{C}$  = graus Celsius

$^{\circ}\text{F}$  = graus Fahrenheit

$\text{\AA}$  = angstrom ( $10^{-10}$  metro)

CTC = capacidade de troca de cátions

d = espaçamento basal ou distância interplanar basal

d(001) = espaçamento basal dos planos (001)

FTIR = espectrometria vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

J/m = Joule por metro

K = Kelvin

kV = quilo Volt

$\mu\text{m}$  = micrometro ( $10^{-6}$  metro)

mA = mili Ampère

meq = miliequivalente

mPa.s = mili Pascal por segundo ( $10^{-3}$  Pascal / segundo)

nm = nanometro ( $10^{-9}$  metro)

OH = hidroxila

Pa = Pascal

Pa.s = Pascal por segundo

MPa = mega Pascal ( $10^6$  Pascal)

N.m = Newton por metro

rpm = rotações por minuto

$\theta$  = ângulo de difração

TGA = análise termogravimétrica

u. a. = unidade arbitrária

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM = American Society for Testing and Materials

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

---

Argilas são materiais conhecidos e usados desde a antiguidade e que atualmente apresentam inúmeras aplicações e uso crescente. Bergaya e Lagaly (2006) acreditam que argilas e argilominerais modificados ou não, serão reconhecidos como os materiais do século XXI, por serem abundantes, baratos e corretos do ponto de vista ambiental. Além disso, deve ser considerada a variedade de argilas existentes e também as interessantes propriedades que estes materiais apresentam, como por exemplo, capacidade de inchamento em água, capacidade de adsorção, propriedades reológicas e coloidais, entre outras.

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite que novos materiais e novas aplicações sejam criados.

Um campo da modificação de argilas está direcionado à ciência de materiais, onde argilas são tratadas com compostos orgânicos para obtenção de argilas organofílicas, que podem ser utilizadas em diversas aplicações, com destaque na área de nanocompósitos poliméricos, um dos campos mais desenvolvidos da nanotecnologia. Argilas organofílicas têm diversas aplicações e são consideradas materiais de grande importância atualmente e para o futuro próximo, pois são essenciais para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. A argila bentonita tem sido a mais utilizada nesta aplicação, devido ao seu potencial para ser dispersa em matriz polimérica por ter partículas com unidades de tamanho nanométrico, formando materiais nanocompósitos com propriedades térmicas, mecânicas e de barreira superiores.

Diversas metodologias podem ser empregadas na modificação de argilas: troca de cátions interlamelares por cátions de sais quaternários de amônio, adsorção, troca de íons com íons inorgânicos e complexos catiônicos, enxerto de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intrapartícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilominerais esmectíticos e tratamentos físicos como liofilização, ultra-som e plasma (BERGAYA e LAGALY, 2001).

A metodologia mais utilizada na preparação de argilas organofílicas para nanocompósitos é a troca de cátions em dispersão aquosa, que consiste em dispersar a

argila em água e realizar uma troca dos cátions interlamelares (geralmente sódio) por cátions orgânicos, mudando a sua natureza hidrofílica para organofílica.

A obtenção de argilas organofílicas por troca de cátions já vem sendo realizada há bastante tempo e atualmente existe uma vasta literatura internacional que mostra a modificação de argilas através desta metodologia, principalmente na literatura relacionada a nanocompósitos. Os trabalhos, em geral descrevem a preparação das argilas organofílicas em escala de laboratório, com bentonitas de diferentes fornecedores e regiões e diversos sais quaternários de amônio.

No Brasil, também já existem diversos trabalhos acadêmicos sobre modificação de argilas por troca de cátions, e como na literatura internacional, estes trabalhos descrevem a obtenção dessas argilas em escala de laboratório e são em grande parte direcionados à preparação de nanocompósitos. Embora já sejam apresentados vários estudos acadêmicos, argilas organofílicas comerciais nacionais estão começando a ser desenvolvidas.

Além disso, não são apresentadas possibilidades mais baratas e/ou mais simples de preparação de argilas organofílicas.

Baseado nos fatores mencionados acima, e pelo fato das argilas organofílicas comerciais serem materiais importados e com custo elevado para o mercado nacional, esse trabalho tem como objetivos:

- Avaliar o potencial de bentonitas nacionais e argentinas para utilização na obtenção de bentonitas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos, como proposta alternativa às argilas organofílicas comerciais disponíveis;

- Promover a organofilização das bentonitas potenciais, comparando-se duas metodologias. Uma é a troca de cátions em dispersão aquosa, convencionalmente empregada, e muito citada na literatura. A segunda é uma adaptação da metodologia de intercalação em meio sólido, que é ainda pouco explorada na literatura, sendo chamada neste trabalho como intercalação no estado semi-sólido. Esta metodologia está sendo avaliada como proposta alternativa à preparação em dispersão aquosa, por ser de execução mais simples e não requerer grandes quantidades de água, o que reduz o custo do processo além de torná-lo mais adequado do ponto de vista ambiental;

- Caracterizar as bentonitas organofílicas preparadas para avaliar a eficácia das metodologias propostas na obtenção de argilas organofílicas;
- Avaliar o desempenho das bentonitas organofílicas na obtenção de nanocompósitos poliméricos com matriz de polipropileno;
- Avaliar como características iniciais das bentonitas influenciam na eficiência da organofilização e na obtenção dos nanocompósitos.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos constituem uma classe de materiais compósitos em que um agente de reforço (nanocarga), contendo pelo menos uma dimensão em escala nanométrica, é disperso em nível nanométrico em uma matriz polimérica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Embora os termos “nanocompósito” e “nanomaterial” somente foram introduzidos recentemente, materiais desse tipo (como por exemplo, borrachas carregadas com negro de fumo) têm sido produzidos em escala industrial por mais de cinco décadas. Porém, o conceito de polímeros reforçados em escala nanométrica com silicatos em camada foi creditado aos pesquisadores do Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota como um novo desenvolvimento na década de 1980, quando começaram a ser desenvolvidos nanocompósitos de poliamida-6 e argila (CHIGWADA e WILKIE, 2003; KARGER-KOCSIS e WU, 2004).

Atualmente, os sistemas baseados em polímeros e argilas organofílicas representam um dos mais avançados em tecnologia de polímeros, e são uma alternativa aos compósitos convencionais e blendas.

Os sistemas mais comuns são os de matrizes poliméricas, como poliolefinas, poli(metacrilato de metila), poliamidas, poliuretanos, epóxi entre outras, e argilas organofílicas como agente de reforço. No entanto, outros agentes de reforço como alumina, nanotubos de carbono, ouro, prata e grafita, embora em menor escala, também vêm sendo utilizados (GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004).

Devido às interações interfaciais que ocorrem em nível nanométrico esses materiais são produzidos com uma baixa porcentagem do agente de reforço quando comparados a um compósito convencional, porém com menor densidade e propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama superiores (BEYER, 2002).

A preparação de nanocompósitos de polímeros e argilas organofílicas é realizada basicamente por três métodos (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; BEYER, 2002; ZHU *et al.*, 2002):

- Intercalação do fundido: a mistura entre a argila organofílica e o polímero é feita com o polímero no estado fundido, geralmente através de processos de extrusão. Se a argila organofílica tem compatibilidade com o polímero, as cadeias poliméricas migram para lacunas existentes entre as camadas de argila formando o nanocompósito. É o método mais empregado em escala industrial, por ser versátil e mais adequado do ponto de vista ambiental, pois não requer o uso de solventes;

- Esfoliação-adsorção: a argila organofílica é imersa em um solvente em que o polímero é solúvel e ocorre a delaminação das camadas da argila. Depois de feita a mistura entre a argila organofílica e o polímero o solvente é evaporado e as superfícies de ambos os componentes se reúnem. No entanto, não é um método adequado para ser empregado em escala industrial devido às grandes quantidades de solvente requeridas;

- Polimerização intercalativa *in situ*: a argila organofílica é delaminada no monômero líquido ou em uma solução monomérica, o monômero migra para as lacunas existentes entre as camadas da argila e então ocorre a polimerização entre superfícies intercaladas. A reação de polimerização pode ser iniciada por calor, radiação ou por um iniciador adequado.

Três principais tipos de estruturas, que estão representados na Figura 2.1, podem ser obtidos quando uma argila organofílica é dispersa em uma matriz polimérica: estrutura de fase separada, quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila levando à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional; estrutura intercalada, quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, com aumento dos espaçamentos basais das camadas estruturais da argila, e que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional; e estrutura esfoliada, onde a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximiza as interações polímero-argila e leva a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas do material.

Nanocompósitos poliméricos estão sendo empregados principalmente na área de embalagens e indústrias automotivas, mas também encontram aplicações em outras áreas como aeroespaciais, eletrônicas e em aplicações biotecnológicas (SCHMIDT, SHAH e GIANNELLIS, 2002; GORRASI *et al.*, 2003; LUO e DANIEL, 2003). Na área de embalagem a aplicação de nanocompósitos visa à melhoria das propriedades de barreira a

gases para filmes e embalagens rígidas, enquanto na área automobilista o objetivo é a melhoria das propriedades mecânicas e a redução de peso de peças, devido à menor concentração de “carga” requerida no compósito.

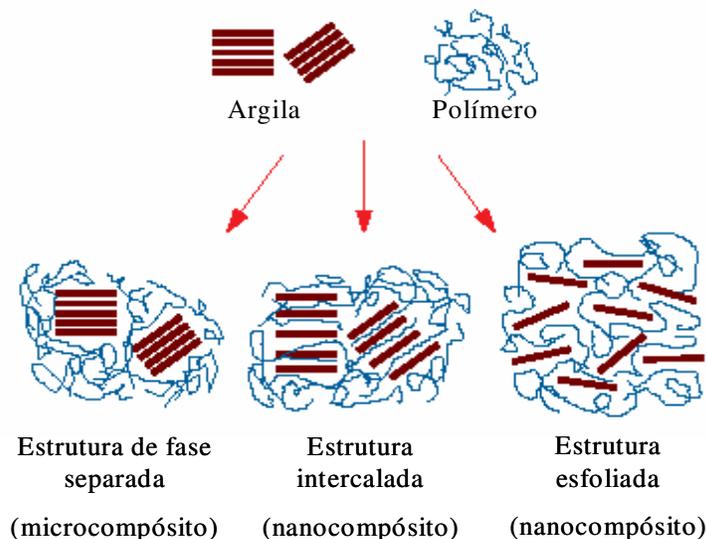


Figura 2.1 - Tipos de estruturas dos nanocompósitos (adaptado de BEYER, 2002)

General Motors, Honeywell, Bayer - Durethan®, Nanocor, PolyOne, Foster Corp, Nobel Polymers, Triton Systems Inc., RTP Company, Dow Wires & Cable Compounds, U. S. Global Space Inc., Nanophase Technologies Corp e Atlanna Chemie AG, Owens Corning, Zyvez Corp, DSM Somos e Braskem, entre outras, são empresas que estão trabalhando com nanocompósitos poliméricos e suas aplicações em diversos segmentos (STEWART, 2004; PAIVA, 2005).

Nesta revisão bibliográfica não serão abordadas informações detalhadas sobre os nanocompósitos poliméricos, pois a mesma visa abordar aspectos sobre argilas organofílicas que é objeto de estudo desta tese. No entanto, informações detalhadas sobre nanocompósitos poliméricos, incluindo técnicas de preparação, propriedades, técnicas de caracterização e aplicações e um estudo feito sobre nanocompósitos de polipropileno/polipropileno graftizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica podem ser encontradas em trabalho prévio, Paiva (2005).

## 2.2 DEFINIÇÕES DE ARGILAS E ARGILOMINERAIS

Ainda não há uma nomenclatura uniforme para argila e argilomineral, de forma que ainda não há consenso no significado dos termos argila e argilomineral. Aparentemente, Georgius Agrícola (1494-1555), o “pai” da geologia, foi o primeiro a formalizar a definição de argila. Quase cinco séculos depois, o JCNs (*joint nomenclature committees*) formado pela junção dos comitês de nomenclatura *Association Internationale pour l'Etude des Argiles* (AIPEA) e o *Clay Minerals Society* (CMS) fizeram o mais recente esforço no sentido de normalizar a nomenclatura dos termos argila e argilomineral (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

### 2.2.1 Argilas

O JCNs define argila como um material de ocorrência natural composto principalmente de minerais finamente granulados, que é geralmente plástico em contato com quantidades adequadas de água e se torna rígido após secagem ou queima (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

Algumas literaturas consideram que argilas são rochas finamente divididas, constituídas essencialmente de argilominerais, podendo conter minerais associados<sup>1</sup> e matéria orgânica. No entanto, a posição do JCNs no uso de termo argila como rocha ainda é indeterminado.

O tamanho de partícula é um parâmetro chave em todas as definições de argila, porém, o limite aceito varia de acordo com a área de estudo: em geologia argila é um termo dado a uma rocha composta de pelo menos 50% do material com partículas < 2 µm; em engenharia e ciência do solo o tamanho de partículas é comumente < 4µm, enquanto em ciência dos colóides o valor < 1µm é geralmente aceito (MOORE e REYNOLDS, 1997; BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

---

<sup>1</sup> Minerais não-filossilicatos, como carbonatos, feldspatos, e quartzo junto com (hidr)óxidos de ferro e alumínio, que não dão plasticidade à argila. São também chamados de constituintes não-argilosos, ou minerais acessórios (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

O JCNs também especifica que as propriedades plásticas de uma argila não precisam quantificação, uma vez que a plasticidade<sup>2</sup> é afetada por muitos fatores, incluindo composição química e agregação de partículas.

As argilas segundo o *Bureau Of Mines* dos Estados Unidos são classificadas em: caulins (*china-clay*); argilas plásticas para cerâmica branca (*ball-clays*); argilas refratárias (*fire clays*), incluindo as argilas para louça; bentonitas; terras fuller; argilas diversas (SANTOS, 1989).

Na antiguidade as argilas eram utilizadas para a fabricação de objetos do tipo “barro cozido” como vasos, tijolos, estatuetas, etc. Mais adiante, a extração passou a ser voltada para a preparação de porcelana. Atualmente, as argilas são indispensáveis à vida moderna e isso se deve ao conjunto de propriedades que confere facilidade no manuseio, o que permite que sejam desenvolvidas muitas aplicações industriais como, por exemplo, em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, louças sanitárias, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. (CHAGAS, 1996; SANTOS, 1989; FILHO, 1998; BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

### 2.2.2 Argilominerais

Da mesma forma que o termo argila, ‘argilomineral’ também é difícil de ser definido. Como primeira aproximação, o termo significa uma classe de filossilicatos hidratados que compõem a fração finamente granulada de rochas, sedimentos e solos (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

A definição mais atual é a do JNCs que propõem que argilominerais são minerais filossilicatos e minerais que dão plasticidade à argila e que endurecem após secagem ou queima.

A origem do material não é parte da definição de argilomineral de acordo com JCNs, e ao contrário de argila que deve ser de origem natural, um argilomineral pode ser

---

<sup>2</sup> Plasticidade pode ser definida como a habilidade (de um material argiloso) ser moldado em uma certa forma sem romper quando uma tensão é aplicada, e manter a forma após remoção da tensão (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

tanto de origem natural quanto sintética. O tamanho de partículas também não é um critério na definição de argilomineral dada pelo JCNs. Portanto, filossilicatos de qualquer tamanho podem ser considerados argilominerais (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

Os argilominerais são tradicionalmente classificados como ‘silicatos’ mas, desde que têm mais oxigênio do que Si, Al, ou Mg em suas composições químicas, podem ser considerados como (hidr)óxidos de silício, alumínio ou magnésio.

Alternativamente argilominerais podem ser considerados como *sais* de poliânions rígidos (bidimensionais) com raio infinito e cátions compensadores (trocáveis), ou ainda como *polímeros inorgânicos* formados por dois monômeros básicos: o octaedro que forma as folhas octaédricas contínuas e o monômero básico de sílica tetraédrica que por sua vez se liga em um ou ambos os lados da folha octaédrica (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

### 2.2.3 Diferenças entre argila e argilomineral

As diferenças entre argila e argilomineral devem ser sempre levadas em consideração, de acordo com as definições apresentadas nos itens 2.2.1 e 2.2.2. A literatura e também a área comercial frequentemente utiliza erroneamente o termo argila para argilomineral. Na Tabela 2.1 são apresentadas de maneira simplificada as diferenças entre argila e argilomineral.

Tabela 2.1 - Diferenças entre argila e argilomineral  
(adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006)

Argila	Argilomineral
Natural	Natural e sintética
Finamente granulada (<2 µm ou <4 µm)	Não há critério de tamanho de partículas
Filossilicatos são principais constituintes	Pode incluir não-filossilicatos
Plástica <sup>a</sup>	Plástica
Endurece após secagem ou queima	Endurece após secagem ou queima

<sup>a</sup> Com algumas exceções como as *flint-clays*

## 2.3 BENTONITA

### 2.3.1 Origens da bentonita

O nome bentonita foi proposto no ano de 1898 por Knight (apud GRIM e GUVEN, 1978) para um material semelhante à argila com propriedades saponáceas, proveniente de formações da era mesozóica, encontrado na região de Fort Benton em Wyoming (E.U.A).

Em 1917, Hewitt e Wherry (apud GRIM e GUVEN, 1978) primeiro estabeleceram que esta argila seria um produto da alteração da cinza vulcânica, embora Condra (1908 apud GRIM e GUVEN, 1978) tenha sugerido esta origem para uma argila similar do norte de Nebraska.

Ross e Shannon (1926 apud GRIM e GUVEN, 1978) apresentaram a seguinte definição para uma bentonita: “Bentonita é uma rocha composta essencialmente de um mineral cristalino semelhante à argila formada por desvitrificação e alteração química de um material vítreo ígneo, geralmente um tufo ou cinza vulcânica”. Posteriormente, esses autores ressaltaram que essa argila tem um hábito micáceo e fácil clivagem, alta birrefringência, e textura herdada da cinza vulcânica, geralmente é composta de montmorilonita, enquanto a beidelita a compõem com menos frequência.

De acordo com Wright (1968, apud GRIM e GUVEN, 1978) o termo bentonita é bem estabelecido para qualquer argila que é composta essencialmente por um argilomineral do grupo das esmectitas<sup>3</sup>, cujas propriedades físicas são ditadas pelo respectivo argilomineral.

Atualmente existem muitas argilas designadas como bentonitas que não são provenientes da cinza vulcânica. Estudos relacionados com a base de composições mostram que algumas bentonitas podem ter origem da alteração hidrotérmica, geralmente de rochas ígneas, alteração deutérica de materiais ígneos, modos mistos e incertos e em alguns casos não têm origens estabelecidas, e conseqüentemente a definição de bentonita usada não inclui o tipo de origem (GRIM e GUVEN, 1978).

---

<sup>3</sup> Grupo das esmectitas é formado pelos argilominerais montmorilonita, beidelita, nontronita, volconsoíta, saponita, sauconita e hectorita (SANTOS, 1989).

### 2.3.2 Características da bentonita

Bentonita é uma argila de granulação muito fina, composta essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%. Adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita.

Para uso industrial existem dois tipos de bentonitas: as que incham quando colocadas em água e as que não incham.

As bentonitas que incham são caracterizadas pela capacidade de inchar até 20 vezes o volume da argila seca quando imersas em água. Quimicamente apresentam teores apreciáveis de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e o sódio (presente no argilomineral) é o cátion trocável predominante. As bentonitas sódicas são as que apresentam maior número de aplicações do que qualquer outro tipo de argila (SANTOS, 1989).

As bentonitas que não incham são idênticas em composição mineralógica às bentonitas que incham, porém diferem-se nos cátions trocáveis, que são predominantemente o cálcio e o magnésio que impossibilitam a argila inchar (SANTOS, 1989).

As bentonitas têm muitos usos industriais e ambientais importantes que estão se expandindo todos os anos. Segundo Lagaly e Ziesmer (2003, p.107) “estão sendo usadas aproximadamente 10 milhões de toneladas de bentonitas por ano em inumeráveis aplicações”.

As maiores aplicações das bentonitas estão em pelotização de minério de ferro, fundição e fluidos de perfuração de petróleo. No entanto, o uso de bentonitas em outras áreas como leito sanitário para gatos, aplicações ambientais e nanocompósitos poliméricos está em crescimento. Na Tabela 2.2 estão importantes usos da bentonita divididos em aplicações de largos e pequenos volumes e na Figura 2.2 pode ser visualizada uma classificação sobre o consumo de bentonita em diferentes campos de aplicação.

A maior produção mundial de bentonita sódica provém de Wyoming, Dakota do Sul e Montana, nos Estados Unidos. Segundo o Departamento Nacional de Produção

Mineral (DNPM) devido à abundância de reservas mundiais de bentonita, a sua estimativa não vem sendo publicada.

Ainda segundo dados do DNPM publicados em 2007 as reservas (medida e estimada) oficiais brasileiras medem 41,4 (preliminar) e 27,5 (revisada) milhões de toneladas. O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24% (REZENDE). As jazidas de bentonitas no estado da Paraíba estão nas cidades de Boa Vista e Cubati (RODRIGUES *et al.*, 2007).

O DNPM cita também que a produção estimada de bentonita bruta no Brasil em 2007 atingiu 329.647 toneladas. A Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira. São Paulo vem em seguida, com 7,3%, a Bahia em terceiro lugar com 3,9%, e por último, o Paraná com apenas 0,2%. Oficialmente 14 empresas atuam neste seguimento no país, e a maior delas é a Bentonit União do Nordeste situada em Boa Vista – PB, que produz exclusivamente bentonita do tipo ativada, pois no Brasil não há depósitos de bentonita sódica, e esse tipo de bentonita somente é obtido por ativação com carbonato de sódio (REZENDE).

Em 2006 a empresa Geosol publicou o registro da ocorrência de bentonitas na região de Vitória da Conquista (BA). Segundo a Geosol, o mercado nacional consome quase 300 mil toneladas de bentonitas ao ano. Quase dois terços desse volume são produzidos no país, e o restante é importado principalmente da Argentina e da Índia. Porém, com a produção na Bahia parte das importações será substituída.

Tabela 2.2 - Importantes usos da bentonita (adaptado de LAGALY e ZIESMER, 2003)

Aplicações de largo volume	Aplicações de pequeno volume
Areia para moldes de fundição	Tintas
Fluidos de perfuração	Adesivos (em materiais asfálticos e látex)
Pelotização de minério de ferro	Usos farmacêuticos
Material de vedação	Cosméticos
Engenharia civil	Materiais de enchimento
	Purificação de água

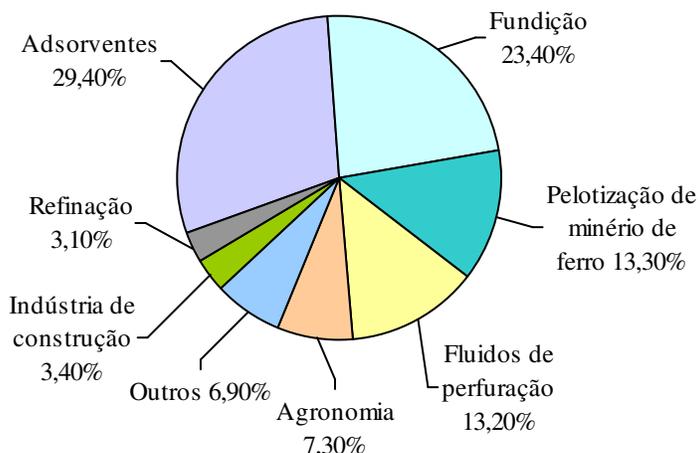


Figura 2.2 - Gráfico do consumo de bentonita em diferentes áreas de aplicação (adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006)

## 2.4 MONTMORILONITA

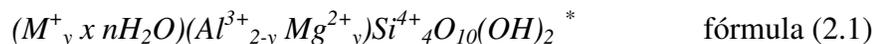
Montmorilonita (também denominada de esmectita) é o nome dado ao argilomineral que foi identificado por Knight no ano de 1896, em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou na França. A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu\text{m}$  a tamanhos bastante pequenos como 0,1  $\mu\text{m}$  em diâmetro, com tamanho médio de  $\sim 0,5 \mu\text{m}$ , e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas (camadas estruturais) são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio, comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente tem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada (SANTOS, 1989; LAGALY e ZIESMER, 2003; UTRACKI, 2004).

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem, e boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. A largura de uma placa é de aproximadamente

100 nm, a espessura em torno de 1 nm (camada estrutural tem 0,7 nm e juntamente com os cátions trocáveis sem hidratação chega a 0,96 nm) e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000 e uma área específica que pode atingir até 800 m<sup>2</sup>/g de argila (SANTOS, 1989; LUCKHAMM e ROSSI, 1999; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000, MERINSKA *et al.*, 2002).

As placas da montmorilonita são empilhadas face a face para formar o retículo cristalino. A distância entre um plano de átomos em uma camada estrutural e um plano equivalente em outra camada estrutural é chamada de espaçamento basal ou distância interplanar basal. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias<sup>4</sup> (LUCKHAMM e ROSSI, 1999; RAY e OKAMOTO, 2003).

A montmorilonita tem baixa quantidade de alumina e alta quantidade de sílica, e a razão nSiO<sub>2</sub>/nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é 4:1 (KE e STROEVE, 2005). A composição química geral da montmorilonita é dada pela fórmula (2.1) (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006):



A composição química de esmectitas pode variar, pois na estrutura cristalina ocorrem substituições isomórficas, ou seja, substituição de certos átomos por outros com diferentes valências, gerando cargas positivas ou negativas dependendo das valências dos cátions, sem que ocorra qualquer variação nas posições que os átomos ocupam. As substituições isomórficas podem ocorrer em ambas as folhas tetraédricas e octaédricas. Por exemplo, uma parte dos íons Si<sup>4+</sup> das folhas tetraédricas podem ser substituídos por Al<sup>3+</sup>, e uma parte dos íons Al<sup>3+</sup> das folhas octaédricas podem ser substituídos por Mg<sup>2+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>. Em uma montmorilonita, por exemplo, se um quarto dos cátions Al<sup>3+</sup> na folha octaédrica e um oitavo de Si<sup>4+</sup> na folha tetraédrica são substituídos por Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>, respectivamente, a montmorilonita terá a composição dada pela fórmula (2.2) (KE e STROEVE, 2005):



<sup>4</sup> Galerias também são chamadas de camadas intermediárias ou espaço interlamelar.

\* M<sup>+</sup> representa os cátions trocáveis existentes entre as camadas estruturais.

No caso da montmorilonita essas substituições geram cargas negativas que normalmente são compensadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos que são adsorvidos do ambiente, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , que residem nas galerias. Esses cátions são fixos eletrostaticamente e podem ser trocados por outros cátions, por isso são chamados de cátions trocáveis<sup>5</sup> (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; RAY e OKAMOTO, 2003; KE e STROEVE, 2005).

Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais. A soma dos cátions trocáveis define uma importante característica da montmorilonita: a capacidade de troca de cátions (CTC), expressa em  $\text{meq}^6/100 \text{ g}$  que varia de 80 a 150  $\text{meq}/100 \text{ g}$  de esmectita (SANTOS, 1989; LUCKHAM e ROSSI, 1999).

A Figura 2.3 ilustra a estrutura de camadas da montmorilonita, onde há representação da camada do argilomineral formada pela folha de alumina octaédrica entre as folhas de sílica tetraédrica, a galeria onde se encontram os cátions trocáveis e a distância que indica o espaçamento basal.

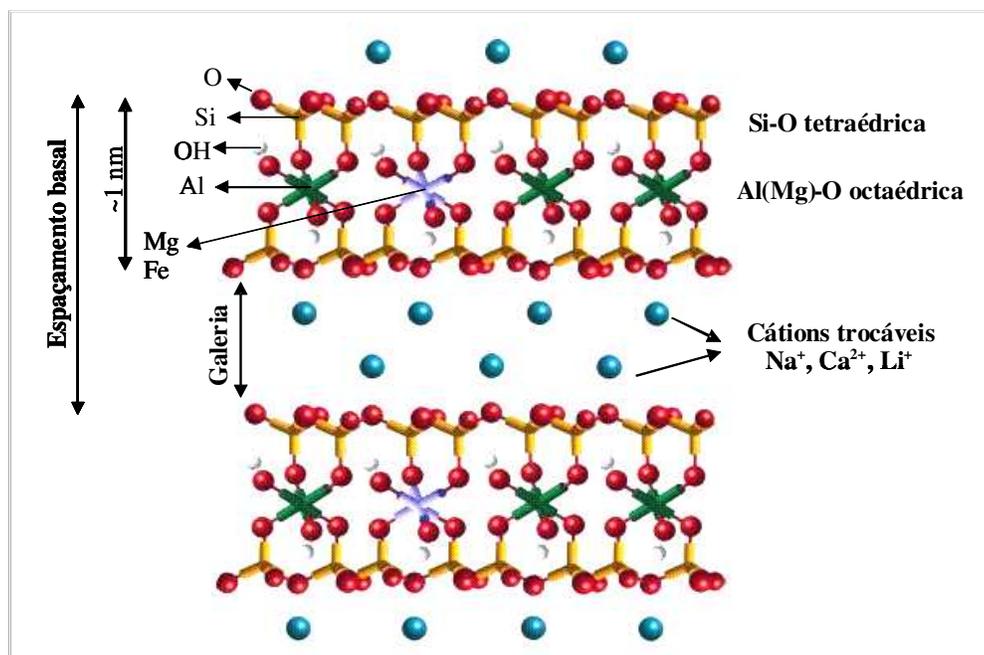


Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura de camadas da montmorilonita  
(adaptado de DENNIS *et al.*)

<sup>5</sup> Cátions trocáveis também são chamados de cátions interlamelares.

<sup>6</sup> meq = miliequivalente

A montmorilonita é um argilomineral expansível e que tem atividade coloidal, ou seja, capacidade de formar suspensões aquosas estáveis. Isso ocorre porque a superfície total das camadas de montmorilonita, isto é, superfícies internas e externas podem ser hidratadas quando o argilomineral seco é colocado em atmosfera úmida ou em água, pois os cátions trocáveis adsorvem moléculas de água entre as galerias e o espaçamento basal aumenta. Assim, o inchamento é caracterizado pelo movimento de separação ou desagregação de partículas de argila, especialmente aquelas em arranjos paralelos, até alcançarem o equilíbrio de separação em uma dada pressão. O grau de inchamento é determinado pelo tipo de cátion trocável. Para cátions monovalentes e fortemente hidratados, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$ , a repulsão entre as camadas é forte e o grau de separação das camadas é maior, de forma que o aumento no espaçamento basal pode variar de 1,0 a 2,0 nm. Em uma montmorilonita sódica a pressão de expansão é alta, levando a esfoliação e dispersão do cristal na forma de partículas finas ou camadas individuais. Quando  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  são os cátions trocáveis dominantes, o grau de dispersão é relativamente baixo e o tamanho de partículas é relativamente grande. (LUCKMAN e ROSSI, 1999; KE e STROEVE, 2005).

Outras propriedades importantes são a capacidade de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes.

Comercialmente as montmorilonitas são fornecidas na forma de pó com partículas de tamanho em torno de 8  $\mu\text{m}$ , que contém aproximadamente 3000 plaquetas com uma moderada razão de aspecto (10 a 300) (UTRACKI, 2004).

## **2.5 ARGILAS ORGANOFÍLICAS**

### **2.5.1 Considerações gerais**

Argilas organofílicas<sup>7</sup> (também chamadas de organoargilas<sup>8</sup>) são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais ou adsorvidas nas superfícies das partículas.

---

<sup>7</sup> Argilas organofílicas possuem elevado inchamento em solventes orgânicos.

<sup>8</sup> Organoargilas têm compostos orgânicos intercalados, mas não necessariamente incham em solventes orgânicos.

A intercalação<sup>9</sup> de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos (001) da argila, e muda a natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica.

As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios-X em 1913 (MERINSKA, *et al.*, 2002). Um dos primeiros trabalhos na área foi o de Smith em 1934 sobre interações de bentonita com nicotina. No entanto, a alteração das propriedades das argilas devido a materiais orgânicos adsorvidos é conhecida desde os primeiros usos de argilas feitos pelo homem a aproximadamente 7000 A. C. (LAGALY, 1984).

Giesecking (1939) demonstrou a possibilidade de substituir os cátions trocáveis de uma argila por cátions orgânicos, enquanto MacEwan (1944) desenvolveu um método de intercalação de glicerol nas galerias da argila. Bradley (1945) estudou a associação molecular entre montmorilonita e os líquidos orgânicos polifuncionais: 1) diaminas e poliaminas alifáticas, e 2) glicol, poliglicol e poliglicol éter. Tanto as diaminas quanto as poliaminas foram intercaladas entre as camadas de argila essencialmente por reação de troca, enquanto que as moléculas polares de glicerol e glicol puderam ser inseridas nas galerias sem deslocar os cátions trocáveis.

Hauser em 1950 descreveu em sua patente procedimentos para obtenção de argilas organofílicas que incham e dispersam formando géis em líquidos orgânicos do mesmo modo que esmectitas sódicas em água.

Jordan foi um dos primeiros pesquisadores a criar um grupo de pesquisa em argilas organofílicas e publicou importantes trabalhos relacionadas com propriedades de inchamento e formação de gel em meio orgânicos dessas argilas (JORDAN, 1949; JORDAN, HOOKE e FINLAYSON 1950; JORDAN, 1954; BENEKE e LAGALY, 2002).

Theng (1974 apud KAKEGAWA e OGAWA, 2002) cita que a intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede.

Atualmente, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de

---

<sup>9</sup> O termo intercalação denota adsorção entre as galerias e reações de trocas de íons nas galerias.

nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas<sup>10</sup> (MARKARIAN, 2005).

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma esfoliação bem sucedida de suas partículas na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos. Tipicamente, as argilas organofílicas substituem cargas convencionais como talco ou fibras de vidro a uma proporção de no mínimo 3:1. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo. Isso ocorre porque a uniforme dispersão da argila organofílica na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional (MARKARIAN, 2005).

A aplicação de argilas organofílicas na preparação de nanocompósitos poliméricos teve início na década de 1980 no Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida-6 contendo 5% de argila organofílica, que mostraram um aumento de 40% em resistência à tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, enquanto a temperatura de distorção de calor aumentou de 65 para 152°C (CHIGWADA e WILKIE, 2003).

Outras aplicações encontradas são como: adsorventes para poluentes orgânicos, devido à necessidade de se remover poluentes no solo, água e ar; agentes de controle reológico; para preparação de lacas termo-resistentes; no espessamento de tintas; adesivos; em massas de moldagem; em vernizes refratários; produtos farmacêuticos; cosméticos; componentes tixotrópicos em fluidos à base de óleo para perfuração de poços de petróleo; etc. (SANTOS, 1989; BEALL e GOSS, 2004; XI *et al.*, 2005; ARAÚJO *et al.*, 2005).

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas (em especial as utilizadas para nanocompósitos) são as bentonitas, compostas essencialmente de montmorilonita, ou montmorilonitas obtidas através da purificação de bentonitas, que é um processo complexo e caro. Isso ocorre devido às excelentes propriedades que o

---

<sup>10</sup> Na área de nanocompósitos poliméricos argilas organofílicas é um termo usual, podendo ser uma argila ou argilomineral modificado para ter caráter organofílico, e, portanto, afinidade com polímero.

argilomineral apresenta, como pequenas dimensões dos cristais, que proporcionam uma elevada área específica, capacidade de inchamento em água, capacidade de adsorção e a elevada capacidade de troca de cátions, o que faz com que haja uma eficiente intercalação de compostos orgânicos utilizados no processo de organofilização.

No entanto, outras argilas também são utilizadas na síntese de argilas organofílicas, como por exemplo: hectorita (VOUGARIS e PETRIDIS, 2002; CHAIKO, 2003), fluorohectorita (GORRASI *et al.*, 2003), saponita (CHAIKO, 2003) sepiolita (AKYUZ e AKYUZ, 2003), micas sintéticas (TAMURA e NAKAZAWA, 1996; KLAPYTA, FUJITA e IY, 2001; CHANG *et al.*, 2003; KLAPYTA *et al.*, 2003).

Segundo Tamura e Nakazawa (1996) algumas fluoromicas sintéticas, como fluoro-taeniolita e mica fluoro-tetrasilicica, apresentam capacidade de inchamento em água similar as esmectitas e densidade de carga maior. Diferente das argilas naturais, estas argilas sintéticas têm alta cristalinidade, composição controlável e menos impurezas, o que torna o uso desse tipo de material mais vantajoso do que argilas naturais, porém existem poucos estudos sobre intercalação química em fluoromicas sintéticas.

Na literatura existem muitos trabalhos sobre organofilização de argilas que mostram os diferentes tipos de argilas que são utilizadas, metodologias de preparação e tipos de sais (aspectos que serão discutidos mais detalhadamente nas seções seguintes), bem como as aplicações propostas. Resumos de trabalhos relevantes na área foram apresentados em trabalho prévio, Paiva, Morales e Díaz (2008b).

### **2.5.2 Mecanismos de interação dos argilominerais com compostos orgânicos**

Os argilominerais podem reagir com diferentes tipos de compostos orgânicos de modos particulares.

Reações de deslocamento ocorrem quando moléculas de água presentes nas galerias de montmorilonitas e vermiculitas são substituídas por moléculas polares, enquanto moléculas orgânicas neutras podem formar complexos com os cátions trocáveis (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

No caso de esmectitas a adsorção de moléculas neutras pode ser dirigida por várias interações químicas, pontes de hidrogênio, interações íon-dípolo, ligações de coordenação,

reações ácido-base, transferência de carga, e atrações de van der Waals (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006). Além disso, os cátions trocáveis presentes nas galerias podem ser trocados por vários tipos de cátions orgânicos.

Enxertia, ou seja, formação de ligações covalentes entre grupos reativos presentes na superfície de argilominerais e espécies orgânicas é também uma importante possibilidade para organofilar a superfície de muitos argilominerais. Porém, somente os argilominerais filossilicatos 2:1 que possuem grupos silanol e aluminol nas arestas superficiais reagem com compostos orgânicos por este mecanismo (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

### **2.5.3 Metodologias de preparação de argilas organofílicas**

A preparação de argilas organofílicas pode ser feita no estado sólido-líquido, sólido-sólido e sólido-gás (OGAWA, KURODA e KATO, 1989; OGAWA *et al.*, 1990; BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

No estado sólido-líquido a intercalação do composto orgânico é feita em dispersão e nesse caso moléculas de solvente geralmente são co-adsorvidas nas galerias.

No estado sólido-sólido os componentes sólidos (argila e composto orgânico) são misturados sem uso de solvente. A intercalação no estado sólido-sólido oferece a possibilidade de preparar compostos não acessíveis a soluções, e, além disso, tem a vantagem de ser um processo ambientalmente correto por não utilizar grandes quantidades de água ou outro solvente e por ser mais fácil e adequado para industrialização.

No estado sólido-gás o composto orgânico a ser intercalado está na forma de gás ou vapor.

A síntese de argilas organofílicas para nanocompósitos é geralmente realizada por troca de cátions no estado sólido-líquido, e em poucos estudos a troca de cátions foi realizada através de reações no estado sólido-sólido. No entanto, outras técnicas menos comentadas, como a que segue o mecanismo de interação íon-dípolo pode ser realizada nos três estados dependendo do tipo e estado físico do composto orgânico a ser intercalado. Recentemente a técnica que utiliza irradiação por microondas foi relatada por Baldassari *et al.* (2006).

Nas seções subsequentes serão discutidas apenas as metodologias de preparação que seguem os mecanismos de troca de cátions e íon-dípolo, por serem as principais para intercalação de cátions ou moléculas orgânicas entre camadas de argilomineral.

### 2.5.3.1 Intercalação de cátions orgânicos por reação de troca de cátions

A reação de troca de cátions é o mecanismo mais utilizado para preparar argilas organofílicas baseadas em bentonitas ou montmorilonitas e sais orgânicos, e de acordo com Beall e Goss (2004) esse tipo de reação vem sendo usada por cinco décadas.

A troca de cátions é caracterizada pela substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias do argilomineral por cátions orgânicos geralmente provenientes de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou sais de alquilfosfônio. Entre os cátions presentes nas galerias, os cátions sódio, por serem monovalente são mais facilmente trocáveis. Um esquema teórico da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 2.4.

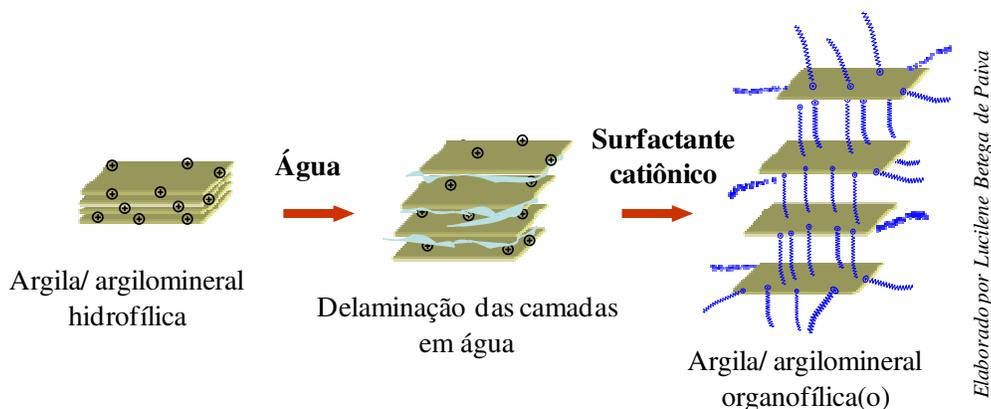


Figura 2.4 - Esquema de troca de cátions em argila

As reações de troca de cátions geralmente são feitas através de meio sólido-líquido, ou seja, em dispersão aquosa. O procedimento prático consiste basicamente em dispersar a argila em água, adicionar o sal orgânico e manter sob agitação por um determinado período, lavar para retirar o excesso de sal orgânico que não reagiu ou subprodutos de reação, filtrar, secar, desagregar e peneirar o material obtido. As condições de processamento encontradas na literatura, concentração do agente de modificação, tempo de agitação e temperaturas são bastante variadas. Como exemplos de trabalhos encontrados

na literatura internacional que utilizam a metodologia de troca de cátions em dispersão podem ser citados os de Vaia, Teukolsky e Giannelis (1994); Moraru (2001); Park, Seo e Lee (2002); Arroyo, López-Manchado e Herrero (2003); Gorrasi *et al.* (2003); Hongping, Ray e Jianxi (2004); Kozak e Domba (2004); Majdan *et al.* (2005); Xi *et al.* (2004, 2005); Zhu *et al.* (2005), entre outros.

Na literatura nacional a tese de doutorado de Díaz (1994) descreve vários procedimentos de preparação de argilas organofílicas em escala de laboratório, e outros trabalhos geralmente seguem uma das metodologias desenvolvida pelo referido autor.

A troca de cátions também pode ser feita no estado sólido-sólido. Ogawa *et al.* (1990) foram os primeiros a estudar essa possibilidade. Os autores preparam montmorilonitas organofílicas a partir de montmorilonita sódica desidratada com vários haletos de alquilamônio (sais primários, secundários, terciários e quaternários). O espectro obtido por análises de espectrometria de infravermelho de uma montmorilonita organofilizada com cloreto de propilamônio foi o mesmo que o da montmorilonita modificada com o mesmo sal orgânico, porém pela metodologia convencional em dispersão aquosa, e mostrou que a troca de cátions pode ocorrer facilmente por reações no estado sólido-sólido. Os sais orgânicos secundários, terciários e quaternários foram utilizados para confirmar a troca de cátions da montmorilonita em estado sólido-sólido. As amostras de montmorilonitas organofilizadas com os respectivos sais apresentaram espaçamentos basais similares às amostras organofilizadas em dispersões aquosas, mostrando que as reações no estado sólido-sólido foram efetivas para troca de cátions da montmorilonita pelos cátions orgânicos.

Breakwell *et al.* (1995) testaram um método “seco” que envolve a reação da argila com o sal quaternário de amônio a 60°C em um misturador de alto cisalhamento. Algumas porções da argila seca foram lavadas com solução de propanol a 75% até ficarem livres de íons cloreto. Análises de espectroscopia dos fotoelétrons de raios-X revelaram que o processo “seco” produziu um material com cátions parcialmente trocados (68-78%) com pares de íons do sal quaternário de amônio adsorvidos na superfície da argila, no entanto a fase adsorvida apresentou certa instabilidade à lavagem.

Tang *et al.* (2003) também utilizaram reação no estado sólido-sólido para preparar uma montmorilonita organofílica. A montmorilonita foi misturada com sal orgânico em

almofariz numa razão de 5:4 e foi utilizada para preparar nanocompósitos de polipropileno que apresentaram bom grau de esfoliação da montmorilonita.

### 2.5.3.2 Intercalação de compostos orgânicos por interações íon-dípolo

A intercalação de moléculas polares como, por exemplo, alcoóis, aminas, amidas, cetonas, aldeídos, por interações íon-dípolo é outra possibilidade para preparação de argilas organofílicas.

A Nanocor na década de 1990 foi a primeira empresa que utilizou o mecanismo de interação íon-dípolo para preparar argilas organofílicas para nanocompósitos. A interação íon-dípolo consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (troçáveis) onde as espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions. A preparação de argilas organofílicas através de interações íon-dípolo entre a argila e o composto de modificação geralmente é realizada sem a utilização de água ou outro solvente (MERINSKA *et al.*, 2002). A Figura 2.5 ilustra um esquema de interações íon-dípolo entre cátions troçáveis e moléculas polares.

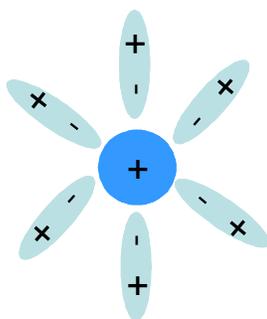


Figura 2.5 - Esquema de interações íon-dípolo entre cátions e moléculas polares  
(adaptado de MORRISON e BOYD, 1996)

Merinska *et al.* (2002) intercalaram octadecilamina em montmorilonita no estado sólido-sólido através de interações íon-dípolo. Várias composições contendo montmorilonita e octadecilamina em proporções em massa que variaram de 1:10 a 1:0,10 de montmorilonita/octadecilamina foram misturadas a 80°C e recozidas na mesma temperatura sob vácuo por um período de 6 horas. O maior espaçamento basal, 5,6 nm, foi observado para a amostra com a proporção 1:10, enquanto o menor espaçamento basal,

1,55, nm foi obtido para a proporção 1: 0,10. As montmorilonitas organofílicas obtidas foram utilizadas na preparação de nanocompósitos de polipropileno.

Beall e Goss (2004) intercalaram alcoóis, aldeídos e n-alquil pirrolidonas em montmorilonita por interações íon-dípolo. Os autores concluíram que a interação de pequenas moléculas polares com os cátions trocáveis da montmorilonita por íon-dípolo é controlada principalmente pelo grupo polar, mas o comprimento da cadeia também pode influenciar.

#### 2.5.4 Estruturas das argilas organofílicas

As orientações dos cátions alquilamônio em argilas organofílicas foram inicialmente deduzidas por Lagaly e Weiss (1969) que trataram silicatos por reação de troca de cátions com soluções de cloretos de alquilamônio para determinação da carga superficial em silicatos de camada do tipo mica, e caracterizaram o tipo de estrutura com base nos espaçamentos basais encontrados com a análise de difração de raios-X.

A orientação de cátions alquilamônio entre as camadas de argila é principalmente dependente da carga superficial (= densidade de cátions interlamelares = densidade de empacotamento dos cátions alquilamônio) e do comprimento da cadeia alquílica (LAGALY e WEISS, 1969; LAGALY, 1981a). A geometria da superfície e o grau de troca de cátions também são fatores que podem influenciar a orientação dos cátions intercalados entre as galerias de argilomineral (LAGALY, 1986).

Existem quatro tipos de arranjos estruturais que podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica, em função da orientação dos cátions alquilamônio, conforme ilustrado na Figura 2.6 (LAGALY e WEISS, 1969; LAGALY, 1986):

- **Monocamada:** os cátions alquilamônio são orientados como monocamadas estendidas paralelas à superfície das camadas de argila, e é caracterizada por espaçamento basal em torno de 1,35 nm.

- **Bicamada:** estrutura similar a monocamada, porém com uma camada dupla de cátions alquilamônio paralela à superfície das camadas, e espaçamento basal em torno de 1,75 nm.

- **Estrutura tipo parafina:** os cátions alquilamônio ficam inclinados entre as camadas de argila, e são caracterizados por espaçamentos basais acima de 2,2 nm. Os ângulos de inclinação entre os eixos da cadeia orgânica e camada de silicato são variáveis, e aumentam com a carga superficial. O aumento no espaçamento basal aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do cátion.

- **Camada pseudotrimolecular:** algumas terminações de cadeia são ajustadas em cima de outras cadeias, de forma que o espaçamento é determinado pela espessura de três cadeias alquílicas, aproximadamente 2,17 nm.

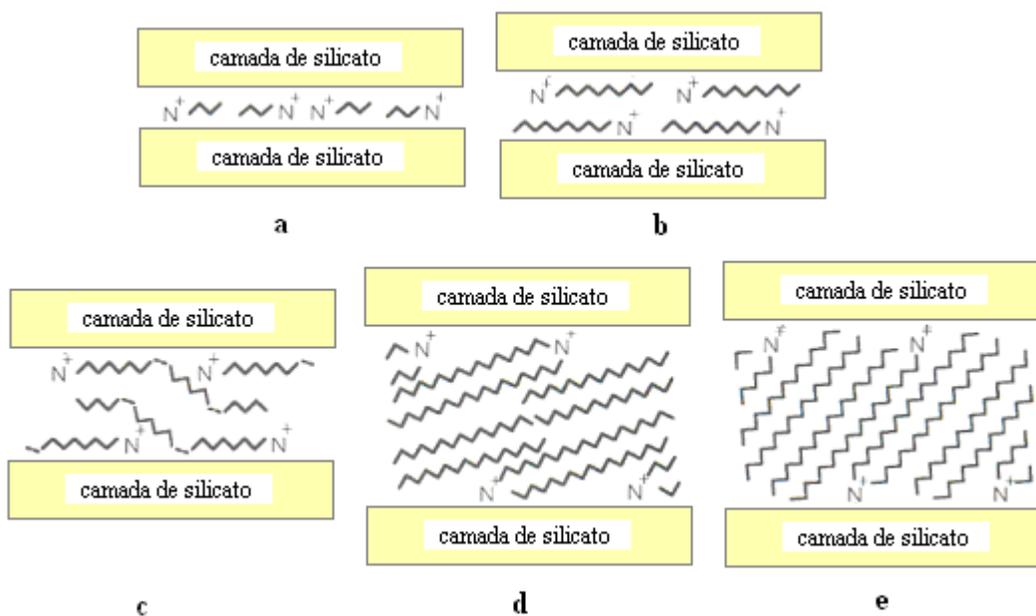


Figura 2.6 - Arranjos estruturais de cátions alquilamônio nas galerias das esmectitas: a) monocamada, b) bicamada, c) camada pseudotrimolecular, e (d, e) arranjos tipo parafina de cátions dialquilamônio com diferentes ângulos de inclinação das cadeias alquílicas (adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006)

A formação de um arranjo tipo parafina é mais provável do que um arranjo pseudotrimolecular, porque permite melhor ajuste dos grupos amônio com os átomos de oxigênio da superfície do que no caso do arranjo camada pseudotrimolecular em que as cadeias de alquilamônio estão mais empacotadas (LAGALY, 1986).

Adicionalmente, o tipo de estrutura formada em função do comprimento da cadeia alquílica, variando de 6 a 18 carbonos, foi estudada por Lagaly, Gonzalez e Weiss (1976), e é apresentada na Figura 2.7. Como pode ser observado, na medida em que aumenta o comprimento da cadeia alquílica modifica a estrutura formada.

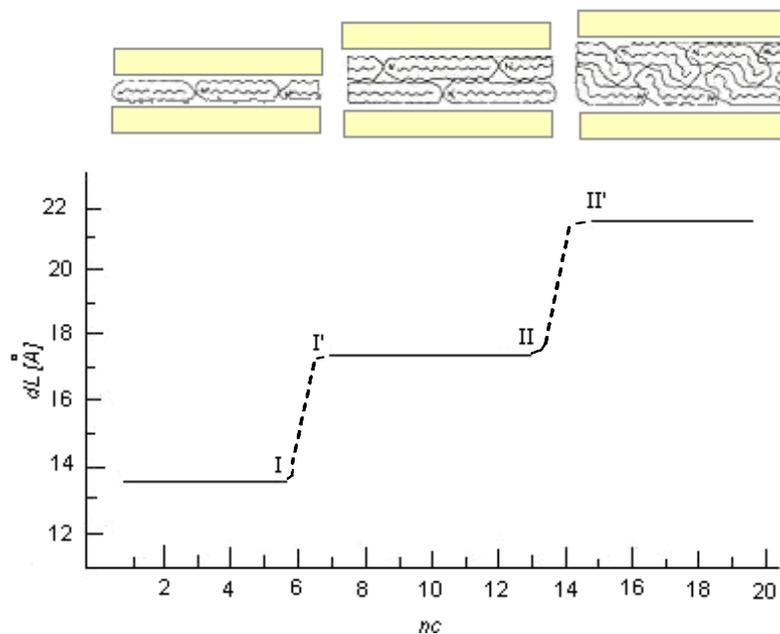


Figura 2.7 - Variação dos espaçamentos basais de montmorilonita modificada com cátions alquilamônio de diferentes comprimentos de cadeia levando à formação de estruturas monocamada (0→I), bicamada (I→I') e camada pseudotrimolecular (II → II') de cátions alquilamônio entre as camadas de argila

(adaptado de LAGALY, GONZALEZ e WEISS, 1976)

No entanto, Vaia, Teukolsky e Giannelis (1994) propuseram um modelo mais realístico usando experimentos em FTIR associados à difração de raios-X para investigar a estrutura interlamelar e o estado das fases de alquilamônio intercaladas entre as camadas de silicato. Monitorando as variações de frequências de estiramentos assimétricos e deformações angulares do grupo  $\text{CH}_2$  como função da densidade de empacotamento interlamelar, comprimento da cadeia e temperatura eles encontraram que cadeias intercaladas existem em vários graus de ordenação que podem variar de estruturas semelhantes a líquido até sólido. Os principais resultados são resumidos a seguir:

- sob a maioria das condições, uma conformação gauche<sup>11</sup> (desordenada) semelhante a um líquido é mais predominante do que a conformação trans<sup>12</sup> (ordenada) que é semelhante a um sólido;

- em geral, quando a densidade de empacotamento ou o comprimento das cadeias diminuem ou a temperatura aumenta, as cadeias intercaladas adotam uma estrutura mais desordenada, semelhante a um líquido, resultando em um aumento na razão da conformação gauche/trans.

Dependendo da área superficial por molécula, as cadeias não são completamente desordenadas, mas conserva certa ordem na orientação similar ao estado líquido cristalino. Uma vez que as cadeias são livres para se mover e se reorientar no estado semelhante a líquido, elas podem alcançar configurações de equilíbrio muito mais rapidamente comparadas aquelas em estado semelhante a sólido.

A Figura 2.8 mostra uma representação esquemática das estruturas intercaladas por cadeias alquílicas de sais quaternários de amônio com diferentes comprimentos propostas por Vaia, Teukolsky e Giannelis (1994). Pode ser observado que com o aumento do número de átomos de carbono, as cadeias adotam estruturas mais ordenadas.

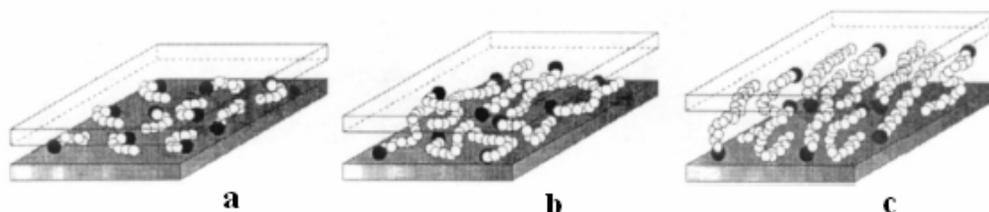


Figura 2.8 - Modelos de agregação de cadeias alquílicas proposto por Vaia, Teukolsky e Giannelis (1994): a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário: desordem no plano e interligação para formar estruturas quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino

<sup>11</sup> Conformação gauche: cadeias alquílicas não tem uma extensão linear e adotam um estado curvado (LAGALY, 1981b).

<sup>12</sup> Conformação trans: as cadeias de alquílicas ficam perpendiculares as camadas de silicato (LAGALY, 1981b).

Em 1998, Hackett, Manias e Giannelis utilizaram experimentos de modelagem molecular para interpretar as orientações de cadeias orgânicas nas argilas organofílicas. Simulações de dinâmica molecular foram utilizadas para estudar densidade, força normal, configuração da cadeia e a razão de conformação trans-gauche. Os resultados encontrados serão discutidos de maneira resumida. A Figura 2.9 mostra as configurações moleculares dos surfactantes intercalados em argilominerais (sem a presença das camadas de silicato), obtidas durante a execução do programa de modelagem molecular.

A configuração mais estável é a do tipo monocamada, com espaçamento basal de 1,32 nm. O tipo bicamada corresponde a um espaçamento basal de 1,80 nm e o tricamada 2,27 nm. As configurações obtidas revelaram arranjos desordenados semelhantes aos líquidos e que as cadeias orgânicas não permanecem planas à superfície das camadas, mas se sobrepõem com outros íons em camadas opostas entre as galerias.

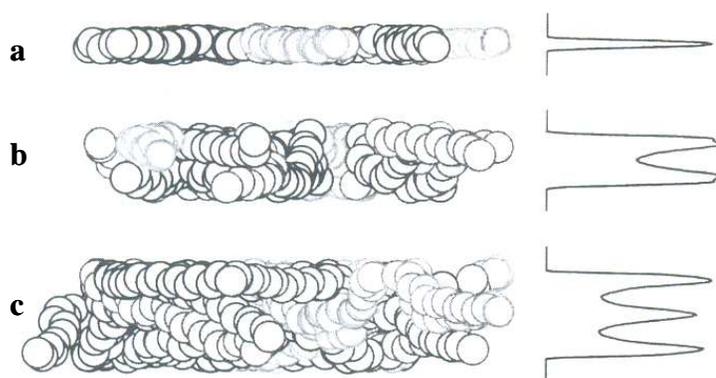


Figura 2.9 - Configurações moleculares de surfactantes com cadeias carbônicas de diferentes tamanhos intercalados em argilas com diferentes capacidades de troca de cátions, obtidos por Hackett, Manias e Giannelis (1998) em modelagem molecular: a) monocamada (C9, CTC= 0,8 meq/g); b) bicamada (C11, CTC=1,0 meq/g); c) tricamada (C19, CTC=1,5 meq/g)

Outro aspecto é a questão da pressão entre as galerias, que aumenta quando o comprimento da cadeia do surfactante aumenta e o espaçamento basal e a capacidade de troca de cátions permanecem constantes. Como o sistema não pode sustentar altas pressões, as cadeias se organizam em novas camadas forçando a expansão das galerias. O

aumento ocorrido nos espaçamentos basais é regido pelo comprimento da cadeia do surfactante e pela capacidade de troca de cátions. O espaçamento basal aumenta mais rapidamente com o comprimento da cadeia do surfactante em silicatos com alta capacidade de troca de cátions, além disso, o espaçamento basal será maior para elevadas capacidades de troca de cátions.

Os sistemas sobrecarregados formam estruturas com larga distribuição de altura de galerias, dando picos de difração muito largos, embora os mais prováveis espaçamentos basais estejam muito próximos aqueles de monocamada e bicamada.

A porcentagem de conformação trans aumenta severamente quando se aproxima do comprimento máximo da cadeia antes do sistema mudar de uma estrutura monocamada para bicamada, pois neste ponto as moléculas de surfactante favorecem uma conformação totalmente trans para obter um empacotamento mais eficiente e acomodar o alto número de grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> entre uma galeria monocamada.

## 2.5.5 Compostos orgânicos utilizados na preparação de argilas organofílicas

### 2.5.5.1 Sais quaternários de amônio e aminas

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas. Esses sais representam o estado final na alquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio, e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio, conforme fórmula estrutural ilustrada no esquema (2.1) (MORRISON e BOYD, 1996).



Os sais quaternários de amônio são produzidos a partir de aminas de cadeia longa que por sua vez são obtidas industrialmente a partir de ácidos graxos que são misturas de

ácidos com cadeias alquílicas de diferentes comprimentos, extraídos de óleos e gorduras naturais como sebo, coco e dendê.

Para aplicações industriais os cátions quaternários de alquilamônio são preferidos no lugar de cátions primários de alquilamônio porque efeitos que ocorrem devido hidrólise (equilíbrio alquilamônio/alquilamina) são ausentes, e a dessorção de alquilamina livre é fortemente reduzida (FAVRE e LAGALY, 1991).

As empresas Clariant, Hester, Inpal, Chemax, Lonza, Henkel e Akzo são algumas entre os fabricantes de sais quaternários de amônio no Brasil.

Atualmente, existe uma vasta literatura que relata modificação de argilas com diversos tipos de sais quaternários de amônio, que podem ser encontrados na forma de cloreto ou brometo. Os tipos de sais quaternários de amônio comumente usados estão listados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Tipos de sais quaternários de amônio usados para preparação de argilas organofílicas

Sal quaternário de amônio	Fórmula química
Haleto de dialquildimetilamônio	$[(\text{CH}_3)_2\text{R}_2\text{N}^+]\text{X}^-$
Haleto de alquilbenzildimetilamônio	$[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{RN}^+]\text{X}^-$
Haleto de alquildimetilhidroxietilamônio	$[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{N}^+]\text{X}^-$
Haleto de alquiltrimetilamônio	$[(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+]\text{X}^-$
Haleto de cetiltrimetilamônio	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-)$

X<sup>-</sup> representa o halogênio

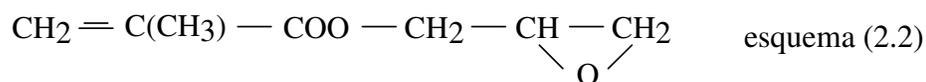
No caso das argilas organofílicas comerciais para nanocompósitos observa-se que o tipo de sal quaternário de amônio empregado na modificação da argila tem influência na afinidade da argila com o tipo de polímero em função da polaridade do mesmo, ou seja, polímeros mais polares requerem argilas mais polares, enquanto para polímeros apolares argilas de menor polaridade são mais adequadas. Para polímeros apolares como polipropileno e polietileno as argilas são geralmente modificadas com haletos de diestearildimetilamônio enquanto para polímeros polares como a poliamida e poli(tereftalato de etileno), as argilas são modificadas com haletos de

alquilbenzildimetilamônio ou haletos de alquildimetilhidroxietilamônio. Além disso, diferentes tipos de sais, em função dos diferentes comprimentos das cadeias alquílicas produzem argilas organofílicas com espaçamentos basais variados.

A maioria dos trabalhos relata modificações feitas apenas com sais quaternários de amônio citados na Tabela 2.3, mas também existem modificações realizadas com sais quaternários de estruturas mais complexas ou associados com outros tipos de compostos orgânicos. Alguns exemplos com base na literatura são dados a seguir.

Hasegawa *et al.* (2000) intercalaram cátions octadecilamônio em montmorilonita aumentando seu espaçamento basal para 2,2 nm e a utilizaram na preparação de nanocompósitos a base de polipropileno, onde foi bem dispersa e proporcionou aumento de propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

Liu e Wu (2001) intercalaram cátions hexadeciltrimetilamônio em montmorilonita, a qual apresentou um aumento no espaçamento basal de 1,24 para 1,96 nm, caracterizando a obtenção da forma organofílica. Essa montmorilonita organofílica foi co-intercalada com epóxi propil metacrilato, fórmula estrutural ilustrada no esquema (2.2), e atingiu um espaçamento basal de 2,98 nm e foi utilizada na preparação de nanocompósitos de polipropileno.



Lee e Lee (2004) utilizaram as sais preparados com 1-hexadecilamina e 1-octadecilamina, e os sais brometo de cetiltrimetilamônio e brometo de octadeciltrimetilamônio na preparação de bentonitas organofílicas. Os espaçamentos basais das bentonitas intercaladas com os respectivos sais foram 1,53 nm, 1,57 nm, 2,04 nm e 2,07 nm. As bentonitas organofílicas foram delaminadas na matriz epóxi formando nanocompósitos que apresentaram aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade, confirmando a eficiência das argilas no uso em nanocompósitos.

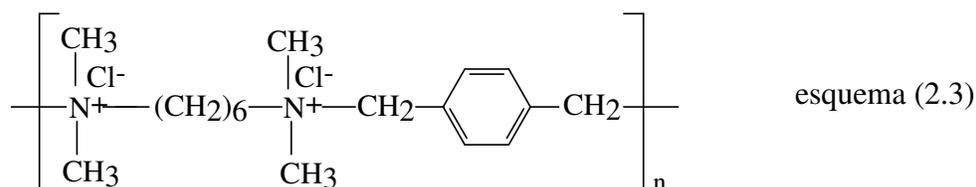
Kozak e Domba (2004) empregaram uma série de compostos do grupo dos cloretos de (alquiloximetil)dimetildodecilamônio,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OR}]\text{Cl}^-$ , listados na Tabela 2.4, na preparação de montmorilonitas organofílicas com o objetivo da obtenção de nanocompósitos poliméricos ou como agentes de remoção de poluentes ambientais como

pesticidas, fenol, etc. Os espaçamentos basais das montmorilonitas organofílicas são típicos de arranjos monocamadas.

Tabela 2.4 - Cloretos de (alquioximetil)dimetildodecilamônio empregados por Kozak e Domba (2004) na preparação de montmorilonitas organofílicas e seus respectivos espaçamentos basais

Cloreto de (alquioximetil)dimetildodecilamônio	$d(001)$ nm
Cloreto de (butoximetil)dimetildodecilamônio	1,45
Cloreto de dimetildodecil(hexiloximetil)amônio	1,47
Cloreto de dimetildodecil(octiloximetil)amônio	1,49
Cloreto de (deciloximetil)dimetildodecilamônio	1,53
Cloreto de dimetildodecil(dodeciloximetil)amônio	1,56
Cloreto de (benziloximetil)dimetildodecilamônio	1,41

Burmistr *et al.* (2005) utilizaram um sal quaternário de amônio polimérico, fórmula estrutural ilustrada no esquema (2.3), sintetizado a partir da reação entre diaminas e p-xililenodicloretos para preparar bentonita organofílica. De acordo com os autores os sais quaternários de amônio poliméricos são efetivos inibidores da degradação oxidativa em comparação aos sais de amônio com baixo peso molecular. A bentonita modificada apresentou um espaçamento basal de 1,67 nm e foi utilizada na preparação de nanocompósitos de polipropileno, poliamida e poliestireno. A bentonita modificada não foi esfoliada na matriz de polipropileno, e conseqüentemente não houve melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas. Porém, a bentonita modificada foi esfoliada nas matrizes de poliamida e poliestireno, levando à melhoria das propriedades térmicas e mecânicas das mesmas. Os resultados mostram que a esfoliação de uma argila depende da sua polaridade e da polaridade do polímero.

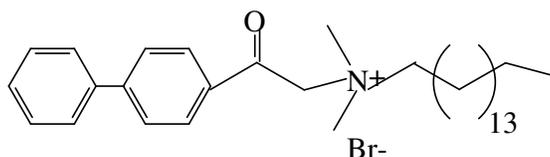


Delbem (2005) modificou uma bentonita com cloretos de diestearildimetilamônio, dialquilamônio, alquilbenzildimetilamônio, hexadeciltrimetilamônio e alquildimetilhidroxietilamônio, obtendo diferentes espaçamentos basais em função do sal quaternário de amônio. As argilas organofílicas obtidas foram utilizadas na preparação de nanocompósitos de polipropileno.

Zhang, Jiang e Wilkie (2005, 2006b) preparam montmorilonita modificada a partir de um sal de amônio sintetizado pela reação entre trietilamina e o copolímero formado por cloreto de vinilbenzil e lauril acrilato. A montmorilonita modificada adquiriu uma estrutura altamente ordenada com espaçamento basal de 3,8 nm e foi empregada na preparação de nanocompósitos de polietileno e polipropileno.

Zhang, Jiang e Wilkie (2006a) seguindo a mesma metodologia preparam outra montmorilonita modificada oligomericamente baseada em três componentes. A diferença é que o de sal de amônio utilizado foi sintetizado pela reação entre trietilamina e o terpolímero formado por estireno, cloreto de vinilbenzil e lauril acrilato. A montmorilonita modificada teve características similares às da montmorilonita modificada com o sal de amônio baseado no copolímero, apresentou espaçamento basal similar de 3,7 nm e também foi empregada na preparação de nanocompósitos de polietileno e polipropileno.

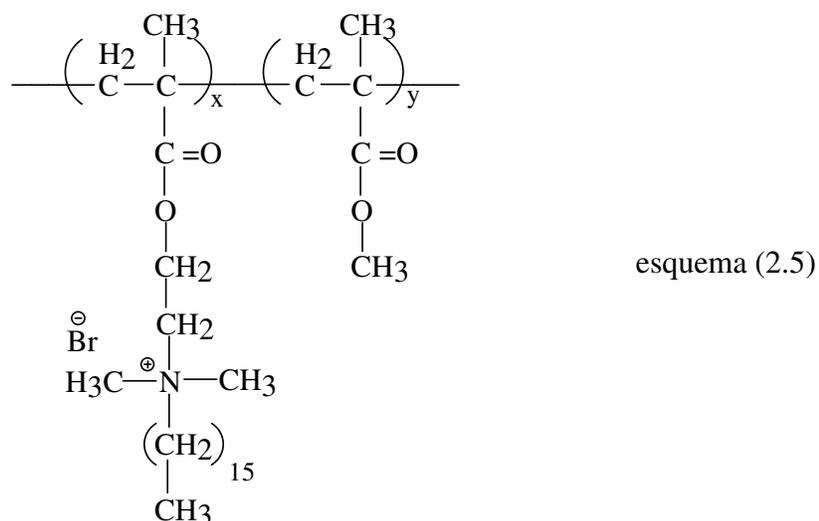
Chigwada *et al.* (2006) modificaram uma montmorilonita com fenilacetofenona dimetilhexadecilamônio, fórmula estrutural ilustrada no esquema (2.4). A montmorilonita modificada apresentou um espaçamento basal de 2,4 nm e foi utilizada na preparação de nanocompósitos de poliestireno, acrilonitrila-butadieno-estireno e poliestireno de alto impacto. Os nanocompósitos apresentaram melhor estabilidade térmica quando comparados às matrizes puras.



esquema (2.4)

Zheng *et al.* (2006) prepararam montmorilonita oligomericamente modificada com copolímero 2-metiacriloiloxietilhexadecildimetilamônio e metacrilato de metila, fórmula estrutural ilustrada no esquema (2.8). A montmorilonita foi utilizada na preparação de

nanocompósitos de poliestireno, poliestireno de alto impacto, terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno, polipropileno e polietileno.



Yoon *et al.* (2007) intercalaram aminas oligoméricas e aminas simples em montmorilonita sódica. As formas organofílicas foram empregadas na preparação de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila) e poliestireno e exibiram boa capacidade de dispersão em ambas as matrizes.

#### 2.5.5.2 Outros tipos de compostos orgânicos

Além dos sais quaternários de amônio outros tipos de compostos orgânicos também são citados na literatura para preparação de argilas organofílicas com características diferenciadas, como por exemplo, éteres coronários (YAO *et al.*, 2002), sais de imidazole (BOTTINO *et al.*, 2003; AWAD *et al.*, 2004), polietileno glicol (CHAIKO, 2003), anidrido maleico e pentaeritritol (SÁNCHEZ-SOLÍS *et al.*, 2004); sais de alquilfosfônio (YU *et al.*, 2004; PATEL *et al.*, 2007), silanos (HE, H. *et al.*, 2005; HA e RHEE, 2008), entre outros. Uma discussão resumida sobre a modificação de argilas com esses compostos orgânicos pode ser encontrada em trabalho prévio, Paiva, Morales e Díaz (2008b).

## 2.6 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS

### 2.6.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é a técnica mais utilizada para caracterizar híbridos de compostos orgânicos e argila ou argilomineral. A técnica permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais dos planos (001),  $d(001)$ , do argilomineral, da forma não modificada com a modificada quimicamente. Na montmorilonita sódica (natural ou ativada), o  $d(001)$  está em torno de 1,2 a 1,4 nm. Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias de um argilomineral a medida do espaçamento basal geralmente aumenta. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do surfactante empregado e metodologia de preparação. Alguns exemplos de variações nos espaçamentos basais e estruturas formadas com diferentes compostos orgânicos foram previamente discutidos na seção 2.5.5.1 sobre compostos de intercalação.

De acordo com Pozsgay *et al.* (2004) em difratogramas de raios-X de argilas organofílicas podem aparecer múltiplos picos, que podem ser tanto de interferência ou da indicação da existência de várias populações com diferentes distâncias nos planos basais. Outra consideração é feita sobre água adsorvida entre as galerias do argilomineral, o que também proporciona separação das camadas e o aparecimento de novos picos. Em seu trabalho foram preparadas montmorilonitas organofílicas com cloreto de n-cetilpiridínio em concentrações correspondentes a 10, 30, 50, 70 e 100% a capacidade de troca de cátions teórica do argilomineral. A Figura 2.10 mostra os difratogramas da montmorilonita não modificada e das montmorilonitas organofílicas, e os valores dos espaçamentos basais estão na Tabela 2.5.

Os resultados mostram que populações com diferentes espaçamentos basais são observadas para as diferentes quantidades de sal orgânico intercalado, e os espaçamentos basais aumentam com o aumento da concentração do mesmo. Para as composições modificadas com 30 e 50% da capacidade de troca de cátions foram observadas duas populações de espaçamentos basais, enquanto nas demais composições há apenas uma população.

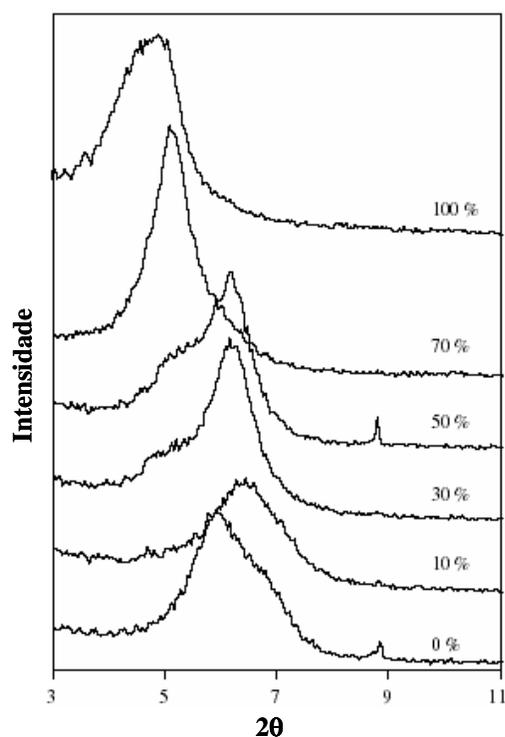


Figura 2.10 - Difratomogramas obtidos por Pozsgay *et al.* (2004) para montmorilonita modificada com várias concentrações de cloreto de cetilpiridínio

Tabela 2.5 - Espaçamentos basais de montmorilonita modificada com várias concentrações de cloreto de cetilpiridínio por Pozsgay *et al.* (2004)

Concentração de octadecilamônio (%) em função da CTC da mmt	$d(001)$ (nm)
0	1,26
10	1,38
30	1,43 e 1,73
50	1,43 e 1,70
70	1,73
100	1,77

As amostras foram secas a vácuo a 80°C e os picos referentes a 1,73 nm da composição modificada a 30% e 1,70 nm da composição modificada a 50% desapareceram,

sugerindo que havia água adsorvida que proporcionou separação entre as galerias da montmorilonita dando um pico adicional.

Xi *et al.* (2004) utilizaram a técnica de difração de raios-X para avaliar estrutura de montmorilonitas organofílicas em função da variação da concentração de cátions octadeciltrimetilamônio intercalado, que foi de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 e 4,0 vezes a capacidade de troca de cátions da montmorilonita. A Figura 2.11 mostra um gráfico dos espaçamentos basais versus a concentração do surfactante.

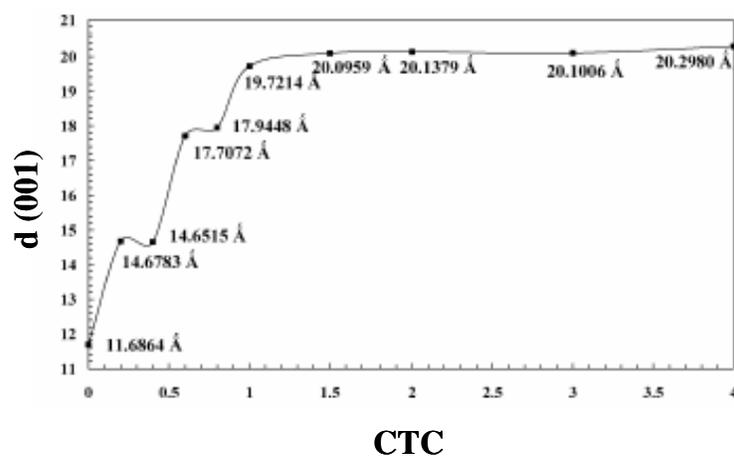


Figura 2.11 - Gráfico de espaçamentos basais,  $d(001)$ , versus concentração de octadeciltrimetilamônio obtido por Xi *et al.* (2004)

O gráfico mostra um espaçamento basal de 11,69 Å para a montmorilonita na forma sódica e esse espaçamento aumenta em função da concentração do octadecilamônio. Para a concentração 0,2 o espaçamento basal é ligeiramente maior que para 0,4. Esse comportamento é atribuído ao fato de que na concentração 0,2 ainda há uma grande quantidade de cátions sódio trocáveis que podem adsorver água devido à alta energia de hidratação, o que torna o espaçamento basal da concentração 0,2 maior que o espaçamento da concentração de 0,4. Os valores dos espaçamentos basais nas respectivas concentrações 0,2 e 0,4 indicam que os cátions octadeciltrimetilamônio formaram um arranjo estrutural do tipo monocamada entre as galerias da montmorilonita.

Nas concentrações 0,6 e 0,8 os valores dos espaçamentos basais foram 17,71 e 17,94 Å, respectivamente, o que reflete a formação de um arranjo do tipo bicamada,

enquanto na concentração 1,0 o espaçamento basal é de 19,72 Å e o tipo de arranjo estrutural do surfactante que foi formado está entre bicamada e camada pseudotrimolecular.

Com a concentração 1,5 o espaçamento basal alcança um platô de 20,1 Å. De 1,5 para 4,0 o espaçamento basal aumenta ligeiramente e o valor máximo é de 20,3 Å para a concentração 4,0. O tipo de arranjo estrutural nessas concentrações é do tipo camada pseudotrimolecular.

A intensidade dos picos de difração não é discutida na literatura de argilas organofílicas. Segundo Moore e Reynolds (1997) nem todas as reflexões são de mesma intensidade, mesmo para um conjunto de planos difratantes, como por exemplo, planos  $(00l) = (001), (002), (003), \dots, (00n)$ . De fato, existem ausências sistemáticas (e variações) usuais na intensidade de diferentes membros de um conjunto de planos. Intensidades relativas de um conjunto de planos  $00l$  são controladas pela composição química e posições dos átomos na célula unitária, algumas características da amostra, e aberturas do goniômetro.

## 2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite avaliar a morfologia das partículas da argila.

Lee e Kim (2002) observaram as diferenças morfológicas entre esmectitas sódica e modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio, Figura 2.12. Na forma sódica foram observados agregados e regiões compactas, enquanto a forma organofílica apresentou morfologia moderadamente não-agregada, com aspecto de “cachos” e “cantos dobrados”.

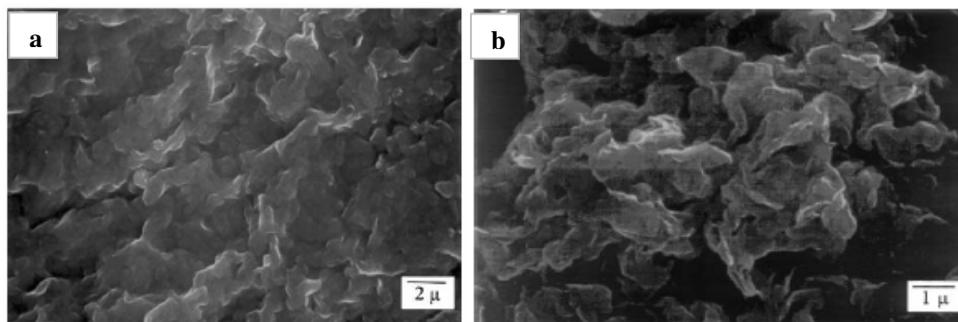


Figura 2.12 - Micrografias da a) esmectita sódica, b) esmectita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio (LEE e KIM, 2002)

As micrografias obtidas por Kozak e Domba (2004), Figura 2.13, de montmorilonita sódica e de montmorilonitas organofílicas modificadas com (alquioximetil)dimetildodecilamônio mostram que o processo de intercalação não causou substanciais variações na morfologia das partículas de montmorilonita, porém aumentou a tendência à formação de aglomerados.

Na montmorilonita não modificada foi observada uma boa equalização e separação das partículas, irregularidade no formato das partículas e tamanho médio que não excedeu a 3,5  $\mu\text{m}$ . Nas montmorilonitas organofílicas as partículas formaram largos aglomerados e o tamanho médio desses aglomerados variou de 7-10  $\mu\text{m}$  para a montmorilonita modificada com cloreto de (butoximetil)dimetildodecilamônio enquanto na montmorilonita modificada com cloreto de (benziloximetil)dimetildodecilamônio o tamanho dos aglomerados foi de 8-15  $\mu\text{m}$ .

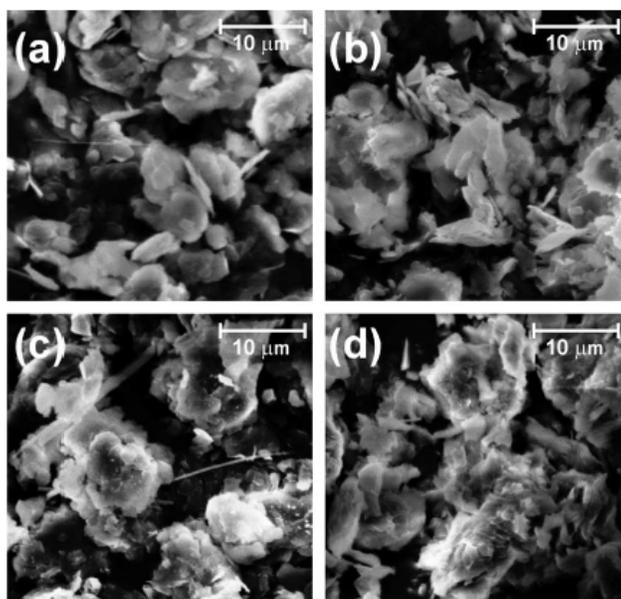


Figura 2.13 - Micrografias obtidas por Kozak e Domba (2004): a) montmorilonita sódica; b) montmorilonita modificada com cloreto (butoximetil) dimetildodecilamônio; c) montmorilonita modificada com cloreto dimetildodecil(dodeciloximetil)amônio e d) montmorilonita modificada com cloreto (benziloximetil)dimetildodecilamônio

### 2.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite a observação direta das características estruturais formadas durante a transformação de argilas em argilas organofílicas e também é bastante útil na avaliação da dispersão de argilas em nanocompósitos.

Lee e Kim (2002) fizeram uma avaliação microestrutural através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma esmectita modificada brometo de hexadeciltrimetilamônio em concentrações equivalentes a 1,0 e 2,5 vezes a capacidade de troca de cátions do argilomineral.

A micrografia da amostra modificada com a concentração de 1,0 vez a capacidade de troca de cátions, Figura 2.14a, mostrou espaçamentos basais de 20-24 Å que são similares aos resultados obtidos por difração de raios-X, o que confirma a intercalação dos cátions orgânicos e indica que as cadeias alquílicas são incorporadas como camada pseudotrimolecular. Além disso, observaram que embora a equidistância dos espaçamentos em camadas individuais seja freqüentemente conservada, algumas camadas sofrem deformação.

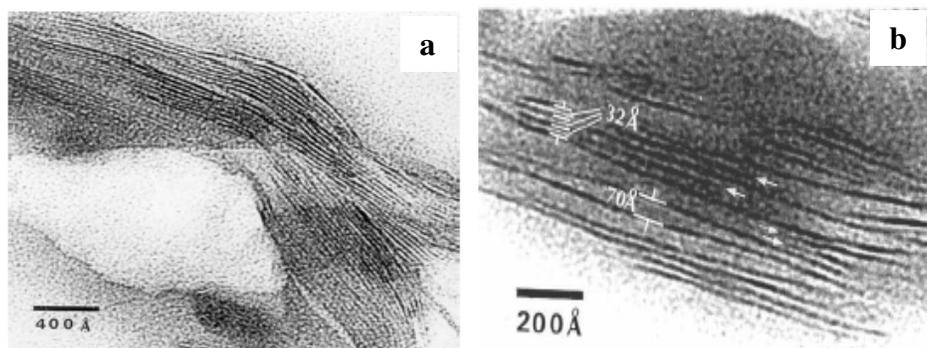


Figura 2.14 - Micrografias obtidas por Lee e Kim (2002) para esmectita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio na concentração de a) 1,0 vez a CTC e b) 2,5 vezes a CTC

A micrografia da amostra modificada com a concentração de 2,5 vezes a capacidade de troca de cátions, Figura 2.14b, mostra que a expansão que ocorre entre as camadas da esmectita é variável e inconsistente. Muitas camadas da esmectita modificada

com os cátions hexadeciltrimetilamônio mostraram espaçamentos basais de 30-36 Å, que são um pouco menores que o valor encontrado por difração de raios-X, 39,4 Å, mas há também camadas que atingiram espaçamentos basais maiores que 40 Å chegando até 70 Å, no entanto, é possível que a estabilidade das camadas com espaçamentos acima de 40 Å seja menor. Variando as concentrações do brometo de hexadeciltrimetilamônio os autores observaram que a dispersão das camadas do argilomineral depende fortemente da quantidade de cátions orgânicos intercalados entre as galerias.

Lee *et al.* (2005) também utilizaram microscopia eletrônica de transmissão para avaliar a intercalação de brometo de hexadeciltrimetilamônio em uma montmorilonita sódica de Wyoming e em uma montmorilonita cálcica do Arizona. As micrografias obtidas são apresentadas nas Figuras 2.15 a e b.

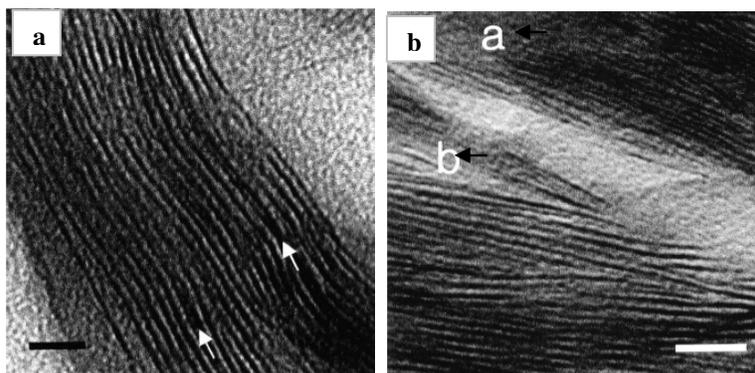


Figura 2.15 - Micrografias obtidas por Lee *et al.* (2005) a) montmorilonita sódica e b) montmorilonita cálcica (a) camadas não expandidas e (b) camadas moderadamente expandidas, ambas modificadas com brometo de hexadeciltrimetilamônio (escala da barra 10 nm)

A micrografia da montmorilonita de Wyoming modificada, Figura 2.15a, revelou camadas de argilomineral adjacentes paralelas ou subparalelas com aspecto de “franja ondulada” e a expansão das camadas foi uniforme com espaçamento de 1,8 nm e entre algumas camadas de 1,5 nm, enquanto montmorilonita cálcica do Arizona, Figura 2.15b, apresentou descontinuidade e irregularidade entre as camadas ao longo dos planos e estrutura mais agregada. Através das diferenças estruturais os resultados mostram que a intercalação de um sal quaternário de amônio é mais fácil em uma montmorilonita sódica do que em uma montmorilonita cálcica.

## 2.6.4 Medida de área específica

A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende da área específica do reagente sólido.

A medida da área específica de argilas é importante porque permite avaliar transformações estruturais ocorridas em processos de modificação de argila, porém é pouco relatada na literatura sobre argilas organofílicas.

A obtenção da medida da área específica é baseada na análise de isotermas de adsorção-dessorção na temperatura de nitrogênio líquido e é geralmente obtida por dois métodos clássicos: BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o modelo de Langmuir. Outros métodos também são empregados como, por exemplo, o BJH (Barrett, Joyner e Halenda) que permite o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho dos poros com a área específica (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Lee e Lee (2004) efetuaram troca de cátions cálcio de uma bentonita por cátions sódio através de tratamento com solução de cloreto de sódio, mediram a área específica pelo método etilenoglicolmonoetileter e observaram que a área específica superficial da argila aumentou após a troca de cátions.

Yilmaz e Yapar (2004) utilizaram o método BET para avaliar as áreas específicas de bentonita sódica e bentonitas modificadas com brometo de tetradeciltrimetilamônio e brometo de hexadeciltrimetilamônio em concentrações equivalentes a 50% e 100% da capacidade de troca de cátions da argila. As áreas específicas encontradas para a bentonita sódica e para as bentonitas modificadas com os respectivos sais a 50% da capacidade de troca de cátions foram 30, 13 e 10 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. As áreas específicas para as bentonitas modificadas com os dois sais na concentração de 100% da capacidade de troca de cátions foram muito pequenas e não puderam ser determinadas, pois, os agregados dos sais quaternários de amônio impediram a entrada de moléculas de nitrogênio durante a realização da análise.

O método BET também foi utilizado por Akçay (2004) que encontrou a área específica de 28 m<sup>2</sup>/g para uma bentonita natural e 71 m<sup>2</sup>/g para uma bentonita modificada com cátions tetraetilamônio. Em 2006 Akçay encontrou uma área específica de 18 m<sup>2</sup>/g para uma montmorilonita modificada com brometo de tetrabutilamônio.

Os resultados encontrados na literatura mostram que pode ocorrer aumento da área específica em alguns casos, mas há uma tendência de redução da área específica das argilas após tornarem-se organofílicas. Porém, na literatura não são encontradas explicações detalhadas sobre as variações citadas.

### 2.6.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é de grande utilidade na caracterização de argilas organofílicas para avaliar a estabilidade térmica das mesmas incluindo a quantidade de composto orgânico incorporado no processo de organofilização, a faixa de temperatura em que ocorre a decomposição do composto orgânico intercalado, permitindo verificar a temperatura de processamento que a argila pode ser submetida na preparação de um nanocompósito polimérico em função da matriz utilizada, além da possibilidade de avaliação das etapas de desidratação da argila.

Análises termogravimétricas de alta resolução realizadas por Xi *et al.* (2004) em montmorilonita modificada com brometo de octadeciltrimetilamônio mostraram que a decomposição térmica ocorre em quatro etapas: dessorção de água na temperatura ambiente; desidratação na faixa de temperatura de 87,9-135,5°C atribuída à perda de água dos cátions trocáveis; decomposição do surfactante entre 178-384,5°C e desidroxilação (perda de OH) da argila na faixa de temperatura de 556-636,4°C.

Lee e Lee (2004) empregaram TGA para verificar a quantidade dos cátions dos sais de amônio derivados de 1-hexadecilamina e 1-octadecilamina, brometo de cetiltrimetilamônio e brometo de octadeciltrimetilamônio intercalados em montmorilonita sódica. As análises foram realizadas com faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente a 900°C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio de 5 mL.min<sup>-1</sup>. As curvas termogravimétricas obtidas estão na Figura 2.16. Os resultados obtidos também apresentaram as etapas características encontradas por Xi *et al.* (2004) citado anteriormente.

A montmorilonita sódica perdeu 2,6% de massa na faixa de temperatura de 40-140°C e 8% na faixa de 550-900°C. A primeira perda de massa observada é devido à evaporação de moléculas de água que são adsorvidas nos cátions interlamelares da

bentonita e a segunda perda é relacionada à desidratação de moléculas de água do retículo cristalino. Nas argilas organofílicas modificadas com os cátions do sal de hexadecilamina e com os cátions cetiltrimetilamônio ocorreu perda de água de dessorção de 0,6% e uma grande perda de massa na faixa de temperatura de 200-550°C proveniente da decomposição dos sais de amônio. A massa perdida acima de 550°C foi maior do que na montmorilonita sódica e isso é devido à perda das moléculas de água por desidratação somada a queima do carbono residual do sal.

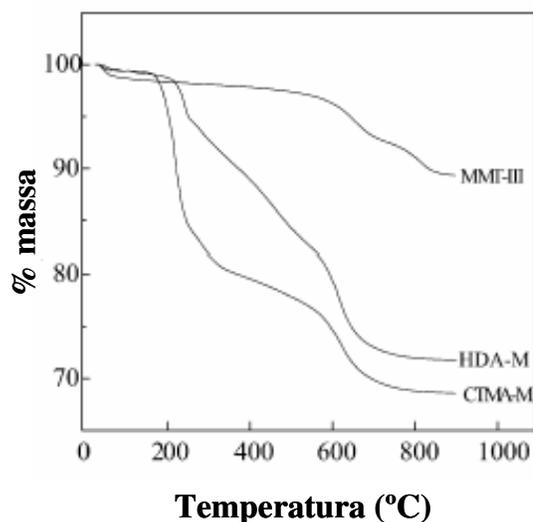


Figura 2.16 - Curvas termogravimétricas obtidos por Lee e Lee (2004) para montmorilonita sódica (MMT-III), montmorilonita intercalada com sal de hexadecilamina (HDA-M), e montmorilonita modificada com cátions cetiltrimetilamônio (CTMA-M)

Entre os quatro sais utilizados, foi observado que a quantidade de fase orgânica intercalada aumentou com o aumento do peso molecular. As porcentagens em massa dos cátions orgânicos intercalados foram de 17,5, 17,9, 20,6 e 21,6%, para os sais de hexadecilamina, octadecilamina, brometo de cetiltrimetilamônio e brometo de octadeciltrimetilamônio, respectivamente.

Akçay (2006) observou pontos de dessorção para montmorilonita modificada com brometo de tetrabutilamônio nas temperaturas de 95,6, 233,7, 360,4, 434,2, 545,2 e 664,6°C. Foi sugerido que os picos a 360,4 e 434,2°C sejam provenientes da decomposição dos cátions butilamônio, enquanto os picos a 545,2 e 664,6° podem ser atribuídos a

desidroxilação e a água e dióxido de carbono produzidos do resíduo de carbono formado após a decomposição dos cátions orgânicos.

### 2.6.6 Espectrometria no infravermelho (FTIR)

A técnica de espectrometria no infravermelho também é muito útil no estudo de argilas organofílicas. Fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase de alquilamônio entre as galerias do argilomineral.

Frost *et al.* (2008) utilizaram a espectrometria de infravermelho para avaliar a mudança do caráter hidrofílico para hidrofóbico de montmorilonita organofilizada com sais quaternários de amônio em diferentes concentrações. No espectro de infravermelho da montmorilonita sódica são presentes três bandas referentes à hidroxila, uma a  $3612\text{ cm}^{-1}$  atribuída a hidroxilas existentes entre a estrutura da montmorilonita, e duas bandas a  $3394\text{ cm}^{-1}$  e  $3235\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas à água adsorvida. Nos espectros das montmorilonitas organofílicas a intensidade dessas bandas é reduzida (devido à troca de cátions), o que indica que houve variação nas propriedades superficiais da montmorilonita com a formação das formas organofílicas.

Outros exemplos foram discutidos em trabalho prévio, Paiva, Morales e Díaz (2008a).

### 2.6.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear é uma técnica que permite a análise de troca de cátions em argilominerais e a realização de um estudo detalhado a respeito da estrutura e dinâmica de moléculas orgânicas confinadas nas galerias do argilomineral. São utilizadas análises de RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN  $^{23}\text{Na}$ , RMN  $^{29}\text{Si}$  e RMN  $^{27}\text{Al}$ .

Análise de RMN  $^{29}\text{Si}$  foi utilizada por Breakwell *et al.* (1995) para montmorilonita intercalada com sal de amônio e foi observado que os cátions de amônio adsorvidos na superfície da argila induzem a uma considerável blindagem do núcleo  $^{29}\text{Si}$ .

Klapyta *et al.* (2003) observaram através de espectros de RMN  $^{23}\text{Na}$  que cátions sódio trocáveis em mica sintética fluorotetrasilicica sódica podem ser substituídos por

cátions alquilamônio se estes estiverem presentes em excesso e com o processo repetitivo de troca de cátions.

No trabalho de Zhu *et al.* (2005) a análise RMN  $^{13}\text{C}$  forneceu informações sobre o ambiente molecular e as propriedades dinâmicas de cátions cetiltrimetilamônio intercalados em montmorilonita. A análise mostrou que há mobilidade dos átomos de carbono das cadeias alquílicas, confirmando evidências encontradas em resultados de análises de espectrometria no infravermelho, levando a conclusão de que os cátions intercalados não permanecem completamente em estado do tipo sólido.

### **2.6.8 Energia dispersiva de raios-X (EDX)**

A técnica de energia dispersiva de raios-X é útil na análise da composição da argila, porém também é uma técnica pouco relatada na literatura.

Lee e Kim (2002) utilizaram análises de EDX para investigar qualitativamente as variações de composição de uma esmectita após modificação com brometo de hexadeciltrimetilamônio. A análise mostrou que o sódio é detectado como traços superficiais confirmando que a maioria dos cátions sódio foram trocados pelos cátions de amônio.

## **2.7 ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMERCIAIS**

As argilas organofílicas comerciais mais conhecidas são as utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Essas argilas são preparadas com bentonita ou montmorilonita, obtida da purificação de bentonita, com diferentes tipos de sais quaternários de amônio o que confere diferentes propriedades e indicações de aplicações em diversas matrizes poliméricas.

São materiais que têm custo mais baixo comparado a outros nanomateriais porque as argilas utilizadas como matéria-prima são provenientes de fontes naturais abundantes.

As empresas que produzem argilas organofílicas para nanocompósitos são a Nanocor, Southern Clay Products (Rockwood Additives), Laviosa Chemica Mineraria e Elementis Specialities. Na Tabela 2.6 são resumidas as linhas comerciais, aplicações e

preços das principais argilas organofílicas comerciais disponíveis no mercado. Apesar do custo desse tipo de material ser considerado mais baixo com relação aos outros nanomateriais, essas argilas ainda apresentam custo elevado para o mercado nacional e este é um dos fatores que dificulta o desenvolvimento de nanocompósitos no Brasil.

Tabela 2.6 - Argilas organofílicas comerciais: fabricantes, linhas comerciais e aplicações

Empresa	Região	Linha Comercial	Preço/kg*	Aplicação
Southern Clay	EUA	Cloisite® Nanofil®	US\$ 15,00	Nanocompósitos poliméricos
		Garamite®	US\$ 11,00	Resinas (epóxi, poliéster, e vinilester)
Nanocor	EUA	Nanomer®	US\$ 25,00	Nanocompósitos poliméricos
Laviosa Chemica Mineraria	Itália	Dellite®	€ 10,00	Nanocompósitos poliméricos
Elementis Specialities	EUA	Bentone® Nanoclays	-	Nanocompósitos poliméricos

\* preços médios / kg, valores cotados diretamente com as empresas sem custos de importação

A Southern Clay produz argilas comerciais baseada na intercalação de sais quaternários de amônio, e na linha Nanofil® há também argilas que visam facilidade (por não requerer uso de compatibilizante) e segurança no manuseio durante o processamento e são recomendadas para serem usadas em todos os sistemas poliméricos comuns. A Laviosa Chemica Mineraria e a Elementis Especialities têm produzido somente argilas organofílicas baseadas em montmorilonita e sais quaternários de amônio, enquanto a Nanocor oferece uma gama maior de produtos incluindo as argilas Nanomer® que são montmorilonitas modificadas com aminas primárias, sais quaternários de amônio e silanos.

### 3.1 INTRODUÇÃO

O interesse em estudar modificação química de argilas associado ao de continuar atuando na área de nanocompósitos poliméricos (que teve início no mestrado) e a análise dos trabalhos encontrados na literatura, especialmente os trabalhos nacionais, levou ao objetivo de trabalhar com a preparação de bentonitas organofílicas. Optou-se por estudar bentonitas sódicas comerciais nacionais e argentinas provenientes de diferentes fornecedores e regiões, com uma metodologia de preparação diferente da convencionalmente empregada.

Com isso, o trabalho visa apresentar uma avaliação do potencial de várias bentonitas que podem ser utilizadas para obtenção de bentonitas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos como alternativa às argilas organofílicas comerciais que são importadas e de custo elevado para o mercado nacional, bem como uma metodologia de preparação alternativa.

Partindo dos objetivos estipulados o presente trabalho foi dividido em três partes experimentais:

Na parte experimental 1 foi feita uma busca de diferentes bentonitas comerciais obtendo-se sete amostras, duas de origem argentina e cinco de origem nacional. A fim de selecionar as que apresentam propriedades adequadas para serem submetidas aos processos de organofilização, foi feita uma caracterização das principais propriedades que indicam o caráter sódico (que é o ideal para organofilização): os espaçamentos basais, a capacidade de inchamento em água e em solvente orgânico, uma análise química semiquantitativa e uma análise da capacidade de troca de cátions.

Na parte experimental 2 foi feita a preparação das bentonitas organofílicas a partir das bentonitas selecionadas na parte experimental 1 e um sal quaternário de amônio. As bentonitas foram submetidas a dois processos de organofilização. Primeiro foi realizada a troca de cátions em dispersão aquosa que é a metodologia convencionalmente empregada para servir como referência a metodologia alternativa de intercalação dos cátions orgânicos

em meio semi-sólido, cujo objetivo é a preparação de bentonitas organofílicas através de um processo mais rápido e simplificado, econômico e adequado do ponto de vista ambiental. Após as bentonitas terem sido submetidas aos processos de organofilização foram caracterizadas para confirmar se adquiriram o caráter organofílico. Para isso foi feita uma avaliação das formas organofílicas comparando-se com as formas sódicas quanto aos espaçamentos basais, análise química qualitativa, capacidade de inchamento em água e em solvente orgânico, quantidade de fase orgânica incorporada e comportamento térmico, morfologia das partículas e área específica.

Na parte experimental 3 todas as bentonitas organofílicas obtidas pelas duas metodologias foram utilizadas na preparação de nanocompósitos com matriz de polipropileno. O polipropileno foi escolhido por ser um dos polímeros termoplásticos de maior interesse, pois tem baixo custo e apresenta propriedades balanceadas, o que o confere a possibilidade de diversas aplicações e reciclagem, e também pela experiência de preparação de nanocompósito de polipropileno e argila organofílica adquirida em trabalho prévio, Paiva (2005). A composição utilizada também seguiu uma das composições preparadas em trabalho prévio como referência. As amostras de nanocompósitos foram preparadas através de intercalação do fundido, em uma microextrusora de dupla rosca, e posteriormente foram caracterizadas quanto às diferenças nas propriedades reológicas durante o processamento, espaçamentos basais e dispersão da argila na matriz polimérica para verificar o potencial que as bentonitas organofílicas em estudo tem para serem empregadas na preparação de nanocompósitos.

## 3.2 PARTE EXPERIMENTAL 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS

### 3.2.1 Materiais – Bentonitas

**Bentonita Vulgel:** é uma bentonita de origem argentina e foi fornecida pela empresa Flow Chemical Coml. Ltda. Segundo o fornecedor é uma bentonita sódica natural.

**Bentonita TEC-09:** é uma bentonita de origem nacional, do estado da Paraíba, e foi fornecida pela empresa Tecpol/Ioto International. Segundo o fornecedor é uma bentonita sódica ativada (que foi previamente tratada para adquirir a forma sódica).

**Bentonita Reminas Natural:** é uma bentonita de origem nacional, do estado do Espírito Santo, e foi fornecida pela empresa J. Reminas Mineração Ltda. Segundo o fornecedor essa bentonita não recebe nenhum tipo de tratamento. O código de identificação dessa bentonita dado pelo fornecedor é BT-502, no entanto para facilitar a distinção entre as bentonitas em estudo nesse trabalho foi adotado o nome Reminas Natural.

**Bentonita Reminas Sódica:** é uma bentonita de origem nacional, do estado do Espírito Santo, e também foi fornecida pela empresa J. Reminas Mineração Ltda. Segundo o fornecedor, essa bentonita é sódica ativada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . O código de identificação dessa bentonita dado pelo fornecedor é BT-5050/AV, no entanto para facilitar a distinção entre as bentonitas em estudo nesse trabalho foi adotado o nome Reminas Sódica.

**Soleminas Dye-10:** é uma bentonita de origem nacional, do estado da Paraíba, e foi fornecida pela empresa Bentonisa. Segundo o fornecedor é uma bentonita sódica ativada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Bentogel Patag:** é uma bentonita de origem argentina, e também foi fornecida pela empresa Bentonisa. Segundo o fornecedor é uma bentonita sódica natural.

**Brasgel PBS50:** é uma bentonita de origem nacional, do estado da Paraíba, e foi fornecida pela empresa Bentonit União do Nordeste (BUN). Segundo o fornecedor é uma bentonita sódica ativada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### 3.2.2 Técnicas utilizadas para caracterizar as bentonitas

#### 3.2.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para avaliar se as bentonitas apresentam espaçamento basal (proveniente do argilomineral que constitui a bentonita) adequado para serem organofilizadas.

As análises foram realizadas com as amostras na forma de pó, no equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, instalado na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, com varredura na faixa de 1,4 a 10,0° (2θ), radiação Cu Kα com comprimento de onda  $\lambda = 0,15406$  nm, velocidade de varredura de 2°/min, passo de 0,02°, corrente 30 mA e voltagem 40 kV. No equipamento utilizado a amostra fica parada enquanto o detector e a fonte se movem.

Os espaçamentos basais foram calculados através da equação de Bragg (3.1):

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad \text{equação (3.1)}$$

onde:

$n$  = número inteiro positivo (geralmente igual a 1)

$\lambda$  = comprimento de onda do raio X

$d$  = distância entre as camadas ou planos de átomos

$\theta$  = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (ângulo de difração)

#### 3.2.2.2 Medida da capacidade de inchamento em água e em xileno

A capacidade de inchamento em água de bentonitas na forma sódica é uma importante característica que permite avaliar se as camadas de argilomineral podem ser delaminadas quando colocadas em contato com água para promover a inserção de moléculas orgânicas, especialmente por reação de troca de cátions em dispersão aquosa.

A medida da capacidade de inchamento foi realizada com base no método de Foster (SANTOS, 1989). Basicamente, o método consiste em passar 1 g de argila em

peneira ABNT nº 200 (74 µm) e adicionar lentamente em proveta contendo 100 mL de água destilada, e em seguida deixar em repouso por 24 horas sem agitação a temperatura ambiente e então realizar a medida do volume da massa de argila inchada, em mL/g.

Após a leitura do inchamento de 24 horas em repouso foi também realizado o procedimento adotado por Díaz (1994) para observar o inchamento de bentonitas organofílicas em solventes orgânicos, no entanto, diferente do autor foi realizado com as bentonitas sódicas e água. Nessa segunda etapa do teste, as bentonitas foram submetidas à agitação mecânica com bagueta de vidro durante cinco minutos e deixadas novamente em repouso por mais 24 horas, totalizando um tempo de imersão em água de 48 horas, e então foi realizada a nova medida do inchamento.

O inchamento em água permite avaliar o caráter hidrofílico das argilas. Por serem sódicas espera-se que sejam hidrofílicas e, portanto organofóbicas. Para complementar a avaliação do caráter hidrofílico/organofóbico os testes de inchamento também foram realizados em xileno.

### ***3.2.2.3 Energia dispersiva de raios-X (EDX)***

A análise por energia dispersiva de raios-X permite avaliar de forma semiquantitativa as composições químicas das argilas. As análises foram realizadas para verificar os principais elementos constituintes das bentonitas e seus teores, especialmente presença de sódio.

As análises foram realizadas em amostras previamente passadas em peneiras ABNT nº 200 e recobertas com liga de ouro-paládio, no equipamento LEO, modelo LEO 440i, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

### ***3.2.2.4 Determinação da capacidade de troca de cátions (CTC)***

A capacidade de troca de cátions em argilas é uma propriedade fundamental e de grande interesse nesses materiais. No caso de síntese de argilas organofílicas é um dado

essencial que indica quanto do sal quaternário de amônio (ou mesmo outro agente de modificação) deve ser empregado para fazer a modificação da argila.

A determinação da capacidade de troca de cátions pode ser realizada basicamente por métodos químicos associados a métodos espectroscópicos (absorção atômica ou fotometria de chama) ou a eletrodos seletivos de íons e pelo método de adsorção do azul de metileno, no entanto, em ambos os casos não foi encontrado um método padronizado na literatura.

Os métodos químicos têm como principal vantagem a possibilidade de identificação dos diferentes cátions trocáveis presentes no argilomineral, porém são demorados, laboriosos e de alto custo.

Entre os métodos químicos, a saturação com acetato de sódio é a mais comum, porém os procedimentos de preparação de amostras e de análises diferem. Metodologias que envolvem saturação com acetato de sódio podem ser encontradas nos trabalhos de Kalhil (1993), Bain e Smith (1994), Ming e Dixon (1987), Santos (1989), Borden e Geise (2001) entre outros.

Metodologias que envolvem a saturação com cloreto de bário como as de Mortland e Mellor (1954) e Gillman (1979, apud BAIN e SMITH 1994), saturação com sal de magnésio como a de Calarge, Meunier e Formoso (2003), e adsorção de complexo cobre-etilenodiamina de Bergaya e Vayer (1997) também são encontradas na literatura.

A determinação da capacidade de troca de cátions de uma argila por adsorção do azul de metileno, diferente dos métodos químicos, oferece um resultado de capacidade de troca de cátions global da argila não permitindo identificar os diferentes cátions trocáveis, porém, tem como vantagem a rapidez e simplicidade do método, além de não requerer instrumentação sofisticada e permitir o cálculo da área específica (CASANOVA, 1986; GAGGIOTTI, 1999).

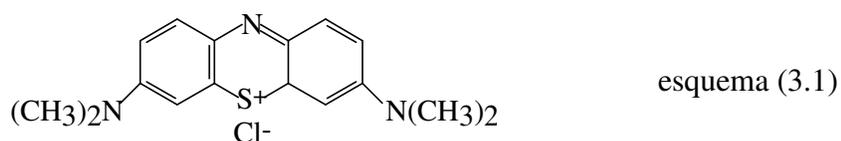
Com a metodologia de adsorção do azul de metileno também são encontrados diversos procedimentos experimentais que consistem basicamente em diferentes etapas de preparação e análise de resultados. Entre esses procedimentos podem ser citados os de Casanova (1986), Cokca e Birand (1993) e Kahr e Madsen (1995), entre outros.

No presente trabalho foi utilizada a metodologia de adsorção do azul de metileno.

### 3.2.2.4.1 Metodologia de adsorção do azul de metileno

As análises foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar (de acordo com o método IT CPC – 136 revisão: 005), no entanto o procedimento experimental adotado não foi fornecido pelo laboratório, o que não permitiu descrever detalhes experimentais. Por isso, é dada apenas uma explicação com base na teoria encontrada na literatura.

O azul de metileno (cloridrato de metiltiamina) é um corante iônico orgânico que tem fórmula molecular  $C_6H_{18}N_3SCl(3H_2O)$ , molécula com formato retangular (tipo um paralelepípedo) que mede  $17,0 \times 7,6 \times 3,25 \text{ \AA}$  e ocupa uma área de  $132 \text{ \AA}^2$  (HANG e BRINDLEY, 1970). A fórmula estrutural é ilustrada no esquema (3.1).



A metodologia baseia-se no fato de que quando o azul de metileno em dispersão aquosa ou etanólica é colocado em contato com uma argila (com superfícies negativamente carregadas), é rapidamente adsorvido e então os cátions trocáveis do argilomineral são substituídos pelos cátions de azul de metileno de maneira irreversível. Conforme a troca de cátions vai se completando a velocidade de troca ou de adsorção é reduzida, e após ser completada, conhecendo-se a área da molécula de azul de metileno e a quantidade adsorvida calcula-se a capacidade de troca de cátions e também a área específica da argila em análise (CASANOVA, 1986; SANTOS, 1989; KAHR e MADSEN, 1995).

O ensaio consiste na titulação de uma suspensão de argila com solução de azul de metileno, sendo esta adicionada de 1 em 1 mL seguida de agitação. A cada adição de um 1 mL de solução de azul de metileno uma gota da suspensão titulada é colocada em papel de filtro. O procedimento é repetido até que as partículas fiquem saturadas por uma monocamada de azul de metileno, caracterizada por um anel esverdeado ao redor da porção sólida. Com base no volume gasto na titulação a CTC é calculada.

### 3.3 PARTE EXPERIMENTAL 2 – PREPARAÇÃO DAS BENTONITAS ORGANOFÍLICAS

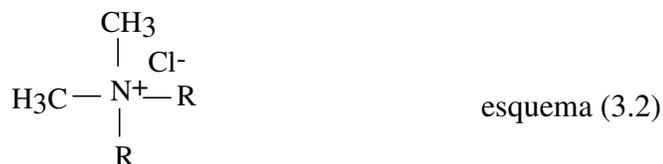
#### 3.3.1 Materiais

##### 3.3.1.1 Bentonitas

Com base nos resultados da avaliação das bentonitas (resultados na seção 4.1) foram selecionadas seis bentonitas, Vulgel, TEC-09, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 para preparação das formas organofílicas.

##### 3.3.1.2 Sal quaternário de amônio

Para preparar as bentonitas organofílicas foi utilizado o sal quaternário de amônio cloreto de diestearildimetilamônio, cujo nome comercial é Praepagen WB, e foi fornecido pela empresa Clariant. A fórmula estrutural está ilustrada no esquema (3.2). O radical alquila, R, predominante consiste de cadeias contendo 18 carbonos, no entanto, pode conter pequenas quantidades de cadeias contendo mais que 18 carbonos e também com 16 e 14 carbonos.



O cloreto de diestearildimetilamônio Praepagen WB é um sólido pastoso, de coloração levemente amarelada e odor alcoólico moderado. Segundo informações do fabricante a característica pastosa se deve a composição que é 75,2% de matéria ativa (sal quaternário de amônio), 1,8% de amina livre, 5,4% de água e 17,6% de etanol.

Algumas propriedades físico-químicas do cloreto de diestearildimetilamônio Praepagen WB contidas na Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISQP) em acordo com a NBR-14725, que foram fornecidas pela Clariant juntamente com o produto são listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas do Praepagen WB

Propriedade	Valor
Ponto de fusão	aprox. 35 - 45°C (método <i>ASTM D2386</i> )
Ponto de ebulição	aprox. 95 - 113°C (método <i>OECD Guide-line 103</i> )
Temperatura de ignição	385°C (método <i>ASTM E 659</i> )
Densidade	0,86 g/cm <sup>3</sup> (25°C) (método <i>OECD Guide-line 109</i> )
Solubilidade em água	50°C (método <i>OECD Guide-line 105</i> )
pH	6,5 (20°C, 10 g/L) (método <i>ASTM e 70</i> )
Viscosidade dinâmica	aprox. 34 mPa.s (50°C) (método <i>DIN 53015</i> )

A escolha do sal levou em consideração a necessidade de sua alta eficiência, já que o objetivo maior está na avaliação do potencial das argilas para aplicação em nanocompósitos. O cloreto de diestearildimetilamônio foi escolhido por ser amplamente citado na literatura na obtenção de nanocompósitos poliméricos com matrizes a base de poliolefinas, no caso o polipropileno, que é um polímero apolar e requer uma argila organofílica com baixa polaridade, o que é conseguido através desse tipo de sal quaternário de amônio.

Foi observado no trabalho de Delbem (2005) um estudo comparativo de modificação de bentonita com diferentes sais quaternários de amônio, incluindo o cloreto de diestearildimetilamônio. A bentonita modificada com o cloreto de diestearildimetilamônio apresentou o maior espaçamento basal e também a maior capacidade de inchamento em xileno, o que sugeriu que poderia ser obtido uma melhor dispersão da argila organofílica na preparação do nanocompósito.

No trabalho de Barbosa *et al.* (2006) foi feita uma comparação entre de resultados obtidos para uma bentonita organofilizada com diferentes sais quaternários de amônio, incluindo o Praepagen WB, e também resultados de estrutura de nanocompósitos obtidos com polietileno. A bentonita organofilizada com o Praepagen WB, apresentou maior espaçamento basal, e o seu respectivo nanocompósito também, e, além disso, as microscopias eletrônicas de transmissão apresentaram melhor dispersão da argila modificada com este sal quaternário de amônio em comparação aos outros.

Observou-se também que argilas organofílicas comerciais para poliolefinas, conhecidamente de alto desempenho, são modificadas com um sal quaternário de amônio similar.

### **3.3.2 Metodologias de preparação das bentonitas organofílicas**

A organofilização das bentonitas foi realizada por duas metodologias que visam à intercalação dos cátions diestearildimetilamônio (do sal quaternário de amônio) entre as camadas estruturais do argilomineral presente na bentonita: intercalação em dispersão aquosa e intercalação em meio semi-sólido (meio pastoso).

As bentonitas foram utilizadas como recebidas do fornecedor, ou seja, nenhum tratamento adicional foi realizado, exceto o peneiramento para controle de granulometria.

#### ***3.3.2.1 Intercalação dos cátions orgânicos em dispersão aquosa***

O procedimento de preparação das bentonitas organofílicas adotado foi o mesmo para as seis bentonitas selecionadas.

A preparação consistiu em passar a bentonita em peneira ABNT nº 200 (para se ter um controle do tamanho de partículas) e adicioná-la em água destilada aquecida a 60°C, de forma a se obter uma dispersão aquosa contendo 2% de bentonita. A dispersão foi mantida em agitação rigorosa por 30 minutos para desfazer todos os aglomerados de bentonita, e então foi adicionado o cloreto de diestearildimetilamônio, Praepagen WB, na proporção de 120 meq/100 g argila que corresponde à concentração de 40,8% em massa. O cloreto de diestearildimetilamônio foi utilizado em excesso, com relação à capacidade de troca de cátions das bentonitas para garantir a ocorrência da troca de cátions. A adição do cloreto de diestearildimetilamônio na proporção de 120 meq/100 g de argila foi feita com base no trabalho de Xi *et al.* (2004), citado na seção 2.6.1, que mostrou que o espaçamento basal de uma montmorilonita modificada com cátions octadeciltrimetilamônio atinge um platô a partir da adição do sal orgânico na proporção de 1,5 vez a CTC da argila. Entre as bentonitas em estudo, a Bentogel Patag e a Vulgel foram as que apresentaram os maiores valores de CTC, 86 e 81 meq/ 100 g argila, respectivamente. Portanto a proporção de 1,5

vez a CTC seria 129 e 121 meq/100 g argila, respectivamente com base nessas duas bentonitas, e por isso optou-se por padronizar a proporção de cloreto de diestearildimetilamônio de 120 meq/100 g bentonita para todas as bentonitas em estudo a fim de facilitar o estudo evitando variações na concentração em massa do sal quaternário de amônio. Os valores de CTC das bentonitas são apresentados na Tabela 4.5 (seção 4.1.4).

A agitação foi mantida por mais uma hora para efetuar a troca de cátions, conservando-se a temperatura de 60°C para manter a solubilidade do cloreto de diestearildimetilamônio. Terminado o período de agitação a bentonita foi filtrada com auxílio de funil de Buchner e bomba de vácuo, lavada com água destilada a 60°C para retirar o excesso de sal que não reagiu e subprodutos de reação, seca em estufa a 60°C, desaglomerada e passada novamente em peneira ABNT n° 200 para garantir partículas com tamanho abaixo de 74 µm. O procedimento de preparação está resumido na Figura 3.1. As bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa foram nomeadas com o respectivo nome da bentonita seguido de O1 (referindo-se a organofílica 1).

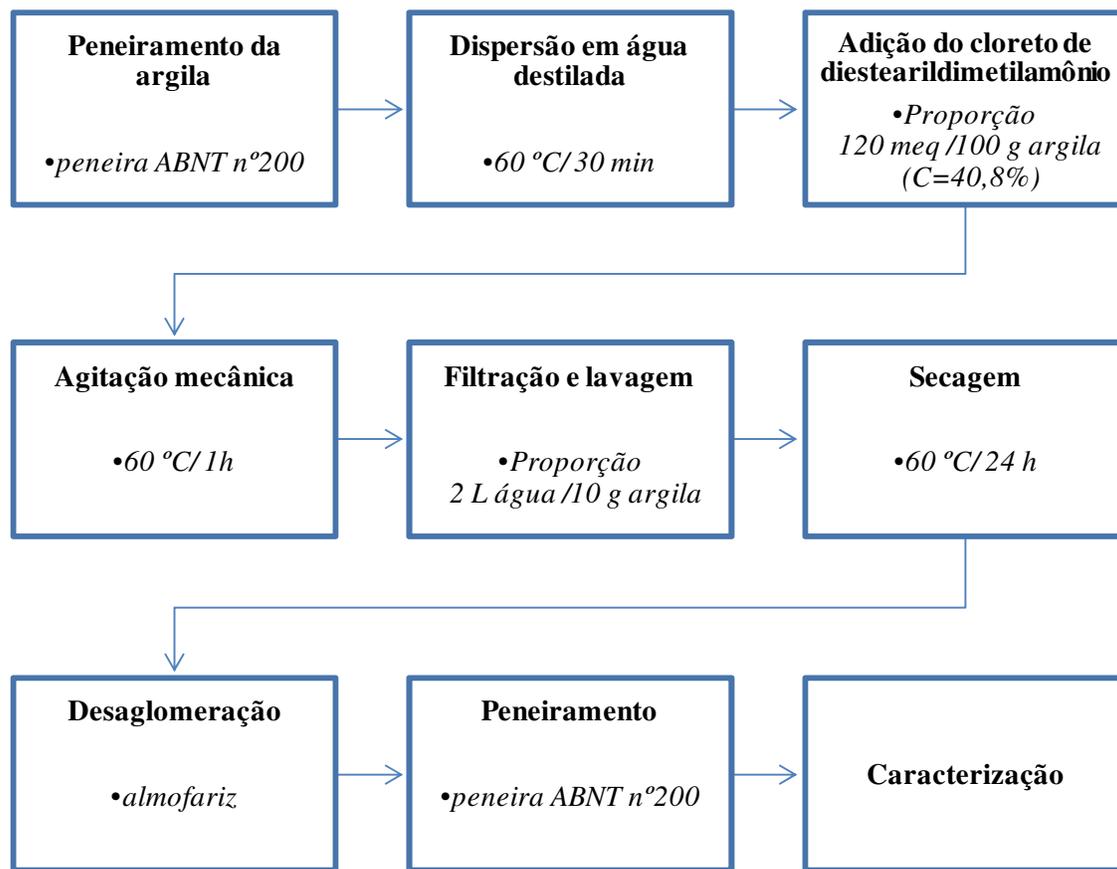


Figura 3.1 - Fluxograma da preparação das bentonitas organofílicas em dispersão aquosa

### 3.3.2.2 Intercalação dos cátions orgânicos em meio semi-sólido

Assim como na preparação em dispersão aquosa, o procedimento de preparação em meio semi-sólido também foi o mesmo para as seis bentonitas selecionadas.

A preparação consistiu em misturar em almofariz a bentonita seca (previamente passada em peneira ABNT nº 200) com o cloreto de diestearildimetilamônio por aproximadamente três minutos, tempo determinado empiricamente que se mostrou suficiente para obter uma massa visualmente homogênea. O cloreto de diestearildimetilamônio foi adicionado na mesma concentração utilizada na organofilização das bentonitas em dispersão aquosa (proporção de 120 meq/100 g de argila que corresponde a 40,8% em massa) a fim de realizar um estudo comparativo.

Em seguida, com o objetivo de facilitar a homogeneização da mistura e conseqüentemente a intercalação dos cátions diestearildimetilamônio entre as camadas de argilomineral, foi adicionada água destilada aquecida a 60°C, em quantidade equivalente à massa de bentonita. Após a água ser adicionada a massa foi homogeneizada novamente, por aproximadamente cinco minutos, seca a 60°C, desaglomerada e passada em peneira ABNT nº 200 para controle da granulometria.

Conforme explicado na seção 2.5.3 a intercalação de compostos orgânicos pode ser feita em meio sólido sem uso de solventes. Aqui a metodologia, foi adaptada com base nos trabalhos de Ogawa *et al.* (1990), Merinska *et al.* (2002) e Tang *et al.* (2003) e foi chamada de intercalação em meio semi-sólido porque o sal Praepagen WB é pastoso, pois contém água e álcool, além do que uma pequena quantidade de água foi utilizada para facilitar o processo de mistura. No entanto, não foi em dispersão aquosa, como na metodologia descrita anteriormente. A intercalação dos cátions diestearildimetilamônio foi feita com uma pequena quantidade de água, e, além disso, foi eliminada a etapa de lavagem da metodologia de preparação em dispersão aquosa, o que torna a metodologia de preparação de argilas organofílicas mais fácil, econômica e adequada do ponto de vista ambiental, pois não são consumidas grandes quantidades de água e também não é gerado um efluente proveniente da etapa de lavagem. O procedimento de preparação está resumido na Figura 3.2. As bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido foram nomeadas com o respectivo nome da bentonita seguido de O2 (referindo-se a organofílica 2).

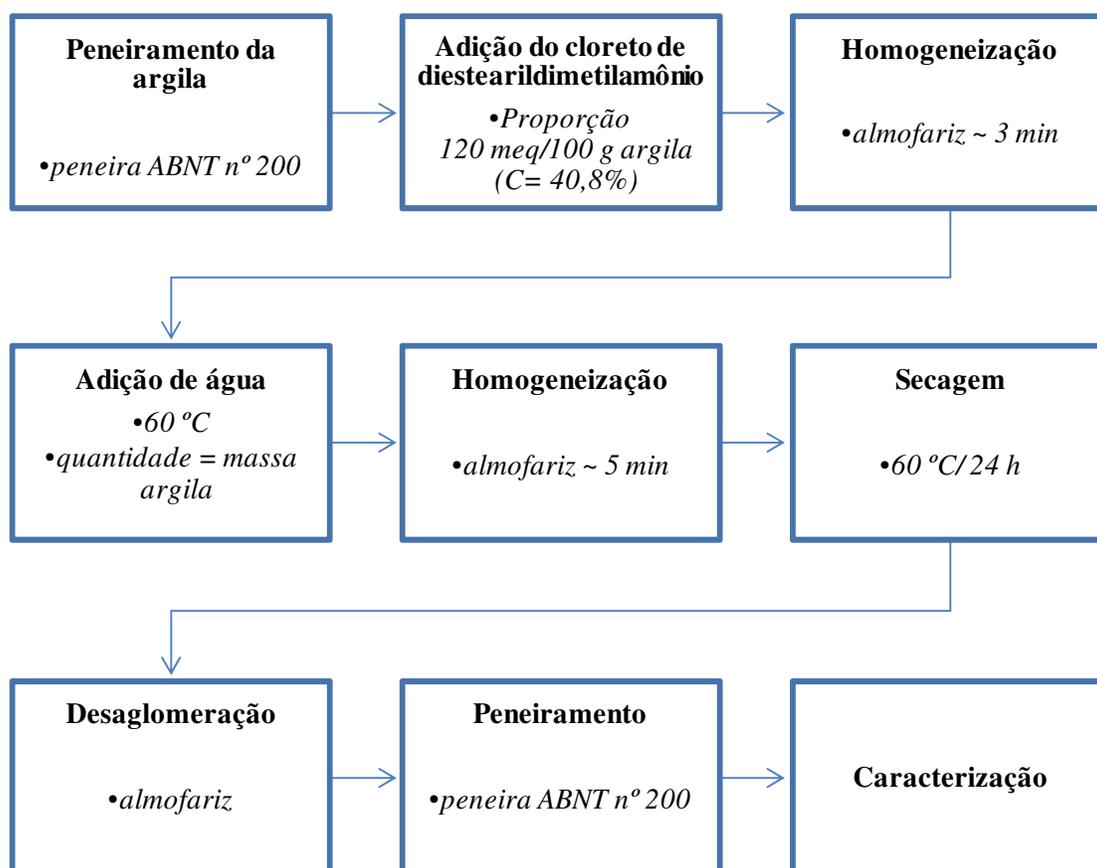


Figura 3.2 - Fluxograma da preparação das bentonitas organofílicas em meio semi-sólido

### 3.3.3 Identificação das bentonitas nas formas sódicas e organofilizadas

Na Tabela 3.2 são apresentados os nomes atribuídos as bentonitas na forma sódica e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido que serão citados ao longo do texto na seção de resultados (seção 4.2).

Tabela 3.2 - Identificação das bentonitas sódicas e organofilizadas

Sódicas	Em dispersão aquosa	Em meio semi-sólido
Vulgel S	Vulgel O1	Vulgel O2
TEC-09 S	TEC-09 O1	TEC-09 O2
Reminas S	Reminas O1	Reminas O2
Soleminas Dye-10 S	Soleminas Dye-10 O1	Soleminas Dye-10 O2
Bentogel Patag S	Bentogel Patag O1	Bentogel Patag O2
Brasgel PBS50 S	Brasgel PBS50 O1	Brasgel PBS50 O2

### **3.3.4 Técnicas utilizadas na caracterização das bentonitas organofílicas**

#### ***3.3.4.1 Difração de raios-X (DRX)***

Para avaliar se ocorreu intercalação dos cátions diestearildimetilamônio entre as camadas de argilomineral das seis bentonitas foi utilizada a técnica de difração de raios-X. As análises foram realizadas sob as mesmas condições e no mesmo equipamento em que foram realizadas as análises das bentonitas sódicas. A análise também foi realizada com o cloreto de diestearildimetilamônio a fim de verificar a posição de seu pico de difração e comparar com os picos de difração das bentonitas organofilizadas.

O cloreto de diestearildimetilamônio, por ser pastoso, foi previamente colocado em estufa a 60°C por 1 h a fim de evaporar o álcool e a água presentes, obtendo-se uma característica mais sólida (aspecto de parafina).

#### ***3.3.4.2 Energia dispersiva de raios-X (EDX)***

A análise de energia dispersiva de raios-X nas bentonitas organofilizadas, diferente das bentonitas sódicas em que foi realizada uma análise semiquantitativa, foi feita apenas no modo qualitativo para avaliar a presença de sódio e carbono, ou seja, se os cátions sódio foram trocados e se há presença do carbono referente aos cátions diestearildimetilamônio intercalados.

As análises foram realizadas nas bentonitas organofilizadas com ambas as metodologias, nas mesmas condições e no mesmo equipamento que foram realizadas as análises das bentonitas sódicas.

#### ***3.3.4.3 Medida da capacidade de inchamento em água e em xileno***

A medida da capacidade de inchamento das bentonitas organofilizadas é importante porque permite avaliar se as bentonitas adquiriram o caráter organofílico.

O procedimento experimental adotado foi o mesmo utilizado para as bentonitas sódicas. Os testes de inchamento também foram realizados em água e xileno, porém com

objetivos contrários. O teste de inchamento em água das bentonitas organofilizadas teve como objetivo avaliar o caráter hidrofóbico, enquanto em xileno o caráter organofílico esperado após a intercalação dos cátions diestearildimetilamônio.

O xileno foi escolhido com base no trabalho de Burgentzlé *et al.* (2004) que avaliaram o inchamento de uma argila organofílica comercial, a Cloisite 15A da Southern Clay (que é modificada com um sal quaternário de amônio similar ao utilizado no presente trabalho) em quinze solventes orgânicos e observou que o maior inchamento ocorreu com o esse solvente.

#### **3.3.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi utilizada para quantificar o cloreto de diestearildimetilamônio incorporado nas bentonitas organofilizadas e a estabilidade térmica das mesmas. As análises foram realizadas com aquecimento de 25 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, no equipamento da marca Mettler Toledo modelo TGA851 instalado no laboratório da empresa Cromex SA.

As análises também foram realizadas com as bentonitas na forma sódica e com o cloreto de diestearildimetilamônio, a fim de se fazer uma comparação entre os diferentes comportamentos de perda de massa através das curvas termogravimétricas.

#### **3.3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para avaliar a morfologia das partículas, ou seja, se as partículas apresentaram aspecto expandido ou delaminado das camadas de argilomineral devido à intercalação dos cátions diestearildimetilamônio.

As análises foram realizadas com as bentonitas organofilizadas e sódicas, a fim de se comparar as diferenças entre as duas formas, sob as mesmas condições e no mesmo equipamento em que foram realizadas as análises de EDX.

#### **3.3.4.6 Medida da área específica**

As análises de área específica foram realizadas para avaliar se houve variação na área específica das bentonitas com a organofilização.

As análises foram realizadas com as bentonitas organofilizadas e na forma sódica, no equipamento Micromeritics ASAP 2010 instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, utilizando nitrogênio a temperatura de 77,35 K.

### 3.4 PARTE EXPERIMENTAL 3 – PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/BENTONITA ORGANOFÍLICA

#### 3.4.1 Materiais

##### 3.4.1.1 Bentonitas organofílicas

As seis bentonitas em estudo submetidas a ambas as metodologias de organofilização adquiriram caráter organofílico (resultados discutidos na seção 4.2) e, portanto todas foram utilizadas na preparação dos nanocompósitos. A identificação das bentonitas organofílicas está descrita na Tabela 3.2.

##### 3.4.1.2 Polipropileno

O polipropileno utilizado na preparação dos nanocompósitos foi o Polibrasil® XM6150K da Quattor. Esse polipropileno é um homopolímero de alta fluidez, contém aditivo nucleante e apresenta elevada rigidez e estreita distribuição de peso molecular. As propriedades físicas, mecânicas e térmicas do Polibrasil® XM6150K fornecidas na ficha técnica estão listadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Propriedades físicas, mecânicas e térmicas do PP Polibrasil® XM6150K

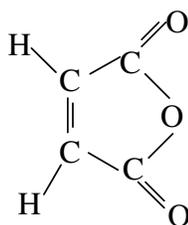
Propriedades	Valor	Método ASTM
Índice de fluidez (230°C/2,16Kg)	35 g/10 min	D-1238
Densidade (23°C)	0,905 g/cm <sup>3</sup>	D-792
Resistência à tração no escoamento (50 mm/min)	34MPa	D-638
Alongamento no escoamento (50 mm/min)	9%	D-638
Módulo de flexão (1,3 mm/min)	1450 MPa	D-790
Resistência ao impacto Izod @ 23°C	25 J/m	D-256
Dureza Shore D (1 s)	73	D-2240
Temperatura de amolecimento Vicat (10 N/Taxa A)	152°C	D-1525
Temperatura de distorção térmica (0,45 MPa)	92°C	D-648

### 3.4.1.3 Polipropileno enxertado com anidrido maleico

Nos polímeros polares como poliamida-6, poli(metacrilato de metila), poliestireno, a argila organofílica apresenta boa dispersão e esfoliação pela presença de grupos polares, mas em polímeros apolares como polipropileno ou polietileno esta condição é bem mais difícil de ser obtida.

Portanto, para se preparar nanocompósitos de polímeros apolares e argila organofílica é necessário que seja feita uma modificação na matriz com grupos polares a fim de tornar o polímero e a argila organofílica compatíveis e se atingir uma dispersão nanométrica da argila (GARCÍA-LÓPEZ *et al.*, 2003). Isso geralmente é conseguido através da adição do polipropileno enxertado com anidrido maleico, o agente compatibilizante mais utilizado na preparação de nanocompósitos de matrizes apolares (PAIVA, 2005).

O anidrido maleico, cuja fórmula estrutural é mostrada no esquema (3.3), é um grupo funcional que atua como bom agente compatibilizante porque as interações entre seus grupos polares e os da argila organofílica são favorecidas.



esquema (3.3)

A força que dirige a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argilomineral origina-se da ligação do hidrogênio dos grupos do anidrido maleico (ou grupo COOH gerado da hidrólise do grupo maleico) e os grupos oxigênio do silicato. Com isso, ocorre um espaçamento entre as camadas de argilomineral e a interação entre as camadas deve ser enfraquecida. Essa interação entre os grupos do anidrido maleico do polipropileno presente nas galerias de argila leva à intercalação ou esfoliação do nanocompósito (LIU e WU, 2001).

A Figura 3.3 ilustra o mecanismo de interação entre os grupos anidrido maleico enxertados em polipropileno e argila organofílica e o processo de dispersão proposto por Hasegawa *et al.* 2000.

O polipropileno enxertado com anidrido maleico utilizado na compatibilização das amostras de nanocompósitos foi o OREVAC CA-100 da Atofina. As propriedades fornecidas na ficha técnica do material estão listadas na Tabela 3.4.

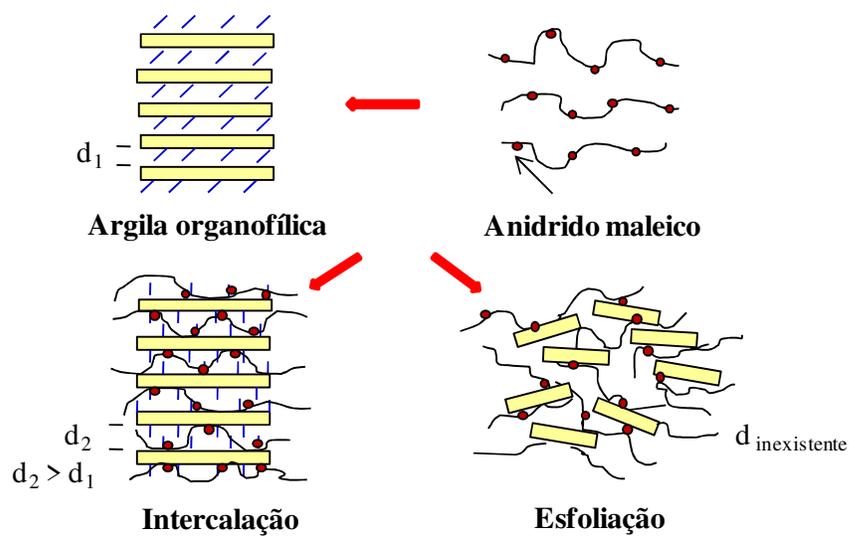


Figura 3.3 - Esquema do mecanismo de interação entre grupos anidrido maleico enxertados em polipropileno e argila organofílica (adaptado de Hasegawa *et al.*, 2000)

Tabela 3.4 - Propriedades do polipropileno enxertado com anidrido maleico OREVAC CA-100

Propriedade	Valor	Método de teste
Índice de fluidez (190°C, 320 g)	10 g/10 min	ASTM D-1238 / ISO 1133
Índice de fluidez (230° C, 2,16 kg)	150-200 g/10 min	ASTM D-1238 / ISO 1133
Quantidade de anidrido maleico	Alta %*	FTIR
Temperatura de fusão	167°C / 333°F	DSC
Temperatura Vicat	147°C / 297°F	ASTM D-1525-82 / ISO 306
Resistência à tração na ruptura	22 MPa / 3200 psi	ASTM D-638 / ISO R527
Módulo de flexão	880 MPa / 130000psi	ASTM D-790 / ISO R527
Alongamento na ruptura	12%	ASTM D-638 / ISO R527

\*valor não informado pelo fornecedor

### 3.4.2 Preparação dos nanocompósitos polipropileno/bentonita organofílica

Os nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica foram preparados através da intercalação do fundido. A composição adotada foi de 80% de polipropileno, 15% de polipropileno enxertado com anidrido maleico e 5% de bentonita organofílica. Essa composição foi definida com base em trabalho prévio, Paiva (2005), onde foram preparadas composições contendo 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de argila organofílica comercial, e entre essas quatro composições a que continha 5% de argila organofílica apresentou melhor dispersão da argila com estrutura esfoliada. As misturas do polipropileno, polipropileno enxertado com anidrido maleico e as bentonitas organofílicas foram processadas em uma microextrusora de dupla rosca HAAKE MiniLab II da Thermo Fischer Scientific, instalada no laboratório da própria empresa na Alemanha.

A microextrusora HAAKE MiniLab II, ilustrada nas Figura 3.4 a 3.6, é um misturador desenvolvido para preparação de amostras de pequeno volume ( $7 \text{ cm}^3$ ), que contém um sistema baseado em roscas cônicas, que podem operar com movimento co-rotante ou contra-rotante, um canal contra-fluxo (*backflow*) integrado e uma válvula *bypass*. Devido a esse canal e a válvula *bypass*, o tempo de residência do material na extrusora é bem definido, e, além disso, o equipamento possui dois transdutores de pressão integrados no canal *backflow*. O equipamento dispõe de três sistemas de alimentação: o sistema de alimentação pneumático, a alimentação manual e o sistema *Forcem Feeder* que permite alimentação contínua da amostra (no caso de grânulos com no máximo 2 mm).

Para o processamento das amostras de nanocompósitos deste trabalho foi feita uma alimentação manual da amostra, pois esta é a melhor versão para materiais na forma de pó, que é o caso das argilas organofílicas. O tempo de mistura na MiniLab é muito mais longo do que em uma extrusora padrão, portanto após alimentação o material foi processado apenas em círculo para obter uma melhor mistura e fundir o polímero, ou seja, sem fluir pelo canal *backflow*. Em seguida, para obter uma boa homogeneização a amostra foi passada pelo canal *backflow* por 15 minutos (tempo suficiente para obter uma amostra homogênea). As roscas operaram com movimento co-rotante a uma velocidade de 100 rpm e a temperatura utilizada durante o processamento foi  $180^\circ\text{C}$  (pois o equipamento opera com apenas uma zona de temperatura). No final do processamento a válvula *bypass* foi aberta e a amostra foi extrusada como uma fita. Os corpos de prova obtidos são mostrados

na seção 4.3.1. As amostras dos nanocompósitos foram nomeadas com o termo Nano seguido do respectivo nome da bentonita.

Durante o processamento, além da velocidade de rotação das roscas e da temperatura, foram monitoradas as pressões na entrada e na saída do canal *backflow* e a variação do torque durante o período de processamento. De posse desses dados e com o uso de equações do software do equipamento foi possível avaliar a variação da viscosidade das amostras durante o processamento, cujos resultados são discutidos na seção 4.3.2.

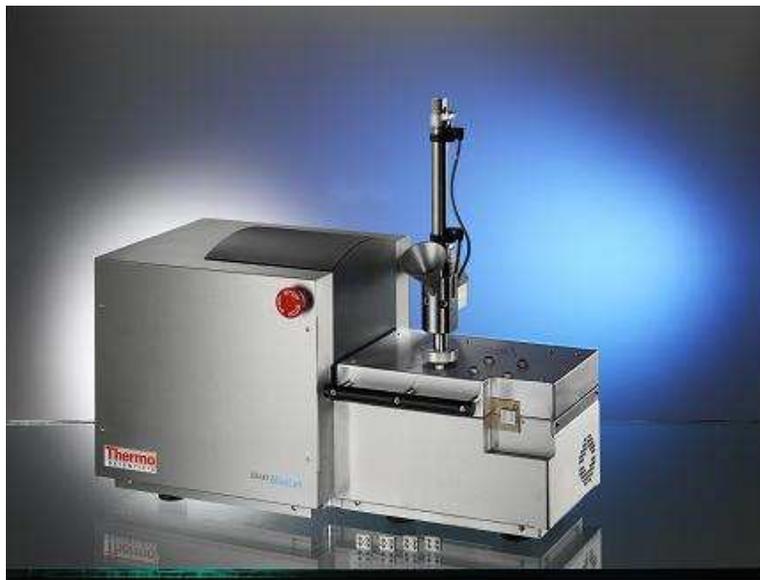


Figura 3.4 - Vista frontal da microextrusora HAAKE MiniLab II

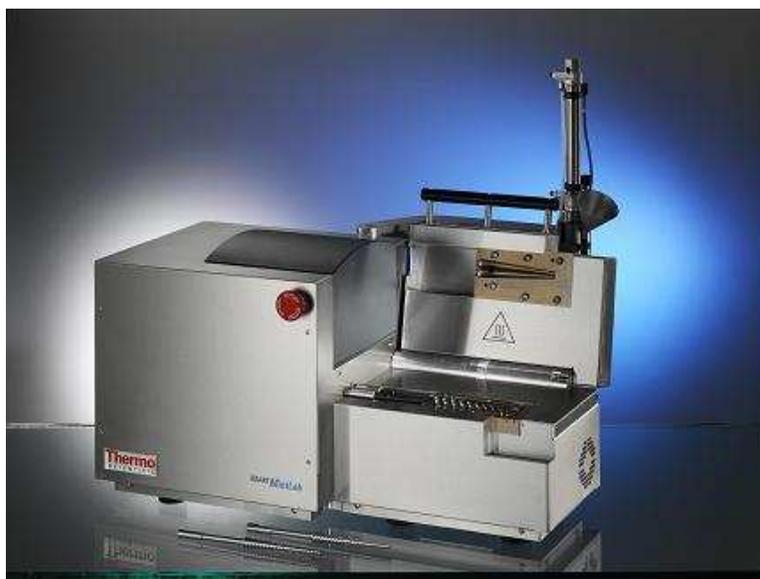


Figura 3.5 - Vista da microextrusora HAAKE MiniLab II aberta



Figura 3.6 - Roscas da microextrusora HAAKE MiniLab II

### **3.4.3 Técnicas utilizadas na caracterização dos nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica**

#### ***3.4.3.1 Difração de raios-X (DRX)***

Para avaliar as estruturas das amostras de nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica preparadas foi utilizada a difração de raios-X.

As análises foram realizadas sob as mesmas condições e no mesmo equipamento em que foram realizadas as análises das bentonitas sódicas e as bentonitas organofílicas.

#### ***3.4.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)***

Para avaliar a dispersão das bentonitas organofílicas na matriz de polipropileno e complementar a avaliação das estruturas formadas nos nanocompósitos foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão.

As amostras com espessura de 50 nm foram crioultramicrotomadas a  $-60^{\circ}\text{C}$  no micrótomo da marca Leica modelo Reichert Ultracut FC4, e as análises foram realizadas no equipamento da marca Phillips modelo CM120, que foi operado a 120kV. Ambos os equipamentos utilizados são do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

### 4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PARTE EXPERIMENTAL 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS

#### 4.1.1 Avaliação dos espaçamentos basais das bentonitas por difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Bentogel Patag, Soleminas Dye-10 e Brasgel PBS50 com varredura de 1,4 a 10,0° (2 $\theta$ ) são mostrados nas Figura 4.1 a 4.7. Os ângulos de difração (2 $\theta$ ) e valores de espaçamentos basais estão resumidos na Tabela 4.1.

Nas bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Sódica, Bentogel Patag, Soleminas Dye-10 e Brasgel PBS50 podem ser observados picos de difração referentes ao plano (001), de formatos alargados o que é característico de argilominerais, enquanto a Reminas Natural apresentou um pico mais pontiagudo, característica que difere das demais bentonitas. Além disso, picos referentes aos planos (001) do argilomineral montmorilonita tendem a ser intensos, o que permite a sua detecção mesmo em pequenas quantidades (MOORE e REYNOLDS, 1997).

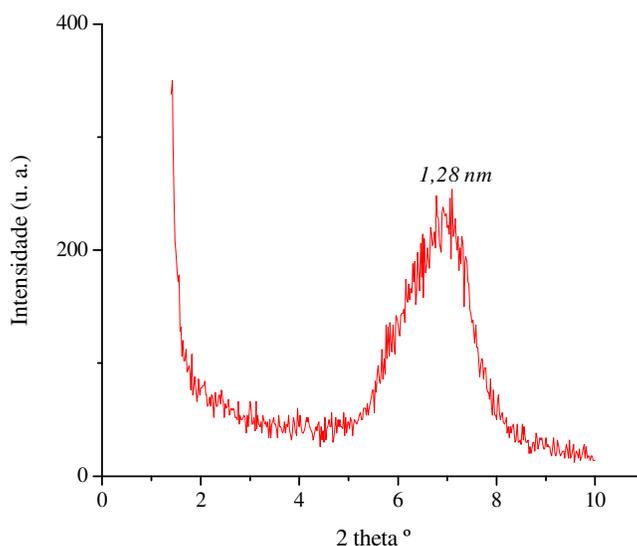


Figura 4.1 - Difratograma de raios-X da Vulgel e espaçamento basal calculado

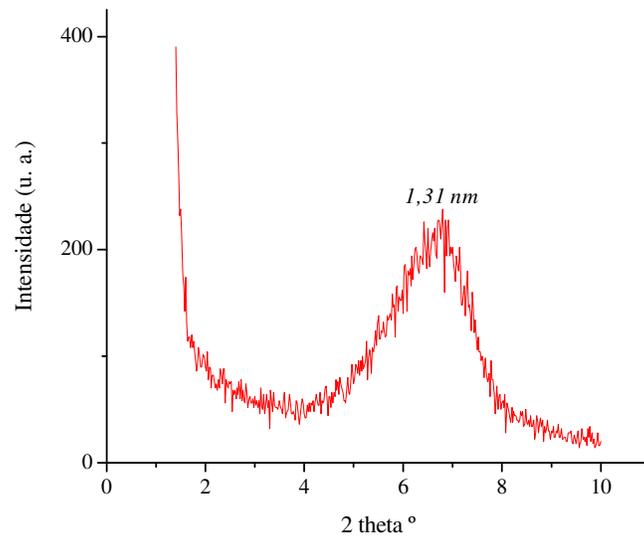


Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X da TEC-09 e espaçamento basal calculado

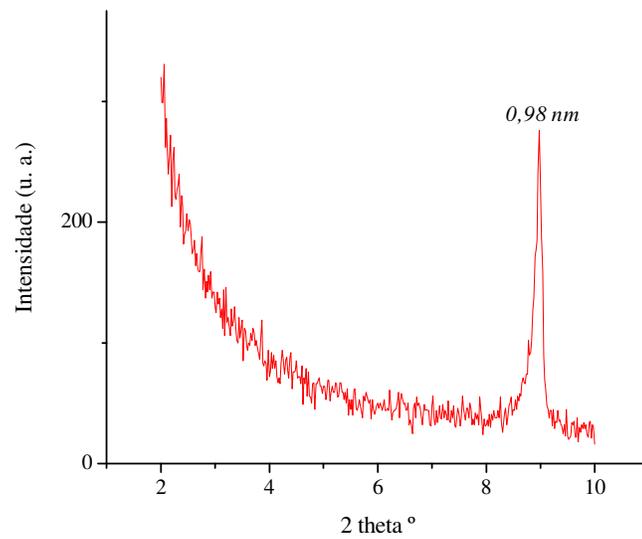


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X da Reminas Natural e espaçamento basal calculado

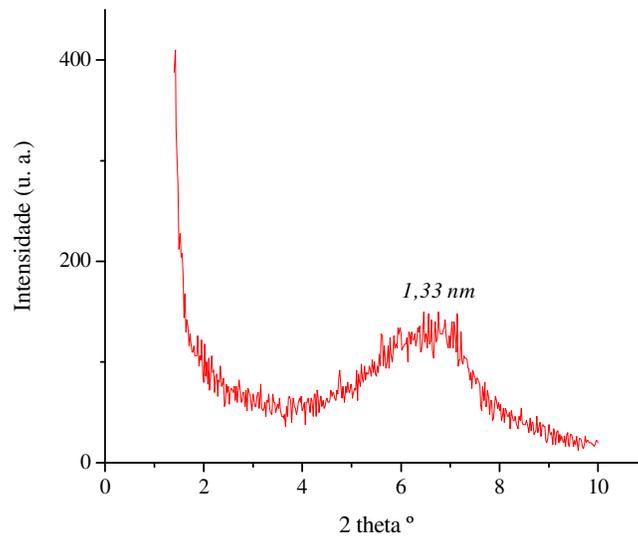


Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X da Reminas Sódica e espaçamento basal calculado

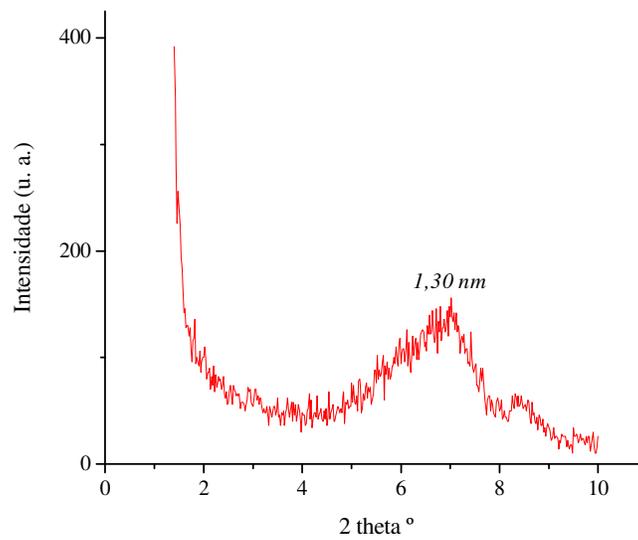


Figura 4.5 - Difratoograma de raios-X da Soleminas Dye-10 e espaçamento basal calculado

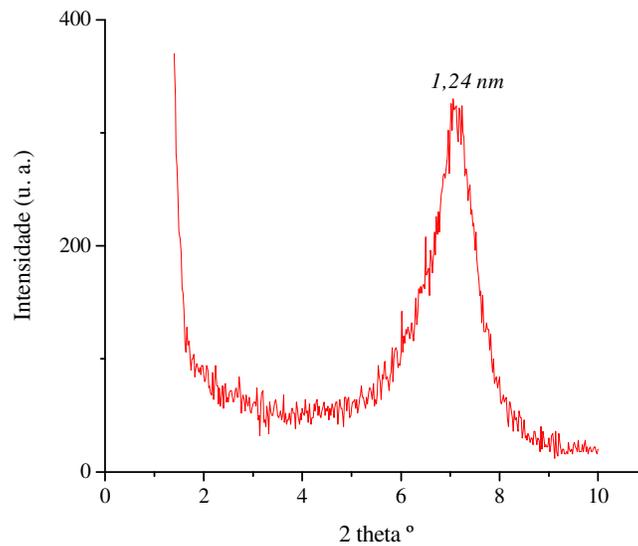


Figura 4.6 - Difratoograma de raios-X da Bentogel Patag e espaçamento basal calculado

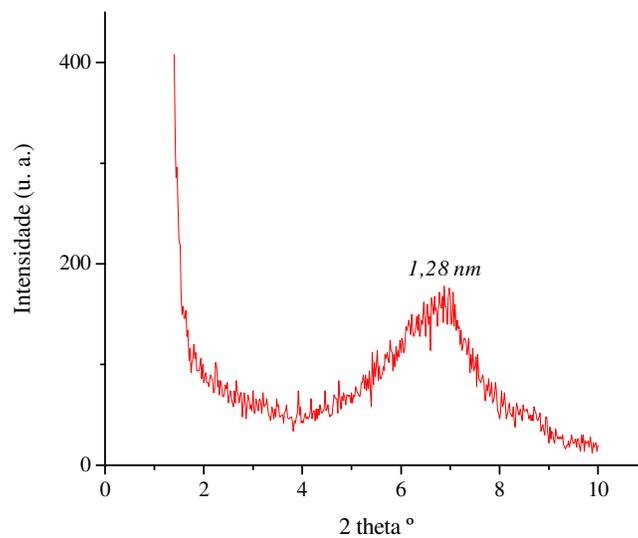


Figura 4.7 - Difratoograma de raios-X da Brasgel PBS50 e espaçamento basal calculado

Os maiores espaçamentos basais foram observados para as bentonitas TEC-09 e Reminas Sódica, 1,31 e 1,33 nm, respectivamente, enquanto as bentonitas Vulgel, Brasgel PBS 50, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag apresentaram espaçamentos basais

ligeiramente menores, 1,28 nm, 1,30 nm, 1,24 nm, respectivamente. Esses espaçamentos basais são característicos do argilomineral montmorilonita na forma hidratada, cujo valor médio fica em torno de 1,4 nm, enquanto na forma anidra esse valor é de 1 nm (SANTOS, 1989).

As variações nos espaçamentos basais podem ser atribuídas aos diferentes graus de hidratação dos cátions trocáveis. Nas galerias dos argilominerais, a água aparentemente assume a forma de estruturas bi-dimensionais, ou camadas que são presentes sempre em números integrais, 0, 1, 2, ou 3, como função da umidade relativa e isso faz com que cada estado de hidratação tenha um espaçamento basal,  $d(001)$ , diferente: 0,96 nm, ~1,24 nm, ~1,52 nm e ~1,8 nm, respectivamente. A espessura de uma camada de água é de 0,28 nm e devido à quantidade de água disponível, o espaçamento basal varia continuamente, mas não linearmente (MOORE e REYNOLDS, 1997).

A bentonita Reminas Natural apresentou espaçamento basal de 0,98 nm o que sugere que esta argila esteja na forma anidra (com os cátions trocáveis na forma anidra) ou que não seja uma bentonita.

Tabela 4.1 - Ângulos de difração e espaçamentos basais das bentonitas sódicas

Bentonita	AD 2 $\theta$ °	$d(001)$ nm
Vulgel	6,92	1,28
TEC-09	6,74	1,31
Reminas Natural	8,98	0,98
Reminas Sódica	6,62	1,33
Soleminas Dye-10	6,80	1,30
Bentogel Patag	7,10	1,24
Brasgel PBS50	6,88	1,28

AD = ângulo de difração

Esses resultados mostram que exceto a Reminas Natural, todas as bentonitas têm espaçamento basal característico da forma hidratada do argilomineral, o que as torna adequadas para serem submetidas ao processo de modificação para obtenção de formas organofílicas.

## 4.1.2 Avaliação do caráter hidrofílico/ organofóbico das bentonitas através do teste da capacidade de inchamento em água e em xileno

### 4.1.2.1 Capacidade de inchamento em água

A avaliação da capacidade de inchamento em água foi feita comparando as massas secas das bentonitas, o inchamento em água após 24 horas de repouso sem agitação, e após agitação seguida por mais de 24 horas de repouso, e foi adotada escala feita por Díaz (1994) para classificar não inchamento, inchamentos baixo, médio e alto, que está descrita na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Classificação dos inchamentos com base na escala adotada por Díaz (1994)

Classificação	Faixa de Volume	Simbologia
Não inchamento	= ou < a 4 mL/g	I0
Inchamento baixo	5 a 8 mL/g	I↓
Inchamento médio	9 a 15 mL/g	IM
Inchamento alto	> 15 mL/g	I↑

Além disso, para comparar os diferentes volumes obtidos após o inchamento, ou seja, quantas vezes a bentonita inchou quando colocada no solvente em comparação ao volume da massa de argila seca, foi utilizado o fator de inchamento, FI, cujo cálculo foi feito com base na equação utilizada por Burgentzlé *et al.* (2004), equação (4.1).

$$FI = \frac{V_i - V_s}{V_s} \quad \text{equação (4.1)}$$

onde:

$V_i$  = volume da massa de argila inchada

$V_s$  = volume da massa de argila seca

A Tabela 4.3 mostra os resultados de inchamento juntamente com os valores de FI para as bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50.

Tabela 4.3 - Capacidade de inchamento em água das bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50

Bentonita	Vs mL/g	I1 mL/g	FI	I2 mL/g	
				Fase sedimentada	Fase dispersa
Vulgel	1,5	15 (IM)	9	5	95
TEC-09	1,6	21 (I↑)	12	7	95
Reminas Natural	1,9	~ 2 (IO)	0	2	-*
Reminas Sódica	1,7	9 (IM)	4	6	95
Soleminas Dye-10	1,6	13 (IM)	7	10	93
Bentogel Patag	1,6	18 (I↑)	10	5	95
Brasgel PBS50	1,6	15 (IM)	8	5	95

Vs = volume de 1g das bentonitas secas (medido em proveta de 10 mL com escala 0,1 mL)

I1 = Inchamento (mL/g) após 24 h repouso sem agitação

FI = fator de inchamento

I2 = Inchamento (mL/g) após agitação + 24 h repouso

\* não apresentou fase dispersa

Os resultados de inchamento após 24 horas de repouso sem agitação mostram que, exceto a bentonita Reminas Natural, todas as bentonitas apresentaram inchamento em água, caracterizando o caráter hidrofílico das bentonitas na forma sódica. O maior inchamento foi observado para a bentonita TEC-09, 21 mL/g com FI 12. Em seguida está a Bentogel Patag, 18 mL/g (inchamento alto) com FI 10, a Vulgel, 15 mL/g (inchamento médio) com FI 9, a Brasgel PBS50 também com 15 mL/g (inchamento médio) porém com FI 8, a Soleminas Dye-10, 13 mL/g (inchamento médio) com FI 7, enquanto o menor inchamento observado foi para a Reminas Sódica, 9 mL/g (inchamento médio) com FI 4. As frações de bentonita inchada apresentaram aspecto de um gel, enquanto acima dos valores medidos foi observado um aspecto ligeiramente turvo, o que pode ser atribuído a uma pequena fração de bentonita contendo partículas de tamanhos menores que ficou suspensa na água, ou seja,

a fração coloidal. No APÊNDICE A é apresentado um registro do teste de inchamento com 24 horas de repouso sem agitação, onde podem ser observadas as massas das bentonitas inchadas e as frações dispersas.

De maneira geral, o inchamento de argilas quando colocadas em contato com a água ocorre porque as superfícies externa e interna das camadas de argilomineral podem ser hidratadas. As argilas sódicas possuem os cátions sódio trocáveis hidratados formando camada de água “rígida ou orientada”. Os cátions sódio e também lítio têm 11-12 moléculas de água ligadas frouxamente. Quando colocadas em água as bentonitas sódicas adsorvem várias camadas de moléculas de água entre as galerias do argilomineral devido à ocorrência de ligações por pontes de hidrogênio, e isso conseqüentemente faz com que ocorra o inchamento entre essas camadas. O inchamento ocorre exclusivamente nos planos (001) do argilomineral promovendo delaminação (separação) entre as camadas, ou seja, separação de aglomerados, porém a integridade cristalográfica é mantida durante o processo de expansão (SANTOS, 1989; DÍAZ, ABREU e SANTOS, 1993; MOORE e REYNOLDS, 1997; WERSIN, CURTI e APPELO, 2004).

As variações no inchamento podem ser relacionadas com a quantidade de moléculas de água adsorvida entre as superfícies. Segundo Calvet e Prost (1971 apud CHAVARRIA *et al.*, 2007) um baixo inchamento pode ocorrer pelo fato de que moléculas de água não conseguem alcançar superfícies mais internas.

A água adsorvida nas galerias é controlada por três fatores: 1) natureza polar das moléculas de água; 2) tamanho e carga dos cátions presentes nas galerias; 3) o valor e a localização de cargas em camadas de silicato adjacentes (MOORE e REYNOLDS, 1997).

Após a realização da agitação mecânica por 5 minutos e repouso por mais 24 horas foi observado a presença de duas fases nas provetas: a fase sedimentada (que pode conter as partículas de maiores dimensões e impurezas que contribuem para que fique sedimentada) e a fase dispersa (fase de partículas de menores dimensões, fração coloidal), conforme valores que estão na Tabela 4.3. Um registro do teste de inchamento após a agitação e repouso de 24 horas onde são observadas as duas fases também é apresentado no APÊNDICE A.

A fase dispersa foi caracterizada por uma acentuada turbidez da água até os valores citados na Tabela 4.3, que variaram de 93 mL a 95 mL, e acima desses valores a

turbidez foi reduzida, exceto para a bentonita Reminas Natural que não apresentou inchamento. A turbidez pode ser explicada pelo fato de que após a agitação ocorreu uma melhor hidratação das camadas de argilomineral, e, além disso, o cisalhamento proporcionou delaminação dessas camadas, mantendo a argila dispersa na água.

O FI não foi calculado para o inchamento medido após agitação e 24 horas de repouso e também não foi feita a classificação do inchamento devido à formação das duas fases.

As diferentes fases formadas durante a execução do ensaio de inchamento podem ser relacionadas com o modelo de interações entre partículas de argilas, Figura 4.8.

Conforme explicado anteriormente (seção 2.4) a montmorilonita é um argilomineral de estrutura cristalina em camadas (lamelar). Cada camada estrutural é composta de duas faces maiores (das camadas tetraédricas) recobertas por oxigênios, e possuem hidroxilas na camada intermediária (camada octaédrica), e devido a esses grupamentos e as substituições isomórficas na estrutura cristalina apresentam cargas negativas. Há também as faces menores ou laterais, onde a estrutura cristalina é interrompida, deixando uma deficiência de cargas negativas devido a cátions fortemente polarizantes (SANTOS, 1989).

Essa heterogeneidade de cargas nas camadas estruturais, faces maiores com cargas negativas e menores com cargas positivas, permite diferentes tipos de interação (por interação entende-se forças de atração-repulsão) entre duas partículas coloidais de argilominerais quando colocadas em contato com a água num processo de floculação, conforme explicado a seguir e ilustrado na Figura 4.8 (SANTOS, 1989; LUCKHAN e ROSSI, 1999; BURGENTZLÉ *et al.*, 2004):

- interação entre faces maiores, **face a face** (*face-to-face*): naturalmente as partículas nunca podem se tocar devido à camada de águas de solvatação e os cátions superficiais;
- interação face maior-face menor, **face a aresta** (*face-to-edge*);
- interação face menor-face menor, **aresta a aresta** (*edge-to-edge*).

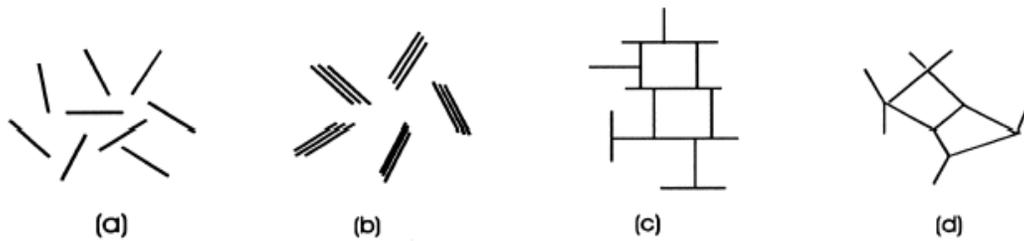


Figura 4.8 - Modos de associação de partículas em suspensões de argila: a) partículas dispersas; b) face a face; c) face a aresta; d) aresta a aresta (LUCKHAM e ROSSI, 1999)

As partículas da montmorilonita são anisométricas, ou seja, são placas largas e muito finas. Dispersões diluídas de montmorilonita sódica (baixa concentração, 1-3%) podem flocular face a aresta (*face-to-edge*) ou aresta a aresta (*edge-to-edge*), dentro de todo o volume da suspensão, formando um gel que prende todo o líquido nos vazios. O gel tem uma estrutura semelhante à de “estruturas feitas com cartas de baralho” (*house of cards*), Figura 4.9, onde partículas de argilomineral são mantidas juntas por interações face a aresta, porém, é uma estrutura frágil que pode ser destruída por meio de agitação e que se refaz quando o sistema é deixado em repouso (SANTOS, 1989).

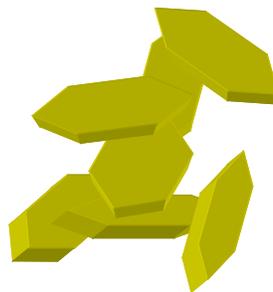


Figura 4.9 - Modelo da estrutura *house of cards*  
(adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006)

Nas frações inchadas de bentonita foi observada uma característica de gel, porém como explicado anteriormente não ocupou todo o volume da água. A estrutura de gel é uma consequência de interações face a aresta e aresta a aresta, enquanto a agregação é consequência de interações face a face. De acordo com Santos (1989) nos três modos de interação, face a face, face a aresta e aresta a aresta, ocorre sedimentação porque as partículas se unem em aglomerados quando se aproximam por estarem floculadas.

Na fração dispersa observada após agitação e repouso ocorreu a formação de sol, ou seja, uma fase com uma fração de partículas altamente dispersa.

Os resultados da capacidade de inchamento em água das bentonitas (exceto a Reminas Natural) mostram que as mesmas podem ser submetidas a processos de troca de cátions em meio aquoso, pois o inchamento em água pode ser atribuído ao fato de que moléculas de água entram nas galerias do argilomineral aumentando os espaçamentos basais, o que torna favorável a troca de cátions para a obtenção de formas organofílicas.

#### ***4.1.2.2 Capacidade de inchamento em xileno***

No teste de inchamento das bentonitas sódicas em xileno foi observado que todas as bentonitas sedimentaram rapidamente após serem adicionadas no solvente e os volumes em todas as amostras foi aproximadamente 2 mL, ou seja, o mesmo volume da massa seca. Após 24 horas de repouso sem agitação os volumes permaneceram iguais, e após agitação seguida de 24 horas de repouso os volumes se mantiveram em aproximadamente 2 mL, caracterizando que não ocorreu inchamento devido ao caráter organofóbico das bentonitas que não permite que tenham interação com o solvente orgânico, conforme já era esperado. O FI também não foi calculado, pois conforme explicado os volumes permaneceram iguais (sem inchamento) indicando inchamentos nulos.

No APÊNDICE A são apresentados registros do teste após repouso de 24 horas sem agitação e após agitação seguida de repouso por 24 horas. Nas Figuras não é possível visualizar os volumes de argila, pois foram baixos conforme explicado anteriormente, os volumes se encontram na região que é coberta pelas bases das provetas e as mesmas têm a marcação iniciada em 5 mL porém, as fases argila e solvente ficaram bem separadas, o que pode ser visto através do solvente nas provetas que ficaram totalmente límpidos.

O teste teve apenas o objetivo de servir como parâmetro de comparação com os mesmos testes nas bentonitas submetidas aos processos de organofilização.

### 4.1.3 Análise química semiquantitativa das bentonitas por EDX

A análise química por EDX qualitativamente é bastante confiável. Do ponto de vista quantitativo é considerada semiquantitativa, pois não se faz calibração com padrão externo, o padrão utilizado na análise é o padrão interno do equipamento. No entanto, pode ser considerada um bom indicativo da composição.

Os espectros obtidos para as bentonitas sódicas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 são mostrados no APÊNDICE B. Os espectros mostram os picos característicos dos elementos detectados indicando, qualitativamente, as composições.

A Tabela 4.4 mostra as composições das respectivas bentonitas em porcentagem de elemento como uma média entre três leituras efetuadas em diferentes pontos de cada amostra. As porcentagens são relativas, pois o equipamento utilizado detecta, mas não quantifica a porcentagem de oxigênio.

Tabela 4.4 - Composições em % de elemento da Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50

Elemento (%)	Vulgel	TEC-09	Reminas Natural	Reminas Sódica	Soleminas Dye-10	Bentogel Patag	Brasgel PBS50
Na	4,37	4,18	-*	4,74	3,89	4,30	4,21
Mg	3,16	2,86	0,69	-*	3,50	3,74	4,28
Al	18,26	16,29	15,02	26,39	21,35	20,31	18,66
Si	64,79	67,82	69,87	63,39	60,40	67,77	57,71
Ca	0,82	0,70	-*	1,28	1,78	0,13	-*
Fe	8,38	8,16	6,94	4,21	8,51	3,74	11,38
K	0,23	-*	7,50	-*	0,58	-*	3,76

\* elemento não detectado nas amostras analisadas

Comparando os teores de sódio e cálcio entre as bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Sódica, Bentogel Patag, Soleminas Dye-10 é possível observar que essas bentonitas são policatiônicas, mas tem o sódio (que está na faixa de 3,89 a 4,74%) em

maior porcentagem do que os outros elementos, exceto alumínio e silício, confirmando que essas bentonitas são predominantemente sódicas. Na bentonita Brasgel PBS50 não foi detectado o cálcio na amostra analisada, mas o teor de sódio encontrado está na mesma faixa das demais bentonitas. Além disso, os teores de sódio das bentonitas TEC-09, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10 e Brasgel PBS50 que são bentonitas ativadas com sódio são muito próximos das bentonitas Vulgel e Bentogel Patag, que são bentonitas sódicas naturais.

A bentonita Reminas Natural não apresentou sódio e cálcio, mas apresentou elevado teor de potássio, 7,5%, o que sugere em análise conjunta com os resultados das análises de difração de raios-X e capacidade de inchamento em água que pode ser uma bentonita composta de argilomineral esmectítico contendo potássio como cátion interlamelar. Isto confere à bentonita uma composição e estrutura cristalina próxima à da mica moscovita, e tem como características ligações iônicas muito fortes entre as camadas (maiores que nas outras esmectitas) e grupos hexagonais de íons oxigênio que formam um empacotamento muito fechado. Outra hipótese é que pode ser uma mica moscovita, um argilomineral que possui estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, porém o potássio é o cátion neutralizante e as camadas estruturais são rigidamente ligadas, não se expandindo como as das montmorilonitas sódicas (SANTOS, 1989).

Em todas as bentonitas o silício e o alumínio estão presentes, e são provenientes da estrutura do filossilicato. O silício está presente em maiores porcentagens do que o alumínio, o que é característico da estrutura de um filossilicato, enquanto os elementos magnésio e ferro podem ser os elementos de substituição isomórfica. Além disso, parte do silício pode ser de sílica presente nas bentonitas, bem como outros elementos podem ser em parte de minerais acessórios que compõem as bentonitas.

Adicionalmente, em todas as bentonitas foi detectado o oxigênio que está presente na estrutura do filossilicato, podendo ser também da presença de óxidos, no entanto, não foi quantificado.

No espectro da bentonita Reminas Sódica foi identificado o elemento carbono, que pode ser proveniente de alguma impureza orgânica presente na amostra. No entanto, o carbono é identificado pelo equipamento, mas não é quantificado corretamente. As demais bentonitas não apresentaram traços de carbono.

Os resultados mostram que as bentonitas (exceto a Reminas Natural) tem cátions  $\text{Na}^+$  em maior quantidade o que também irá favorecer os procedimentos de troca de cátions, uma vez que estes cátions são mais facilmente trocáveis do que outros cátions, além do fato de que as bentonitas sódicas são as que incham em água.

#### 4.1.4 Avaliação da capacidade de troca de cátions das bentonitas pelo método de adsorção do azul de metileno

A Tabela 4.5 mostra os resultados da CTC das bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 obtidos pelo método de adsorção do azul de metileno. A análise da CTC pelo método de adsorção do azul de metileno também forneceu dados de área específica das argilas que são mostrados juntamente com os dados da CTC das bentonitas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados da CTC e das áreas específicas das bentonitas obtida pelo método de azul de metileno

Bentonita	CTC (meq/100 g de argila)	Área Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <i>método do azul de metileno</i>
Vulgel	81	636
TEC-09	63	497
Reminas Natural	8	62
Reminas Sódica	43	340
Soleminas Dye-10	53	417
Bentogel Patag	86	670
Brasgel PBS50	65	507

A CTC teórica da montmorilonita está entre 80 a 150 meq/100 g de argilomineral (SANTOS, 1989). Nas bentonitas analisadas, somente a Vulgel e a Bentogel Patag apresentaram valores de CTC dentro do esperado com base nos valores teóricos, 81 e 86 meq/100 g de argila, respectivamente, enquanto as demais bentonitas apresentaram valores abaixo dos teóricos. As bentonitas analisadas não são purificadas (de forma que o argilomineral está diluído na argila), enquanto os valores de CTC são referentes ao

argilomineral montmorilonita, portanto, esse é um fator que pode ter influenciado nos baixos valores encontrados.

Segundo Santos (1989) a precisão com que a CTC pode ser medida não é boa, e que para uma CTC de 70 meq/100 g a precisão é de  $\pm 5$  meq/100 g.

Kahr e Madsen (1995) também encontraram valores de CTC abaixo de 80 meq/100g em montmorilonitas analisadas pelos métodos de azul de metileno e acetato de amônio. Os autores também relataram que a adsorção do azul de metileno por argilas é fortemente dependente da dispersão, pH do meio e dos tipos de cátions trocáveis que possuem, e que somente é completa em argilas nas formas líticas e sódicas.

Ainda deve ser considerado que as bentonitas Vulgel e Bentogel Patag que apresentaram valores dentro do esperado são sódicas naturais, enquanto as demais bentonitas (exceto a Reminas Natural) são sódicas ativadas, ou seja, bentonitas policatiônicas (com a presença de cálcio) que foram submetidas a tratamentos para se tornarem sódicas. Embora os teores de sódio analisados por EDX (seção 4.1.3) são muito próximos, outra hipótese para os baixos valores de CTC nas bentonitas nacionais é que parte do sódio pode estar na forma de carbonato de sódio, que foi utilizado para ativação, e não como cátion trocável.

Com relação às áreas específicas das bentonitas pode ser observado que os valores encontrados variam junto com a CTC, ou seja, as bentonitas com maiores valores de CTC, Vulgel e Bentogel Patag, foram as que apresentaram maiores áreas específicas 636 m<sup>2</sup>/g e 670 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, enquanto a Reminas Natural que apresentou o menor valor de CTC foi também a que apresentou menor área específica, 62 m<sup>2</sup>/g. Como o método é baseado na adsorção das moléculas de azul de metileno pelo argilomineral, ou seja, troca dos cátions interlamelares pelos cátions de azul de metileno, as bentonitas com maior CTC adsorveram maiores quantidades de moléculas de azul de metileno e vice-versa. Os resultados sugerem que as áreas específicas que foram medidas são da fração de argilomineral presente nas bentonitas, e exceto o valor encontrado para a Reminas Natural, podem ser considerados médios para altos quando comparado ao valor teórico, que é em torno de 800 m<sup>2</sup>/g (LUCKHAMM e ROSSI, 1999).

#### **4.1.5 Conclusões parciais**

Das sete bentonitas avaliadas, a Vulgel, TEC-09, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 têm potencial para obtenção de bentonitas organofílicas, porque apresentaram:

- espaçamento basal característico da forma hidratada dos cátions trocáveis do argilomineral montmorilonita, o que as tornam adequadas para serem submetidas aos processos de organofilização;

- capacidade de inchamento em água que é uma condição adequada para organofilização de argilas, pois permite que ocorra delaminação entre as camadas do argilomineral favorecendo a troca de cátions;

- presença de sódio como elemento predominante, o que também mostra que as bentonitas são adequadas para preparação das formas organofílicas, pois os cátions sódio são mais facilmente trocáveis do que outros cátions interlamelares, o que provavelmente irá favorecer o processo de obtenção das formas organofílicas;

- capacidade de troca de cátions próximas ao limite inferior com base nos valores teóricos, para as bentonitas de origem argentina, Vulgel e Bentogel Patag, e bem abaixo do limite inferior para as demais bentonitas;

- áreas específicas moderadas quando comparado ao valor teórico (medidas pelo método de adsorção de azul de metileno);

Somente bentonita Reminas Natural não têm potencial para ser modificada, pois não apresentou capacidade de inchamento em água, não tem espaçamento basal adequado, não foi detectada a presença do elemento sódio (o que pode ser um motivo para não ter inchado em água), além da baixíssima capacidade de troca de cátions e área específica.

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PARTE EXPERIMENTAL 2 - CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS SUBMETIDAS AOS PROCESSOS DE ORGANOFILIZAÇÃO

### 4.2.1 Avaliação da intercalação dos cátions diestearildimetilamônio por difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das seis bentonitas em estudo, na forma sódica e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido com varredura de 1,4 a 10,0° (2 $\theta$ ) são mostrados nas Figuras 4.10 a 4.15. Os ângulos de difração com os respectivos espaçamentos basais calculados pela equação de Bragg (equação 4.1) estão listados na Tabela 4.6.

Analisando os difratogramas das seis bentonitas na forma sódica, Figuras 4.10 a 4.15 (curvas vermelhas), é possível observar que todas as bentonitas apresentaram espaçamentos basais correspondentes as reflexões dos planos (001), que estão entre 1,24 e 1,33 nm, e conforme explicado anteriormente são característicos do argilomineral montmorilonita na forma hidratada, presente nas bentonitas.

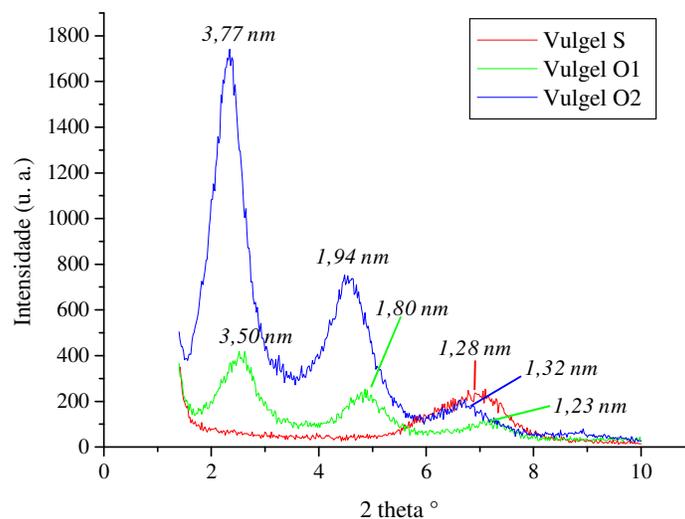


Figura 4.10 - Difratogramas de raios-X da Vulgel S, Vulgel O1 e Vulgel O2 e espaçamentos basais calculados

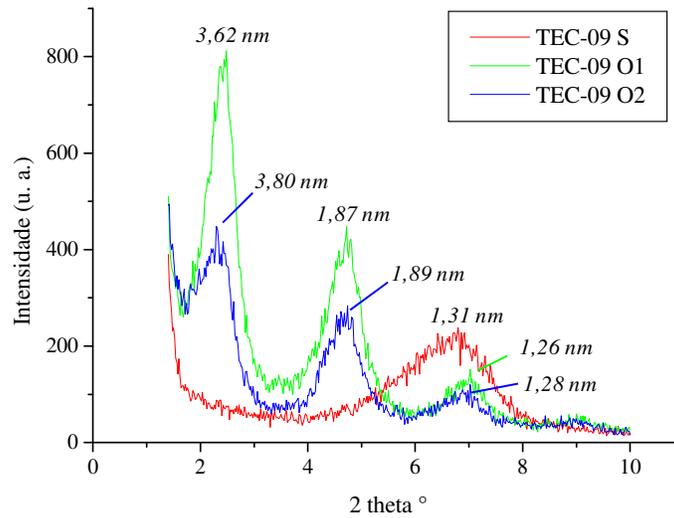


Figura 4.11 - Difratoogramas de raios-X da TEC-09 S, TEC-09 O1 e TEC-09 O2 e espaçamentos basais calculados

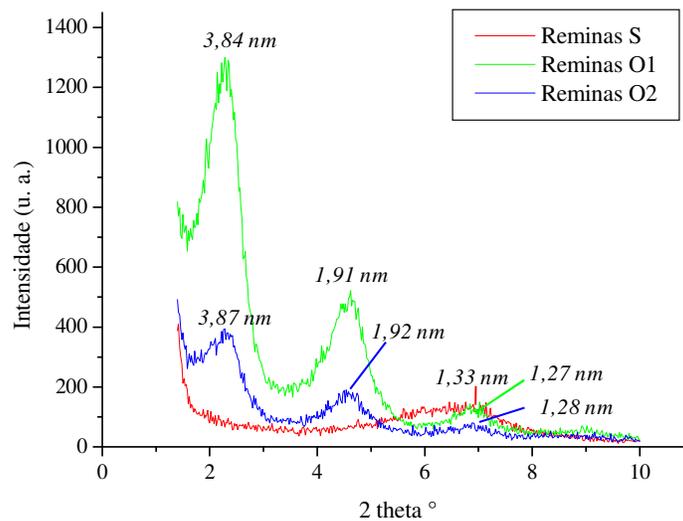


Figura 4.12 - Difratoogramas de raios-X da Reminas S, Reminas O1 e Reminas O2 e espaçamentos basais calculados

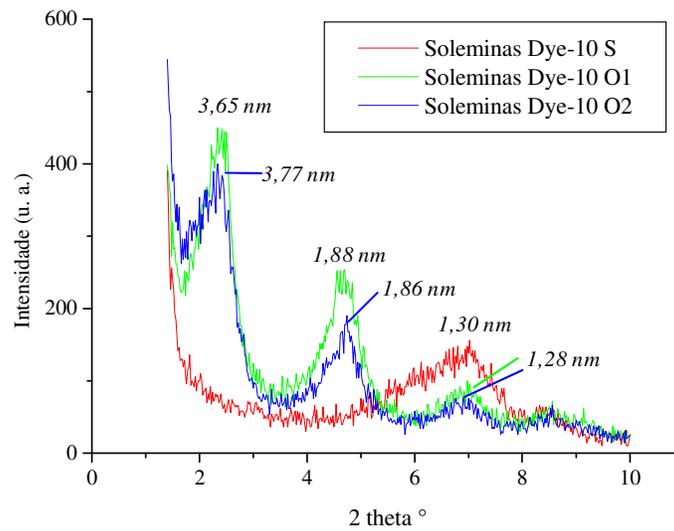


Figura 4.13 - Difratoogramas de raios-X da Soleminas Dye-10 S, Soleminas Dye-10 O1 e Soleminas Dye-10 O2 e espaçamentos basais calculados

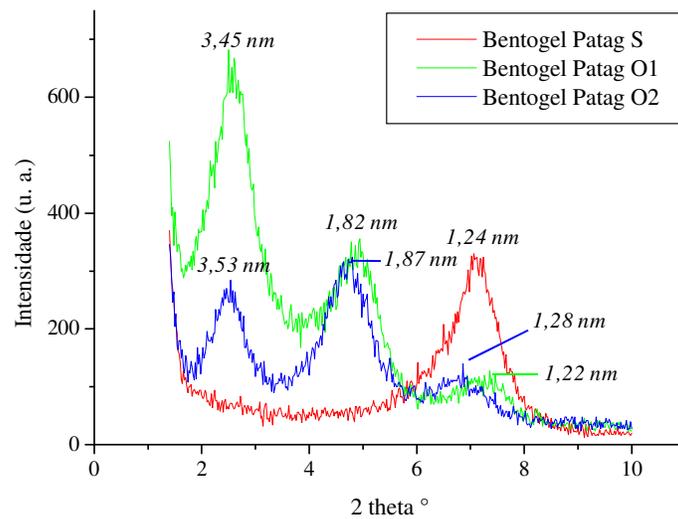


Figura 4.14 - Difratoogramas de raios-X da Bentogel Patag S, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2 e espaçamentos basais calculados

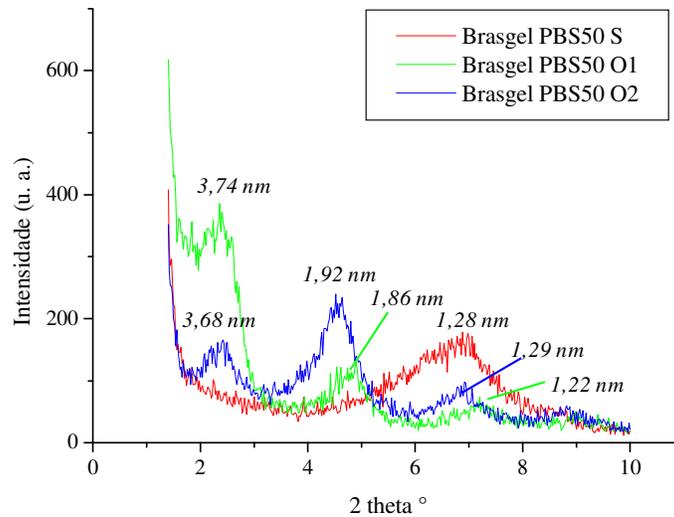


Figura 4.15 - Difratogramas de raios-X da Brasgel PBS50 S, Brasgel PBS50 O1 e Brasgel PBS50 O2 e espaçamentos basais calculados

Em geral, a literatura descreve a intercalação de cátions orgânicos entre camadas de argilomineral pelo deslocamento de picos de difração para ângulos mais baixos, o que consequentemente confere espaçamentos basais maiores ao argilomineral.

Após os processos de organofilização em dispersão aquosa e em meio semi-sólido todas as bentonitas apresentaram três picos de difração na região entre 1,4 a 10,0° (2 $\theta$ ), um na região de 2° (2 $\theta$ ), um na região de 4° (2 $\theta$ ) e outro na mesma região onde aparecem os picos de difração da bentonitas sódicas, entre 6-7° (2 $\theta$ ).

Analisando outros trabalhos encontrados na literatura, como os de Barbosa *et al.* (2006) e Ferreira *et al.* (2006), onde bentonitas foram modificadas com cloreto de alquibenzildimetilamônio, cloreto de cetiltrimetilamônio e cloreto de diestearildimetilamônio foi observado que o aparecimento de três picos de difração só ocorre nas argilas modificadas com cloreto de diestearildimetilamônio, que é o mesmo tipo de sal quaternário de amônio utilizado no presente trabalho. Isso pode ser devido à característica desse sal quaternário de amônio, que possui duas cadeias alquílicas longas de 18 carbonos cada, ao contrário dos demais que possui uma cadeia alquílica longa e um radical menor.

Tabela 4.6 - Ângulos de difração e espaçamentos basais das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido

Bentonita	2° (2θ)	d (nm)	4° (2θ)	d (nm)	6-7° (2θ)	d (nm)
Vulgel S	-	-	-	-	6,92	1,28
Vulgel O1	2,52	3,50	4,90	1,80	7,16	1,23
Vulgel O2	2,34	3,77	4,54	1,94	6,70	1,32
TEC-09 S	-	-	-	-	6,74	1,31
TEC-09 O1	2,44	3,62	4,72	1,87	6,98	1,26
TEC-09 O2	2,32	3,80	4,68	1,89	6,90	1,28
Reminas S	-	-	-	-	6,62	1,33
Reminas O1	2,30	3,84	4,62	1,91	6,94	1,27
Reminas O2	2,28	3,87	4,60	1,92	6,90	1,28
Soleminas Dye-10 S	-	-	-	-	6,80	1,30
Soleminas Dye-10 O1	2,42	3,65	4,70	1,88	6,92	1,28
Soleminas Dye-10 O2	2,34	3,77	4,74	1,86	6,92	1,28
Bentogel Patag S	-	-	-	-	7,10	1,24
Bentogel Patag O1	2,56	3,45	4,86	1,82	7,26	1,22
Bentogel Patag O2	2,50	3,53	4,72	1,87	6,86	1,28
Brasgel PBS50 S	-	-	-	-	6,88	1,28
Brasgel PBS50 O1	2,36	3,74	4,74	1,86	7,20	1,22
Brasgel PBS50 O2	2,40	3,68	4,52	1,92	6,86	1,29

Nas bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa os picos de difração de menor ângulo que aparecem na região de 2° (2θ), cujos espaçamentos basais variaram de 3,84 nm na Reminas O1 a 3,45 nm na Bentogel Patag O1, indicando que ocorreu intercalação dos cátions diestearildimetilamônio entre as camadas do argilomineral. Os picos de difração próximos à região de 5° (2θ) correspondem a espaçamentos basais entre 1,91 nm na Reminas O1 e 1,80 nm na Vulgel O1. Os picos entre 6 e 7° (2θ) correspondem a espaçamentos basais entre 1,28 nm na Soleminas Dye-10 O1 e 1,22 nm na Bentogel

Patag O1 e Brasgel PBS O1, e estão na mesma faixa dos espaçamentos basais das bentonitas sódicas.

As bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido apresentaram difratogramas com as mesmas características dos difratogramas das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa. Os picos de difração de menor ângulo que aparecem na região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) cujos espaçamentos basais variaram de 3,87 nm na Reminas O2 a 3,53 nm na Bentogel Patag O2, indicando que ocorreu intercalação dos cátions diestearildimetilamônio entre as camadas do argilomineral. Os picos de difração próximos à região de  $5^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondem a espaçamentos basais entre 1,94 nm na Vulgel O2 e 1,86 nm na Soleminas Dye-10 O2. Os picos entre  $6$  e  $7^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondem a espaçamentos basais entre 1,32 nm na Vulgel O2 e 1,28 nm na TEC-09, Reminas O2, Soleminas Dye-10 O2 e Bentogel Patag O2 e também estão na mesma faixa dos espaçamentos basais das bentonitas sódicas.

A presença de mais de um pico de difração na região em que se estuda a reflexão dos planos (001) em bentonitas organofílicas não é bem compreendido. Na literatura as discussões são divergentes, e alguns exemplos são discutidos a seguir.

Nos trabalhos de Barbosa *et al.* (2006) e Ferreira *et al.* (2006), mencionados anteriormente onde também foram observados três picos de difração, os autores atribuem aos dois primeiros picos difração, nas regiões de ângulos mais baixos, a existência de reflexões dos planos (001) com duas expansões, ou seja, com duas diferentes orientações dos cátions orgânicos. Para o terceiro pico de difração, que está na mesma região do pico de difração referente aos planos (001) da forma sódica, os autores sugerem que pode ser uma fração de argilomineral onde não ocorreu a intercalação dos cátions orgânicos.

No trabalho de Zhou *et al.* (2007) montmorilonita foi modificada com sal quaternário de amônio similar ao utilizado neste trabalho, em proporções que variaram de 0,5 a 2,5 vezes a CTC da argila. Foi observada a presença de três picos de difração para as montmorilonitas com o sal quaternário de amônio nas proporções de 0,5 e 1,5 x CTC, dois picos de difração para a montmorilonita com o sal quaternário de amônio na proporção de 0,7 x CTC, e quatro picos de difração para a montmorilonita com a maior quantidade do sal quaternário de amônio. Os autores também atribuem a presença dos vários picos de difração a diferentes arranjos estruturais dos cátions orgânicos entre as galerias do argilomineral, e que o pico de difração que aparece na mesma região do pico da

montmorilonita sódica é uma fração não modificada. Para confirmar os resultados obtidos os autores utilizaram análises de microscopia eletrônica de transmissão e encontraram espaçamentos basais correspondentes aos encontrados pelas análises de difração de raios-X.

He, A. *et al.* (2006) também observaram três picos de difração, nas regiões de  $2,64^\circ$ ,  $5,32^\circ$  e  $8,0^\circ$  ( $2\theta$ ) em montmorilonita modificada com alquiltrifenilfosfônio, mas apresentaram outra interpretação. O pico na região de  $2^\circ$  foi caracterizado como sendo da reflexão dos planos (001) indicando a intercalação dos cátions alquiltrifenilfosfônio, enquanto os outros dois picos foram considerados picos de segunda e terceira ordem, no entanto, não há uma explicação adicional do que seriam esses picos.

Mandalia e Bergaya (2006) modificaram montmorilonita com cloreto de benzildimetilesterilamônio (um sal quaternário de amônio de estrutura química parecida com a do cloreto de diestearildimetilamônio, mas com um grupo benzil no lugar de um grupo estearil) nas proporções de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 vezes a CTC da montmorilonita e observaram diferentes comportamentos em função da concentração do sal quaternário de amônio adicionado.

Na montmorilonita organofílica com o cloreto de benzildimetilesterilamônio na proporção de 0,5 x CTC apareceu de um pico de difração correspondendo ao espaçamento basal de 2,44 nm e um ombro largo a 1,5 nm. Segundo os autores isso indica a falta de homogeneidade na abertura das camadas de argilomineral devido a diferentes expansões interlamelares. Na montmorilonita organofílica com o cloreto de benzildimetilesterilamônio na proporção de 1,0 x CTC também apareceu um pico de difração cujo espaçamento basal foi de 2,76 nm. Nas amostras que continham cloreto de benzildimetilesterilamônio nas proporções de 1,5 e 2,0 x CTC apareceram três picos de difração, nas regiões entre  $2-3^\circ$ ,  $4,5^\circ$  e  $7^\circ$  ( $2\theta$ ), similares aos encontrados no presente trabalho. Os espaçamentos basais dos três picos para as respectivas montmorilonitas organofílicas foram 3,55, 1,83 e 1,23 nm e 3,75, 1,88 e 1,25 nm.

Os autores explicam que com baixas concentrações de sal quaternário de amônio, como no caso da amostra com o cloreto de benzildimetilamônio na proporção de 0,5 x CTC há espaço livre que permite movimentação das cadeias dos cátions orgânicos em todas as direções e que os cátions orgânicos podem adotar outras orientações aleatórias como estrutura bicamada (no caso do ombro a 1,8 nm). Porém, quando a quantidade do sal

quaternário de amônio aumenta, mais cátions são adsorvidos pelo argilomineral e a distância lateral livre entre as moléculas adsorvidas e as galerias torna-se estreita, e os cátions orgânicos não podem adotar diferentes orientações. Por isso nas amostras com cloreto de benzildimetilestearilamônio na proporção de 1,5 e 2,0 x CTC os picos que caracterizam a intercalação dos cátions orgânicos são os que estão na região de menor ângulo, cujos espaçamentos basais são 3,55 e 3,75 nm, respectivamente e correspondem a uma configuração onde os cátions orgânicos estão quase perpendiculares as camadas de argilomineral com base em cálculos realizados com a equação (4.3).

Os autores também consideram os dois picos de difração que estão nas regiões de ângulos maiores como picos de segunda e terceira ordem, respectivamente. O picos de segunda ordem 1,83 e 1,88 nm seriam metade do pico de difração referente a reflexão dos planos (001), ou seja,  $d(001) = 2 \times 1,83 \text{ nm}$  e  $d(001) = 2 \times 1,88 \text{ nm}$ , resultando nos espaçamentos basais do plano 001 de 3,66 e 3,76 nm, que são próximos dos valores experimentais. Os picos de terceira ordem seguem a mesma lógica, porém seriam um terço da reflexão dos planos (001),  $d(001) = 3 \times 1,23 \text{ nm}$  e  $d(001) = 3 \times 1,25$ , resultando em 3,69 e 3,75 nm.

Segundo Santos (1989) é comum falar de uma reflexão de segunda ordem quando a diferença da trajetória entre dois elementos difratantes da queda de difração é  $2\lambda$ ; contudo essa terminologia não é recomendada porque, em cristalografia de raios-X, não é necessário considerar a reflexão do plano (002) como segunda ordem de (001), uma vez que os planos (002) são univocamente identificados tal como qualquer outro plano (hkl). O autor também menciona, que principalmente no caso de argilominerais é comum encontrar referências à reflexão dos planos (002) e (003) como sendo segunda e terceira ordens do plano (001).

Baseado nestas referências que foram adotadas para comparação de resultados, duas hipóteses podem ser consideradas na interpretação dos resultados encontrados nesse trabalho.

A primeira hipótese é que a presença dos três picos de difração pode ser devido a diferentes níveis de orientação dos cátions diestearildimetilamônio entre as camadas do argilomineral. Com base no modelo estrutural de Lagaly e Weiss (1969) mencionado na seção 2.5.4, os picos de difração que apareceram na região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) cujos espaçamentos

basais variaram de 3,87 a 3,47 nm, podem ser de uma estrutura do tipo parafina que é caracterizada por espaçamentos basais acima de 2,2 nm. Os picos de difração na região de  $4^\circ$  ( $2\theta$ ) cujos espaçamentos basais variam de 1,95 a 1,79 nm podem ser provenientes da formação de estruturas bicamadas, que são caracterizadas por espaçamentos basais em torno de 1,75 nm. Os picos que apareceram na região entre  $6$ - $7^\circ$  ( $2\theta$ ) cujos espaçamentos basais variaram de 1,30 a 1,22 nm podem ser de uma fração de bentonita que não foi organofilizada, ou seja, onde não ocorreu a intercalação dos cátions diestearildimetilamônio entre as camadas de argilomineral. Ou ainda, pode ser que os cátions orgânicos podem ter apenas recoberto as superfícies externas de algumas partículas sem promover a expansão dos planos (001).

A segunda hipótese, considerada mais provável, é que os cátions diestearildimetilamônio podem ter adquirido uma estrutura altamente ordenada e que os três picos de difração podem ser reflexões dos planos (001), (002) e (003), respectivamente. Segundo Moore e Reynolds (1997) vários membros de uma série  $00l$  são equidistantes. Um exemplo da separação da série  $00l$  para clorita pode ser visto na Figura 4.16, a qual mostra que picos igualmente espaçados são referentes a várias reflexões da série  $00l$ . Além disso, os autores explicam que todos os picos de uma série  $00l$  devem ter a mesma largura, porém quando a amostra contém mais de um tipo de argilomineral alguns picos podem ser mais largos que os outros.

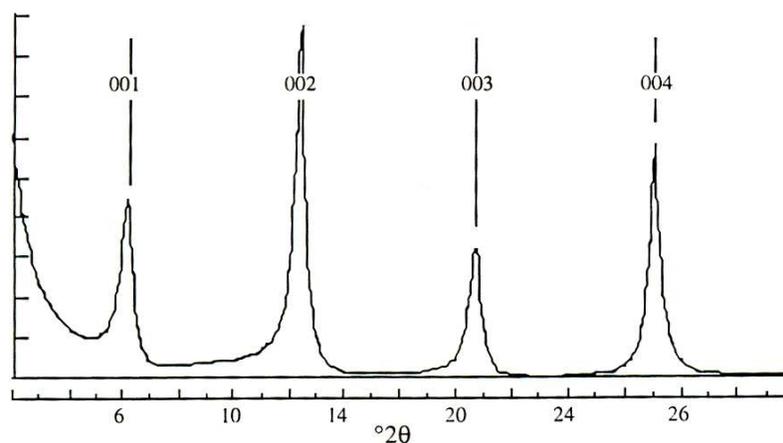


Figura 4.16 - Separação uniforme de membro de difração da série  $00l$  para clorita (MOORE e REYNOLDS, 1997)

Portanto, pode ser proposto que das reflexões dos planos (001), (002) e (003) os espaçamentos basais podem ser calculados de acordo com a equação (4.2):

$$d = 1 \times d(001) = 2 \times d(002) = 3 \times d(003) \quad \text{equação (4.2)}$$

Teoricamente os espaçamentos basais de reflexões dos planos (002) e (003) são metade e um terço, respectivamente, dos valores das reflexões (001), porém na prática esses valores não são exatos, conforme pode ser observado na Tabela 4.7, onde são comparados valores experimentais com teóricos calculados com base na equação 4.2. Pode ser observado que em alguns casos os valores calculados são maiores que o experimental e em outros menores. Isso pode ocorrer devido às expansões entre as camadas de argilomineral não serem exatamente as mesmas, de forma que podem variar entre uma faixa de camada para camada, caracterizando uma interestratificação aleatória.

Tabela 4.7 - Comparação entre espaçamentos basais experimentais e teóricos e desvios de valores observados

Bentonita	$d(001)$ (nm)	$d(002)$ (nm)	$2 \times d(002)$	$\Delta$	$d(003)$ (nm)	$3 \times d(003)$	$\Delta$
Vulgel O1	3,50	1,80	3,60	<b>+0,10</b>	1,23	3,69	<b>+0,19</b>
Vulgel O2	3,77	1,94	3,88	<b>+0,11</b>	1,32	3,96	<b>+0,19</b>
TEC-09 O1	3,62	1,87	3,74	<b>+0,12</b>	1,26	3,78	<b>+0,16</b>
TEC-09 O2	3,80	1,89	3,78	<b>-0,02</b>	1,28	3,84	<b>+0,04</b>
Reminas O1	3,84	1,91	3,82	<b>-0,02</b>	1,27	3,81	<b>-0,03</b>
Reminas O2	3,87	1,92	3,84	<b>-0,03</b>	1,28	3,84	<b>-0,03</b>
Soleminas Dye-10 O1	3,65	1,88	3,76	<b>+0,11</b>	1,28	3,84	<b>+0,19</b>
Soleminas Dye-10 O2	3,77	1,86	3,72	<b>-0,05</b>	1,28	3,84	<b>+0,07</b>
Bentogel Patag O1	3,45	1,82	3,64	<b>+0,19</b>	1,22	3,66	<b>+0,21</b>
Bentogel Patag O2	3,53	1,87	3,74	<b>+0,21</b>	1,28	3,84	<b>+0,31</b>
Brasgel PBS50 O1	3,74	1,86	3,72	<b>-0,02</b>	1,22	3,66	<b>-0,08</b>
Brasgel PBS50 O2	3,68	1,92	3,84	<b>+0,16</b>	1,29	3,87	<b>+0,19</b>

$\Delta = d$  teórico –  $d$  experimental, quanto o valor teórico desvia do experimental

Os desvios entre as reflexões podem ser um indicativo do grau de ordenação das estruturas formadas com a intercalação do cátion orgânico entre as camadas de argilomineral. Quando os valores entre as reflexões não são exatamente os mesmos, indicam que as estruturas são ligeiramente desordenadas, porém, quando são exatamente iguais ou com desvio mínimo indicam uma estrutura com alto grau de ordenação.

Com base nos valores da Tabela 4.7 os menores desvios nas reflexões foram observados para a TEC-09 O2 e Reminas O1 e O2, o que sugere entre as bentonitas em estudo que essas são as que adquiriram as estruturas mais ordenadas, enquanto a Bentogel Patag O1 e a Bentogel Patag O2 apresentaram os maiores desvios, sugerindo serem as estruturas com menor ordenação. Além disso, os picos não têm larguras exatamente iguais, pois se trata de uma bentonita e não do argilomineral puro, e, portanto podem ter a presença de outros argilominerais o que faz com que alguns picos sejam mais alargados que outros.

Outro aspecto observado é que os picos de difração que caracterizam a intercalação dos cátions diestearildimetilamônio nas “bentonitas” têm formatos alargados característicos de argilominerais, e estão em ângulos diferentes do pico de difração do cloreto de diestearildimetilamônio, que apareceu como um pico bastante pronunciado em  $2,94^\circ$  ( $2\theta$ ), Figura 4.17, devido à sua alta cristalinidade.

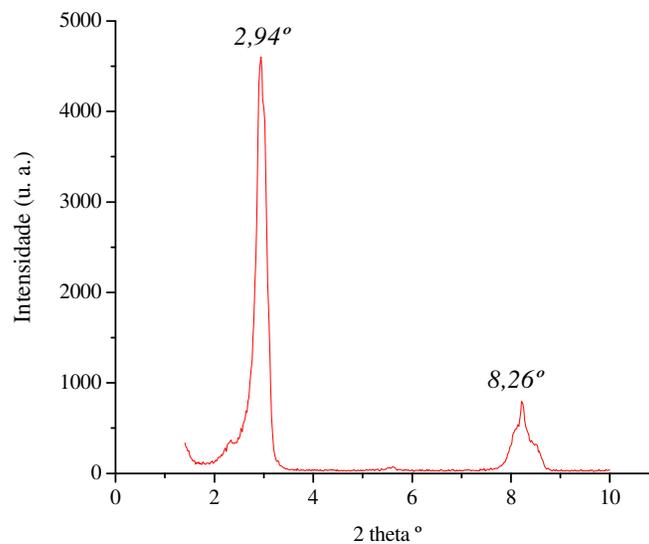


Figura 4.17 - Difratograma de raios-X do cloreto de diestearildimetilamônio, Praepagen WB

Este também é um indicativo de que os picos observados nos difratogramas das bentonitas submetidas aos processos de organofilização são característicos de aumentos dos espaçamentos basais dos argilominerais presentes nas bentonitas devido à intercalação dos cátions orgânicos, caracterizando a obtenção das formas organofílicas. Em geral, o pico de difração do sal quaternário de amônio não é discutido na literatura.

Cálculos teóricos que podem ser usados para prever e também confirmar resultados de intercalação do agente de modificação são citados na literatura. Esses cálculos são baseados no tamanho da cadeia principal do sal orgânico e também no espaçamento basal da argilomineral na forma sódica.

Gherhardi (1998) (apud MANDALIA e BERGAYA 2006) apresenta a equação (4.3) que permite calcular o comprimento da cadeia do surfactante:

$$lc = 0,21 + (0,127 \times C_{n-1}) \quad \text{equação (4.3)}$$

onde:

$lc$  = comprimento da cadeia do surfactante

$C_n$  = número de carbonos presentes na cadeia do surfactante.

Considerando que o cloreto de diestearildimetilamônio utilizado na preparação das bentonitas organofílicas tem a maior parte das cadeias orgânicas constituídas por 18 carbonos, o comprimento teórico da cadeia desse sal quaternário de amônio na posição vertical seria de 2,37 nm.

Com base no comprimento teórico da cadeia do cloreto de diestearildimetilamônio e o comprimento de seu grupo polar, em torno de 0,45 nm, mais a distância de uma camada de montmorilonita, 0,96 nm, o espaçamento basal teórico de uma argila modificada com esse sal seria de 3,77 nm. Esse valor corrobora com o encontrado por Mandalia e Bergaya (2006).

Ke e Stroeve (2005) apresentam a equação (4.4), para o cálculo teórico do espaçamento basal de uma argila organofílica (espaçamento basal da argila + comprimento da cadeia alifática do surfactante):

$$d(001) = k(n-1) + d_c + d_m \quad \text{equação (4.4)}$$

onde:

$n$  = número de carbonos da cadeia alifática do surfactante

$d_c$  = espaçamento basal do argilomineral

$d_m$  = raio de van der Waals do grupo metil (0,4 nm)

$k$  = constante = 0,126

Para essa equação também é considerado que cátions orgânicos com grupos alquila adotam uma conformação de cadeia com total extensão molecular ou uma conformação vertical em relação à superfície da camada de argilomineral, e dessa maneira o espaçamento basal pode ser calculado.

Na Tabela 4.8 é feita uma análise comparativa entre os valores teóricos dos espaçamentos basais das seis bentonitas calculados com a equação (4.4) e os valores experimentais (somente espaçamentos basais referentes aos picos de difração da região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ )).

Comparando os valores teóricos dos espaçamentos basais com os valores experimentais referentes aos picos de difração da região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) pode ser observado que exceto para a bentonita Reminas O2 que apresentou o mesmo valor teórico e experimental, 3,87 nm, as bentonitas organofílicas apresentaram espaçamentos basais experimentais ligeiramente menores que os teóricos, o que sugere que os cátions diestearildimetilamônio ficaram inclinados entre as camadas de argilomineral ou podem ter se curvado, de forma que não estão totalmente na posição vertical como prevê o modelo teórico. No entanto, este é mais um indicativo de que os cátions diestearildimetilamônio foram intercalados entre as camadas estruturais dos argilominerais presentes nas bentonitas, confirmando que pelo menos os picos de difração na região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) são provenientes de cátions orgânicos intercalados.

Tabela 4.8 - Valores teóricos e experimentais das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido

Bentonita	$d(001)$ nm teórico	$d(001)$ nm experimental
Vulgel O1	3,82	3,50
Vulgel O2	3,82	3,71
TEC-09 O1	3,85	3,55
TEC-09 O2	3,85	3,80
Reminas O1	3,87	3,84
Reminas O2	3,87	3,87
Soleminas Dye-10 O1	3,84	3,65
Soleminas Dye-10 O2	3,84	3,77
Bentogel Patag O1	3,78	3,53
Bentogel Patag O2	3,78	3,47
Brasgel PBS50 O1	3,82	3,74
Brasgel PBS50 O2	3,82	3,62

Analisando o tipo de arranjo estrutural com base na segunda hipótese da existência de três picos de difração e nos espaçamentos basais teóricos, que são maiores que 3 nm e no modelo estrutural deduzido por Lagaly e Weiss (1969) discutido na seção 2.5.4, Figura 2.6, os arranjos estruturais formados podem ser considerados do tipo parafina. De acordo com Ke e Stroeve (2005) espaçamentos basais maiores que 3 nm denotam estado de esfoliação, e que argilas organofílicas contém três morfologias: esfoliação, intercalação e estado misto. Com base no modelo de Hackett, Manias e Giannelis (1998), também discutido na seção 2.5.4, Figura 2.9, o arranjo estrutural mais próximo para os resultados encontrados seria o tricamada.

Outro aspecto importante, é que os espaçamentos basais das bentonitas organofílicas obtidas estão próximos dos espaçamentos basais de argilas organofílicas comerciais para nanocompósitos poliméricos, conforme dados encontrados nas fichas técnicas. As argilas organofílicas da Southern Clay que são modificadas com cloreto de diestearildimetilamônio, Nanofil® 948 e Nanofil® 8 apresentam espaçamentos basais de

3,5 nm, a Nanofil® 15 e Nanofil® 5 apresentam espaçamentos basais em torno de 2,8 nm, enquanto a Cloisite® 20A e Cloisite® 15A, apresentam espaçamentos basais de 2,42 e 3,15 nm, respectivamente.

Comparando-se os resultados obtidos com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido os valores são muito próximos, mostrando que os cátions diestearildimetilamônio foram intercalados entre as camadas de argilomineral presentes nas bentonitas por ambas as metodologias.

O aparecimento dos três picos de difração não é bem compreendido, e uma afirmação precisa do que ocorre não pode ser dada neste trabalho, pois, seria necessário um estudo detalhado foga da proposta de estudo, porém ambas as metodologias foram eficientes.

#### **4.2.2 Avaliação qualitativa da composição química por análise de EDX**

Os espectros obtidos pela análise de EDX para as bentonitas organofilizadas são mostrados no APÊNDICE B juntamente com os espectros das bentonitas na forma sódica, e os elementos detectados nas bentonitas sódicas e organofilizadas estão na Tabela 4.9.

Em todas as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa não foi detectado o sódio que estava presente nas bentonitas sódicas, porém em todas as bentonitas foi identificado o carbono. A ausência de sódio e a presença de carbono são mais um indicativo da presença dos cátions diestearildimetilamônio intercalado nas bentonitas.

Ao contrário das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa, em todas as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido foi detectado o sódio e também o carbono. Esses resultados indicam a presença de cátions diestearildimetilamônio intercalados entre as camadas de argilomineral presente nas bentonitas.

Com relação ao mecanismo de intercalação dos cátions diestearildimetilamônio a hipótese mais provável é que ocorreu a troca de cátions como observado por Ogawa *et al.* (1990) cujo trabalho é discutido na seção 2.5.3.1. A presença de sódio pode ser atribuída ao fato de que esses cátions foram deslocados de suas posições, porém, não foram removidos por não haver a etapa de lavagem como no caso das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa, em que o sódio é removido como subproduto da reação na forma de

cloreto de sódio. Além disso, é possível que alguns cátions sódio tenham permanecido em suas posições iniciais e que tenha ocorrido algumas interações íon-dípolo com moléculas neutras do cloreto de diestearildimetilamônio (que podem não ter se dissociado em cátion e ânion por não estar em solução aquosa) ou com moléculas de amina que são presentes em pequenas quantidades no sal quaternário de amônio, conforme mencionado na seção 3.3.1.2. Um mecanismo parecido é discutido por Yoshimoto, Ohashi e Kameyama (2005). Os autores intercalaram sais de anilina em montmorilonita por reações no estado sólido-sólido e propuseram que além da troca de cátions ocorre a intercalação de moléculas neutras entre as camadas de argilomineral (por atrações de van der Waals), após a troca de cátions ter se completado.

Tabela 4.9 - Principais elementos identificados nas bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido

Bentonita	Elemento							
	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	K	C
Vulgel S	X	X	X	X	X	X	X	
Vulgel O1		X	X	X		X		X
Vulgel O2	X	X	X	X	X	X	X	X
TEC-09 S	X	X	X	X	X	X	X	
TEC-09 O1		X	X	X		X		X
TEC-09 O2	X	X	X	X	X	X	X	X
Reminas S	X		X	X	X	X		X
Reminas O1		X	X	X	X	X		X
Reminas O2	X	X	X	X	X	X		X
Soleminas Dye-10 S	X	X	X	X	X	X	X	
Soleminas Dye-10 O1		X	X	X		X		X
Soleminas Dye-10 O2	X	X	X	X	X	X		X
Bentogel Patag S	X	X	X	X	X	X		
Bentogel Patag O1		X	X	X		X		X
Bentogel Patag O2	X	X	X	X		X		X
Brasgel PBS50 S	X	X	X	X		X	X	
Brasgel PBS50 O1		X	X	X		X		X
Brasgel PBS50 O2	X	X	X	X	X	X	X	X

Os elementos estruturais alumínio, silício e ferro foram detectados em todas as bentonitas organofilizadas por ambas as metodologias. Adicionalmente, o potássio presente nas bentonitas Vulgel S, TEC-09 S e Brasgel PBS50 S foi detectado nas respectivas bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido, mas não foi detectado nas bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa, o que sugere heterogeneidade das bentonitas, ou ainda que estava presente em concentrações muito baixas de forma que não detectado.

A ausência do cálcio nas bentonitas Vulgel O1, TEC-09 O1, Soleminas Dye-10 O1, que era presente na forma sódica das respectivas bentonitas, sugere que também pode ter ocorrido troca de cátions com cálcio, ou que o cálcio não estava presente nas frações analisadas.

A análise foi realizada no modo qualitativo, pois conforme explicado anteriormente (seção 4.1.3) o equipamento detecta o elemento carbono, mas não quantifica corretamente, o que dificultaria uma análise quantitativa correta dos elementos detectados. No entanto, é um bom indicativo da presença da fase orgânica nas bentonitas, bem como dos elementos presentes antes e após a organofilização, o que auxilia no entendimento dos mecanismos de intercalação.

### **4.2.3 Avaliação do caráter organofílico/hidrofóbico das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido através do teste da capacidade de inchamento em água e em xileno**

#### ***4.2.3.1 Capacidade de inchamento em água***

Os resultados da capacidade de inchamento em água das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido em comparação com os resultados das bentonitas sódicas estão na Tabela 4.10. A classificação do inchamento adotada na seção 4.1.2, Tabela 4.2, também foi considerada para os resultados avaliados nesta seção (exceto para as bentonitas sódicas após agitação e repouso por 24 horas onde foram observadas duas fases conforme explicado anteriormente na seção 4.1.2.1).

Ao contrário das bentonitas sódicas, que incharam em água conforme explicado na seção 4.1.2.1, as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa não apresentaram

inchamento em água, e os volumes foram mantidos em aproximadamente 2 mL (não inchamento de acordo com a classificação adotada) após 24 horas de repouso sem agitação e também com agitação seguida de repouso por mais 24 h. O FI não foi calculado por ser praticamente nulo.

Tabela 4.10 - Capacidade de inchamento em água das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido

Bentonita	Vs mL/g	I1 mL/g	FI	I2 mL/g	FI
Vulgel S	1,5	15 (IM)	9	5 (FS) 95 (FD)	-
Vulgel O1	2,1	~ 2 (IO)	-	~ 2 (IO)	-
Vulgel O2	1,9	~ 2 (IO)	-	~ 2 (IO)	-
TEC-09 S	1,6	21 (I↑)	12	7 (FS) 95 (FD)	-
TEC-09 O1	1,8	~ 2 (IO)	-	~ 2 (IO)	-
TEC-09 O2	1,9	~ 2 (IO)	-	~ 2 (IO)	-
Reminas S	1,7	9 (IM)	4	6 (FS) 95(FD)	-
Reminas O1	1,6	~ 2 (IO)	-	~ 2 (IO)	-
Reminas O2	1,6	~ 4 (IO)	~1,5	~ 4 (IO)	1,5
Soleminas Dye-10 S	1,6	13 (IM)	7	10 (FS) 93 (FD)	-
Soleminas Dye-10 O1	1,9	~ 2 (IO)	-	~ 2 (IO)	-
Soleminas Dye-10 O2	1,9	~ 5 (I↓)	~1,6	~ 4 (IO)	1
Bentogel Patag S	1,6	18 (I↑)	10	5 (FS) 95 (FD)	-
Bentogel Patag O1	2,3	~ 2 (IO)	-	~ 2 (IO)	-
Bentogel Patag O2	2,1	~ 2 (IO)	-	~ 3 (IO)	~ 0,5
Brasgel PBS50 S	1,6	15 (IM)	8	5 (FS) 95 (FD)	-
Brasgel PBS50 O1	1,9	~ 2 (IO)	-	~ 2 (IO)	-
Brasgel PBS50 O2	2,0	~ 5 (I↓)	~1,5	~ 5 (I↓)	~1,5

(FS) = fase sedimentada; (FD) = fase dispersa

Vs = volume de 1g das bentonitas secas (medido em proveta de 10 mL com escala 0,1 mL)

I1 = Inchamento (mL/g) após 24 h repouso sem agitação

FI = fator de inchamento

I2 = Inchamento (mL/g) após agitação + 24 h repouso

No APÊNDICE A são apresentados registros do teste de inchamento das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa com 24 horas de repouso sem agitação e após a agitação seguida de repouso por 24 horas. Foi observado que uma pequena fração de bentonita ficou dispersa pela água deixando-a levemente turva, o que sugere que uma pequena fração não ficou organofílica ou que as partículas foram parcialmente recobertas com os cátions diestearildimetilamônio deixando superfícies livres para formar pontes de hidrogênio com a água, ou seja, manteve o caráter hidrofílico.

Entre as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido, a Vulgel O2 e a TEC-09 O2 não apresentaram inchamento em água tanto com o repouso de 24 horas e após agitação mecânica e repouso por mais 24 horas, e o volume foi mantido em aproximadamente 2 mL/g (não-inchamento) como nas bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa. Na Reminas O2, Soleminas Dye-10 O2, Bentogel Patag O2 e Brasgel PBS50 O2 pequenos inchamentos foram observados durante o experimento. A Reminas O2 apresentou um inchamento de aproximadamente 4 mL/g (não-inchamento) após 24 horas de repouso e após agitação seguida de repouso por mais 24 horas o volume permaneceu em aproximadamente 4 mL/g, com FI 1,5, no entanto pela escala de classificação do inchamento é considerado não-inchamento. Para a Soleminas Dye-10 O2 os inchamentos foram de aproximadamente 5 mL/g (inchamento baixo) e FI 1,6 e 4 mL/g (não-inchamento) e FI 1, respectivamente, durante as duas etapas do teste. A Bentogel Patag O2 não apresentou inchamento na primeira etapa do teste, porém após agitação seguida de repouso por 24 horas um pequeno inchamento foi observado, pois o volume passou de aproximadamente 2 mL/g para 3 mL/g (não-inchamento), com FI muito baixo, aproximadamente 0,5. A Brasgel PBS50 O2 apresentou um inchamento de 5 mL/g (inchamento baixo) nas duas etapas do teste e FI aproximadamente 1,5. No APÊNDICE A são apresentados registros do teste de inchamento das bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido com 24 horas de repouso sem agitação e após a agitação seguida de repouso por 24 horas. Também foi observado que algumas partículas ficaram dispersas na água e outras aderidas nas paredes das provetas dando aspecto levemente turvo na água.

Os pequenos inchamentos ocorridos com as bentonitas Reminas O2, Soleminas Dye-10 O2, Bentogel Patag O2 e Brasgel PBS50 O2 somado ao fato de ter sido observado algumas partículas de bentonita dispersas na água, também sugerem que existem pequenas frações de bentonita ainda na forma sódica, ou que essas frações foram parcialmente

recobertas com cátions diestearildimetilamônio, e são, portanto, responsáveis pelo inchamento. No entanto, os inchamentos das quatro bentonitas são muito inferiores quando comparados aos inchamentos das bentonitas sódicas, o que indica que a fração organofílica predomina nas seis bentonitas.

O teste de inchamento em água mostrou que as bentonitas organofilizadas com ambas as metodologias adquiriram caráter hidrofóbico, sendo acentuado nas bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa.

#### **4.2.3.2 Capacidade de inchamento em xileno**

Os resultados da capacidade de inchamento em xileno das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido em comparação com os resultados das bentonitas sódicas estão na Tabela 4.11. A classificação do inchamento também seguiu os parâmetros adotados na seção 4.1.2, Tabela 4.2.

Ao contrário das bentonitas sódicas que não incharam em xileno por serem organofóbicas, conforme explicado na seção 4.1.2.2, todas as bentonitas submetidas a organofilização por ambas as metodologias apresentaram inchamento em xileno. Enquanto nas bentonitas sódicas em contato com a água o inchamento ocorre pela adsorção de moléculas de água entre as camadas de argilomineral (nas galerias e nas superfícies), nas bentonitas organofílicas em contato com solvente orgânico o inchamento ocorre devido à difusão de moléculas de solvente entre as camadas de argilomineral. Este último caso é favorecido pelo balanço entre a natureza do xileno, que é um composto de baixa polaridade, e as cadeias alquílicas dos cátions diestearildimetilamônio intercalados entre as camadas de argilomineral presentes nas bentonitas, que tem como objetivo reduzir a polaridade das mesmas tornando-as mais compatíveis com polímeros apolares.

Segundo Jones (1983) e Burgentzlé *et al.* (2004) apesar de existirem muitas investigações sobre o inchamento de argilas organofílicas em solventes orgânicos os mecanismos pelos quais essas argilas dispersam e incham em solventes orgânicos não são claramente entendidos.

Tabela 4.11 - Capacidade de inchamento em xileno das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido

Bentonita	Vs mL/g	I1 mL/g	FI	I2 mL/g	FI
Vulgel S	1,5	~ 2 (I0)	-	~ 2 (I0)	-
Vulgel O1	2,1	14 (IM)	6	43 (I↑)	19
Vulgel O2	1,9	12 (IM)	5	41(I↑)	21
TEC-09 S	1,6	~ 2 (I0)	-	~ 2 (I0)	-
TEC-09 O1	1,8	10 (IM)	5	19 (I↑)	10
TEC-09 O2	1,9	9 (IM)	4	15 (IM)	7
Reminas S	1,7	~ 2 (I0)	-	~ 2 (I0)	-
Reminas O1	1,6	8 (I↓)	4	14 (IM)	8
Reminas O2	1,6	7 (I↓)	3	7 (I↓)	3
Soleminas Dye-10 S	1,6	~ 2 (I0)	-	~ 2 (I0)	-
Soleminas Dye-10 O1	1,9	8 (I↓)	3	12 (IM)	5
Soleminas Dye-10 O2	1,9	8 (I↓)	3	11 (IM)	5
Bentogel Patag S	1,6	~ 2 (I0)	-	~ 2 (I0)	-
Bentogel Patag O1	2,3	14 (IM)	5	46 (I↑)	19
Bentogel Patag O2	2,1	12 (IM)	5	41 (I↑)	19
Brasgel PBS50 S	1,6	~ 2 (I0)	-	~ 2 (I0)	-
Brasgel PBS50 O1	1,9	10 (IM)	4	13 (IM)	6
Brasgel PBS50 O2	2,0	7 (I↓)	3	13 (IM)	6

Vs = volume de 1g das bentonitas secas (medido em proveta de 10 mL com escala 0,1 mL)

I1 = Inchamento (mL/g) após 24 h repouso sem agitação

FI = fator de inchamento

I2 = Inchamento (mL/g) após agitação + 24 h repouso

Jordan (1949) foi um dos primeiros pesquisadores a investigar alguns fatores envolvidos no inchamento de argilas organofílicas e a extensão da conversão de uma argila originalmente altamente hidrofílica para uma condição organofílica, após o processo de organofilização. Para o autor o inchamento de argilas organofílicas em líquidos orgânicos puros e misturas de líquidos é um mecanismo avançado que leva em conta o processo de solvatação. O autor concluiu que o grau de solvatação depende de pelo menos três fatores:

- 1) a extensão do recobrimento da superfície das partículas de argila pela matéria orgânica;
- 2) o grau de saturação com base na capacidade de troca de cátions do argilomineral pelos cátions orgânicos; 3) a natureza do líquido orgânico.

Slabaugh e Hiltner (1968) descreveram o inchamento como um processo de duas etapas: primeiro, o solvente difunde nas galerias entre as camadas de argilomineral e recobrem as camadas por dentro e por fora sem aumentar o espaçamento basal; no segundo momento, as cadeias de alquilamônio são deslocadas das superfícies das camadas de argilomineral e o solvente é adsorvido na superfície. Nesta última etapa, as cadeias de alquilamônio são solvatadas pelo solvente. Com isso, as interações de van der Waals existentes entre os cátions alquilamônio são destruídas.

Entre as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa, os inchamentos após 24 horas de repouso sem agitação variaram de 14 mL/g (inchamento médio) para a Vulgel O1 e a Bentogel Patag O1 a 8 mL/g (inchamento baixo) para a Reminas O1 e a Soleminas Dye-10 O1. Após realização da agitação mecânica e repouso por mais 24 horas foi observado aumento do inchamento em todas as bentonitas. Esse aumento de volume ocorre porque o cisalhamento permite que os aglomerados de bentonita sejam desfeitos através da quebra das interações de van der Waals existentes entre as camadas de argilomineral, o que consequentemente melhora a molhabilidade das superfícies dessas camadas. À medida que a bentonita sedimenta (lentamente) são alteradas as interações entre partículas, e mais moléculas de solvente se difundem entre as camadas de argilomineral. Além disso, é possível que algumas cadeias alquílicas dos cátions diestearildimetilamônio que estejam paralelas à superfície das camadas de argilomineral se ergam quando colocadas em contato com o solvente. Esse mecanismo corrobora com o mecanismo de inchamento sugerido por Jones (1983), que adicionalmente sugeriu que a presença de pequenas quantidades de água é provavelmente necessária para melhorar a molhabilidade do cátion quaternário de amônio e permitir a entrada de mais moléculas de solvente nas galerias da argilomineral.

Na segunda etapa do teste, o maior inchamento foi observado para a Bentogel Patag O1, 46 mL/g (inchamento alto), enquanto a Soleminas Dye-10 O1 apresentou o menor inchamento, 12 mL/g (inchamento médio). Com base no fator de inchamento, FI, das duas etapas do teste, a Vulgel O1 e a Bentogel Patag O1 com FI 6/19 e 5/19, respectivamente, apresentaram os maiores inchamentos, enquanto a Soleminas Dye-10 O1 com FI 3/5 apresentou o menor inchamento. No APÊNDICE A são apresentados registros

do teste após repouso de 24 horas sem agitação e após agitação seguida de repouso por 24 horas.

Entre as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido, os inchamentos após 24 horas de repouso sem agitação variaram de 12 mL/g (inchamento médio) para a Vulgel O2 e a Bentogel Patag O2 a 7 mL/g (inchamento baixo) para a Reminas O2 e a Brasgel PBS50 O2. Após a agitação mecânica e repouso por mais 24 horas foi observado aumento do inchamento em todas as bentonitas, exceto para a Reminas O2 que permaneceu com o mesmo volume. O maior inchamento foi observado para a Vulgel O2 e Bentogel Patag O2, 41 mL/g (inchamento alto), enquanto a Reminas O2 apresentou o menor inchamento, 7 mL/g (inchamento baixo). Com base no fator de inchamento, FI, das duas etapas do teste a Vulgel O2 com FI 5/21 apresentou o maior inchamento. A Reminas O2, a Soleminas Dye-10 O2 e a Brasgel PBS50 O2 com FI 3 apresentaram os menores inchamentos na primeira etapa do teste, enquanto a Reminas O2 com FI 3 apresentou o menor inchamento na segunda etapa do teste. O mesmo efeito de cisalhamento que promove um maior inchamento após agitação mecânica das bentonitas no solvente orgânico sugerido para as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa deve ser considerado. No APÊNDICE A são apresentados registros do teste após repouso de 24 horas sem agitação e após agitação seguida de repouso por 24 horas.

De um modo geral, os valores de inchamento encontrados para as bentonitas organofilizadas com ambas as metodologias são muito próximos, sendo ligeiramente menores para as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido. São exceções, a Soleminas Dye-10 O1 e O2 que apresentaram o mesmo inchamento após repouso de 24 horas sem agitação, 8 mL/g (inchamento baixo), e a Brasgel PBS50 O1 e O2 que também apresentaram o mesmo inchamento, 13 mL/g (inchamento médio), porém após agitação mecânica e repouso de 24 horas.

Todas as bentonitas organofilizadas inchadas em xileno apresentaram aspecto visual de gel (considerando somente as amostras na forma estática), e esse efeito foi mais pronunciado nas bentonitas Vulgel O1 e O2 e Bentogel Patag O1 e O2, especialmente após agitação e repouso de 24 horas. Jordan, Hook e Finlayson (1950) observaram que para ocorrer a formação de gel é necessário a cobertura de aproximadamente 50% dos flocos de argila por matéria orgânica afixada por reação de troca de cátions. Esse é um fator que

sugere que houve um bom recobrimento das partículas das bentonitas em estudo, permitindo assim a formação de gel.

De acordo com Burgentzlé *et al.* (2004) a formação de gel de argila organofílica em solvente orgânico pode ser resultado da percolação de tactóides formados por 3-4 camadas de argilomineral, sem que necessariamente ocorra aumento no espaçamento basal inicial da argila organofílica. Na Figura 4.18 está ilustrado o modelo de macrogelificação da argila organofílica em solvente orgânico sugerido pelos autores.

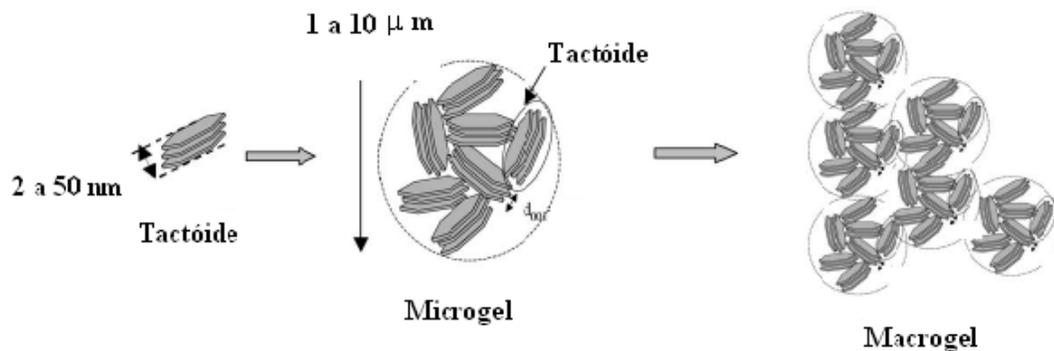


Figura 4.18 - Modelo do efeito de percolação levando a macrogelificação (BURGENTZLÉ *et al.*, 2004)

A ausência de frações de bentonita sedimentada no fundo das provetas durante a realização dos testes de inchamento em xileno sugere que além da fração do argilomineral presente na bentonita outras frações que a compõe tiveram suas partículas recobertas pelos cátions orgânicos, facilitando a molhabilidade das bentonitas e contribuindo na formação do gel.

Comparando os resultados da capacidade de inchamento em água e em xileno das bentonitas sódicas e submetidas à organofilização, foi caracterizado respectivamente o caráter hidrofílico/organofóbico e hidrofóbico/organofílico. Foi observado que as bentonitas incham em solvente orgânico, porém não dispersam espontaneamente, ou seja, sem auxílio de agitação mecânica. Porém a dispersão com agitação mecânica e o maior inchamento é um forte indicativo de que as mesmas têm potencial para serem dispersas no processamento dos nanocompósitos devido à ação do cisalhamento.

Esses resultados confirmam que as bentonitas submetidas aos processos de organofilização por ambas as metodologias realmente adquiriram o caráter organofílico,

além de complementar os resultados das análises de difração de raios-X de que foram obtidas bentonitas organofílicas.

#### **4.2.4 Avaliação do comportamento térmico e quantidade de sal quaternário de amônio incorporado nas bentonitas por análise termogravimétrica**

Nas Figuras 4.19 a 4.24 são apresentadas as curvas termogravimétricas (linhas sólidas) e as curvas das primeiras derivadas (linhas pontilhadas, que representam velocidade de decomposição) das bentonitas sódicas e das bentonitas organofilizadas com ambas as metodologias. Os resultados das análises de perdas de massas e temperaturas em que ocorreram as perdas de massa são estão na Tabela 4.12.

A análise das curvas termogravimétricas teve como objetivo principal a quantificação da massa de cloreto de diestearildimetilamônio intercalado nas bentonitas, conforme explicado na seção 3.3.4.4. No entanto, outras características também podem ser avaliadas, como a desidratação das bentonitas sódicas e a desidroxilação do argilomineral presente nas bentonitas tanto na forma sódica quanto organofílica.

As bentonitas sódicas podem ser caracterizadas por duas etapas de perda de massa que são de interesse para a comparação do comportamento térmico das bentonitas organofílicas. A primeira etapa é referente à desidratação, ou seja, perda de água adsorvida entre os poros das bentonitas e entre as galerias e superfícies das camadas do argilomineral, que ocorreu na faixa da temperatura ambiente a temperaturas pouco acima de 100°C. A segunda etapa é referente a desidroxilação do argilomineral, que ocorre na faixa de temperatura de 400-700°C (SANTOS, 1989).

Avaliando somente as curvas termogravimétricas das bentonitas sódicas a identificação da temperatura na qual ocorre perda de massa de hidratação pode ser feita com facilidade, no entanto, em alguns casos a identificação da faixa de temperatura em que ocorre a desidroxilação não é precisa, pois, pode estar associada a decomposição de alguma impureza ou componente da argila, e nesse caso pode haver uma sobreposição das curvas termogravimétricas.

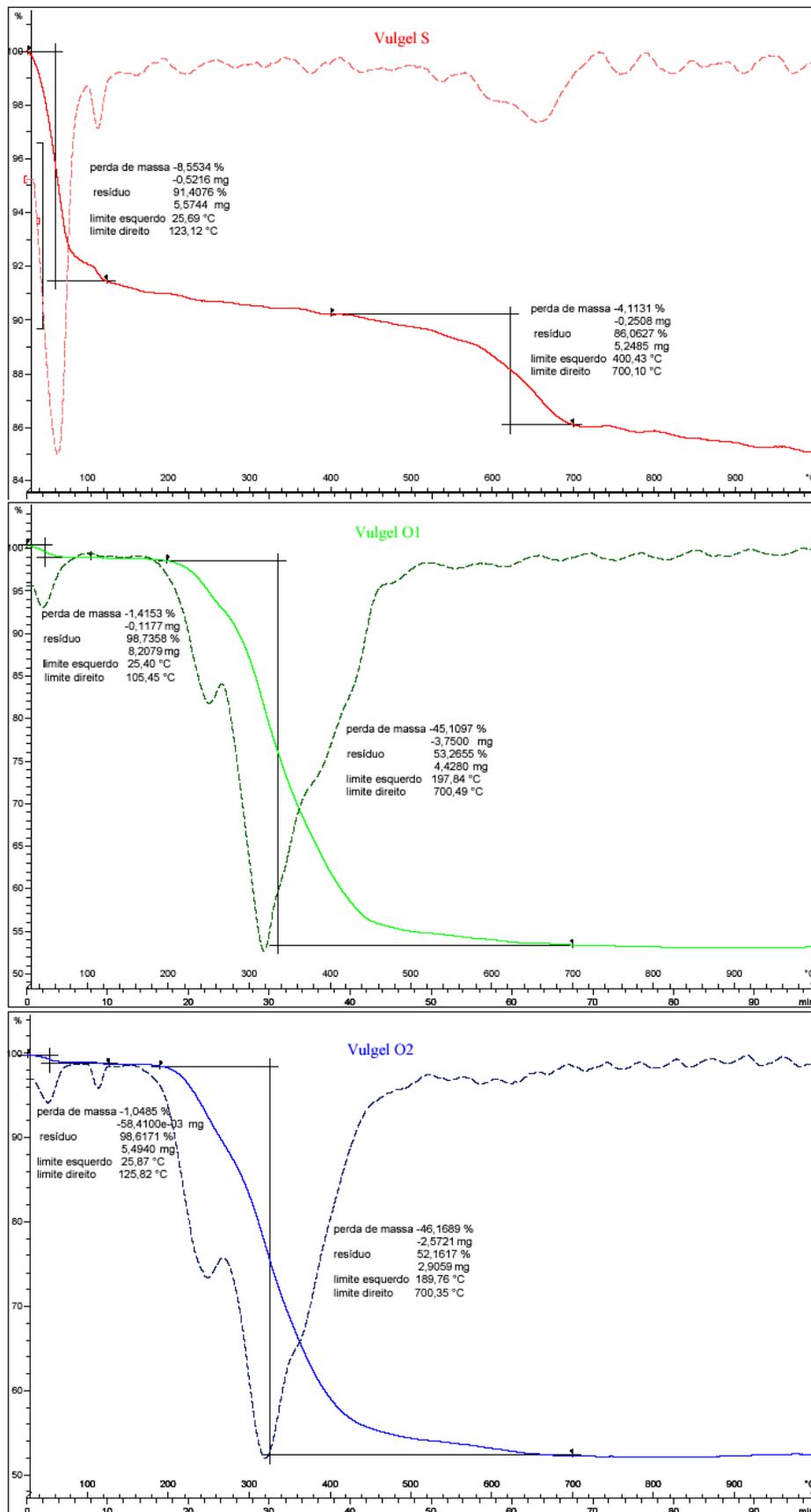


Figura 4.19 - Curvas termogravimétricas da Vulgel S, Vulgel O1 e Vulgel O2

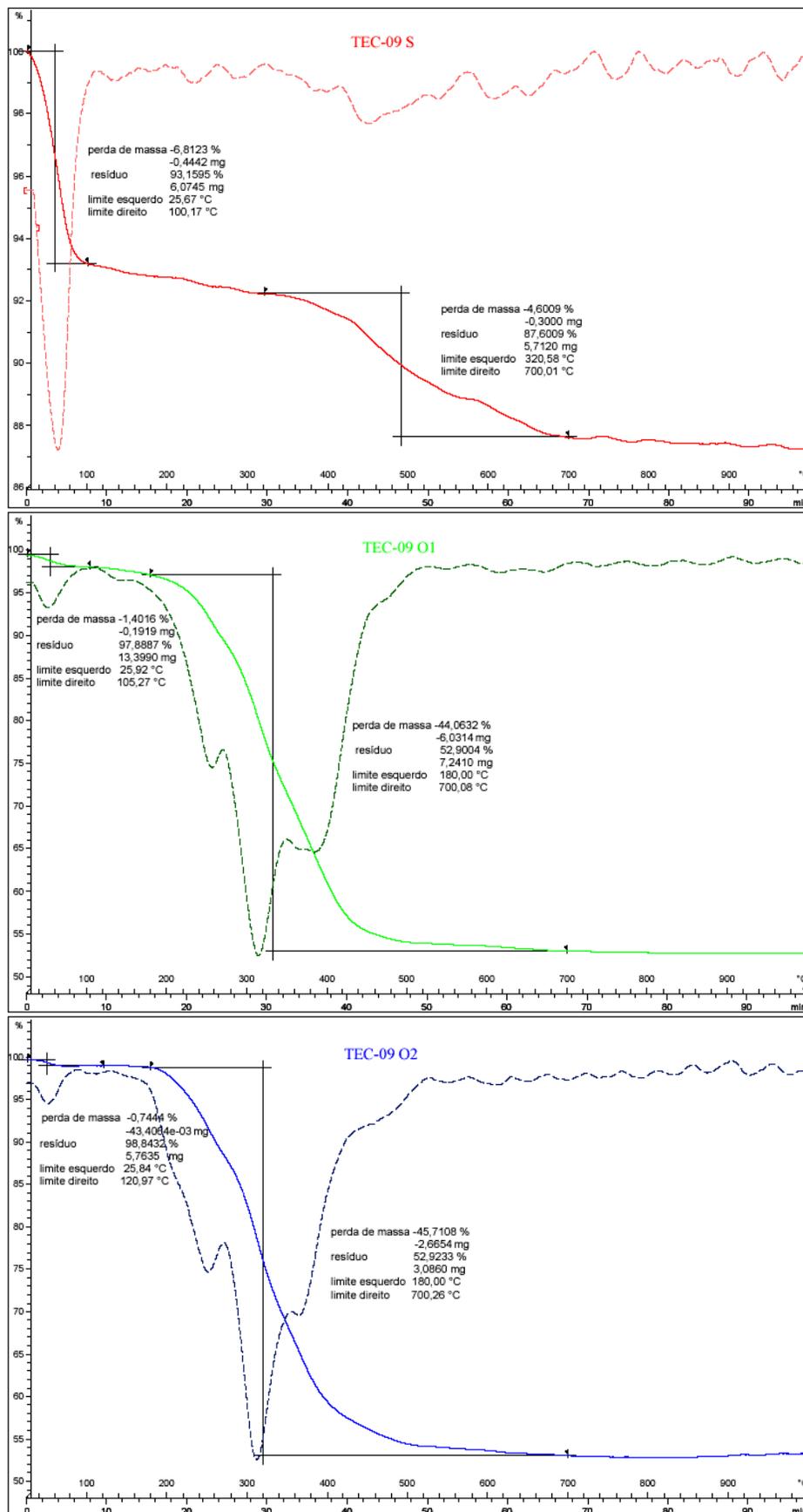


Figura 4.20 - Curvas termogravimétricas da TEC-09 S, TEC-09 O1 e TEC-09 O2

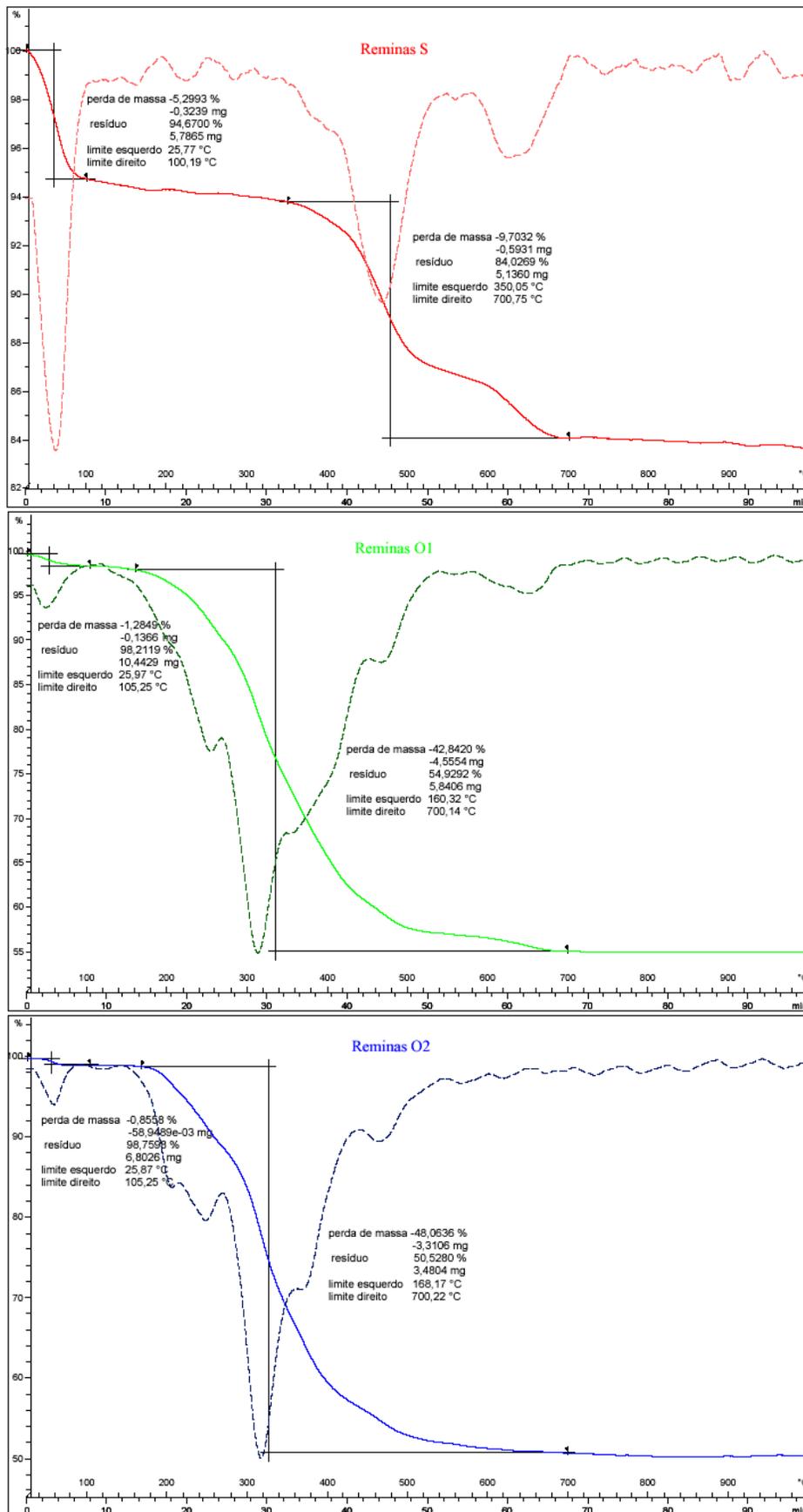


Figura 4.21 - Curvas termogravimétricas da Reminas S, Reminas O1 e Reminas O2

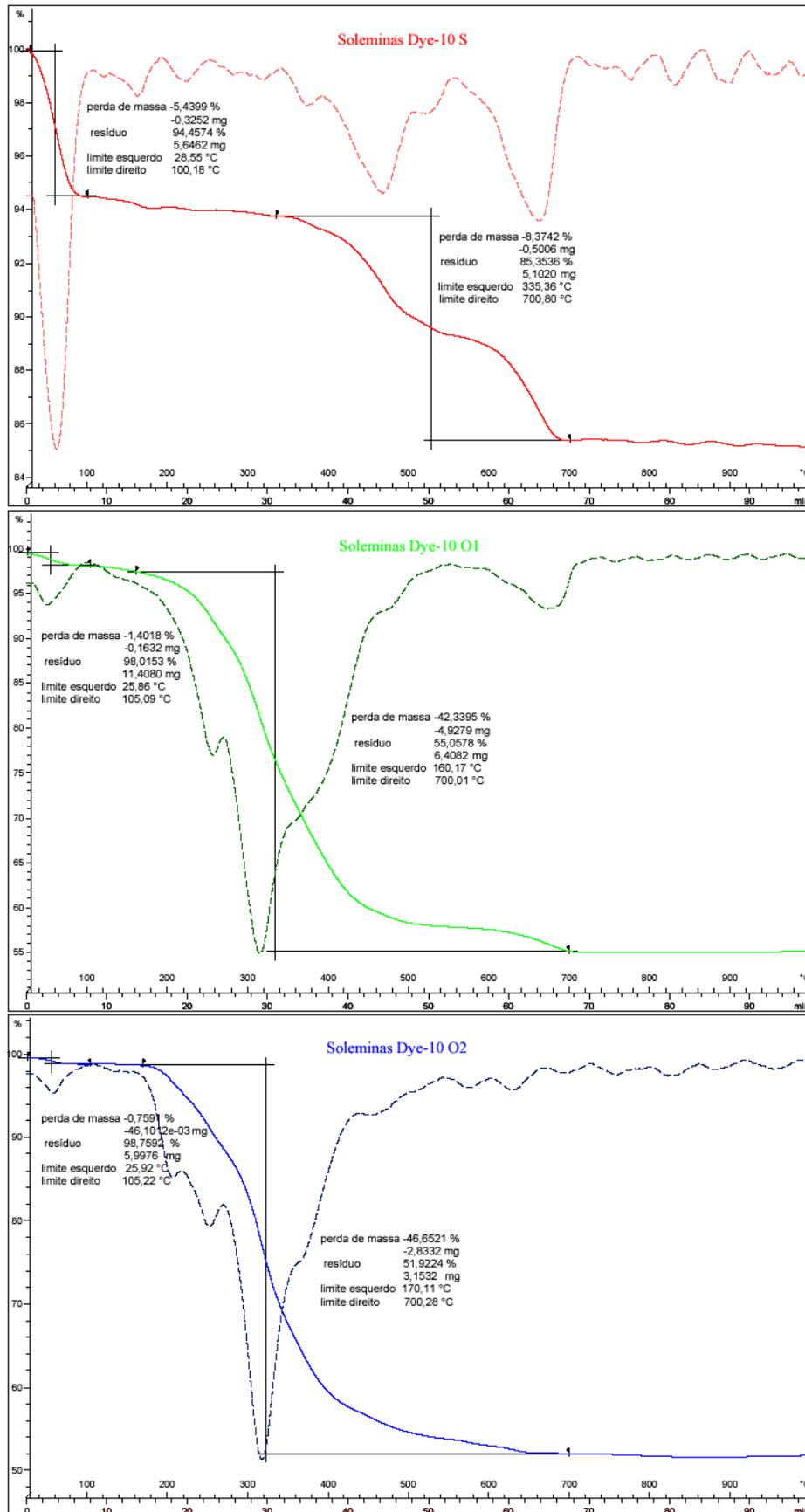


Figura 4.22 - Curvas termogravimétricas da Soleminas Dye-10 S, Soleminas Dye-10 O1 e Soleminas Dye-10 O2

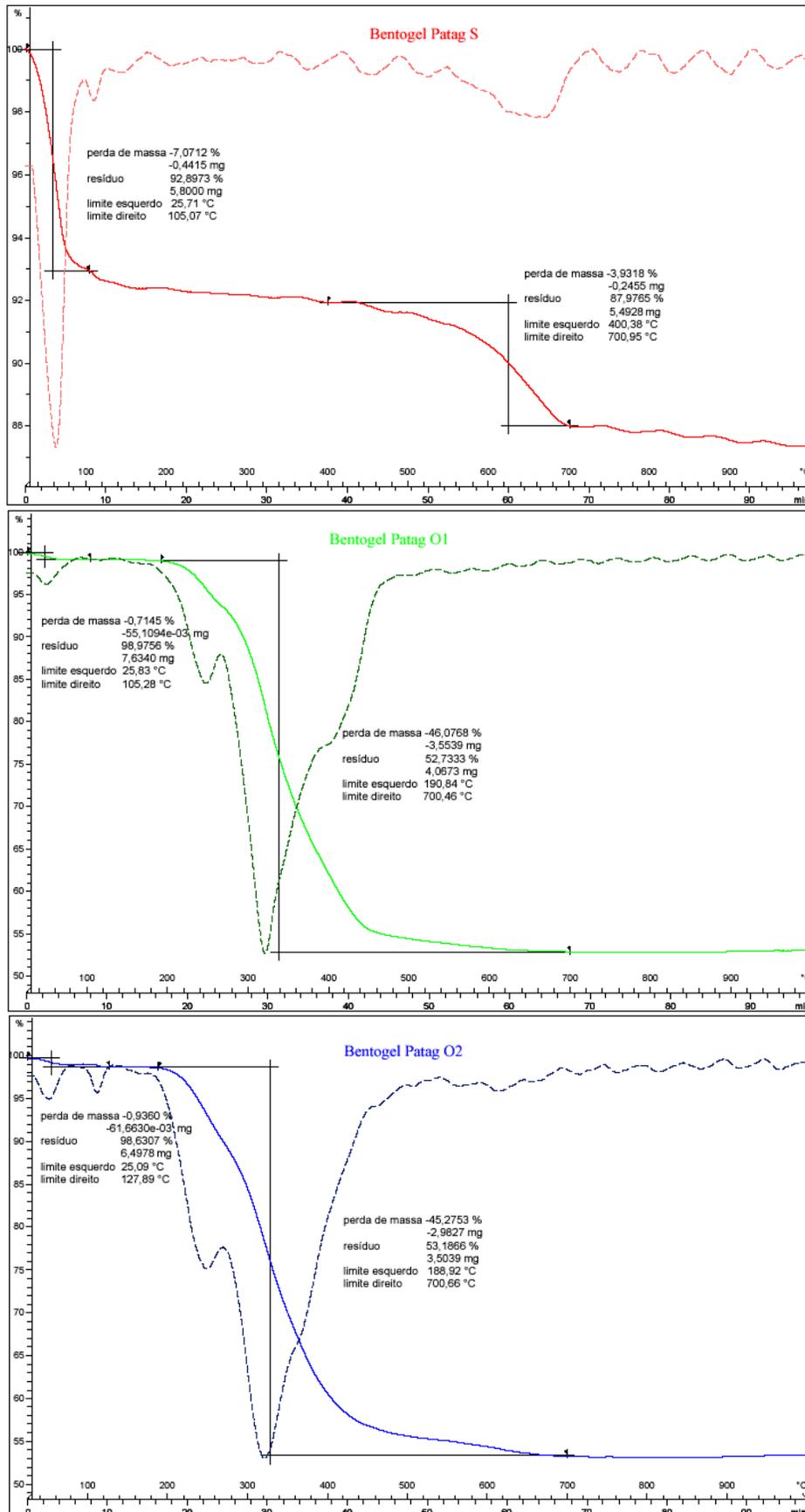


Figura 4.23 - Curvas termogravimétricas da Bentogel Patag S, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2

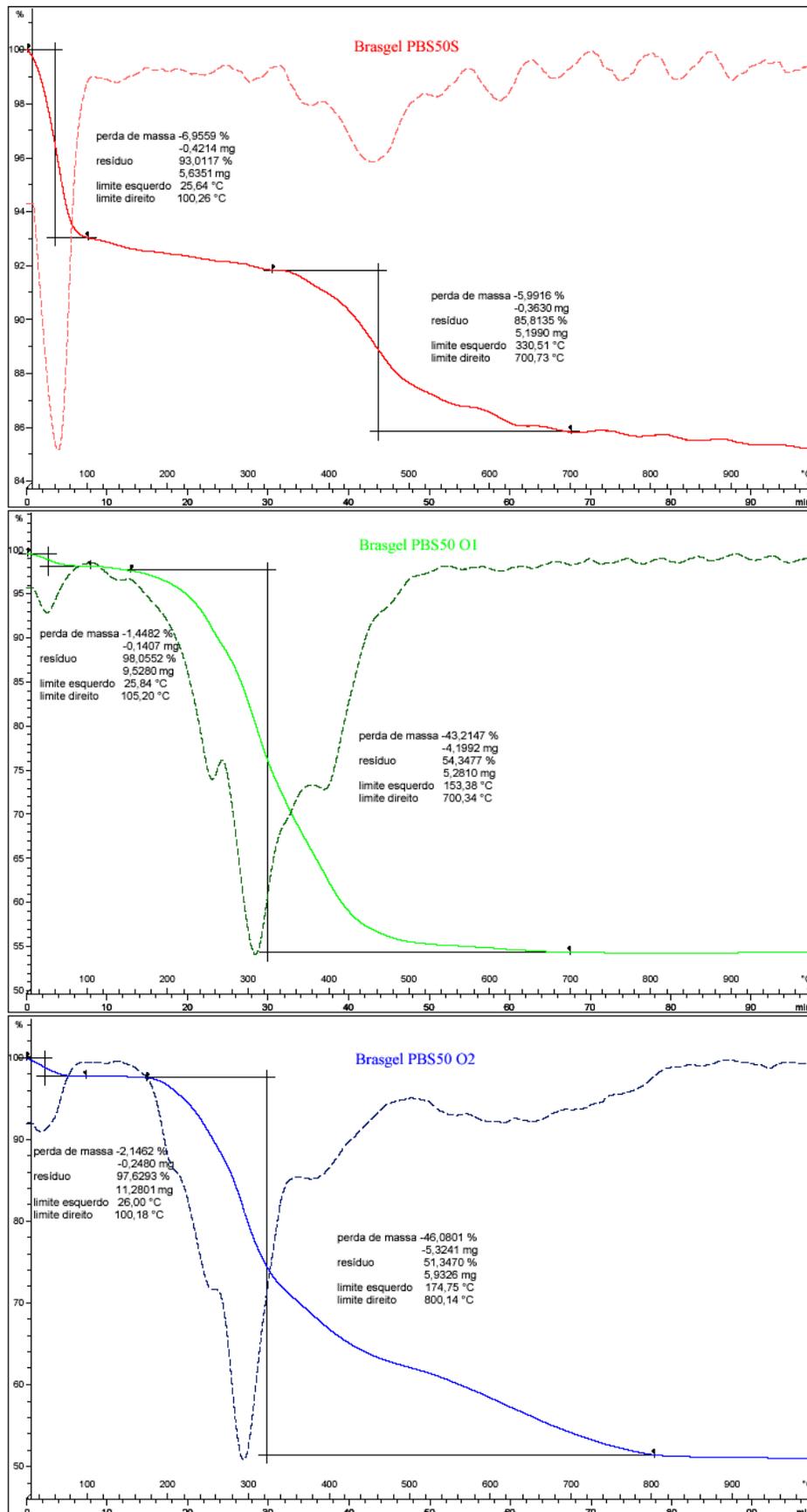


Figura 4.24 - Curvas termogravimétricas da Brasgel PBS50 S, Brasgel PBS50 O1 e Brasgel PBS50 O2

Tabela 4.12 - Resultados das análises termogravimétricas das bentonitas sódicas, organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido e do cloreto de diestearildimetilamônio Praepagen WB

Amostra	Desidratação		Decomposição do sal		desidroxilação + perda de impurezas	
	% massa	Faixa temp. (°C)	% massa*	Temp. inicial (°C)	% massa*	Faixa temp. (°C)
Vulgel S	8,5	25-123	-	-	4,5	400-700
Vulgel O1	1,4	25-105	43	198	2,7	final 700
Vulgel O2	1,05	25-125	44	190	2,7	final 700
TEC-09 S	6,8	25-100	-	-	4,9	320-700
TEC-09 O1	1,4	25-105	42	180	2,9	final 700
TEC-09 O2	0,7	25-120	43	180	2,9	final 700
Reminas S	5,3	25-100	-	-	10,2	350-700
Reminas O1	1,3	25-105	37	160	6,0	final 700
Reminas O2	0,8	25-105	43	170	6,0	final 700
Soleminas Dye-10 S	5,4	28-100	-	-	8,8	335-700
Soleminas Dye-10 O1	1,4	25-105	38	160	5,2	final 700
Soleminas Dye-10 O2	0,7	25-105	42	170	5,2	final 700
Bentogel Patag S	7,0	25-105	-	-	4,2	400-700
Bentogel Patag O1	0,7	25-105	44	190	2,5	final 700
Bentogel Patag O2	0,9	25-127	43	190	2,5	final 700
Brasgel PBS50 S	6,9	25-100	-	-	6,4	330-700
Brasgel PBS50 O1	1,4	25-105	40	153	3,8	final 700
Brasgel PBS50 O2	2,1	26-100	43	175	3,8	final 800
Cloreto de diestearildi- metilamônio	-	-	95	160	-	-

\* valores obtidos com base nos cálculos da sequência apresentada nas páginas 120 e 121 (exceto cloreto de diestearildimetilamônio)

Entre as bentonitas sódicas a Vulgel S foi a que apresentou maior porcentagem de água de hidratação, 8,5%, e a desidratação ocorreu entre 25-123°C, enquanto a menor

porcentagem de água de hidratação foi observada para a Reminas S, 5,3%, cuja desidratação ocorreu entre 25-100°C. Com relação à faixa de temperatura em que ocorre a desidroxilação somente a Vulgel S e a Bentogel Patag S apresentaram perdas definidas na região entre 400-700°C, cujas massas perdidas foram de 4,5% e 4,2%, respectivamente. A porcentagem de hidroxilas em uma montmorilonita, calculada pela sua fórmula ideal é em torno de 9%, sem considerar água de hidratação. No entanto, é coerente que esse valor seja menor nas bentonitas, pois o argilomineral está diluído na argila. Na TEC-09 S, Reminas S, Soleminas Dye-10 S e Brasgel PBS50 S as perdas de massa referente a região em que ocorre perda de hidroxilas iniciaram em temperaturas abaixo de 400°C, e as massas perdidas foram mais altas do que para a Vulgel S e a Bentogel Patag S. Entre essas quatro bentonitas a maior perda de massa foi observada para a Reminas S, 10,4%, na faixa de 350-700°C, e a menor para a TEC-09 S, 4,9%, na faixa de 320-700°C. Esses resultados sugerem que além de hidroxilas essas bentonitas também tiveram perda de alguma impureza ou componente da argila. A decomposição da impureza ou componente da argila começou um pouco abaixo da temperatura de inicial esperada para a desidroxilação, porém a temperatura final não pode ser determinada devido à sobreposição já mencionada.

Nas bentonitas organofílicas foram estudadas três regiões de decomposição, perda de água de hidratação ou água adsorvida, decomposição da massa dos cátions diestearildimetilamônio incorporada, e perda de hidroxilas ou a perda de hidroxilas + impurezas. A faixa em que ocorre perda de água de hidratação ou água adsorvida foi facilmente identificada pela similaridade com a faixa de temperatura em que ocorreu a perda nas bentonitas sódicas. A temperatura em que se inicia a decomposição dos cátions diestearildimetilamônio intercalados nas bentonitas também foi facilmente identificada pela similaridade com a faixa em que inicia a decomposição do cloreto de diestearildimetilamônio puro. Porém, as faixas de temperatura em que termina a decomposição dos cátions diestearildimetilamônio e onde começa a desidroxilação se sobrepõem em uma única curva, o que dificulta a identificação das faixas de temperatura em que ocorre cada evento.

Devido a essa dificuldade em identificar as faixas de decomposição da fase orgânica e a desidroxilação para quantificar a massa real de cátions diestearildimetilamônio incorporada nas bentonitas submetidas aos processos de organofilização, foi feita uma análise através de cálculos que embora não levam a resultados precisos são um bom

indicativo. Os cálculos levaram em consideração a água de hidratação das bentonitas sódicas, observada nas curvas termogravimétricas que ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 130°C, e a massa perdida na faixa de temperatura em que ocorre a desidroxilação, 400-700°C. Com isso foi calculada a massa de hidroxilas ou hidroxilas com alguma impureza perdida na mesma faixa (hidroxila + impurezas). Essa massa foi adotada como sendo a mesma perdida nas bentonitas sódicas, e, portanto descontando essa massa na proporção de massa de bentonita presente na bentonita organofílica obteve-se a massa de cátions orgânicos incorporados e a porcentagem de hidroxila ou hidroxila + impureza proporcional à massa de bentonita contida na forma organofílica. A seqüência dos cálculos realizados é explicada a seguir:

1. Cálculo aproximado da porcentagem de hidroxila ou hidroxila + impureza na bentonita sódica, descontando a massa de água perdida por evaporação

$$\% \text{ OH ou OH + impureza} = \frac{\text{massa perdida entre aproximadamente 400-700}^\circ\text{C}}{\text{massa de bentonita após perda água de hidratação}} \times 100$$

2. Cálculo da massa de hidroxila ou hidroxila + impurezas na bentonita organofílica com base na porcentagem de hidroxila ou hidroxila + impurezas da bentonita sódica

$$\text{massa OH ou OH + impureza} = \text{massa total bentonita organofílica após perda de água de hidratação} \times \% \text{ OH ou OH + impureza na bentonita sódica} \times \text{massa teórica de bentonita na bentonita organofílica (59,2\%)}$$

3. Cálculo da massa de cátions orgânicos incorporada na bentonita organofílica

$$\text{massa cátions orgânicos incorporada} = \text{massa total perdida entre } \sim 200 \text{ a } 700^\circ\text{C} - \text{massa OH ou OH + impureza}$$

4. Cálculo da porcentagem em massa de cátions orgânicos incorporado

$$\% \text{ cátions orgânicos} = \frac{\text{massa cátions orgânicos incorporada}}{\text{massa bentonita organofílica após perda água de hidratação}} \times 100$$

## 5. Cálculo da porcentagem em massa de OH ou OH + impureza na bentonita organofílica

$$\% \text{ OH} = \frac{\text{massa de OH ou OH e impureza na bentonita organofílica}}{\text{massa de bentonita organofílica após perda de água de hidratação}} \times 100$$

Nas bentonitas organofílicas em dispersão aquosa ocorreram pequenas perdas de massa na região entre 25-105°C, região em que ocorreu a desidratação das bentonitas sódicas, porém as massas perdidas foram bem menores. As perdas de massa variaram de 1,4% para a Vulgel O1, TEC-09 O1, Soleminas Dye-10 O1 e Brasgel PBS50 O1 a 0,7% para a Bentogel Patag O1. Isso mostra que embora as bentonitas tenham adquirido o caráter organofílico, uma pequena fração de água ficou adsorvida entre os poros ou nas superfícies das partículas, o que pode ter ocorrido porque a temperatura de secagem das bentonitas organofílicas foi 60°C e não permitiu que toda água fosse evaporada. O início da decomposição dos cátions orgânicos foi caracterizado por temperaturas próximas da temperatura inicial de decomposição do cloreto de diestearildimetilamônio puro, 160°C, cuja curva termogravimétrica é ilustrada na Figura 4.25.

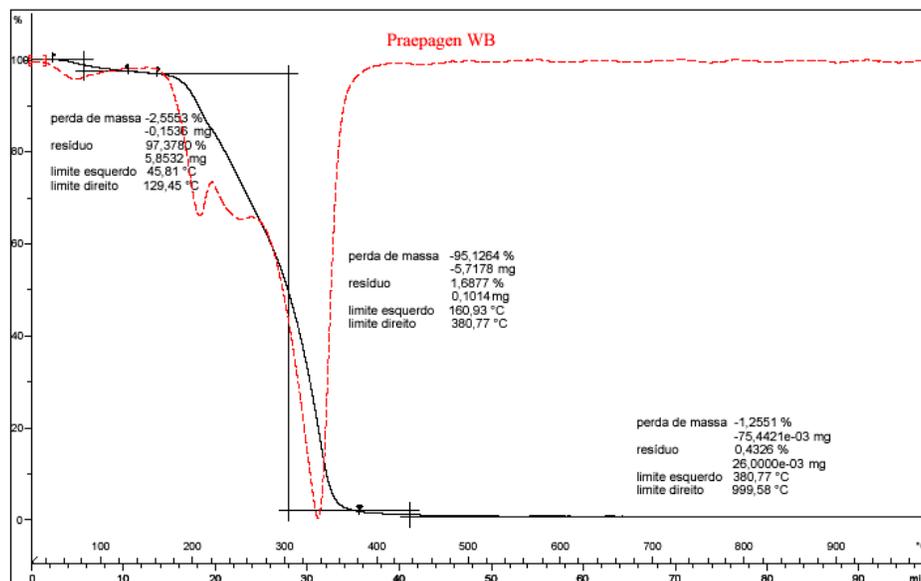


Figura 4.25 - Curva termogravimétrica do cloreto de diestearildimetilamônio Praepagen WB

A maior temperatura inicial de decomposição dos cátions diestearildimetilamônio incorporado nas bentonitas foi observada para a Vulgel O1 e ocorreu a 198°C, enquanto a menor temperatura foi observada para a Brasgel PBS50 O1 a 153°C. O ligeiro aumento na temperatura inicial de decomposição dos cátions diestearildimetilamônio nas bentonitas como a Vulgel O1, TEC-09 O1 e Bentogel Patag O1 pode ser devido ao fato de que os cátions estão mais fortemente ligados entre as camadas de argilomineral, conforme sugerido por Xi *et al.* (2004), do que nas demais bentonitas. A temperatura final de decomposição dos cátions diestearildimetilamônio não pode ser identificada devido à sobreposição das curvas conforme mencionado anteriormente. A maior perda massa de cátions diestearildimetilamônio foi observada para a Bentogel Patag O1, 44%, enquanto a menor perda foi observada para a Reminas O1, 37%.

Com relação à faixa de temperatura em que ocorreu a desidroxilação ou desidroxilação e perda de impureza, a temperatura inicial da perda de massa dessa fase não foi identificada, mas todas as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa apresentaram término da decomposição a 700°C, que é a temperatura esperada para o término da perda de hidroxilas, o que também ocorreu nas bentonitas sódicas. As massas perdidas nesta etapa são relativamente menores do que as massas perdidas nas bentonitas sódicas, no entanto, deve ser levada em conta que nas formas organofílicas existe a fração orgânica. A Vulgel O1 e a Bentogel Patag O1 apresentaram as menores perdas de massa, 2,7% e 2,5%, respectivamente. A Reminas O1 foi a que apresentou a maior perda de massa, 6,0%, o que também foi observado na sua forma sódica, mostrando que houve decomposição de alguma impureza ou outro componente da argila. Coincidentemente, a Reminas O1 foi a que apresentou menor massa de cátions diestearildimetilamônio, o que sugere que há impureza na bentonita, e a presença da mesma influenciou na incorporação dos cátions orgânicos. O mesmo comportamento foi observado para a Soleminas Dye-10 O1, que apresentou 5,2% de perda de massa na faixa de desidroxilação ou desidroxilação e perda de impureza, e teve 38% de massa de cátions diestearildimetilamônio incorporada.

As bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido apresentaram comportamento similar ao das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa. Na faixa de 25-127°C ocorreram perdas de água adsorvida, sendo a maior de massa para a Brasgel PBS50 O2, 2,1%, e a menor para a TEC-09 e Soleminas Dye-10 O2, 0,7%. Nessa metodologia de organofilização as bentonitas também foram secas a 60°C e como nas bentonitas

organofilizadas por dispersão aquosa uma pequena fração de água não foi evaporada. O início da decomposição dos cátions orgânicos também ocorreu na mesma faixa de temperatura observada para as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa. A maior temperatura inicial de decomposição dos cátions diestearildimetilamônio incorporado nas bentonitas foi observada para a Vulgel O2 e a Bentogel Patag O2 e ocorreu a 190°C, enquanto a menor temperatura foi observada para a Reminas O2 e a Soleminas Dye-10 O2 a 170°C. A temperatura final de decomposição dos cátions diestearildimetilamônio também não pode ser identificada. A maior perda massa de cátions diestearildimetilamônio foi observada para a Vulgel O2, 44%, enquanto a menor perda foi observada para a Soleminas Dye-10, 42%. Exceto para a Bentogel Patag O2, nas demais bentonitas a massa de cátions diestearildimetilamônio incorporada foi ligeiramente maior do que nas bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa. Essa diferença foi mais pronunciada na Reminas O2 e na Soleminas Dye-10 O2, que tiveram 6% e 4% a mais de fase orgânica, em comparação com as respectivas bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa que tiveram a incorporação dos cátions orgânicos influenciadas pela presença de impurezas, conforme discutido anteriormente. As massas ligeiramente maiores podem ser atribuídas ao fato de que as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido não passaram pela etapa de lavagem como as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa.

Com isso, os cátions diestearildimetilamônio livres ou em excesso não foram removidos, e é provável que tenham se ligado por forças de van de Waals à superfície de outros cátions já adsorvidos (trocados ou ligados a cátions trocáveis por interações íon-dípolo), conforme sugerido por Xi *et al.* (2007). Porém, na Vulgel O1 e O2, TEC-09 O1 e O2 e Bentogel Patag O1 e O2, as diferenças de massa são de apenas 1%, o que pode ser considerado mais um indicativo da eficiência da metodologia de organofilização em meio semi-sólido na obtenção de argilas organofílicas. Com relação à faixa de temperatura em que ocorreu a desidroxilação ou desidroxilação e perda de impureza os resultados são similares aos das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa, pois foi utilizada a mesma base de cálculo. Somente a bentonita Brasgel PBS50 O2 apresentou término da decomposição a 800°C e não a 700°C como nas demais bentonitas.

As temperaturas iniciais de decomposição dos cátions diestearildimetilamônio incorporado nas bentonitas são úteis como indicativo da temperatura em que as bentonitas organofílicas podem ser submetidas para o processamento dos nanocompósitos.

A massa de cátions orgânicos incorporada foi um pouco maior do que a massa teórica adicionada, 40,8 %, exceto para a Reminas O1, Soleminas Dye-10 O1 e Brasgel PBS O1. Isso pode ter ocorrido por dois fatores: o primeiro é que a massa de argila pesada não teve a fração de água de hidratação descontada e as amostras também não foram secas para não perder a hidratação dos cátions e conseqüentemente reduzir o espaçamento basal; o segundo fator é que a massa de sal foi pesada levando-se em conta a composição informada pelo fabricante (mencionada na seção 3.3.1.2) mas é possível que essa massa tenha sido menor, e somando-se os dois fatores resultou em um teor de fase orgânica ligeiramente maior. No entanto, o teor de fase orgânica está na ordem de grandeza do que foi adicionado.

As perdas de massa provenientes da decomposição dos cátions diestearildimetilamônio incorporados nas bentonitas organofílicas obtidas são próximas das perdas de massa das argilas organofílicas comerciais que são modificadas com sais quaternários de amônio similares ao utilizado neste trabalho, segundo dados encontrados nas fichas técnicas das mesmas. Entre as argilas da Southern Clay, a Cloisite 20A e a 15A que são modificadas com o sal quaternário de amônio nas concentrações de 95 e 125 meq/100 g de argila, respectivamente, apresentam perdas de massa de 38% e de 43%. As argilas Nanofil® 5 e 15 apresentam perda de massa de 35%, enquanto as argilas Nanofil 948 e 8 apresentam perda de massa de 45%. As argilas organofílicas da Laviosa Chemica Mineraria, Dellite 72T e 67G, apresentam perdas entre 37-41% e 43-48%, respectivamente.

Além disso, foi encontrado no trabalho de Zhang, Jiang e Wilkie (2006b), onde a argila foi modificada com um sal quaternário de amônio, que o teor de fase orgânica foi um pouco maior, de 62% do agente de modificação e 37,5% de argila inorgânica.

Os teores de fase orgânica, proveniente da incorporação dos cátions diestearildimetilamônio, estão na faixa de 40% em todas as bentonitas estudadas, o que é relativamente alto. Porém, segundo Engehardt (2002) da Sud-Chemie as argilas organofílicas para nanocompósitos precisam ser modificadas com agentes hidrofobizantes em teores de 20-40%, devido à elevada área superficial que a argila apresenta, ou seja, para recobrir toda a área superficial da argila é necessária uma alta concentração do agente de modificação. Somado a esse fator deve ser considerada a capacidade de troca de cátions da bentonita, que é a base de cálculo para adição do sal quaternário de amônio para modificar a superfície da argila, e não a porcentagem em massa com relação a massa de argila.

Comparando os resultados encontrados para as bentonitas organofilizadas com ambas as metodologias, é possível observar que apresentam comportamentos similares, mostrando que os cátions orgânicos podem ser incorporados nas bentonitas por qualquer uma das duas metodologias, e que a incorporação dos mesmos não foi significativamente influenciada pela metodologia adotada.

#### **4.2.5 Avaliação da morfologia das partículas das bentonitas por análise de microscopia eletrônica de varredura**

Em análise de partículas de argila/argilominerais, um conjunto de camadas é definido como partícula, enquanto um conjunto de partículas é um agregado, conforme ilustrado na Figura 4.26. Em função disso, pode-se distinguir camadas intermediárias (camadas interlamelares), interpartícula e poros interagregados. O arranjo de partículas ou agregados leva a diferentes morfologias, além do que todos os filossilicatos são porosos, contendo poros de diferentes tamanhos e formas (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

As Figuras 4.27 a 4.32 mostram as micrografias das seis bentonitas em estudo na forma sódica e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido, respectivamente, com 2.000 e 12.000 vezes de aumento.

Nas micrografias analisadas, com aumento de 2.000 vezes, é possível observar que as partículas das bentonitas têm formas e dimensões variadas, e de acordo com a Figura 4.26, as menores partículas são conjuntos de camadas, as de tamanho intermediário agregados de partículas e as maiores podem ser consideradas conjuntos de agregados de partículas, caracterizando uma distribuição heterogênea das mesmas.

A Tabela 4.13 lista as dimensões aproximadas das partículas e agregados de partículas (menores e das maiores partículas) observadas, que estão indicadas nas micrografias por setas vermelhas e traços azuis, respectivamente.

Exceto a Reminas O1 e da Reminas O2, as demais bentonitas apresentaram partículas com dimensões menores que 74  $\mu\text{m}$  característico da peneira utilizada na etapa de controle do tamanho de partículas durante a preparação das bentonitas organofílicas. Na Reminas O1 e Reminas O2 o tamanho de partículas superior à malha da peneira utilizada

pode ser devido à agregação das partículas após o peneiramento, o que também pode ocorrer nas demais bentonitas.

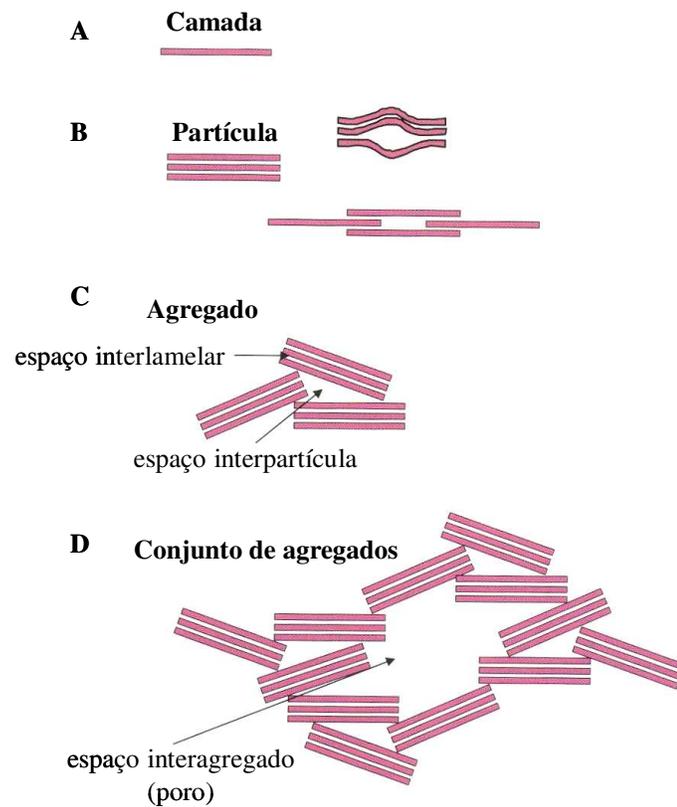


Figura 4.26 - Diagrama esquemático mostrando: A) uma camada de argilomineral; B) uma partícula, construída pelo empilhamento de camadas; translação e deformação de camadas pode gerar um poro lenticular; C) um agregado, mostrando um espaço interlamelar e um espaço interpartícula; e D) um conjunto de agregados, com um espaço interagregado (poro) no meio (adaptado de BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006)

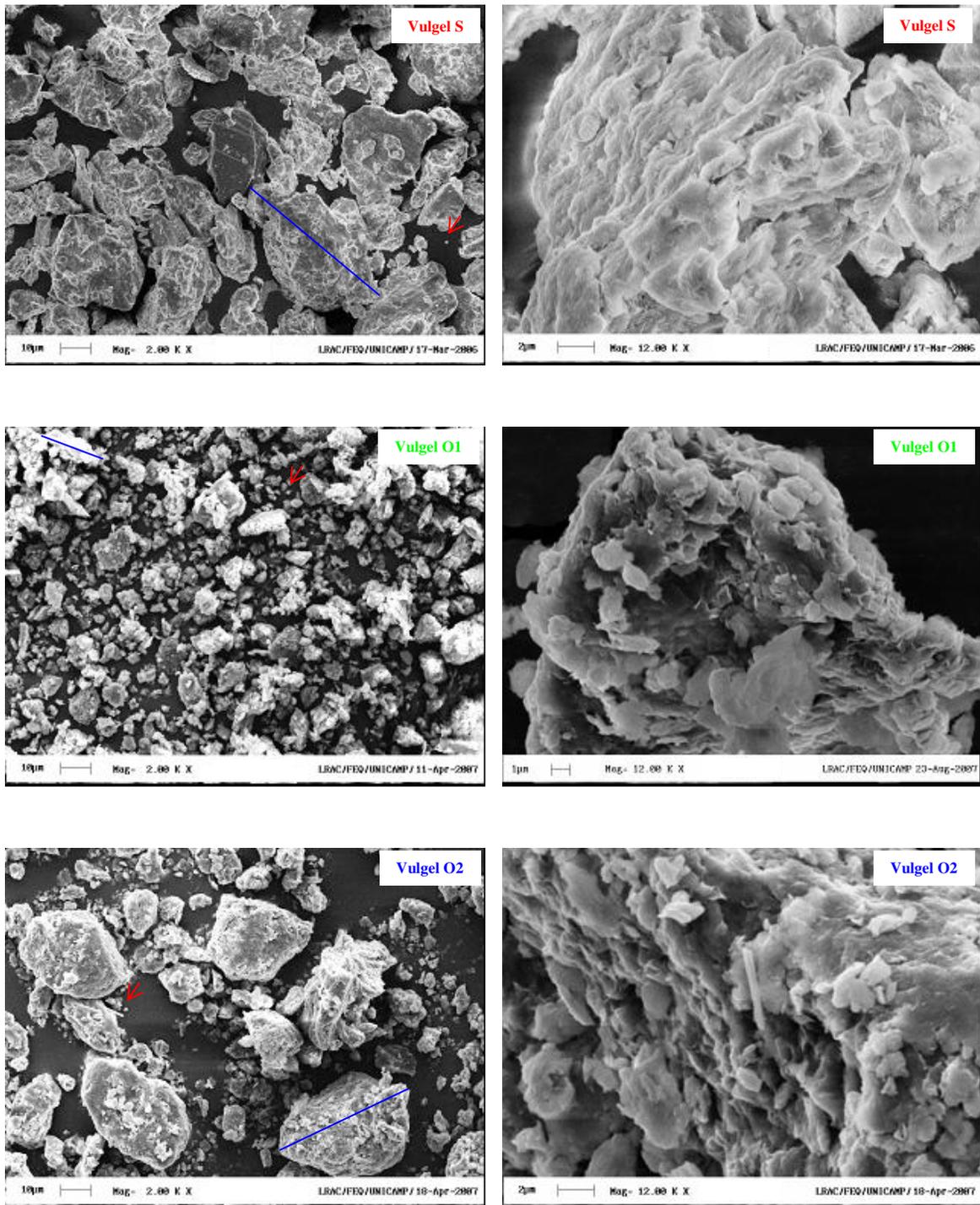


Figura 4.27 - Micrografias da Vulgel S, Vulgel O1 e Vulgel O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento

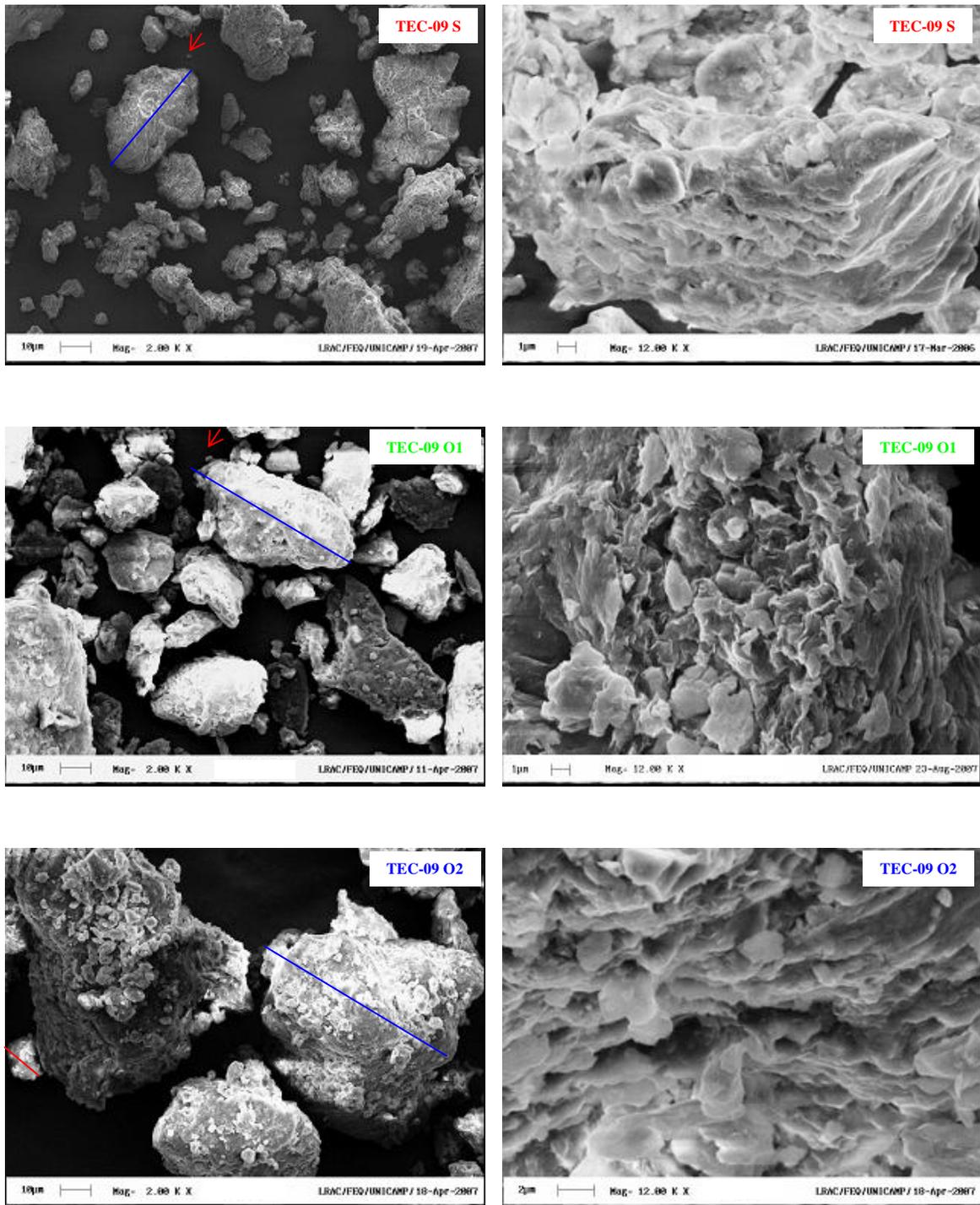


Figura 4.28 - Micrografias da TEC-09 S, TEC-09 O1 e TEC-09 O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento

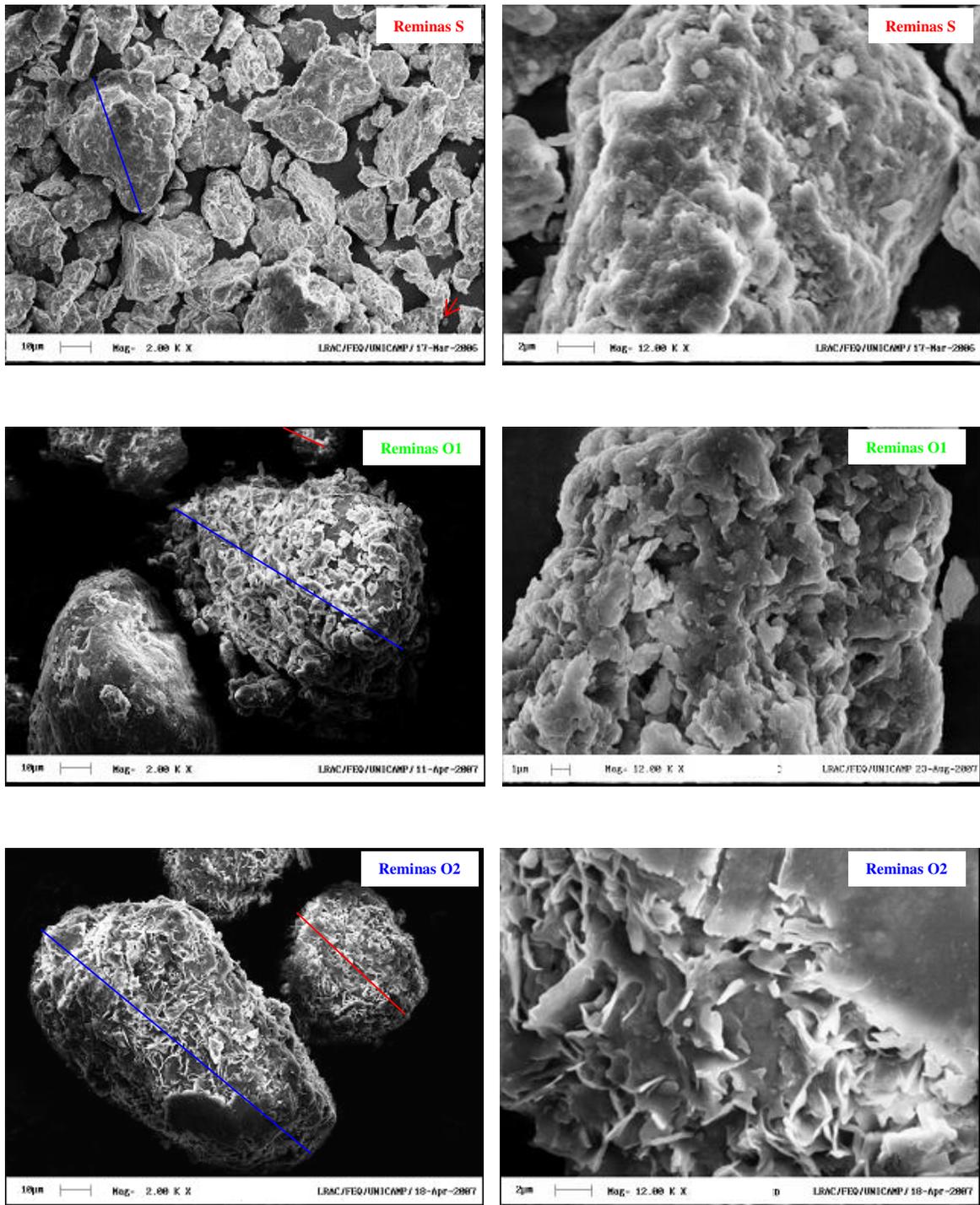


Figura 4.29 - Micrografias da Reminas S, Reminas O1 e Reminas O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento

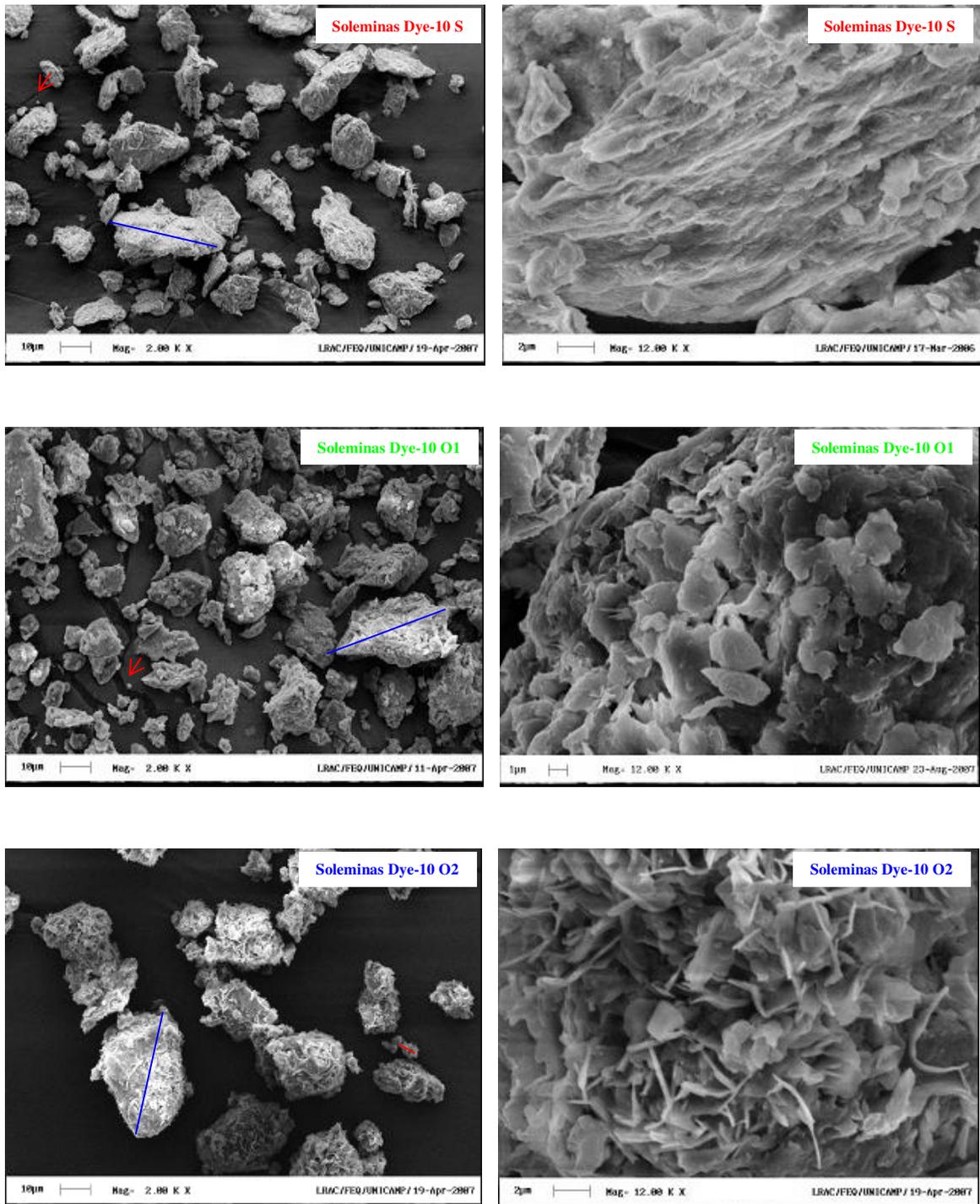


Figura 4.30 - Micrografias da Soleminas Dye-10 S, Soleminas Dye-10 O1 e Soleminas Dye-10 O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento

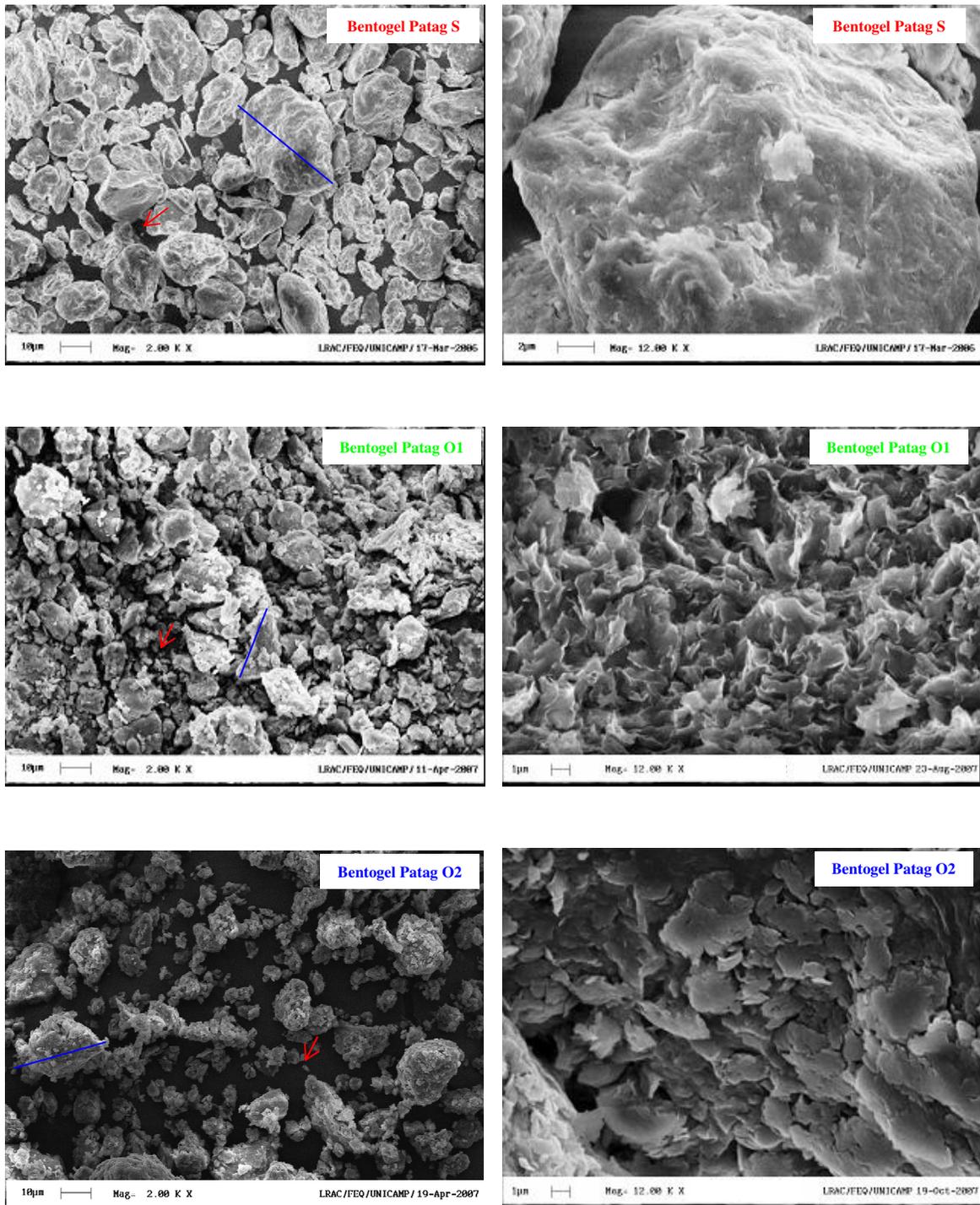


Figura 4.31 - Micrografias da Bentogel Patag S, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento

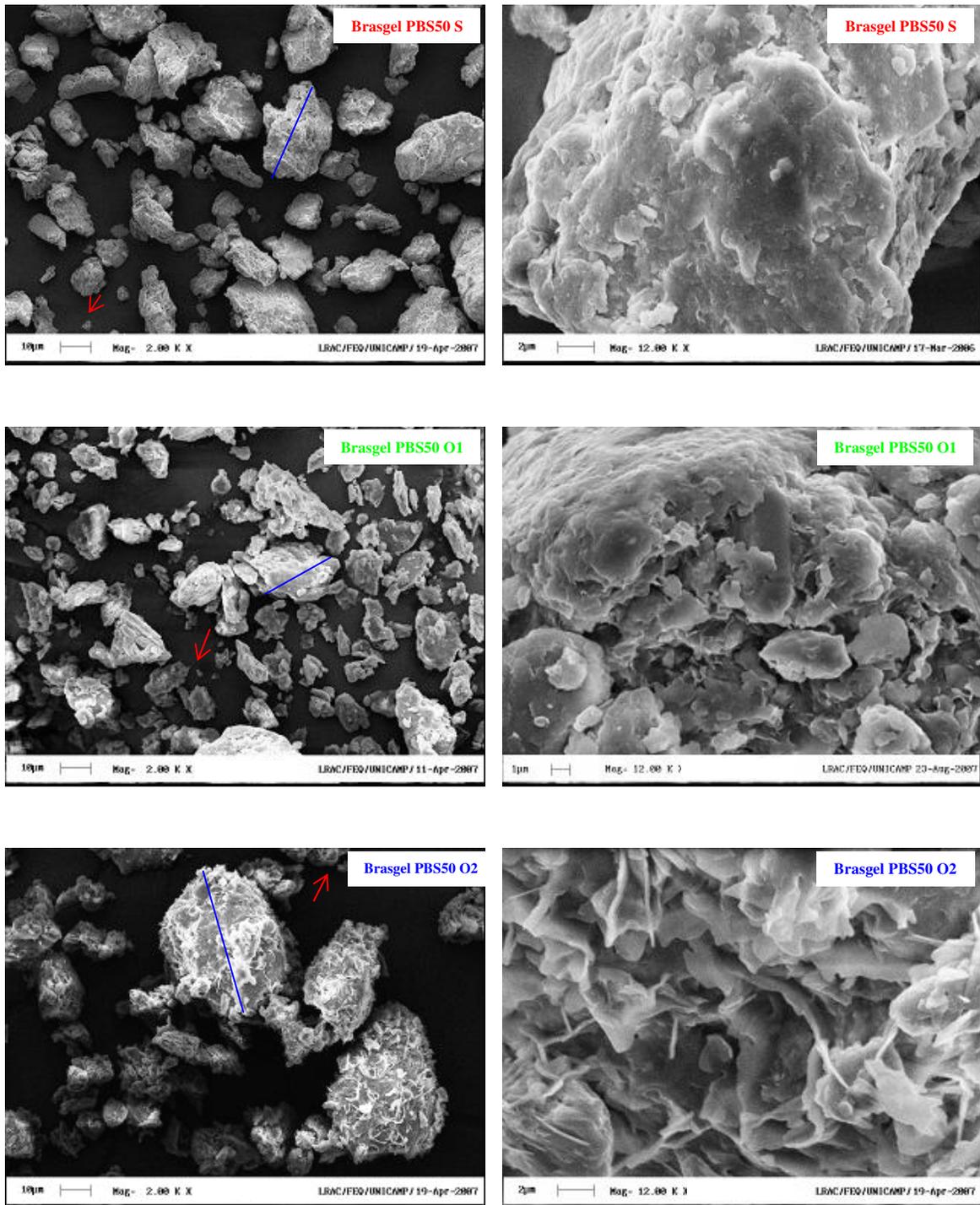


Figura 4.32 - Micrografias da Brasgel PBS50 S, Brasgel PBS50 O1 e Brasgel PBS50 O2 com 2.000 e 12.000 vezes de aumento

Tabela 4.13 - Dimensões aproximadas das maiores e menores partículas das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido

Bentonita	< partícula <sup>1</sup> µm	> partícula <sup>2</sup> µm
Vulgel S	2	53
Vulgel O1	2	19
Vulgel O2	2	44
TEC-09 S	2	39
TEC-09 O1	3	55
TEC-09 O2	14	69
Reminas S	3	47
Reminas O1	14	86
Reminas O2	47	110
Soleminas Dye-10 S	2	36
Soleminas Dye-10 O1	2	39
Soleminas Dye-10 O2	7	40
Bentogel Patag S	2	39
Bentogel Patag O1	3	25
Bentogel Patag O2	3	28
Brasgel PBS50 S	3	28
Brasgel PBS50 O1	2	25
Brasgel PBS50 O2	5	47

<sup>1</sup> refere-se à partículas de acordo com a Figura 4.26

<sup>2</sup> refere-se a agregados de partículas ou conjunto de agregados de partículas de acordo com a Figura 4.26

Por comparação entre as formas sódicas e as organofílicas, nas micrografias analisadas com aumento de 12.000 vezes, as bentonitas sódicas apresentaram agregados de partículas de aspecto aglomerado e compactas, o que pode ser atribuído às interações face a face e face a aresta, conforme sugerido por García-López *et al.* (2005). Nas bentonitas organofilizadas com ambas as metodologias, as partículas apresentam aspecto mais

expandido, que revela delaminação das camadas de argilomineral devido à presença dos cátions diestearildimetilamônio nas galerias e nas superfícies das camadas de argilomineral.

A Vulgel O1 e Vulgel O2, e TEC-09 O1 e TEC-09 O2 apresentaram morfologias similares. Entre a Reminas O1 e Reminas O2, Soleminas Dye-10 O1 e Soleminas Dye-10 O2 e Brasgel PBS50 O1 e Brasgel PBS50 O2, as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido apresentaram aspecto mais delaminado, enquanto a Bentogel Patag O1 apresentou maior delaminação das camadas em comparação a Bentogel Patag O2.

Não são encontrados na literatura muitos estudos de morfologia de partículas através da microscopia eletrônica de varredura, porém as morfologias de partículas que mais se aproximam dos resultados encontrados neste trabalho são as de García-López *et al.* (2005).

As análises de microscopia não permitem prever se toda massa de argila organofilizada foi delaminada, mas em conjunto com as demais técnicas de caracterização, especialmente a difração de raios-X é um bom indicativo de que ocorreu a intercalação dos cátions orgânicos. O aspecto expandido das camadas de argilomineral nas bentonitas organofílicas não é uniforme em toda a partícula (o que pode ser influenciado pela presença das outras frações que compõem a bentonita, como por exemplo, a sílica), mas sugere que a dispersão com intercalação ou esfoliação das camadas de argila em matriz polimérica para preparação de nanocompósitos será favorecida.

#### 4.2.6 Avaliação da área específica

A Tabela 4.14 mostra as áreas específicas das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido que foram obtidas por adsorção-dessorção de nitrogênio, e calculadas pelo software do equipamento pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller).

Nas bentonitas sódicas as áreas específicas variaram de 22 m<sup>2</sup>/g para a Bentogel Patag S e 64 m<sup>2</sup>/g para a Soleminas Dye-10 S. Com relação aos resultados obtidos por adsorção do azul de metileno, mostrados na Tabela 4.5, onde as áreas específicas variaram de 340 a 670 m<sup>2</sup>/g esses valores são bem menores, e além disso, as bentonitas argentinas Vulgel S e Bentogel Patag S tiveram as maiores áreas específicas com a adsorção do azul

de metileno e as menores áreas com a adsorção-dessorção do nitrogênio. No entanto, os valores obtidos não são comparáveis uma vez que o azul de metileno é adsorvido pela fração de argilomineral presente na bentonita, e a medida da área específica obtida por adsorção-dessorção de nitrogênio é uma área das partículas das bentonitas, que muitas vezes são aglomerados de partículas conforme avaliado pela análise microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 4.14 - Áreas específicas das bentonitas sódicas e organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido

Bentonita	Área Específica BET m <sup>2</sup> /g
Vulgel S	24
Vulgel O1	3
Vulgel O2	0,9
TEC-09 S	62
TEC-09 O1	0,7
TEC-09 O2	0,8
Reminas S	51
Reminas O1	1
Reminas O2	0,3
Soleminas Dye-10 S	64
Soleminas Dye-10 O1	1,3
Soleminas Dye-10 O2	0,9
Bentogel Patag S	22
Bentogel Patag O1	1,3
Bentogel Patag O2	1,9
Brasgel PBS50 S	52
Brasgel PBS50 O1	1,4
Brasgel PBS50 O2	1

Nas bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido foram obtidas áreas específicas muito inferiores as das bentonitas sódicas, variando de 3 m<sup>2</sup>/g para a Vulgel O1 a 0,3 m<sup>2</sup>/g para a Reminas O2. Embora pequenas variações sejam esperadas, essas variações são muito grandes considerando que o controle granulométrico adotado foi o mesmo para as formas sódicas e organofílicas das bentonitas. Isto sugere que as áreas específicas das bentonitas organofilizadas por ambas as metodologias não puderam ser medidas com precisão, o que pode ter ocorrido pelo impedimento da entrada do nitrogênio nas partículas das bentonitas causado pela presença da fase orgânica, ou seja, os cátions diestearildimetilamônio intercalados, que está presente em concentração relativamente alta. Esses resultados corroboram com os encontrados por Yilmaz e Yapar (2004), explicados na seção 2.6.4, que também não puderam medir a área específica para argilas modificadas com sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100 g argila o que igualmente foi sugerido ser devido à presença da fase orgânica.

#### **4.2.7 Conclusões parciais**

Das seis bentonitas submetidas aos dois processos de organofilização todas tiveram os cátions diestearildimetilamônio intercalados entre as camadas estruturais e adquiriram caráter organofílico, porque apresentaram:

- espaçamento basal maior do que as bentonitas sódicas, o que indica a intercalação dos cátions diestearildimetilamônio entre as camadas do argilomineral;
- presença do elemento carbono (não detectado nas bentonitas sódicas), provenientes dos cátions diestearildimetilamônio intercalados;
- capacidade de inchamento em xileno que não foi observada nas bentonitas sódicas, porém, não apresentaram capacidade de inchamento em água, caracterizando o caráter organofílico/hidrofóbico adquirido com a organofilização;
- faixa de decomposição térmica característica do cloreto de diestearildimetilamônio, com temperaturas iniciais de decomposição variando entre 153 e 198°C, mostrando que podem ser submetidas ao processamento dos nanocompósitos na faixa de temperatura de fusão da matriz polipropileno;
- teor da fase orgânica incorporada entre 37% e 44%;

- partículas com morfologia expandida quando comparadas às partículas das bentonitas sódicas que têm aspecto mais aglomerado e compacto, o que pode ser considerado mais um indicativo da intercalação dos cátions diestearildimetilamônio entre as camadas de argilomineral presente nas bentonitas;

- impossibilidade de medir áreas específicas, o que pode ser atribuído ao impedimento da entrada do nitrogênio nas partículas das bentonitas causado pelos cátions diestearildimetilamônio presente nas bentonitas organofílicas.

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PARTE EXPERIMENTAL 3 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM AS BENTONITAS ORGANOFÍLICAS

#### 4.3.1 Aspecto visual dos corpos de prova

Os corpos de prova dos nanocompósitos que foram preparados com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa em meio semi-sólido na microextrusora HAAKE MiniLab II são mostrados nas Figuras 4.33 e 4.34.

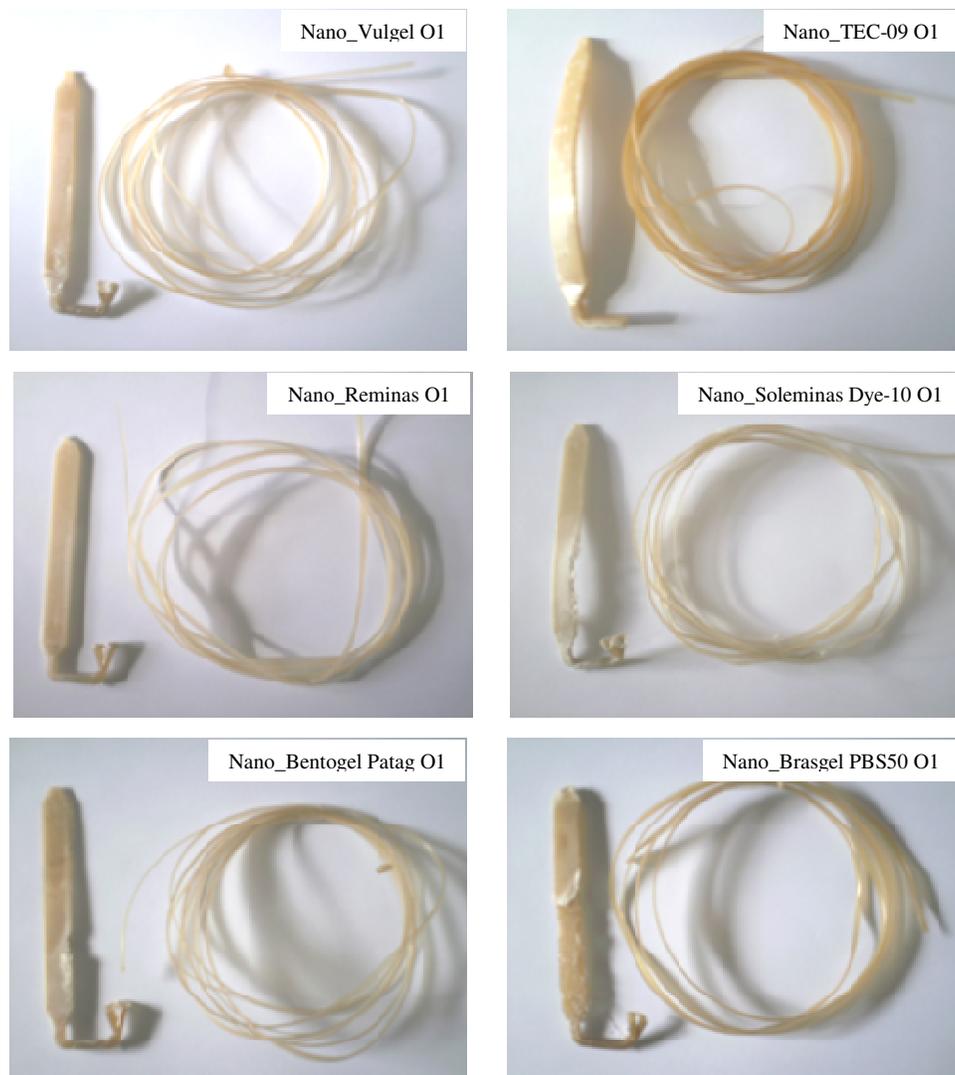


Figura 4.33 - Corpos de prova dos nanocompósitos preparados na microextrusora HAAKE MiniLab II com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa

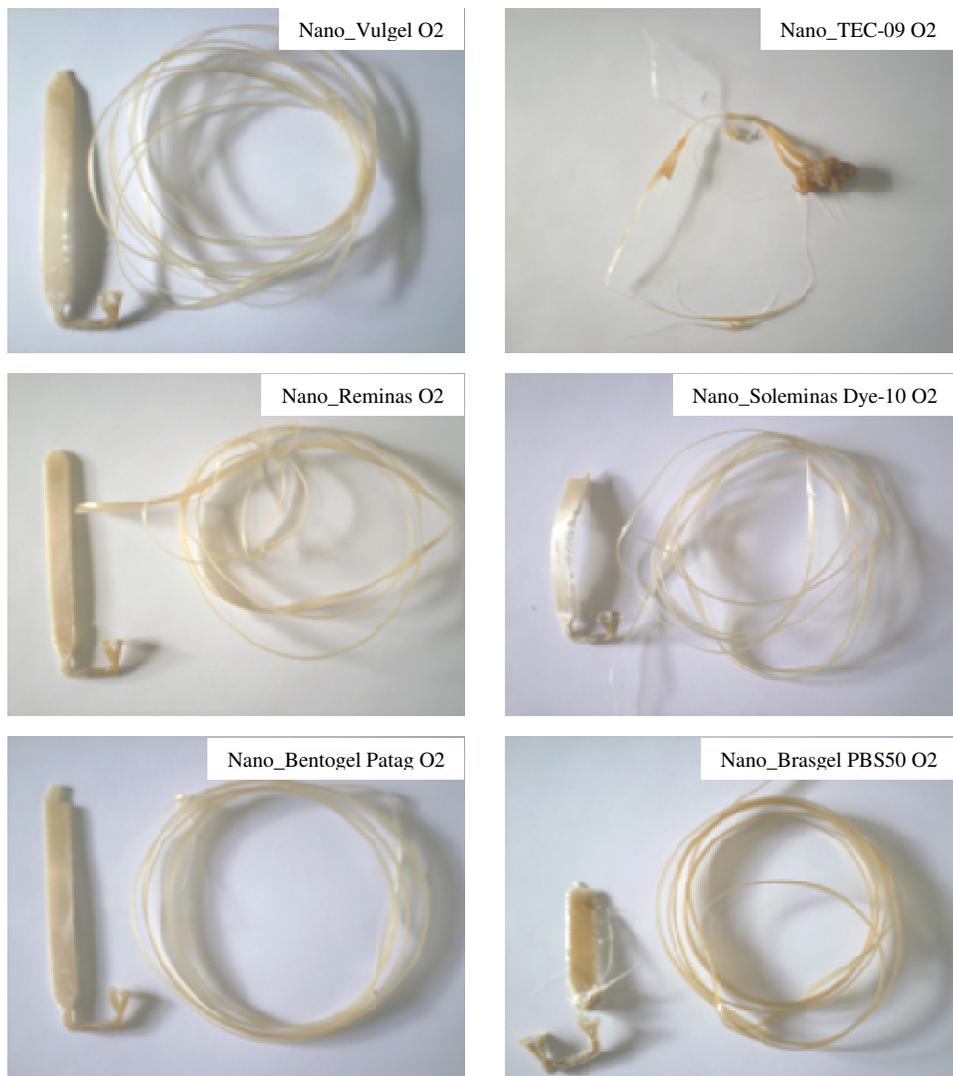


Figura 4.34 - Corpos de prova dos nanocompósitos preparados na microextrusora HAAKE MiniLab II com as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido

Todas as amostras apresentaram aspecto translúcido e coloração característica da respectiva bentonita com a qual o nanocompósito foi preparado, além da ausência de aglomerados de bentonita, o que mostra que houve uma boa dispersão das bentonitas organofílicas na matriz polimérica. O aspecto translúcido em materiais compósitos ocorre quando as partículas têm tamanho médio menor que o comprimento de onda da luz visível. O aspecto translúcido e a coloração castanha também foram observados nos nanocompósitos preparados em trabalho prévio, Paiva (2005), com a mesma matriz e a argila organofílica comercial Cloisite 20A.

### 4.3.2 Avaliação do torque, pressões e viscosidades monitorados durante o processamento dos nanocompósitos

Conforme explicado anteriormente na seção 3.4.2, durante todo processamento dos nanocompósitos foram monitorados o torque e as pressões na entrada e na saída do canal *backflow*, cujos relatórios de processamento estão no APÊNDICE C. Para avaliar a variação do torque, das pressões na entrada e na saída do canal *backflow* e as viscosidades foram selecionados três pontos, ou seja, os valores em cinco minutos (tempo após o qual se observou nos gráficos dos relatórios de processamento que houve uma estabilização do processamento), em dez minutos e em quinze minutos. Os valores do torque, das pressões na entrada e saída do canal *backflow* e das viscosidades em cinco, dez e quinze minutos são apresentados nas Tabelas 4.15 a 4.17.

O torque durante o processamento dos nanocompósitos não apresentou variações significativas comparando-se todas as amostras em estudo, conforme dados apresentados na Tabela 4.15. Comparando os valores de torque entre as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa com as organofilizadas em meio semi-sólido não ocorreram variações que mostrem influência no processamento com relação ao tipo de metodologia empregada na organofilização das bentonitas.

A comparação do tempo de processamento entre cinco e quinze minutos para ambos os nanocompósitos preparados com as bentonitas organofílicas preparadas por dispersão aquosa e em meio semi-sólido, mostra que em algumas bentonitas há uma ligeira queda do torque de cinco para dez e quinze minutos, enquanto em outras os valores permaneceram iguais ou apresentaram um mínimo aumento.

Entre todos os nanocompósitos o torque variou de 0,58 N.m para Nano\_TEC-09 O1 com cinco minutos de processamento, a 0,49 N.m para o Nano\_Brasgel PBS50 O2 com quinze minutos de processamento, porém esses valores isolados não indicam variação do processamento, pois estão na mesma faixa dos demais valores das outras amostras em estudo.

Tabela 4.15 - Torque da microextrusora HAAKE MiniLab II durante o processamento dos nanocompósitos em cinco, dez e quinze minutos

Nanocompósitos	Torque (N.m)		
	5 min	10 min	15 min
Nano_Vulgel O1	0,55	0,53	0,53
Nano_Vulgel O2	0,54	0,53	0,52
Nano_TEC-09 O1	0,58	0,56	0,57
Nano_TEC-09 O2	0,55	0,56	0,54
Nano_ReminasO1	0,57	0,54	0,54
Nano_Reminas O2	0,55	0,52	0,54
Nano_Soleminas Dye-10 O1	0,55	0,55	0,54
Nano_Soleminas Dye-10 O2	0,55	0,54	0,54
Nano_Bentogel Patag O1	0,53	0,52	0,52
Nano_Bentogel Patag O2	0,55	0,54	0,52
Nano_Brasgel PBS50 O1	0,56	0,52	0,51
Nano_Brasgel PBS50 O2	0,56	0,51	0,49

Na Tabela 4.16 são apresentados os valores das pressões na entrada e saída do canal *backflow*, p-D1 e p-D3, durante o processamento dos nanocompósitos em cinco, dez e quinze minutos. Os resultados mostram que a p-D1 foi sempre maior do que a p-D3 nos três pontos avaliados, e além disso, a p-D1 foi ligeiramente maior em cinco minutos de processamento.

Comparando os valores das pressões p-D1 e p-D3 entre os nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa com as organofilizadas em meio semi-sólido não ocorreram variações que mostrem influência no processamento com relação ao tipo de metodologia empregada na organofilização das bentonitas.

A comparação do tempo de processamento para ambos os nanocompósitos preparados com as bentonitas organofílicas preparadas por dispersão aquosa e em meio semi-sólido, mostra que em algumas bentonitas ocorreu uma ligeira queda da p-D1 e da p-D3 de cinco para dez e quinze minutos, enquanto em outras os valores permaneceram iguais ou apresentaram um mínimo aumento.

Tabela 4.16 - Pressões na entrada (p-D1) e na saída (p-D3) do canal *backflow* durante o processamento dos nanocompósitos em cinco, dez e quinze minutos

Nanocompósitos	Pressões p-D1 e p-D3 ( $10^5$ Pa)					
	5 min		10 min		15 min	
	p-D1	p-D3	p-D1	p-D3	p-D1	p-D3
Nano_Vulgel O1	29,2	16,8	27,6	15,7	27,0	15,7
Nano_Vulgel O2	28,3	16,0	27,0	15,4	25,8	14,6
Nano_TEC-09 O1	31,8	18,2	29,7	16,9	29,2	16,3
Nano_TEC-09 O2	29,0	17,0	28,8	16,8	27,0	15,3
Nano_Reminas O1	28,6	16,0	28,3	15,9	27,4	15,4
Nano_Reminas O2	27,6	15,7	26,3	14,5	27,0	15,5
Nano_Soleminas Dye-10 O1	28,8	16,1	27,9	15,7	28,3	15,9
Nano_Soleminas Dye-10 O2	29,7	16,8	29,2	16,2	28,8	15,8
Nano_Bentogel Patag O1	27,4	15,1	25,6	14,0	26,7	15,0
Nano_Bentogel Patag O2	28,1	15,5	28,1	15,7	27,4	15,0
Nano_Brasgel PBS50 O1	29,2	16,1	27,6	15,2	24,3	13,2
Nano_Brasgel PBS50 O2	28,7	15,9	25,7	14,1	23,4	12,7

Entre todos os nanocompósitos, o Nano\_TEC-09 O1 foi o que apresentou valores ligeiramente maiores de p-D1 e p-D3 em todos os pontos avaliados, enquanto o Nano\_Bentogel Patag O apresentou os menores valores de p-D1 e p-D3 em cinco e dez minutos,  $27,4 \cdot 10^5$  Pa,  $15,1 \cdot 10^5$  Pa,  $25,6 \cdot 10^5$  Pa e  $14,0 \cdot 10^5$  Pa, respectivamente. Porém, esses valores isolados não indicam variação do processamento, pois estão na mesma faixa dos demais valores das outras amostras em estudo.

Na Tabela 4.17 são apresentados os valores das viscosidades em cinco, dez e quinze minutos de processamento. A viscosidade foi calculada com a equação (4.5):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{equação (4.5)}$$

onde:

$\eta$  = viscosidade

$\tau$  = tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento

A tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento foram calculadas utilizando o software do equipamento, que possui todas as equações e parâmetros necessários para tais cálculos. No APÊNDICE D é apresentada uma Tabela com as fórmulas e os cálculos previamente efetuados com os parâmetros de processamento para obtenção das viscosidades com a equação 4.5.

Comparando os valores de viscosidade entre os nanocompósitos preparados com bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa com as organofilizadas em meio semi-sólido, assim como para o torque e as pressões no canal *backflow*, não ocorreram variações que mostrem influência no processamento com relação ao tipo de metodologia empregada na organofilização das bentonitas.

A comparação do tempo de processamento para os nanocompósitos preparados com as bentonitas organofílicas obtidas por dispersão aquosa e em meio semi-sólido, mostra que em algumas bentonitas ocorreu uma ligeira queda da viscosidade de cinco para dez e quinze minutos, enquanto em outras os valores permaneceram iguais ou apresentaram um mínimo aumento, o que também não pode ser considerado como variações significativas no processamento.

Entre todos os nanocompósitos a maior viscosidade foi do Nano\_TEC-09 O1, 44,1 Pa.s, com cinco minutos de processamento, enquanto o menor valor foi observado para o Nano\_Brasgel PBS50 O2, 34,7 Pa.s com quinze minutos de processamento. Porém, esses valores isolados não indicam variação do processamento, pois os demais valores estão na mesma faixa dos valores das outras amostras em estudo.

Tabela 4.17 - Viscosidades em cinco, dez e quinze minutos de processamento dos nanocompósitos

Nanocompósitos	$\eta$ Pa.s		
	5 min	10 min	15 min
Nano_Vulgel O1	40,2	38,6	36,7
Nano_Vulgel O2	39,9	37,6	36,3
Nano_TEC-09 O1	44,1	41,5	41,9
Nano_TEC-09 O2	38,9	38,9	38,0
Nano_Reminas O1	40,2	40,2	38,9
Nano_Reminas O2	38,6	38,3	37,3
Nano_Soleminas Dye-10 O1	41,2	39,6	40,2
Nano_Soleminas Dye-10 O2	41,2	42,2	42,2
Nano_Bentogel Patag O1	39,9	37,6	38,0
Nano_Bentogel Patag O2	40,9	40,2	40,2
Nano_Brasgel PBS50 O1	42,5	40,2	36,0
Nano_Brasgel PBS50 O2	41,5	37,6	34,7

A avaliação do torque, das pressões de entrada e saída, p-D1 e p-D3 no canal *backflow* e da viscosidade durante o processamento dos nanocompósitos, mostra que todas as bentonitas organofílicas em estudo puderam ser processadas nas mesmas condições de processamento e se comportaram de maneira similar, tanto pela metodologia de organofilização quanto pelos diferentes tipos de bentonitas em estudo. Os dados avaliados não puderam ser comparados com outros dados da literatura porque não foram encontrados estudos similares.

### 4.3.3 Avaliação do tipo de estrutura obtida por difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido, em comparação com os difratogramas das bentonitas organofílicas, com varredura de 1,4 a 10,0° ( $2\theta$ ) são mostrados nas Figuras 4.35 a 4.46. Os ângulos de difração com os respectivos espaçamentos basais calculados pela equação da lei de Bragg (4.1) estão na Tabela 4.18.

Em geral, a literatura descreve a obtenção de nanocompósitos pelo deslocamento dos picos de difração das argilas organofílicas para ângulos mais baixos, o que confere aumento no espaçamento basal indicando a formação de uma estrutura intercalada, ou ainda pelo desaparecimento dos picos de difração indicando que uma estrutura esfoliada foi formada. No segundo caso, a estrutura em camadas do argilomineral é completamente desfeita e por isso não há reflexões para formar os picos, ou o espaçamento basal é tão grande que o pico de difração não pode ser detectado na faixa avaliada, geralmente até 1° ou 2° ( $2\theta$ ).

Após o processamento dos nanocompósitos com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido foram obtidos em alguns casos, difratogramas com as mesmas características das bentonitas organofílicas, porém com espaçamentos basais maiores, e em alguns casos houve desaparecimento de um ou mais picos de difração.

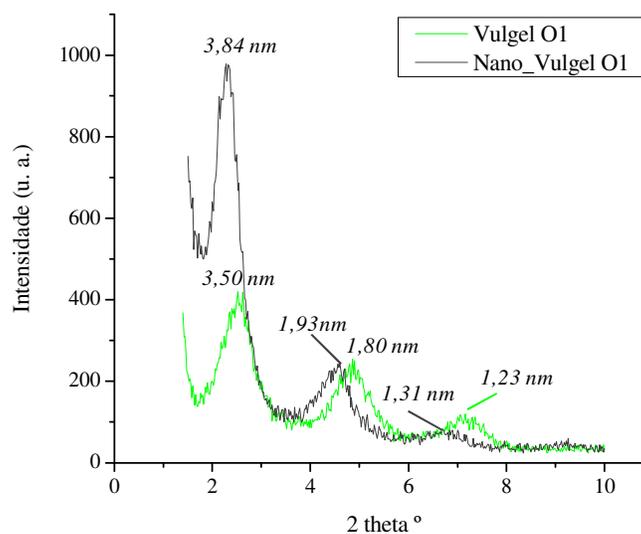


Figura 4.35 - Difratogramas de raios-X da Vulgel O1 e Nano\_Vulgel O1 e espaçamentos basais calculados

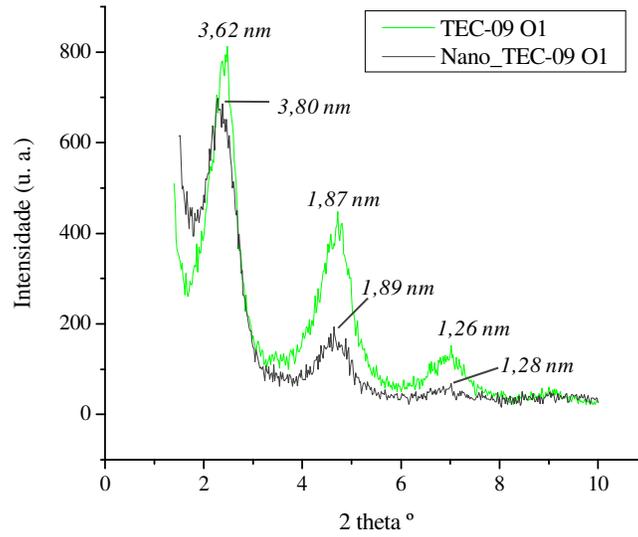


Figura 4.36 - Difractogramas de raios-X da TEC-09 O1 e Nano\_TEC-09 O1 e espaçamentos basais calculados

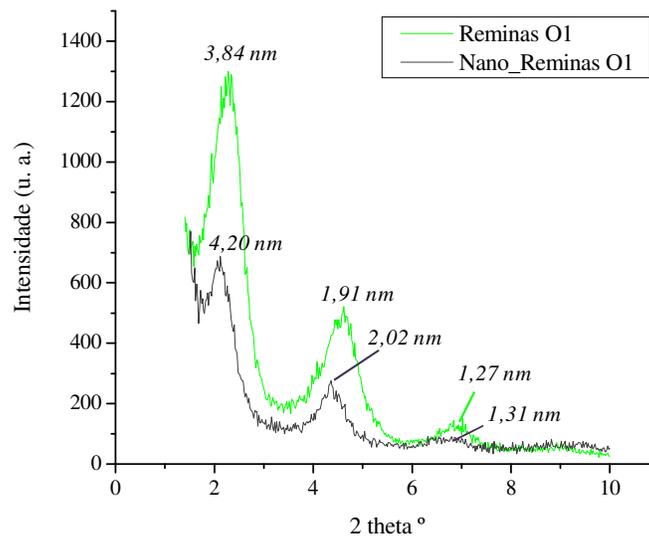


Figura 4.37 - Difractogramas de raios-X da Reminas O1 e Nano\_Reminas O1 e espaçamentos basais calculados

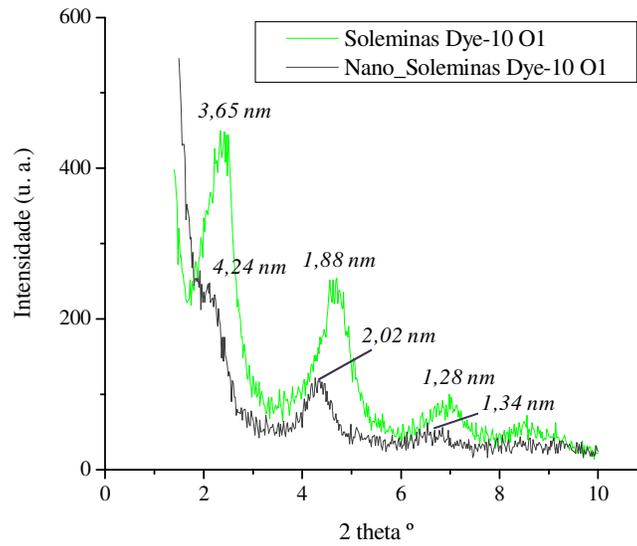


Figura 4.38 - Difratoogramas de raios-X da Soleminas Dye-10 O1 e Nano\_Soleminas Dye-10 O1 e espaçamentos basais calculados

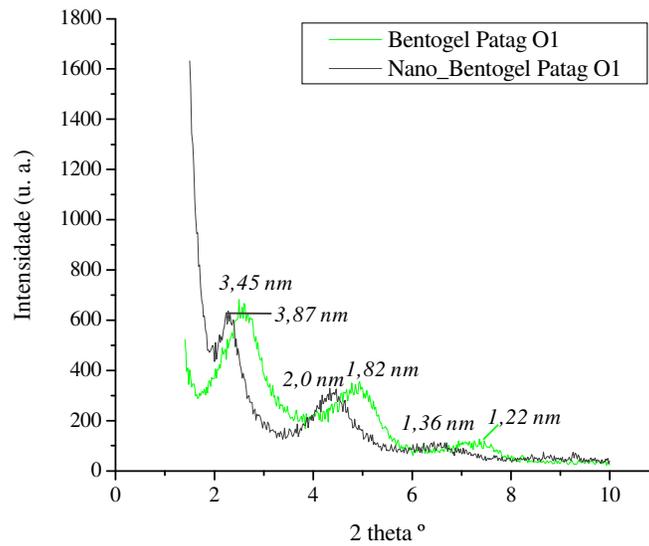


Figura 4.39 - Difratoogramas de raios-X da Bentogel Patag O1 e Nano\_Bentogel Patag O1 e espaçamentos basais calculados

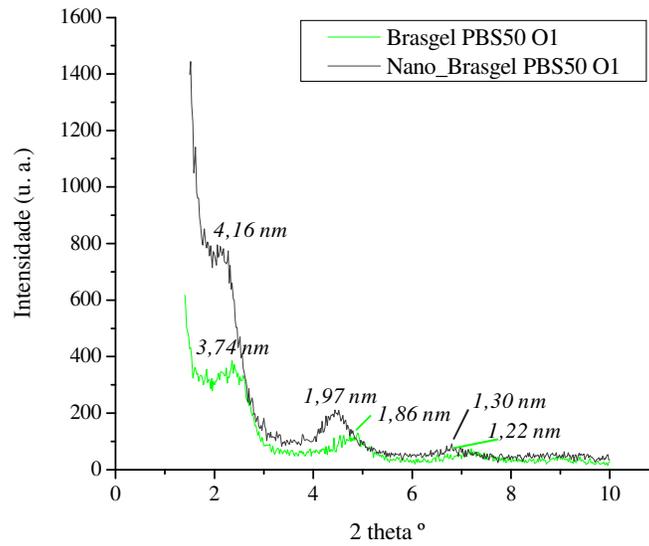


Figura 4.40 - Difratomogramas de raios-X da Brasgel PBS50 O1 e Nano\_Brasgel PBS50 O1 e espaçamentos basais calculados

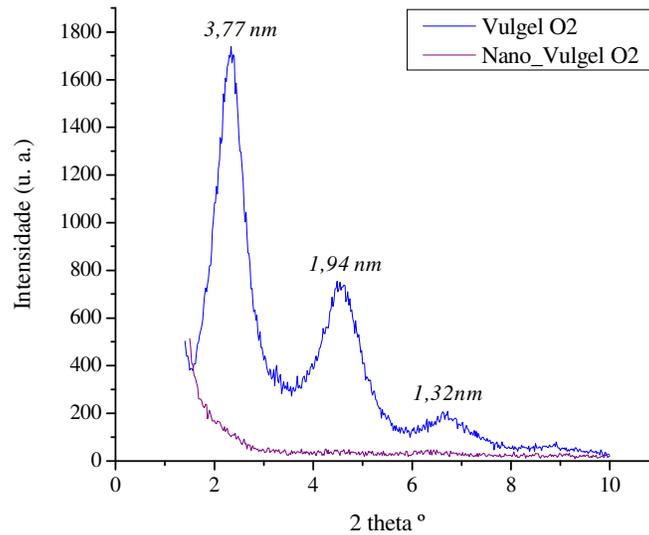


Figura 4.41 - Difratomogramas de raios-X da Vulgel O2 e Nano\_Vulgel O2 e espaçamentos basais calculados

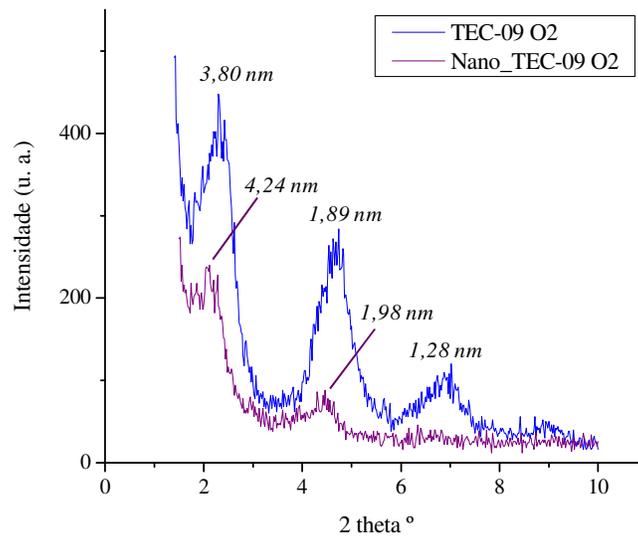


Figura 4.42 - Difratomogramas de raios-X da TEC-09 O2 e Nano\_TEC-09 O2 e espaçamentos basais calculados

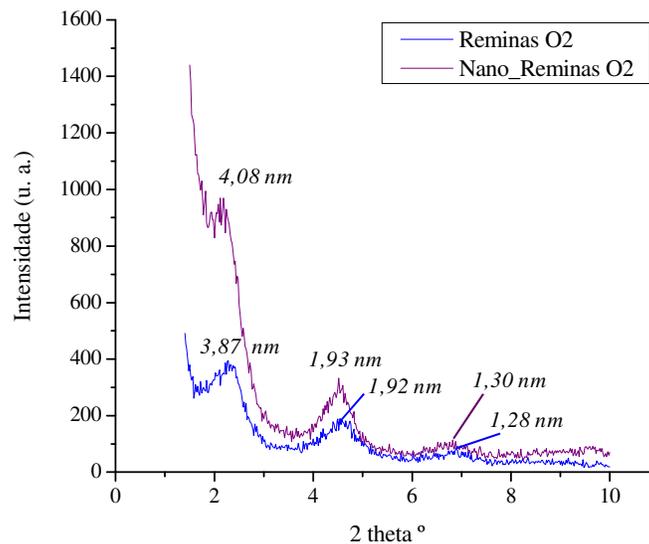


Figura 4.43 - Difratomogramas de raios-X da Reminas O2 e Nano\_Reminas O2 e espaçamentos basais calculados

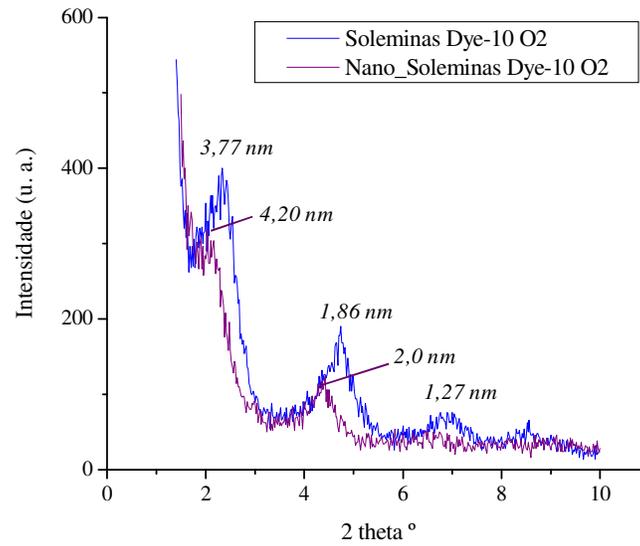


Figura 4.44 - Difratoogramas de raios-X da Soleminas Dye-10 O2 e Nano\_Soleminas Dye-10 O2 e espaçamentos basais calculados

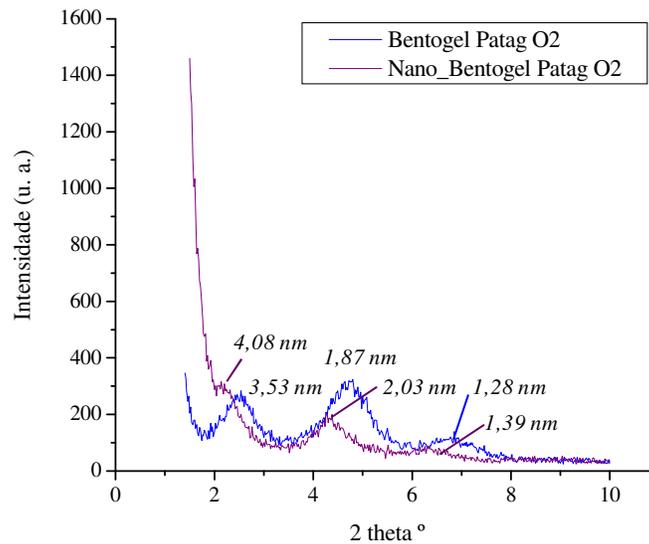


Figura 4.45 - Difratoogramas de raios-X da Bentogel Patag O2 e Nano\_Bentogel Patag O2 e espaçamentos basais calculados

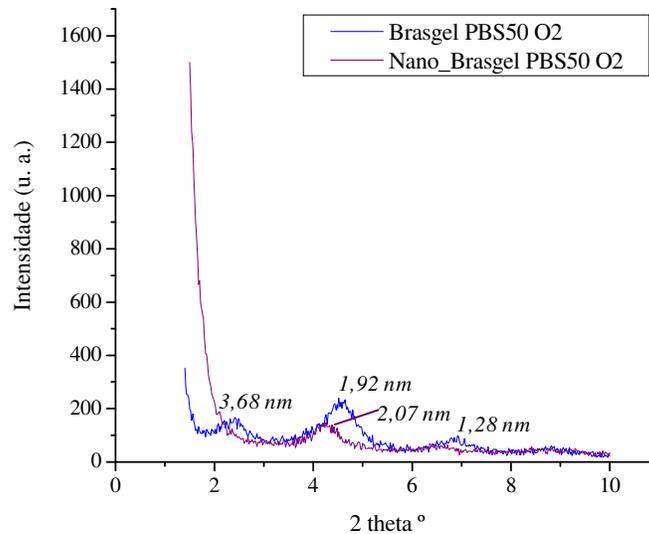


Figura 4.46 - Difratogramas da Brasgel PBS50 O2 e Nano\_Brasgel PBS50 O2 e espaçamentos basais calculados

Nos nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa, o Nano\_Vulgel O1, Nano\_TEC-09 O1, Nano\_Reminas O1 e Nano\_Bentogel Patag O1 apresentaram difratogramas característicos das bentonitas organofílicas, porém com espaçamentos basais maiores, e os picos na região de 6-7° ( $2\theta$ ) de intensidade muito mais baixa. Isso mostra que houve intercalação de cadeias poliméricas, mas a estrutura da argila organofílica foi mantida. A possibilidade de que parte da estrutura tenha sido esfoliada existe, mas somente a fração com ordem estrutural é detectada pela técnica. O Nano\_Soleminas Dye-10 O1 não apresentou pico de difração bem definido na região de 2° ( $2\theta$ ), mas foi observado um “ombro” a 2,08° que corresponde a um espaçamento basal de 4,24 nm, enquanto na bentonita organofílica esse pico apareceu a 2,42° e o espaçamento basal foi de 3,65 nm. O segundo pico de difração corresponde a um espaçamento basal de 2,02 nm, enquanto na bentonita organofílica foi 1,88 nm. O terceiro pico de difração, que aparece na região entre 6-7° ( $2\theta$ ) de intensidade muito baixa (quase inexistente), que é a região em que aparecem os picos de difração das bentonitas na forma sódica, apresentou espaçamento basal de 1,34 nm, contra 1,28 nm da bentonita organofílica. O mesmo comportamento foi observado para o Nano\_Brasgel PBS50 O1, ou seja, um “ombro” que corresponde ao espaçamento basal de 4,16 nm, um pico intermediário que corresponde ao

espaçamento basal de 1,97 nm e um terceiro pico também de baixa intensidade que corresponde ao espaçamento basal de 1,30 nm.

Tabela 4.18 - Ângulos de difração e espaçamentos basais das bentonitas organofilizadas em solução aquosa e em meio semi-sólido e dos respectivos nanocompósitos

Bentonita	$2\theta - 2^\circ$	$d$ (nm)	$2\theta - 4^\circ$	$d$ (nm)	$2\theta - 6-7^\circ$	$d$ (nm)
Vulgel O1	2,52	3,50	4,90	1,80	7,16	1,23
Nano_Vulgel O1	2,30	3,84	4,58	1,93	6,72	1,31
Vulgel O2	2,34	3,77	4,54	1,94	6,70	1,32
Nano_Vulgel O2	-	-	-	-	-	-
TEC-09 O1	2,44	3,62	4,72	1,87	6,98	1,26
Nano_TEC-09 O1	2,32	3,80	4,66	1,89	6,92	1,28
TEC-09 O2	2,32	3,80	4,68	1,89	6,90	1,28
Nano_TEC-09 O2	2,08	4,24	4,46	1,98	-	-
Reminas O1	2,30	3,84	4,62	1,91	6,94	1,27
Nano_Reminas O1	2,10	4,20	4,36	2,02	6,72	1,31
Reminas O2	2,28	3,87	4,60	1,92	6,90	1,28
Nano_Reminas O2	2,16	4,08	4,56	1,93	6,76	1,30
Soleminas Dye-10 O1	2,42	3,65	4,70	1,88	6,92	1,28
Nano_Soleminas Dye-10	2,08	4,24	4,36	2,02	6,60	1,34
Soleminas Dye-10 O2	2,34	3,77	4,74	1,86	6,92	1,27
Nano_Soleminas Dye-10 O2	2,10	4,20	4,40	2,0	-	-
Bentogel Patag O1	2,56	3,45	4,86	1,82	7,26	1,22
Nano_Bentogel Patag O1	2,28	3,87	4,42	2,00	6,50	1,36
Bentogel Patag O2	2,50	3,53	4,72	1,87	6,86	1,28
Nano_Bentogel Patag O2	2,16	4,08	4,34	2,03	6,36	1,39
Brasgel PBS50 O1	2,36	3,74	4,74	1,86	7,2	1,22
Nano_Brasgel PBS50 O1	2,12	4,16	4,48	1,97	6,8	1,30
Brasgel PBS50 O2	2,40	3,68	4,60	1,92	6,86	1,28
Nano_Brasgel PBS50 O2	-	-	4,26	2,07	-	-

Esses resultados sugerem que foram obtidas estruturas com um grau desordenação, sendo possível ter uma estrutura parcialmente intercalada e esfoliada. Entre os nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa, considerando o pico principal, ou seja, o de menor ângulo, o maior espaçamento basal foi observado o Nano\_Soleminas Dye-10 O1, 4,24 nm, e o menor foi para o Nano\_TEC-09 O1, 3,80 nm.

Nos nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido houve desaparecimento dos picos de difração no Nano\_Vulgel O2, o que é uma forte evidência de que uma estrutura esfoliada foi formada. Nos nanocompósitos Nano\_TEC-09 O2, Nano\_Reminas O2, Nano\_Soleminas Dye-10 O2 e Nano\_Bentogel Patag O2 não foram observados picos de difração bem definidos na região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ), como nas respectivas bentonitas organofílicas, e sim “ombros”. Os picos de difração na região de  $4^\circ$  ( $2\theta$ ) permaneceram bem definidos, porém com deslocamento para ângulos menores em comparação com os picos das bentonitas organofílicas. Os picos na região entre  $6-7^\circ$  ( $2\theta$ ) também foram de baixa intensidade, quase inexistentes. Esses resultados sugerem que foram formadas estruturas com certo grau de desordenação, também sendo possível ter estruturas parcialmente intercaladas e esfoliadas. O Nano\_Brasgel PBS50 O2 não apresentou pico de difração na região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ), e apresentou um pico de difração na região de  $4^\circ$  ( $2\theta$ ) o que sugere, também, que uma parte da bentonita organofílica foi esfoliada. Entre os nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido, considerando o pico principal, o maior espaçamento basal foi observado para o Nano\_TEC-09 O2, 4,24 nm, e o menor foi para o Nano\_Reminas O2 e Nano\_Bentogel Patag O2, 4,08 nm, que é um espaçamento basal ligeiramente menor, e não mostra diferenças significativas nos resultados.

Considerando as duas hipóteses discutidas para a ocorrência de três picos de difração nas bentonitas organofílicas, discutidas na seção 4.2.1, também podem ser sugeridas duas hipóteses para os difratogramas dos nanocompósitos. Além disso, na literatura também são encontradas explicações divergentes sobre a existência de mais de um pico de difração em difratogramas de nanocompósitos poliméricos.

A primeira hipótese é baseada no fato das bentonitas organofílicas terem apresentado três picos de difração devido aos diferentes graus de intercalação dos cátions

diestearildimetilamônio, levando às diferentes expansões entre os planos basais. Diante dessa hipótese pode ser que a intercalação das cadeias poliméricas tenha ocorrido nas três regiões de forma que a estrutura das bentonitas organofílicas foi mantida. As camadas de argilomineral com os cátions diestearildimetilamônio mais inclinados podem ter sido esfoliadas com a intercalação das cadeias poliméricas, levando ao desaparecimento dos picos de difração na região de ângulo mais baixo, enquanto entre camadas em que os cátions diestearildimetilamônio ficaram paralelos à superfície a intercalação pode ter ocorrido também paralela à superfície. No entanto, é pouco provável que as cadeias poliméricas possam ser intercaladas com a mesma configuração dos cátions orgânicos, para manter a estrutura da bentonita organofílica de forma que essa hipótese não explica bem os resultados obtidos.

Portanto, é mais provável que a intercalação tenha ocorrido na região de maior espaçamento basal, enquanto nas demais regiões não houve intercalação, conforme sugerido por Barbosa *et al.* (2006). Os autores observaram picos característicos de uma bentonita organofílica, que também foi modificada com cloreto de diestearildimetilamônio, em nanocompósitos preparados com matriz de polietileno. Os picos de difração nas regiões de  $2^\circ$  e  $4^\circ$  ( $2\theta$ ) sofreram deslocamentos para ângulos menores, sendo mais pronunciados no pico presente na região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ), enquanto o pico na região entre  $6-7^\circ$  foi de intensidade muito baixa, praticamente não detectado. Os autores sugerem que ocorreu intercalação de cadeias poliméricas na região de maior espaçamento basal, enquanto o pico que aparece na região de  $4^\circ$  pode ser atribuído a uma fração da argila organofílica em que não ocorreu intercalação das cadeias poliméricas, mesmo com um ligeiro aumento no espaçamento basal.

A segunda hipótese que considera que os três picos são reflexões dos planos (001), (002) e (003), sugere que houve intercalação das cadeias poliméricas aumentando o espaçamento basal do plano (001), representado pelo pico de difração na região de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ), e conseqüentemente as reflexões dos planos (002) e (003) também aumentaram. No entanto, é importante ressaltar, que os valores não são exatos devido a um diferente grau de intercalação, conforme já discutido na seção 4.2.1. Essa hipótese é mais convincente e explica melhor o fato de alguns difratogramas dos nanocompósitos terem apresentado a mesma estrutura da bentonita organofílica. Além disso, mostra que no caso das bentonitas

organofílicas, a hipótese mais provável para o aparecimento dos três picos de difração é que sejam realmente reflexões dos planos (001), (002) e (003).

Zhang, Jiang e Wilkie (2005) também observaram a presença de três picos de difração nos difratogramas de uma argila organofílica e de nanocompósitos de polietileno e polipropileno, onde aparentemente a estrutura inicial da argila organofílica foi mantida. No entanto, os autores apenas fazem referência ao pico de difração na região de menor ângulo, em torno de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ), como sendo reflexão do plano (001). Além disso, os nanocompósitos apresentaram espaçamentos basais entre 4,2 e 4,4 nm, enquanto na argila organofílica o espaçamento basal foi 3,8 nm. Esses resultados são muito próximos aos encontrados no presente trabalho.

Mandalia e Bergaya (2006) também observaram a presença de três picos de difração em nanocompósitos preparados com polietileno e argila organofílica, e EVA e argila organofílica. Os três picos de difração também foram observados nas argilas organofílicas (explicação discutida na seção 4.2.1), mas sofreram deslocamentos para ângulos menores nos nanocompósitos, resultando em espaçamentos basais maiores. Os autores consideram como pico que caracteriza a intercalação das cadeias poliméricas o que aparece na região de menor ângulo,  $2^\circ$  ( $2\theta$ ), que representa a reflexão dos planos (001), enquanto os outros dois picos são considerados reflexões secundárias e terciárias, respectivamente, ou seja, reflexões dos planos (002) e (003). Os nanocompósitos apresentaram espaçamentos basais entre 3,07 e 4,02 nm, enquanto as argilas organofílicas apresentaram espaçamentos basais entre 2,76 e 3,75 nm. Esses resultados também são próximos aos encontrados no presente trabalho.

Os resultados obtidos também são próximos dos encontrados em trabalho prévio, Paiva (2005), onde foi utilizada uma argila organofílica comercial, a Cloisite 20A, que é modificada com um sal quaternário de amônio similar ao utilizado neste trabalho. Foram avaliadas quatro composições de nanocompósitos, contendo 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de argila organofílica com a mesma matriz polimérica. A composição contendo 2,5% da argila organofílica apresentou um pico de difração alargado que corresponde a um espaçamento basal de 3,77 nm, mostrando que uma estrutura intercalada ou parcialmente intercalada e esfoliada foi formada. A composição contendo 5% de argila organofílica, que é a mesma composição adotada no presente trabalho, apresentou uma estrutura esfoliada. Enquanto as composições contendo 7,5% e 10% de argila organofílica apresentaram

estruturas intercaladas, com espaçamentos basais menores, 2,94 e 2,44 nm, respectivamente, o que pode ter ocorrido devido à compactação das camadas de argila organofílica em função da maior quantidade, o que levou à uma maior dificuldade no processamento dos nanocompósitos.

Embora também existam dificuldades na interpretação da existência de mais de um pico de difração em difratogramas de nanocompósitos, como no caso das argilas organofílicas discutida na seção 4.2.1, os resultados encontrados mostram que ocorreu intercalação de cadeias poliméricas entre as camadas estruturais de argilomineral levando à formação de nanocompósitos, com estruturas intercaladas e/ou parcialmente intercaladas e esfoliadas, dependendo da amostra.

Além disso, os nanocompósitos foram formados com as bentonitas organofílicas obtidas por ambas as metodologias de organofilização em dispersão aquosa e em meio semi-sólido, e não apresentaram diferenças significativas nas estruturas obtidas. Este é mais um indicativo da eficácia da metodologia de preparação de argilas organofílicas em meio semi-sólido e que mostra que as bentonitas organofilizadas por esta metodologia podem ser utilizadas na obtenção de nanocompósitos poliméricos.

Outro aspecto a ser ressaltado é que a comparação com os resultados obtidos em trabalho prévio, discutido anteriormente, mostra que as bentonitas organofílicas obtidas por ambas as metodologias de organofilização em dispersão aquosa e em meio semi-sólido, tem potencial para obtenção de nanocompósitos poliméricos quando comparadas a argila organofílica comercial avaliada.

#### **4.3.4 Avaliação da dispersão das bentonitas organofílicas na matriz de polipropileno por microscopia eletrônica de transmissão**

As micrografias dos nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa e em meio semi-sólido são apresentadas nas Figuras 4.47 a 4.58. Nas micrografias são observadas regiões mais escuras em diferentes espessuras que representam a fase da argila organofílica. As regiões mais finas podem ser camadas individuais de argilomineral, enquanto as mais grossas podem ser tactóides (camadas empilhadas) em alguns casos podem ser partículas aglomeradas, frações não organofílicas ou mesmo partículas de impurezas.

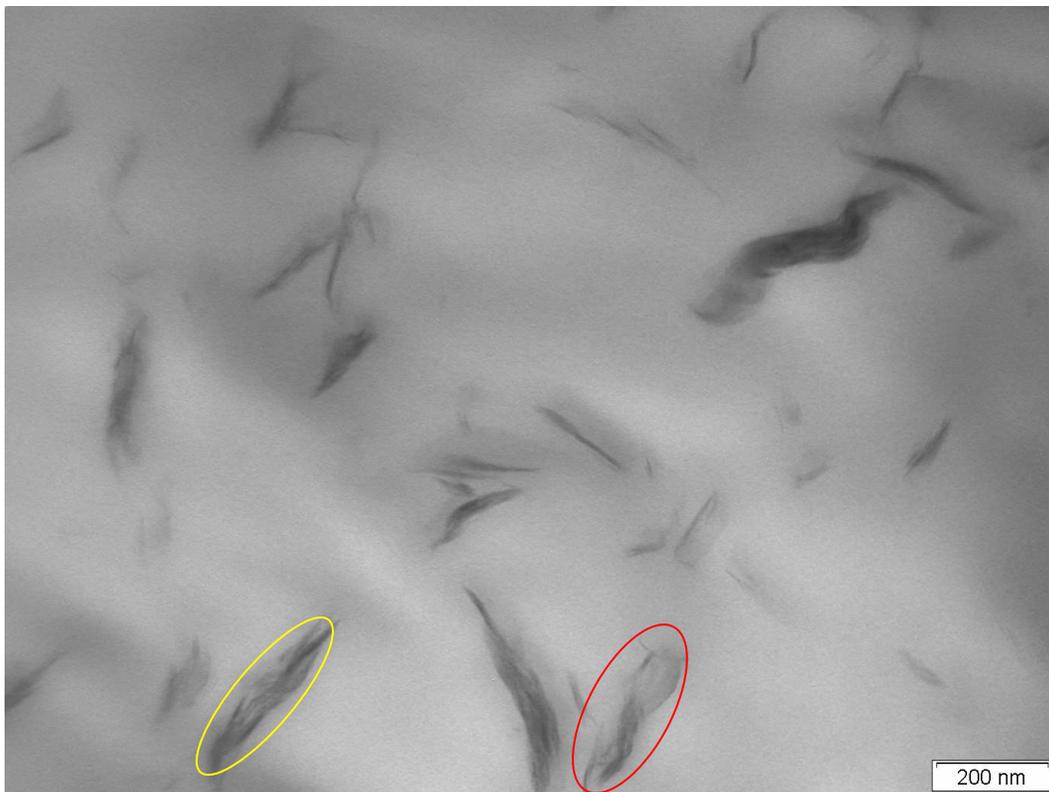
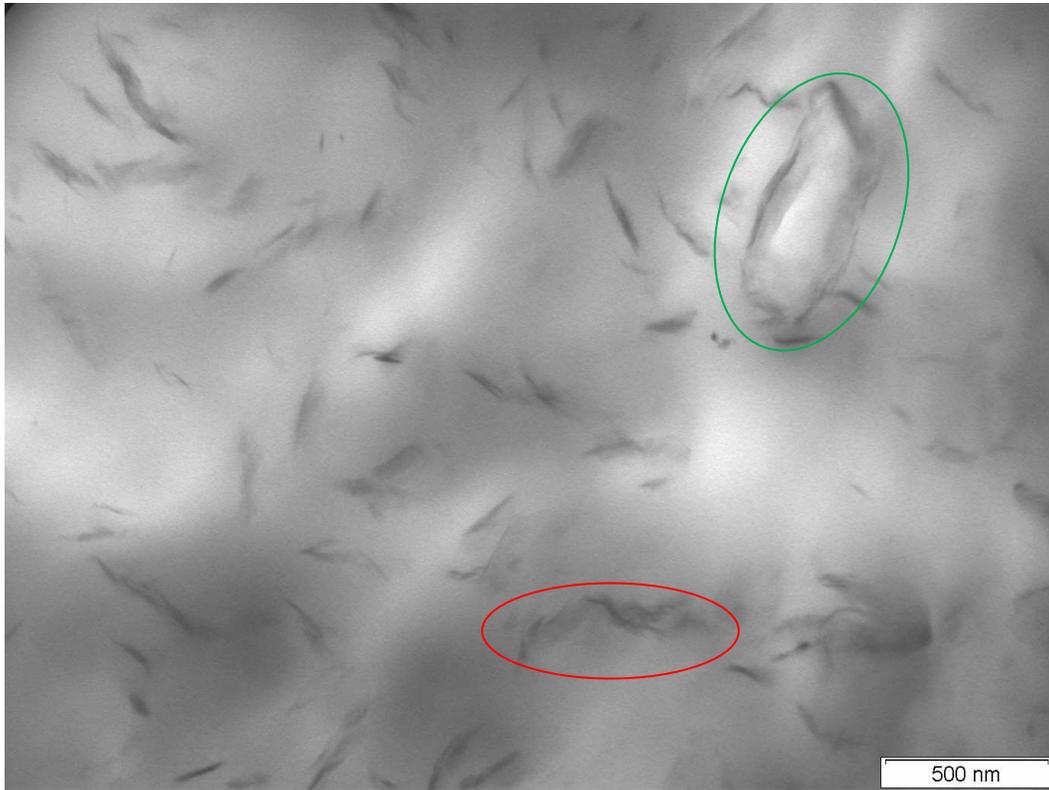


Figura 4.47 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Vulgel O1

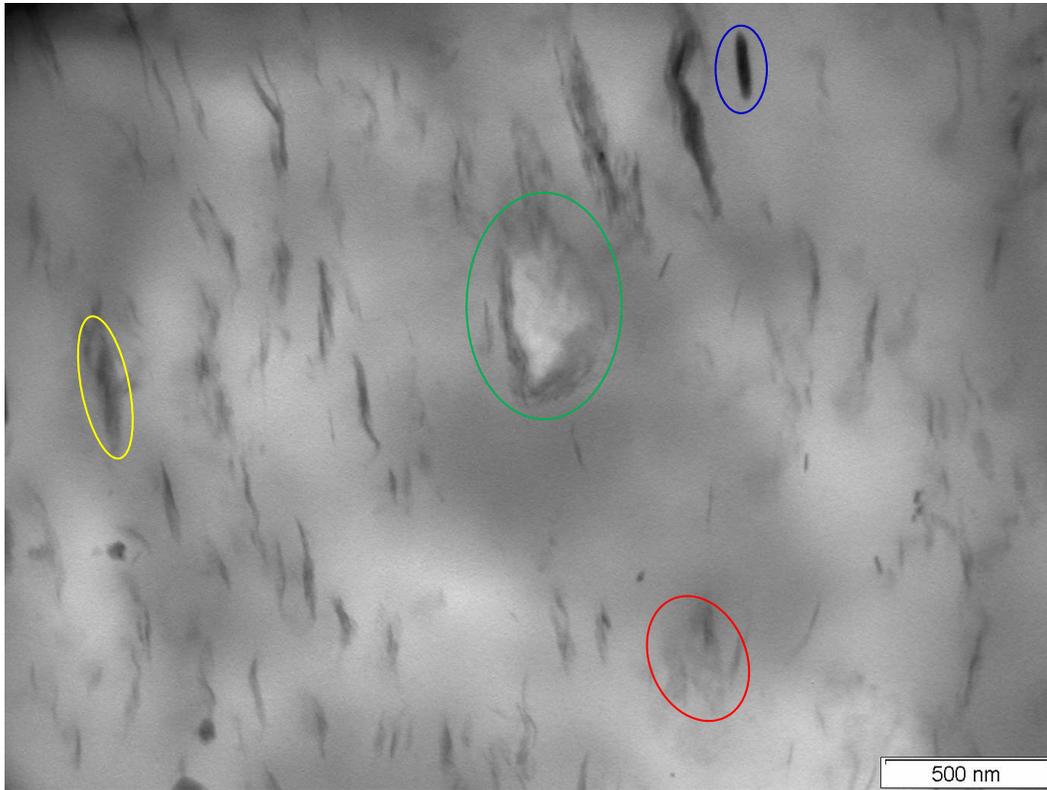


Figura 4.48 - Micrografias do nanocompósito Nano\_TEC-09 O1

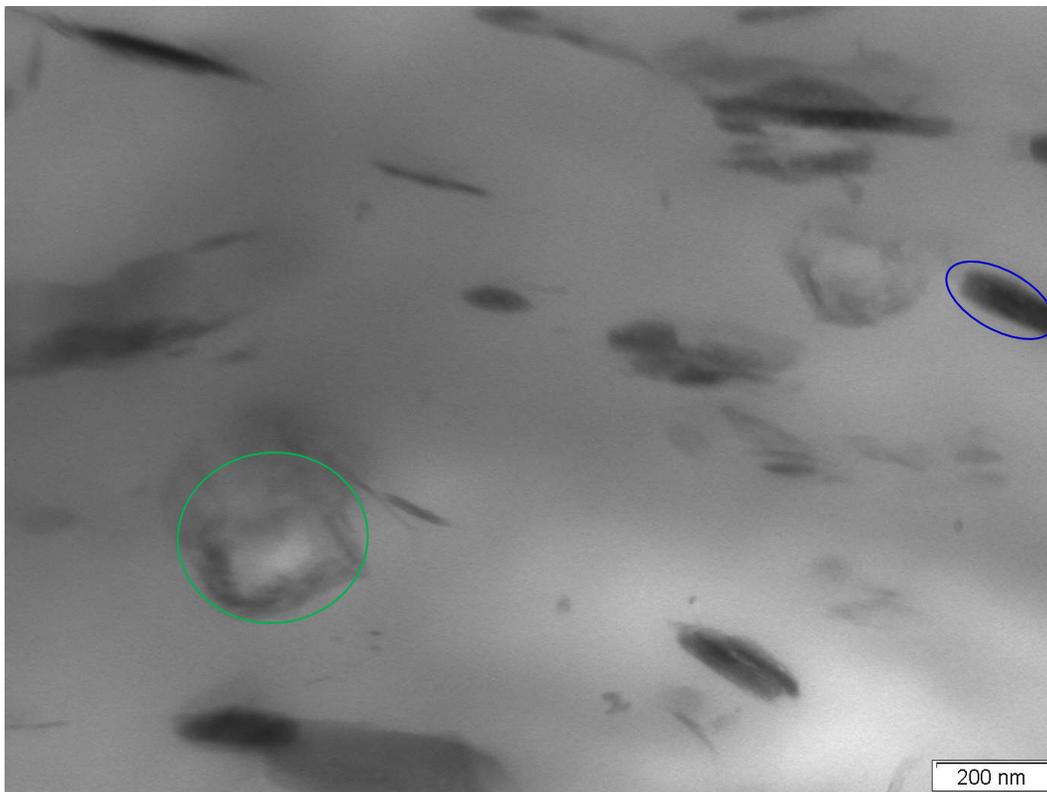
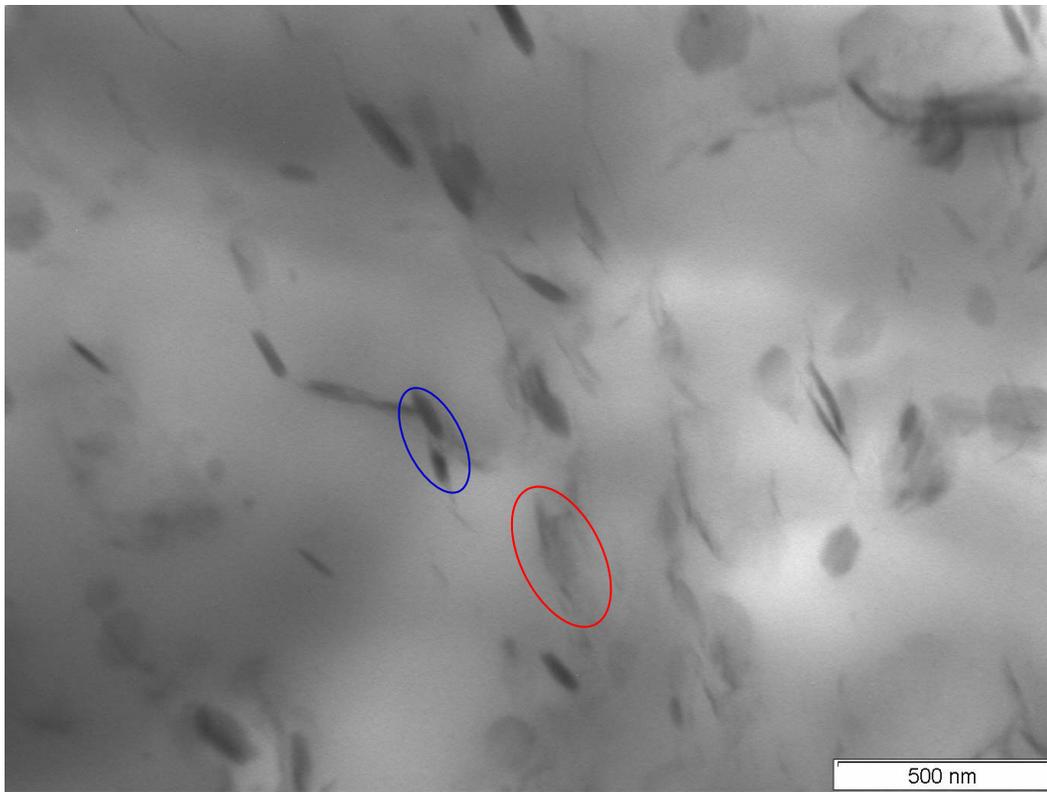


Figura 4.49 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Reminas O1

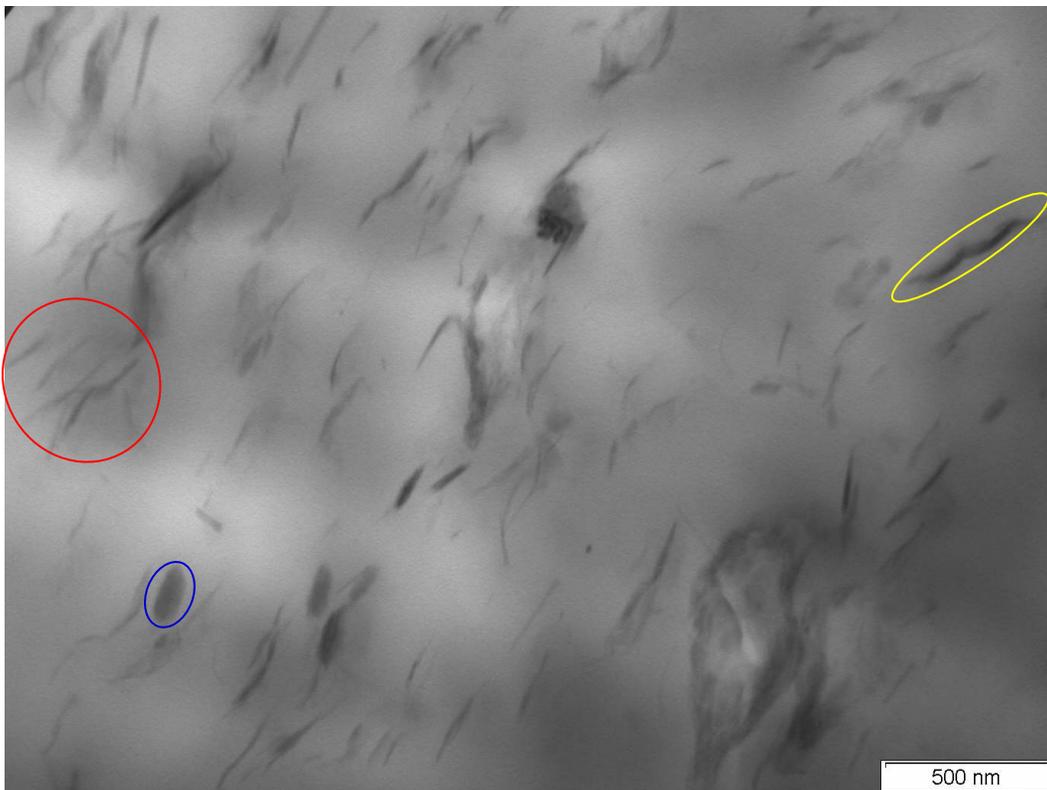
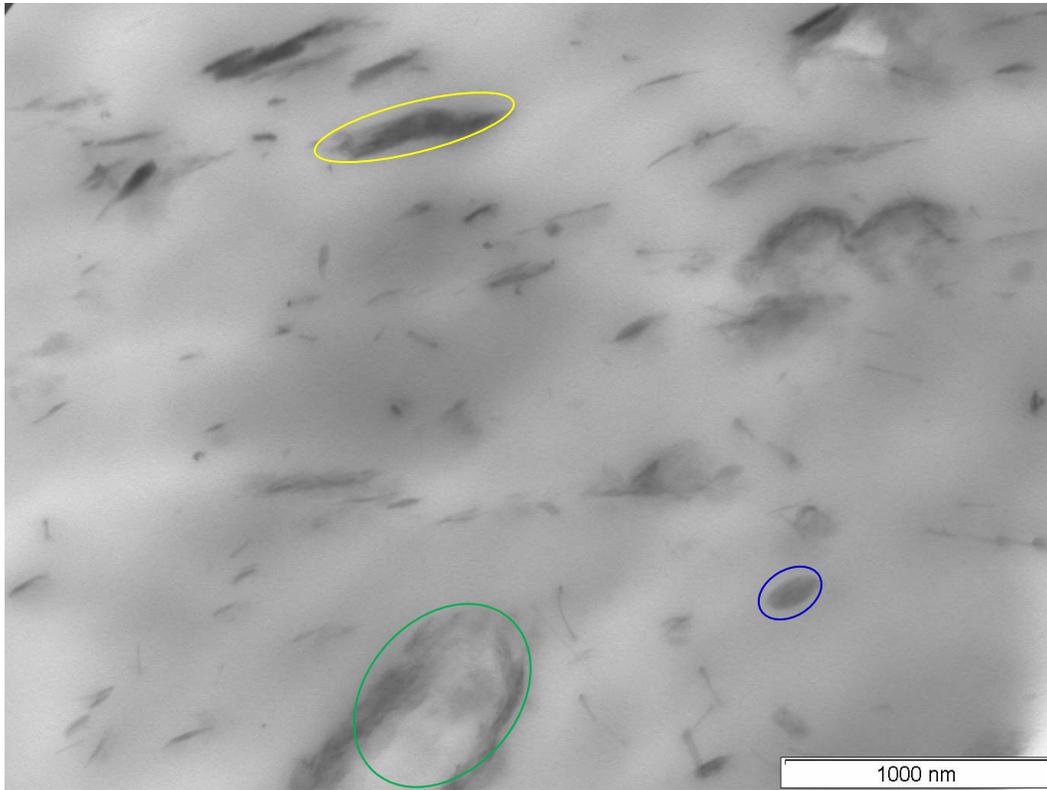


Figura 4.50 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Soleminas Dye-10 O1

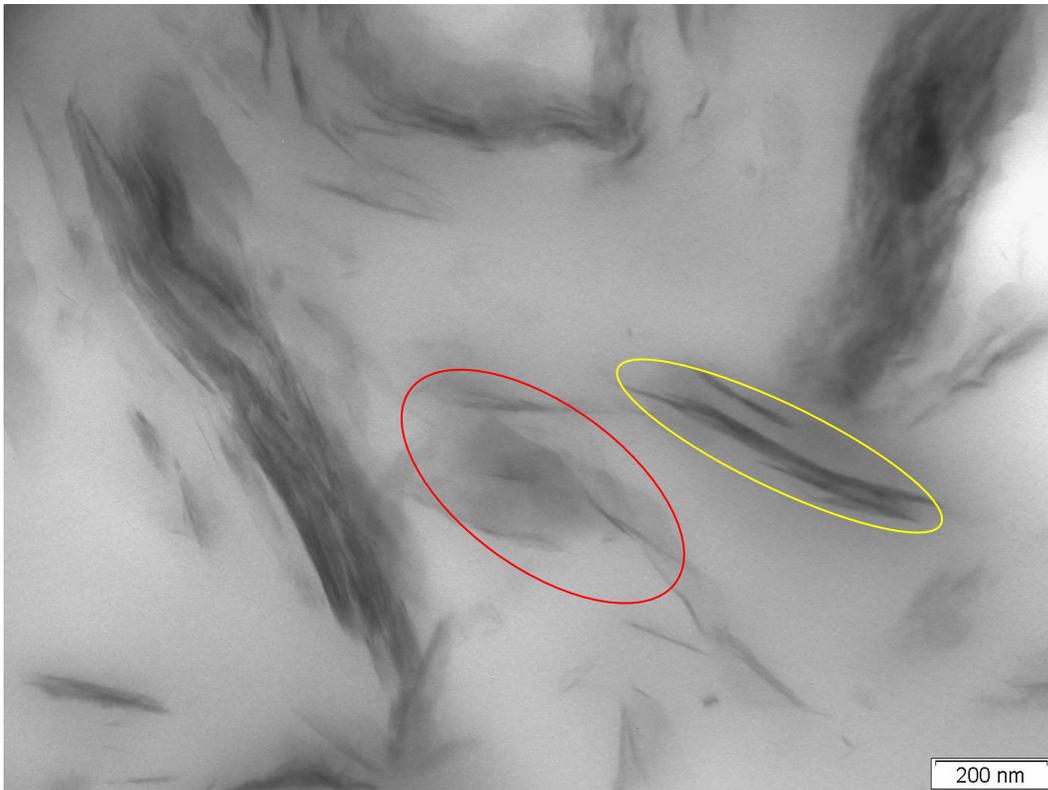
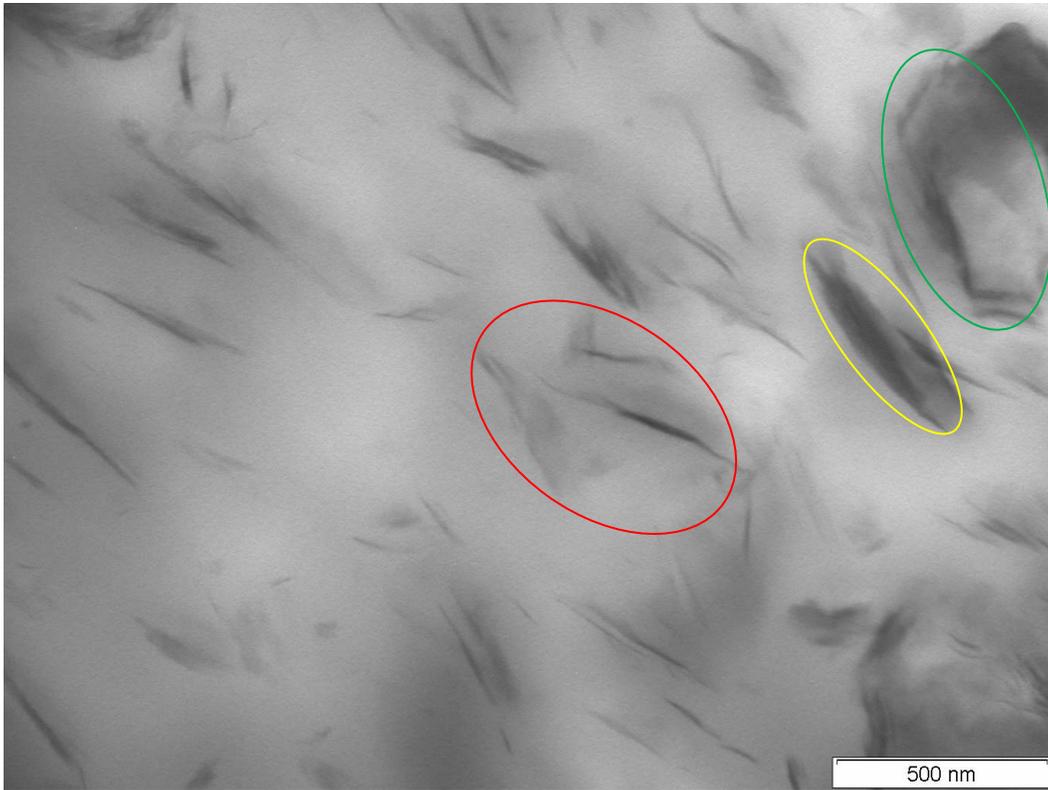


Figura 4.51 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Bentogel Patag O1

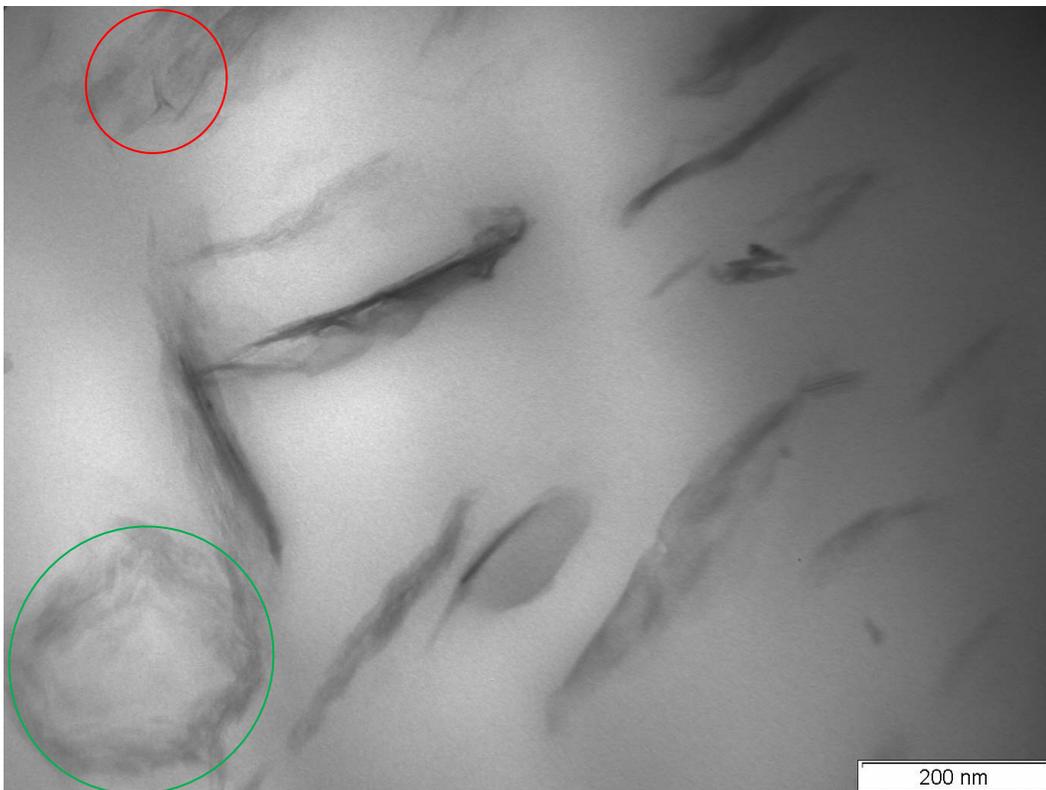
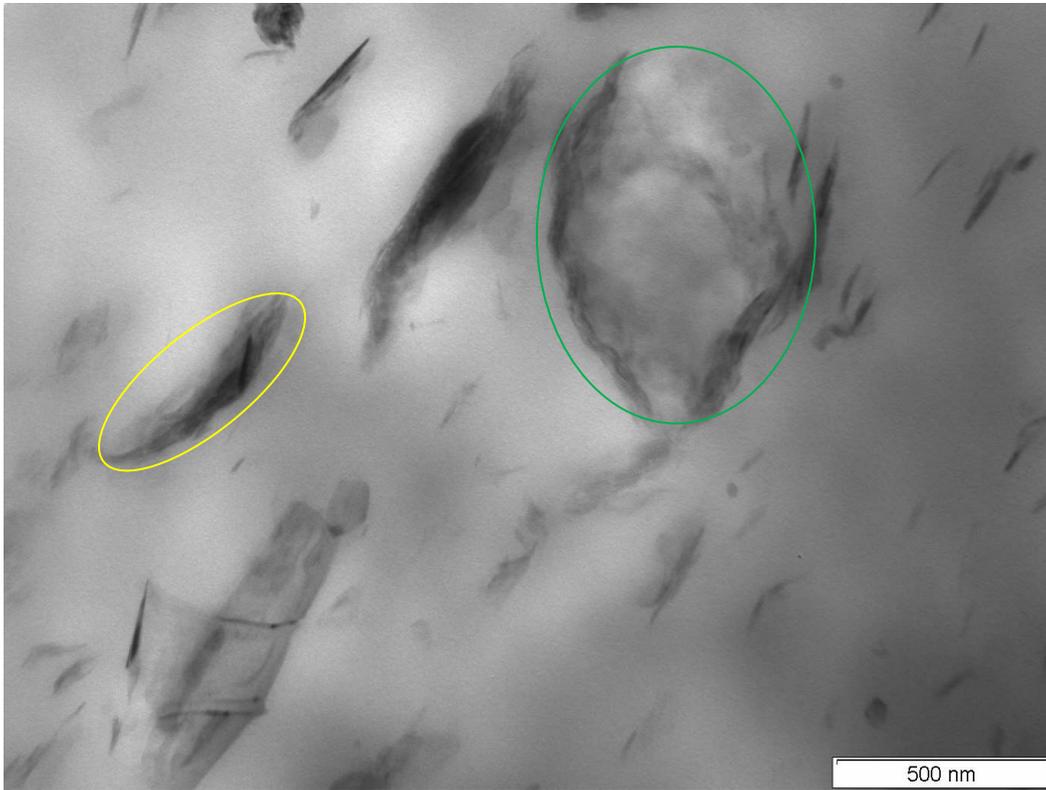


Figura 4.52 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Brasgel PBS50 O1

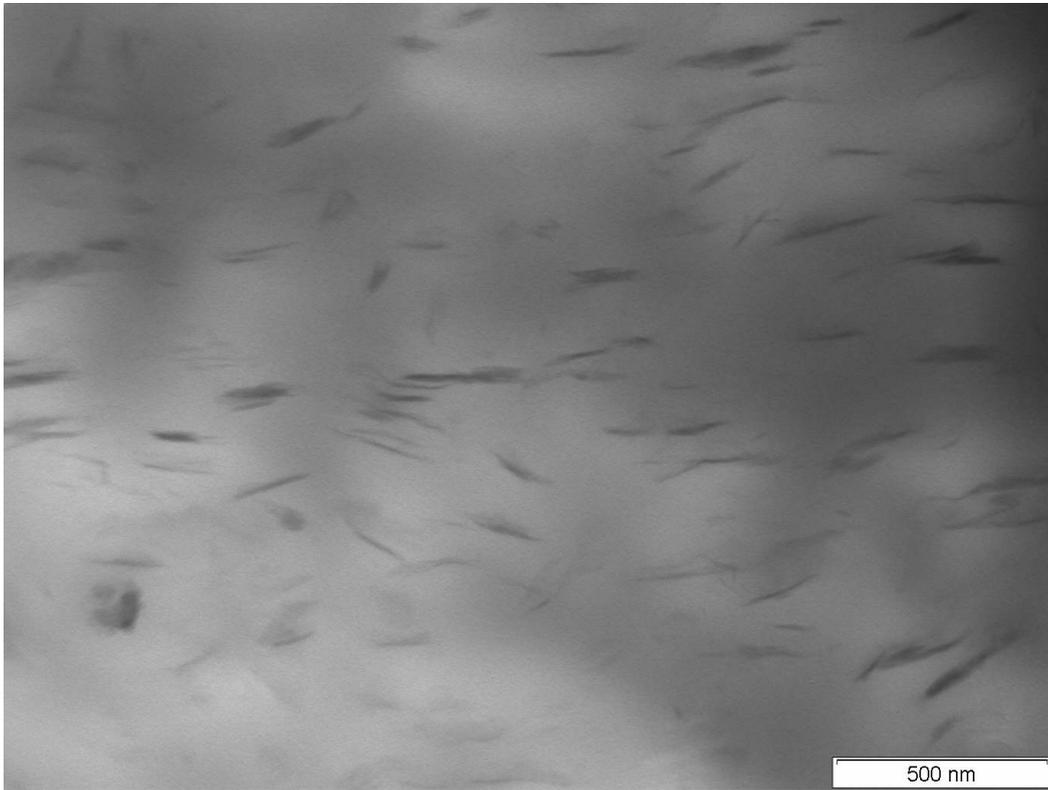


Figura 4.53 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Vulgel O2

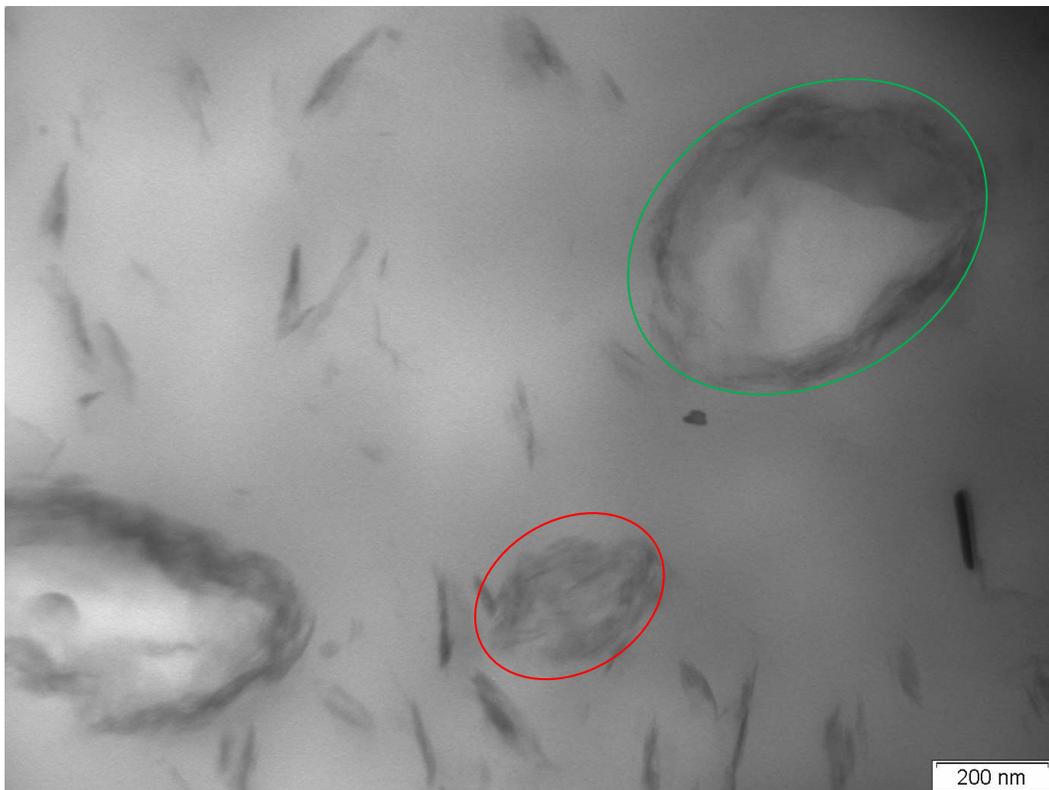
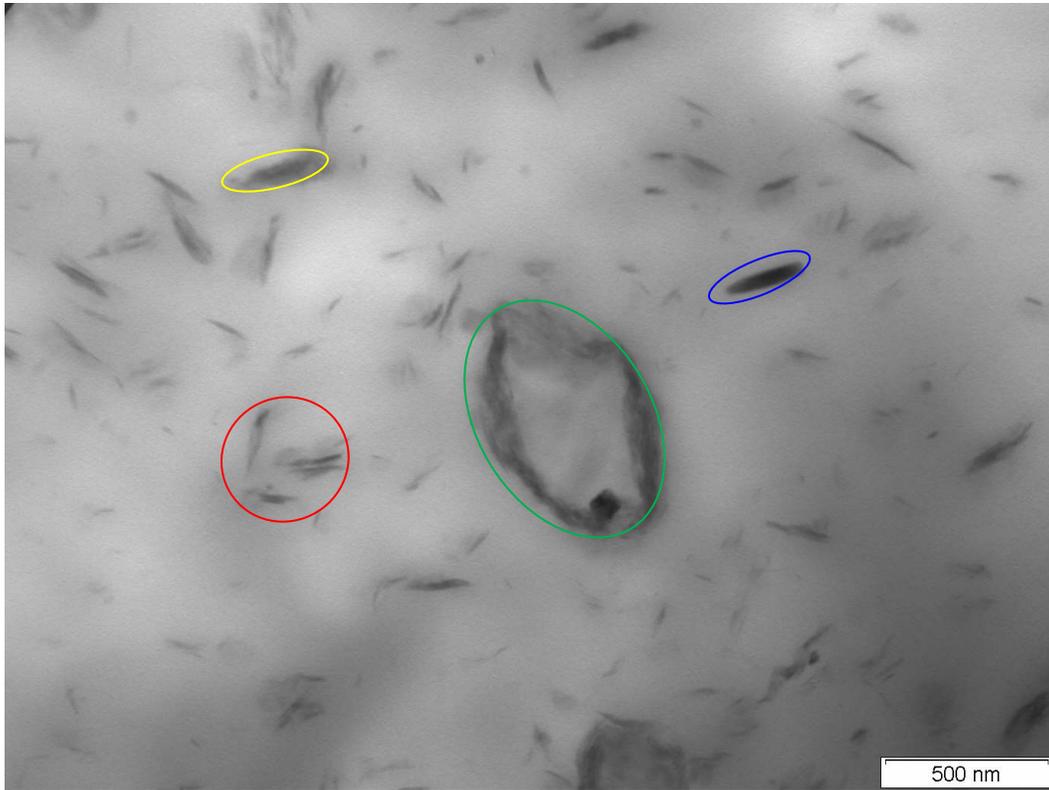


Figura 4.54 - Micrografias do nanocompósito Nano\_TEC-09 O2

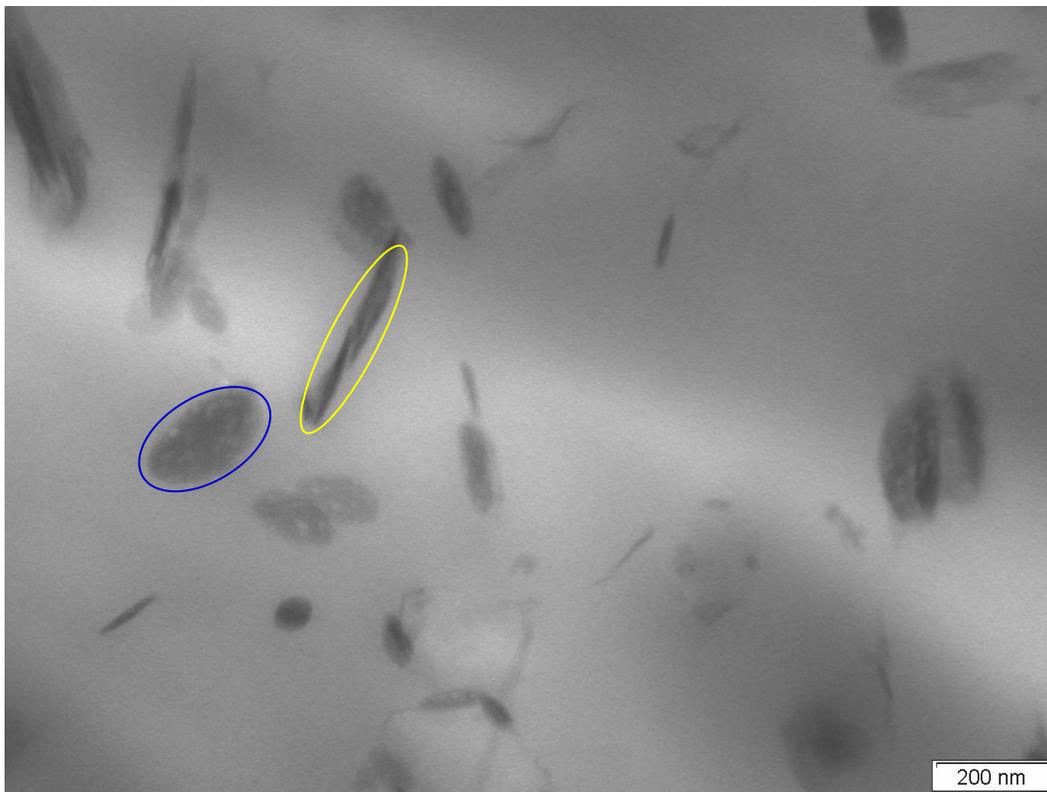
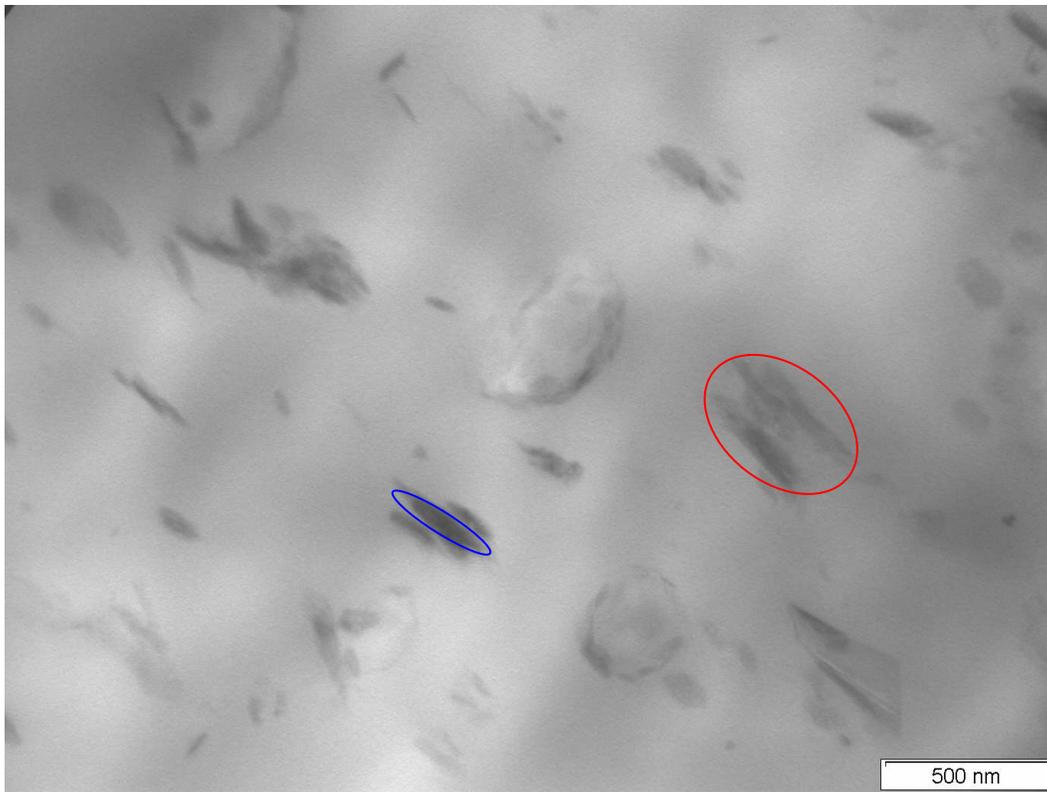


Figura 4.55 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Reminas O2

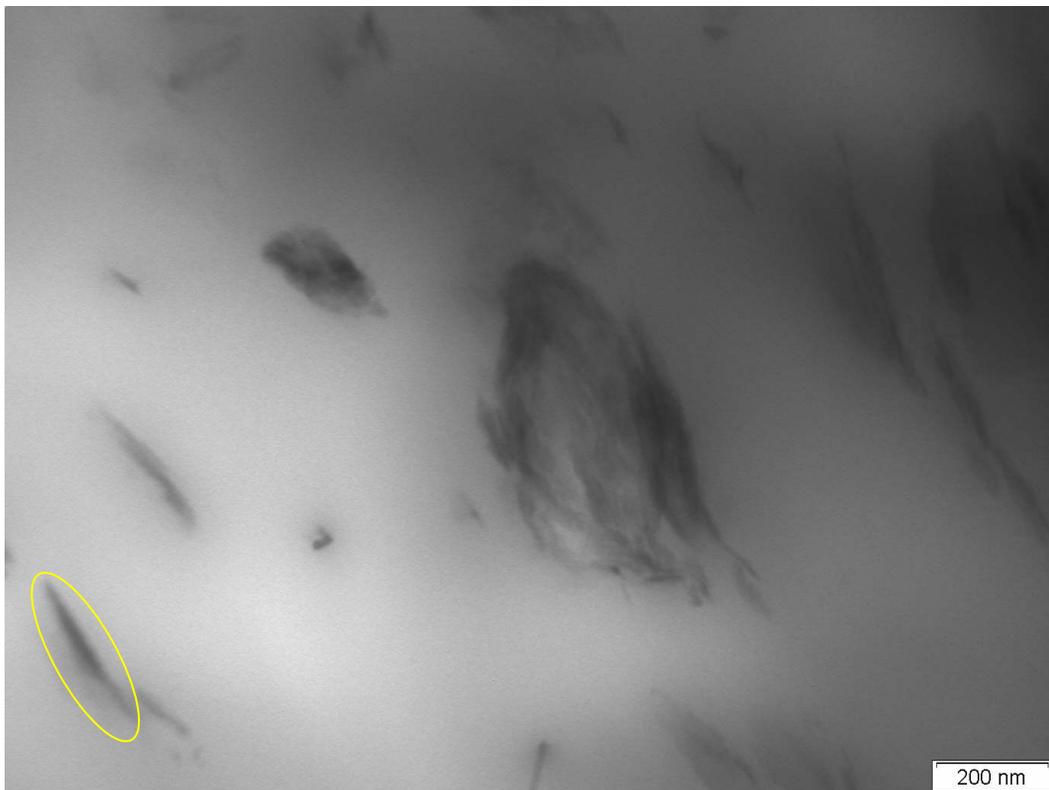
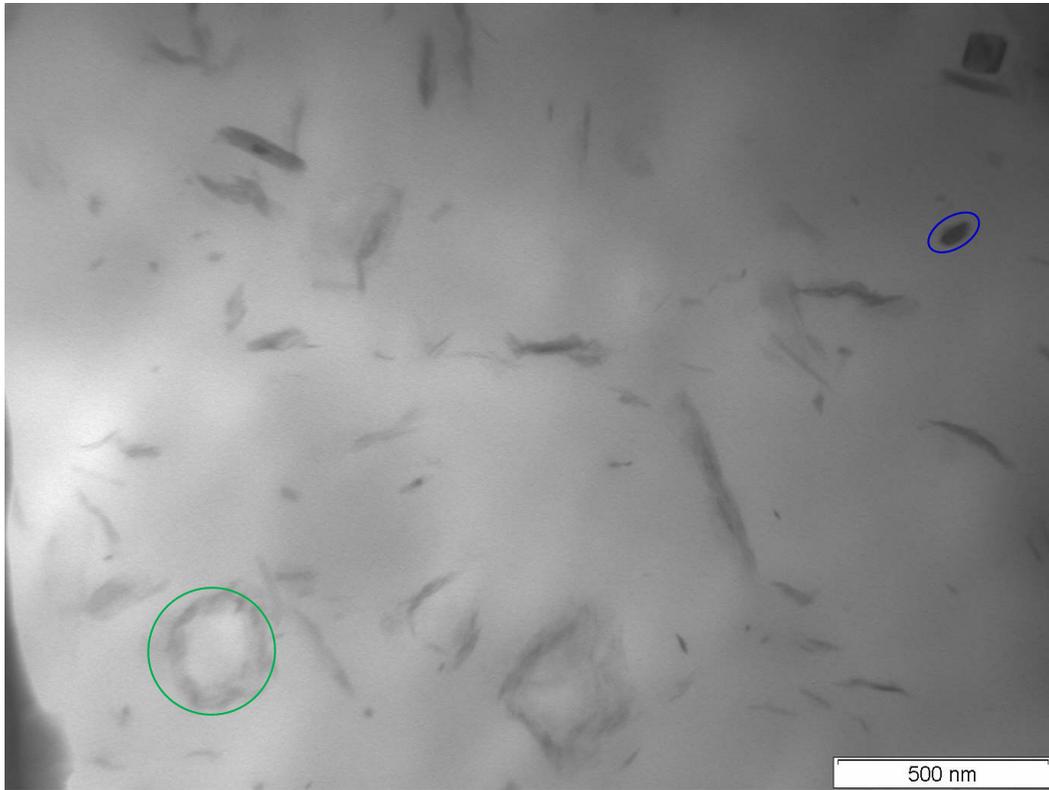


Figura 4.56 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Soleminas Dye-10 O2

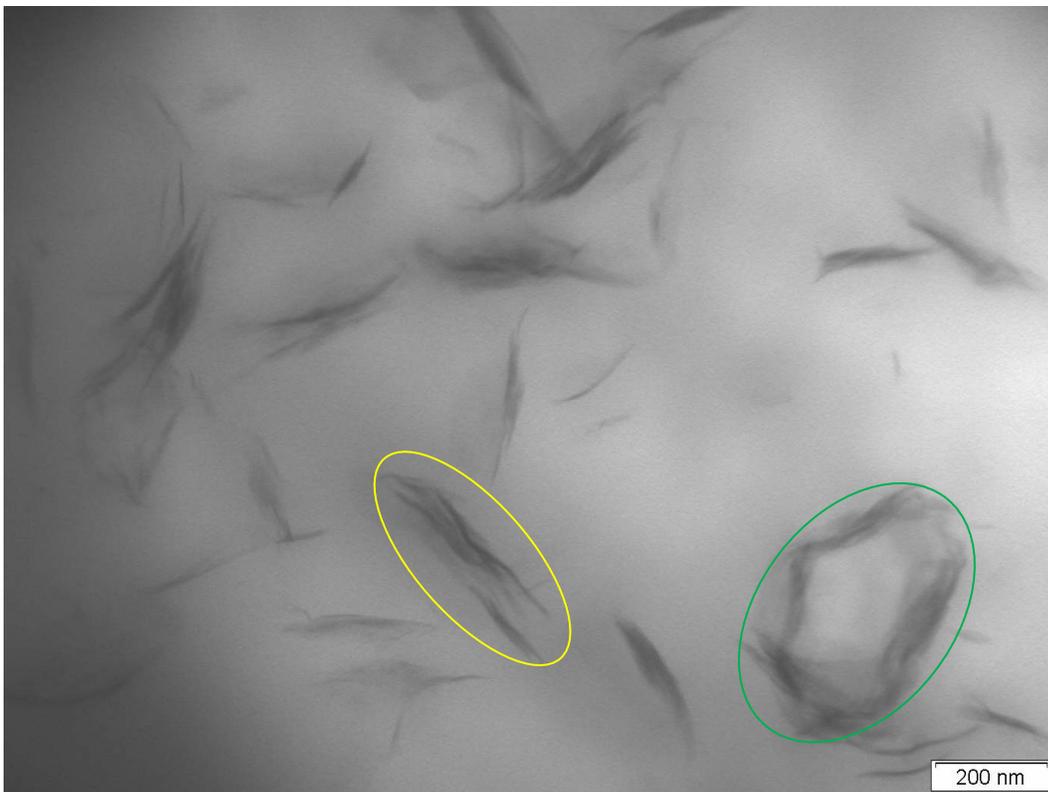
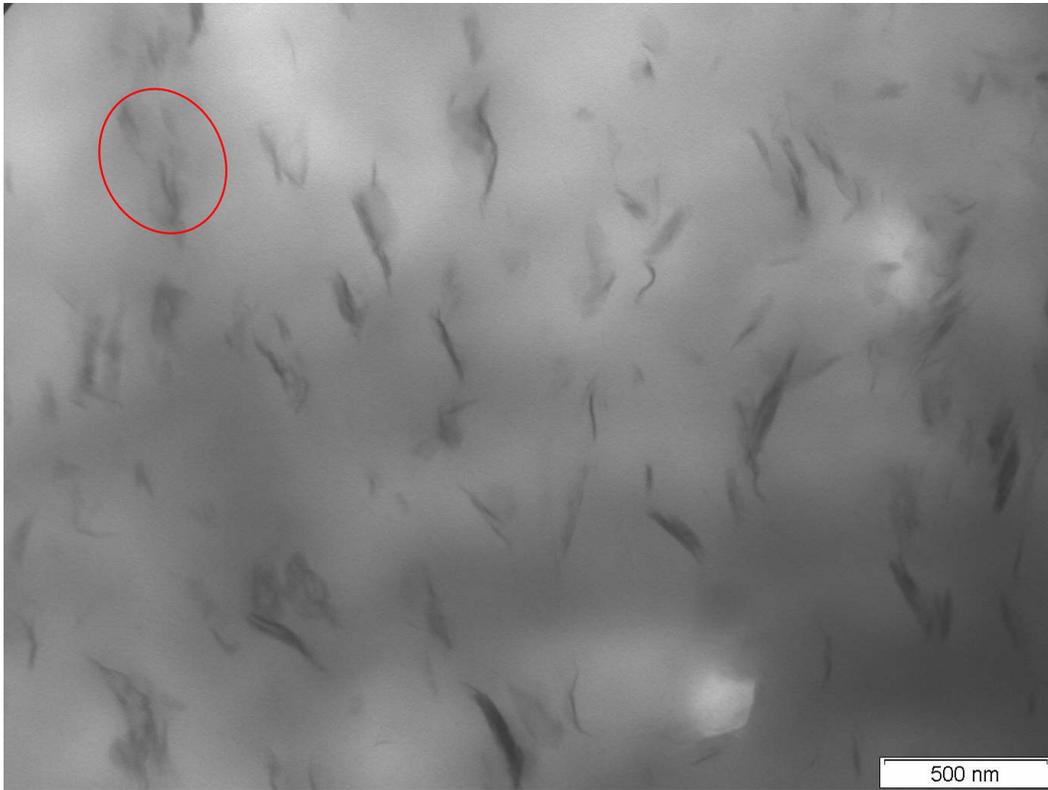


Figura 4.57 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Bentogel Patag O2

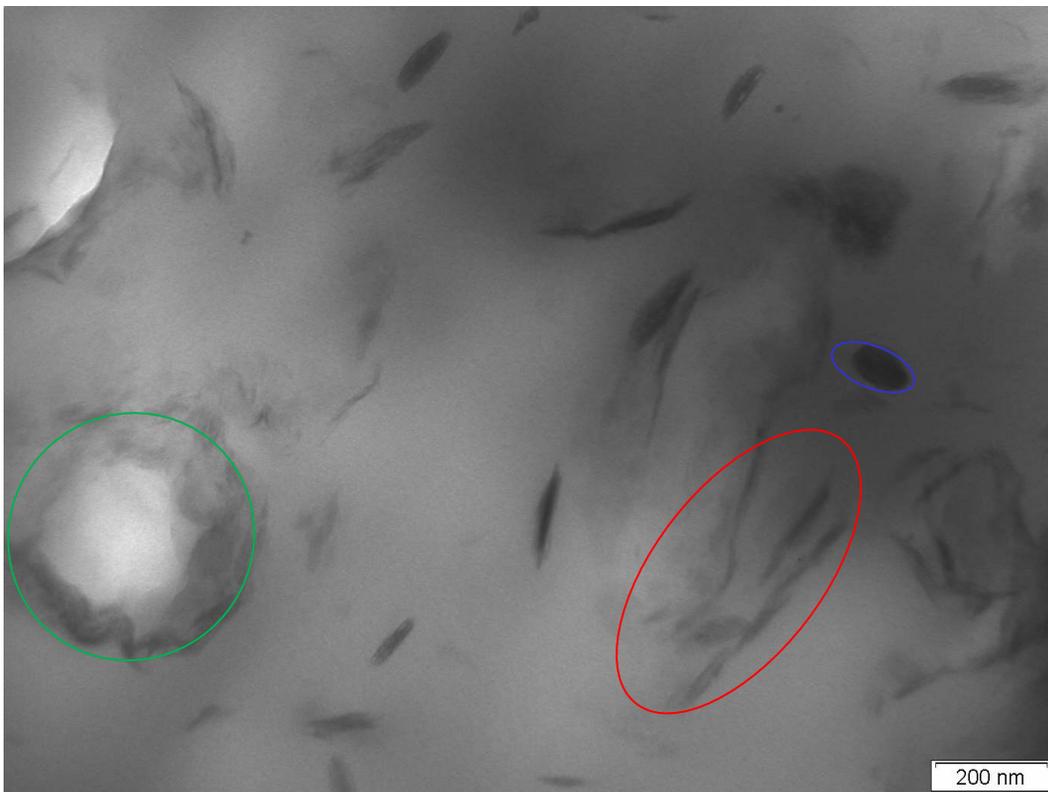
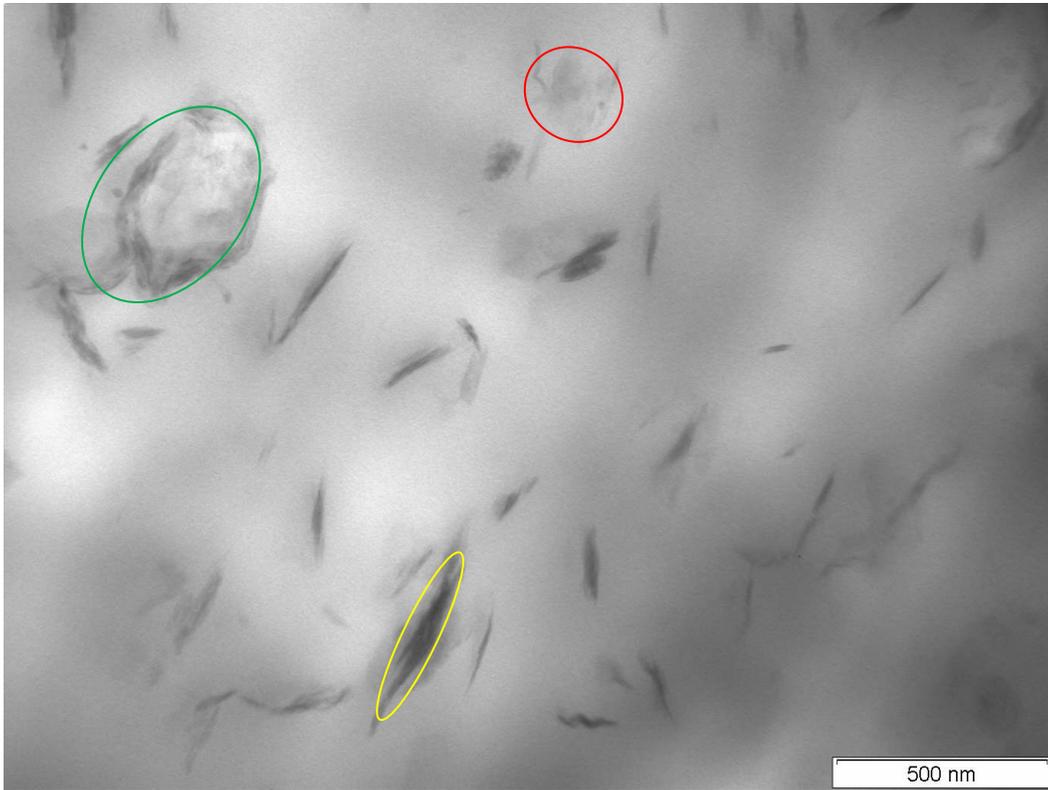


Figura 4.58 - Micrografias do nanocompósito Nano\_Brasgel PBS50 O2

As micrografias dos nanocompósitos preparados com as bentonitas organofílicas obtidas por ambas as metodologias mostram que ocorreu dispersão das mesmas em todas as amostras, porém em diferentes graus. É possível observar que existem diferentes fases:

- fases difusas que podem ser regiões esfoliadas (regiões destacadas em vermelho);
- fases com características de camadas empilhadas que podem ser regiões intercaladas (regiões destacadas em amarelo);
- fases com frações de argila com formatos arredondados ou elipsoidal e coloração mais clara no centro (regiões destacadas em verde), mas com aparência de estarem parcialmente intercaladas/esfoliadas das quais pode ser sugerida duas hipóteses: a primeira é que sejam aglomerados/partículas de argila organofílica que se abriram mas não foram totalmente dispersas devido a um cisalhamento insuficiente, e a segunda é que podem ser frações de argila que se aproximaram das regiões polares, ou seja, dos grupos anidrido maleico do compatibilizante utilizado;
- regiões escuras que podem ser partículas aglomeradas, frações não organofílicas ou partículas de impurezas (regiões destacadas em azul).

Na avaliação das microscopias analisadas foi adotada uma escala de classificação onde são discutidos os aspectos observados, conforme descrito a seguir:

### **Classe A**

Predomina uma fase dispersa com característica de camadas flexíveis e altamente espalhadas por toda a extensão, com tom claro. Não apresenta partículas que não se dispersaram, aglomerados ou impurezas.

Estrutura predominante: ótima dispersão onde predomina esfoliação.

Nanocompósito: Nano\_Vulgel O2.

### **Classe B**

Existe uma mistura de aparência:

1. Fase dispersa com característica de camadas flexíveis e altamente espalhadas por toda a extensão, com tom claro.

2. Fase dispersa com empilhamento de camadas com alinhamento definido e coloração mais escura. Presença de partículas que não se dispersaram, ausência de aglomerados ou impurezas.

Estrutura predominante: boa dispersão onde há mistura de esfoliação com intercalação.

Nanocompósitos: Nano\_Vulgel O1, Nano\_Bentogel Patag O1 e Nano\_Bentogel Patag O2.

### **Classe C**

Presença de partículas que não se dispersaram e partículas escuras, aglomerados ou impurezas, numa morfologia tipicamente descrita em A.

Estrutura predominante: dispersão média com parcial esfoliação e intercalação, partículas não intercaladas ou impurezas.

Nanocompósitos: Nano\_TEC-09 O1 e Nano\_TEC-09 O2.

### **Classe D**

Predomina uma fase dispersa com empilhamento de camadas com alinhamento definido e coloração mais escura. Presença de partículas que não se dispersaram, partículas aglomeradas ou impurezas.

Estrutura predominante: dispersão baixa onde predomina intercalação, com poucas regiões esfoliadas.

Nanocompósitos: Nano\_Soleminas Dye-10 O1, Nano\_Soleminas Dye-10 O2, Nano\_Brasgel PBS50 O1 e Nano\_Brasgel PBS50 O2.

### **Classe E**

Presença de muitas partículas escuras, aglomerados ou impurezas, numa morfologia tipicamente descrita em D.

Estrutura predominante: dispersão muito baixa onde predomina intercalação com partículas não intercaladas ou impurezas.

Nanocompósitos: Nano\_Reminas O1 e Nano\_Reminas O2.

Os resultados mostram que não se tem uma estrutura única definida, e sim distribuição de fases, onde co-existem regiões intercaladas, esfoliadas e também regiões aglomeradas. No entanto, é evidente que existem frações com boa separação das camadas de argila, principalmente nas bentonitas organofílicas preparadas com as bentonitas sódicas argentinas, Vulgel O1, Vulgel O2, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2.

A co-existência de regiões intercaladas, esfoliadas e aglomeradas também foi observada por Chow *et al.* (2005) em nanocompósitos de poliamida-6/polipropileno e argila organofílica.

Hedayati e Arefazar (2009) avaliaram a dispersão da argila organofílica comercial Cloisite 15A (modificada com sal quaternário de amônio similar ao utilizado no presente trabalho) em nanocompósitos com matriz de polipropileno enxertado com anidrido maleico e também observaram que a dispersão da argila organofílica não é uniforme na matriz polimérica, e que alguns tactóides são distinguíveis. As micrografias mostraram que a morfologia dos nanocompósitos consiste de regiões intercaladas e parcialmente esfoliadas.

Outro aspecto a ser considerado, é que as amostras foram cortadas para serem analisadas no sentido do fluxo, conforme mostrado no esquema representado pela Figura 4.59. É possível observar que em algumas micrografias, como dos nanocompósitos, Nano\_TEC-09 O1, Nano\_Soleminas Dye-10 O1 (500 nm), Nano\_Bentogel Patag O1 (500 nm) e Nano\_Vulgel O2, as camadas de argila parecem ter um alinhamento preferencial, no sentido do fluxo.



Figura 4.59 - Representação esquemática do sentido do corte das amostras de nanocompósitos para avaliação por microscopia eletrônica de transmissão

A co-existência de regiões associada à presença das partículas que não estão totalmente dispersas, ou seja, partículas com uma certa separação das camadas mas que mantém a forma original da partícula e a ausência de um alinhamento preferencial no sentido do fluxo parece ser associada à condição de processamento empregada. Um cisalhamento maior seguido do fluxo elongacional poderia melhorar a esfoliação das

camadas de argila, inclusive nas argilas organofílicas que apresentaram níveis de dispersão mais baixos.

Não é possível fazer uma identificação precisa das estruturas obtidas somente pela microscopia eletrônica de transmissão ou somente pela técnica de difração de raios-X, por serem técnicas diferentes, ou seja, enquanto a microscopia permite detectar as diferentes fases a difração de raios-X permite uma avaliação dos espaçamentos basais. Adicionalmente, também podem existir impurezas que não são detectadas na difração de raios-X (dentro da faixa de avaliada), mas são observadas na microscopia. Os resultados obtidos com ambas as técnicas não devem ser interpretados como comparáveis, e sim como complementares.

Como exemplos podem ser citadas as análises feitas com o Nano\_Vulgel O1 onde picos de difração definidos indicaram uma estrutura intercalada, no entanto, a microscopia mostrou que existem regiões intercaladas e parcialmente esfoliadas, enquanto no Nano\_Vulgel O2 a difração de raios-X mostrou uma estrutura esfoliada que foi confirmada pela microscopia eletrônica de transmissão.

A análise conjunta com as duas técnicas, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão reforça que em nanocompósitos geralmente existe uma distribuição de fases e não uma única estrutura (intercalada ou esfoliada) em toda a extensão do material.

De um modo geral, foram obtidos nanocompósitos com estruturas esfoliadas, parcialmente esfoliadas e intercaladas, e intercaladas. O tipo de estrutura obtida não é fortemente dependente do tipo de metodologia de organofilização das bentonitas, e sim das características das mesmas e das condições de processamento.

#### **4.3.5 Conclusões parciais**

Das amostras processadas para obtenção de nanocompósitos, com ambas as bentonitas organofilizadas por dispersão aquosa e em meio semi-sólido, foram obtidos nanocompósitos, pois:

- todas as amostras apresentaram translucidez mostrando que houve boa dispersão das bentonitas organofílicas na matriz polimérica;

- as propriedades reológicas avaliadas durante o processamento dos nanocompósitos foram muito próximas mostrando que as bentonitas organofílicas em estudo se comportaram de maneira similar e podem ser processadas em extrusora de dupla rosca;

- a avaliação do tipo de estrutura obtida feita com as técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão em conjunto mostrou que foram formados nanocompósitos com estruturas esfoliadas, parcialmente esfoliadas e intercaladas, e intercaladas dependendo da amostra.

#### 4.4 CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES

As seis bentonitas sódicas em estudo apresentaram, tanto nas formas organofílicas como na aplicação nos nanocompósitos, resultados com variações nas diversas propriedades avaliadas, o pode ser atribuído ao fato de que são originárias de diferentes regiões e com isso possuem propriedades diferenciadas pela formação natural, mas que também podem ser influenciadas pelo tratamento adotado pelo fornecedor.

O entendimento de como essas propriedades básicas iniciais, ou seja, das bentonitas na forma sódica (natural ou ativada), influenciam nas características finais das bentonitas organofílicas e conseqüentemente nos nanocompósitos obtidos com as mesmas é objeto de importância, pois pode oferecer uma contribuição para definir se uma determinada argila é adequada para aplicação em nanocompósito.

Com isso, nesta seção é feita uma avaliação de como as principais propriedades iniciais influenciaram nas propriedades finais, e quais se mostraram mais significativas. A seguir apresenta-se a análise de correlação entre os diferentes estágios das argilas. Em alguns casos não foram encontradas correlações de interesse, por isto serão discutidas apenas as significativas. Na Tabela 4.19 são apresentadas as correlações previamente avaliadas entre as propriedades das bentonitas sódicas.

Tabela 4.19 - Propriedades das bentonitas sódicas

d(001) nm	II em água mL/g	% Na	% Ca	CTC meq/100 g argila	Correlação significativa
x	x				não
x		x			não
x			x		não
x				x	não
	x	x			não
	x		x		<b>sim</b>
	x			x	<b>sim</b>
		x	x		não
		x		x	não
			x	x	não

Na avaliação entre as propriedades das bentonitas sódicas a correlação entre a capacidade de inchamento em água e a CTC, ilustrada na Figura 4.60, foi a mais significativa. Os resultados mostram que existe uma tendência das maiores capacidades de inchamento serem obtidas com uma maior CTC. No entanto, não segue uma relação totalmente precisa. Como pode ser observado a bentonita Reminas S foi a que apresentou menor CTC e menor capacidade de inchamento em água, enquanto a bentonita que apresentou a maior CTC, a Bentogel Patag S, não foi a que apresentou a maior capacidade de inchamento em água (o inchamento ficou em segundo lugar), porém não deixa de ser um indicativo da tendência mencionada. Segundo Brindley e Ertem (1971 apud CHAVARRIA *et al.*, 2007) uma completa expansão em água cessa quando a CTC é abaixo de 60 meq/100 g argila, o que corrobora com os resultados encontrados, com a Reminas S e a Soleminas Dye-10 S. Uma hipótese para tal comportamento pode ser devido ao fato de que em argilas com baixa CTC (onde existem menos cátions trocáveis) existam menos sítios possíveis de serem hidratados, resultando em um menor inchamento, devido a uma menor hidratação das superfícies das camadas de argilomineral.

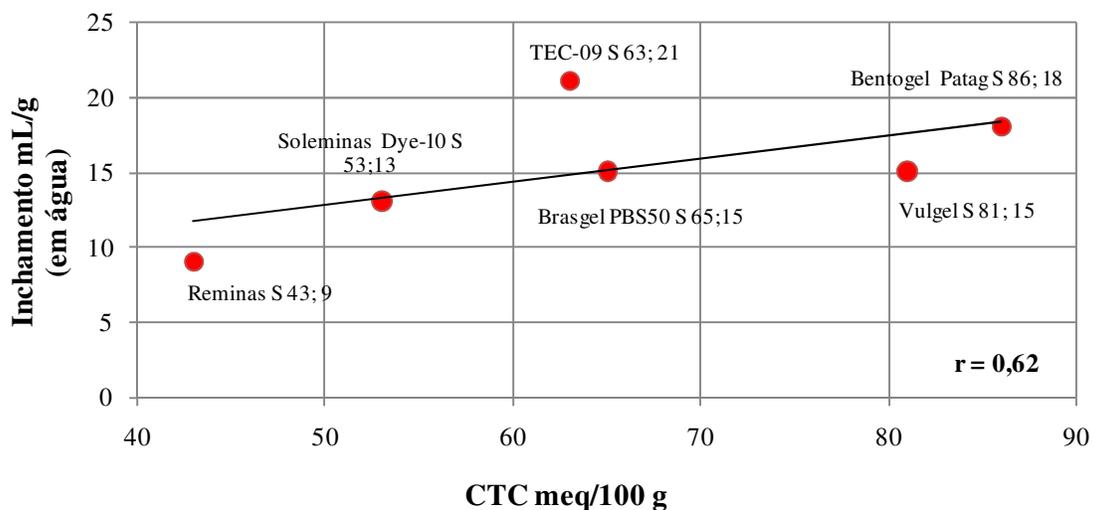


Figura 4.60 - CTC versus capacidades de inchamento em água das bentonitas sódicas

A porcentagem de cálcio e a capacidade de inchamento são outras propriedades que também apresentaram certa correlação, conforme ilustrado na Figura 4.61. Foi observado que as duas bentonitas com maiores porcentagens de cálcio, Reminas S e Soleminas Dye-10 S, apresentaram as menores capacidades de inchamento em água.

Embora a maior porcentagem de cálcio não corresponda ao menor inchamento e vice-versa, existe uma tendência neste sentido que mostra que além da baixa CTC, a presença do elemento cálcio (que pode estar presente como cátion interlamelar ou associado a alguma impureza) também atrapalha o inchamento em água.

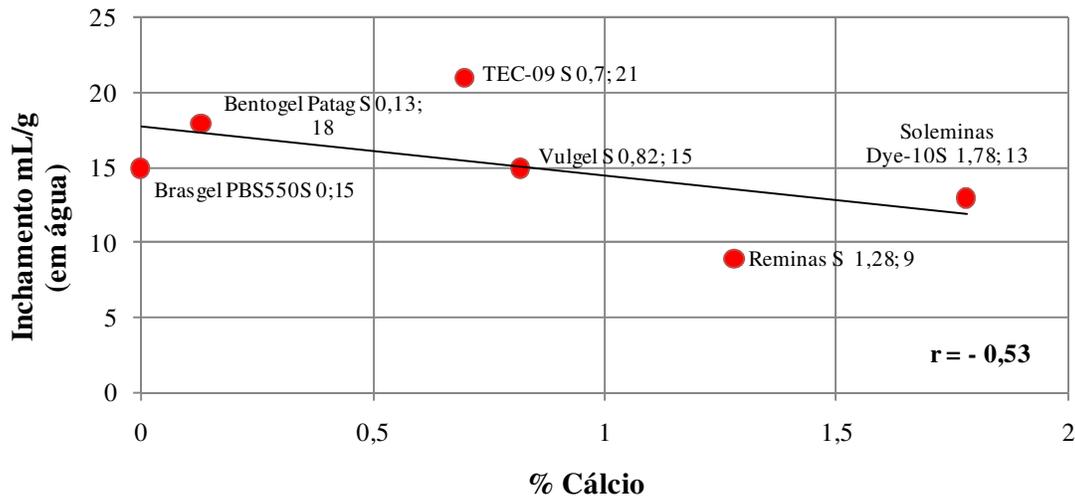


Figura 4.61 - Porcentagens de cálcio versus capacidade de inchamento em água das bentonitas sódicas

Na Tabela 4.20 são apresentadas as correlações previamente avaliadas entre as propriedades das bentonitas sódicas e as principais propriedades das bentonitas organofílicas.

A correlação entre os espaçamentos basais das bentonitas sódicas com os das bentonitas organofílicas, Figura 4.62, mostra que há uma tendência do espaçamento basal final ser relacionado com o espaçamento basal inicial. Ou seja, maiores ou menores espaçamentos basais foram obtidos em função dos espaçamentos basais iniciais e também é dependente do tamanho e da inclinação do cátion orgânico, conforme discutido na seção 4.2.1.

Outras propriedades que se mostraram dependentes foram a CTC (das bentonitas sódicas) com o inchamento das bentonitas organofílicas em solvente orgânico, apresentadas na Figura 4.63. As quatro bentonitas organofílicas que apresentaram maiores capacidades de inchamento em xileno, Vulgel O1, Vulgel O2, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2,

foram as derivadas das duas bentonitas sódicas com as duas maiores CTC, enquanto as que apresentaram menores inchamentos como a Reminas O1 e Reminas O2, apresentaram menores valores de CTC. Os resultados mostram que embora os cátions orgânicos foram intercalados em todas as bentonitas, a CTC influencia no caráter organofílico. Uma hipótese para isso é que uma maior CTC pode promover uma melhor distribuição dos cátions orgânicos intercalados entre o argilomineral, dando um maior caráter organofílico.

Tabela 4.20 - Propriedades das bentonitas sódicas e versus bentonitas organofílicas

Bentonitas sódicas / organofílicas	d nm	II em água mL/g	% Na	% Ca	CTC meq/100 g argila	Correlação significativa
	x					<b>sim</b>
		x				não
			X			não
				x		não
					x	não
Inchamento em xileno	x					não
		x				não
			x			não
				x		não
					x	<b>sim</b>
% massa de cátions orgânicos	x					não
		x				não
			x			não
				x		não
					x	não

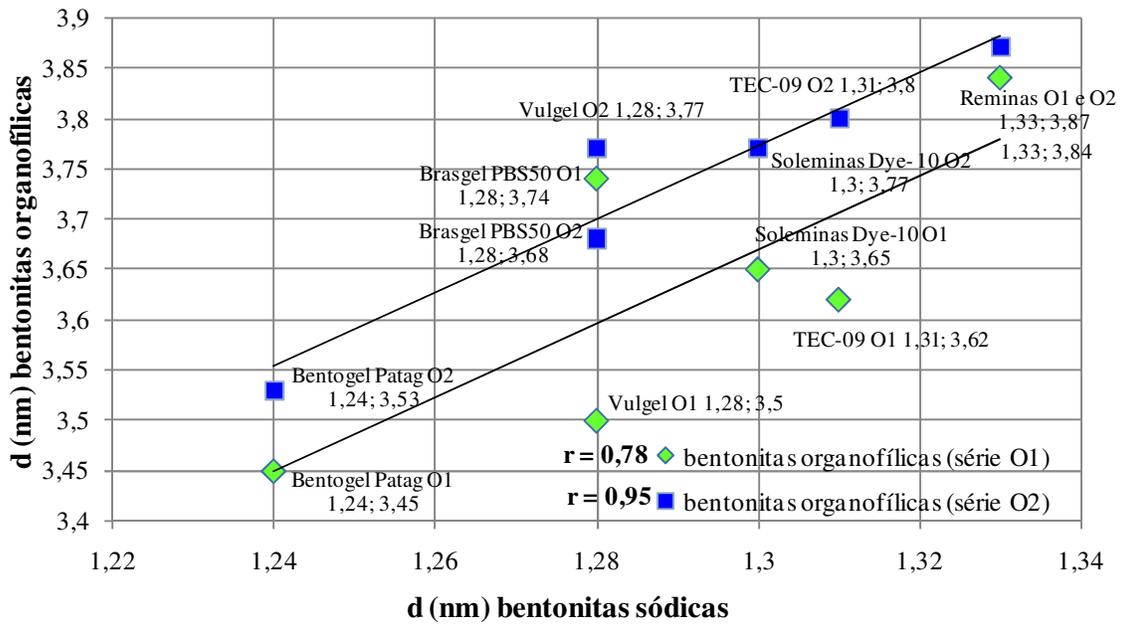


Figura 4.62 - Espaços basais das bentonitas sódicas versus espaçamentos basais das bentonitas organofílicas

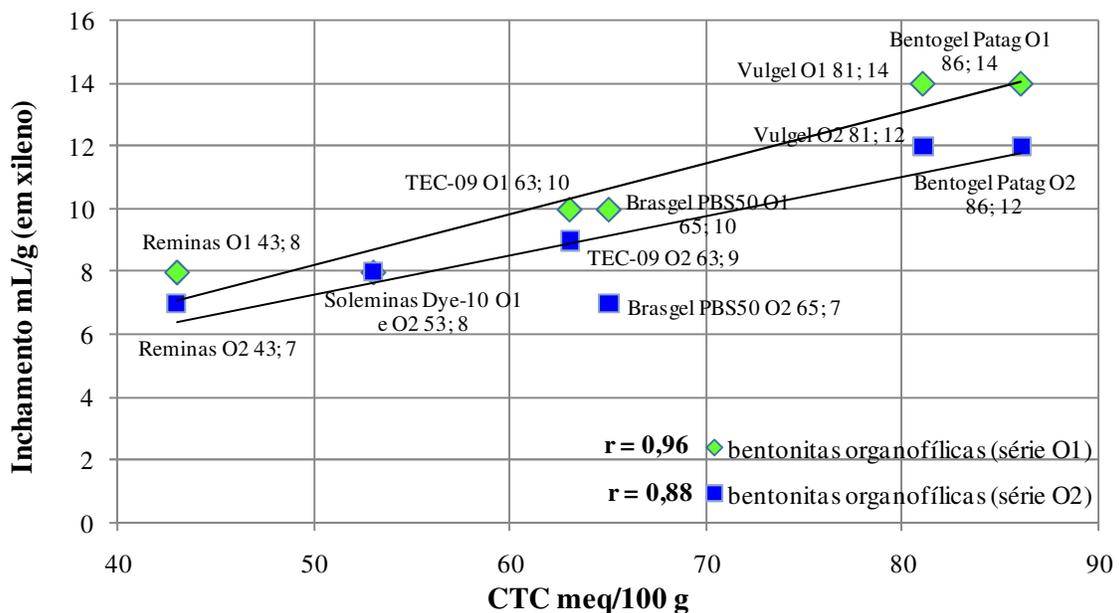


Figura 4.63 - CTC das bentonitas sódicas versus capacidades de inchamento em xileno das bentonitas organofílicas

Na Tabela 4.21 são apresentadas as correlações previamente avaliadas entre as propriedades das bentonitas sódicas e as principais propriedades dos nanocompósitos.

Tabela 4.21 - Propriedades das bentonitas sódicas versus nanocompósitos

Bentonitas sódicas/ nanocompósitos	d nm	II em água mL/g	% Na	% Ca	CTC meq/100 g argila	Correlação significativa
d nm	x					não
		x				não
			x			não
				x		não
					x	não
Classificação MET	x					não
		x				não
			x			não
				x		não
					x	<b>sim</b>

Os resultados obtidos mostram que existe uma forte tendência das bentonitas sódicas com maiores CTC apresentarem (na forma organofílica) melhor dispersão na matriz polimérica e vice-versa<sup>13</sup>. Isso pode ser observado avaliando as bentonitas argentinas Vulgel S e Bentogel Patag S que apresentaram as maiores CTC e as melhores classificações avaliadas na microscopia eletrônica de transmissão com relação à dispersão nos nanocompósitos, enquanto a Reminas S apresentou menor CTC e a pior classificação na microscopia, conforme pode ser visto na Figura 4.64. Pelo fato das maiores CTC terem sido responsáveis pelo melhor caráter organofílico nas bentonitas, isso levou a uma melhor dispersão das mesmas no nanocompósito.

Chavarria *et al.* (2007) também observaram que menores valores de CTC levaram a um baixo grau de esfoliação de argilas organofílicas em nanocompósitos com matrizes de poliamida-6 e polipropileno/polipropileno enxertado com anidrido maleico.

<sup>13</sup> Para comparar os resultados de classificação das microscopias foram atribuídas notas de 10 a 2, que correspondem as classes A a E na avaliação da microscopia discutida na seção 4.3.4.

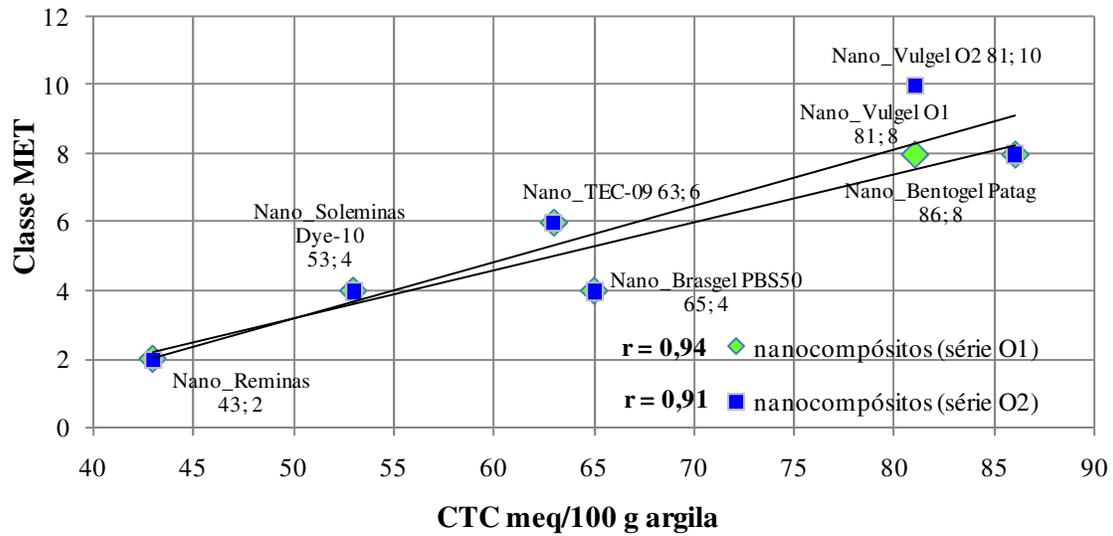


Figura 4.64 - CTC das bentonitas sódicas versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos

Na Tabela 4.22 são apresentadas as correlações previamente avaliadas entre as propriedades das bentonitas organofílicas e as principais propriedades dos nanocompósitos.

Tabela 4.22 - Propriedades das bentonitas organofílicas versus nanocompósitos

Bentonitas organofílicas / nanocompósitos	d nm	I1 mL/g em xileno	I2 mL/g em xileno	% massa cátions orgânicos	Impurezas	Correlação significativa
d nm	x					sim
		x				não
			x			não
				x		não
					x	não
Classificação MET	x					não
		x				sim
			x			sim
				x		não
					x	sim

A correlação entre os espaçamentos basais das bentonitas organofílicas e os espaçamentos basais dos nanocompósitos (associados ao principal pico de difração), Figuras 4.65 e 4.66, mostram que existe uma dependência que pode ser considerada parcial, de os maiores espaçamentos basais das bentonitas organofílicas serem responsáveis pelos maiores espaçamentos basais nos nanocompósitos, considerando as fases intercaladas. Todos os nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa apresentaram picos de difração associados ao plano 001, no entanto, entre os nanocompósitos preparados com as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido, o Nano\_Vulgel O2 não apresentou picos de difração. Além disso, esse nanocompósito não foi proveniente da bentonita organofílica com maior espaçamento basal e ocorreu desaparecimento do pico de difração, mostrando que houve uma boa separação entre as camadas de argila. Isto indica que uma boa intercalação ou esfoliação das cadeias poliméricas não ocorre necessariamente com uma argila organofílica com elevado espaçamento basal. Um comportamento parecido foi observado com o Nano\_Brasgel PBS50, que apresentou desaparecimento de seu principal pico de difração, sem que sua bentonita organofílica tenha apresentado o maior espaçamento basal.

Delbem (2005) também observou que a obtenção de um maior espaçamento basal na argila organofílica não é o principal parâmetro que contribui para a formação de estruturas intercaladas ou esfoliadas.

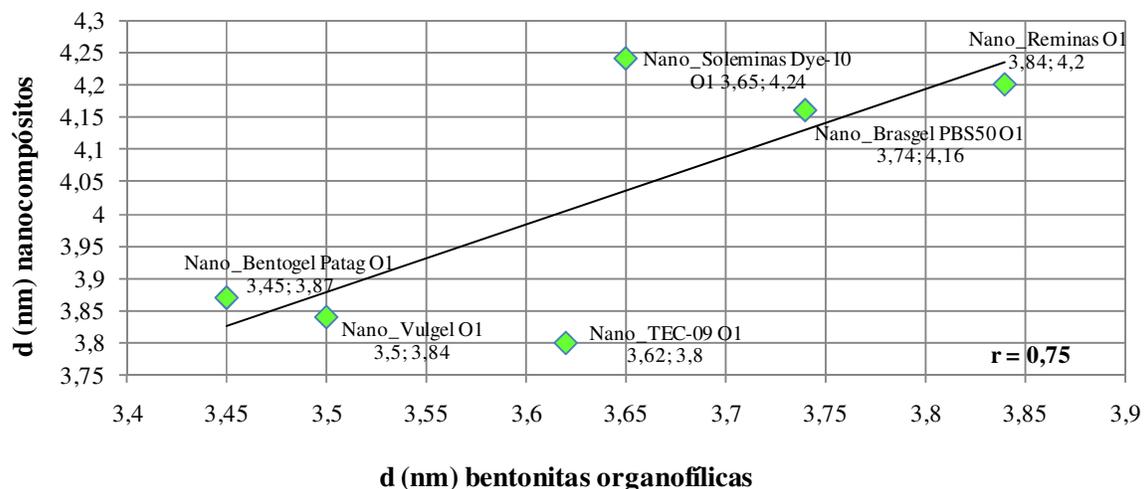


Figura 4.65 - Espaçamentos basais das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa versus espaçamentos basais dos seus respectivos nanocompósitos

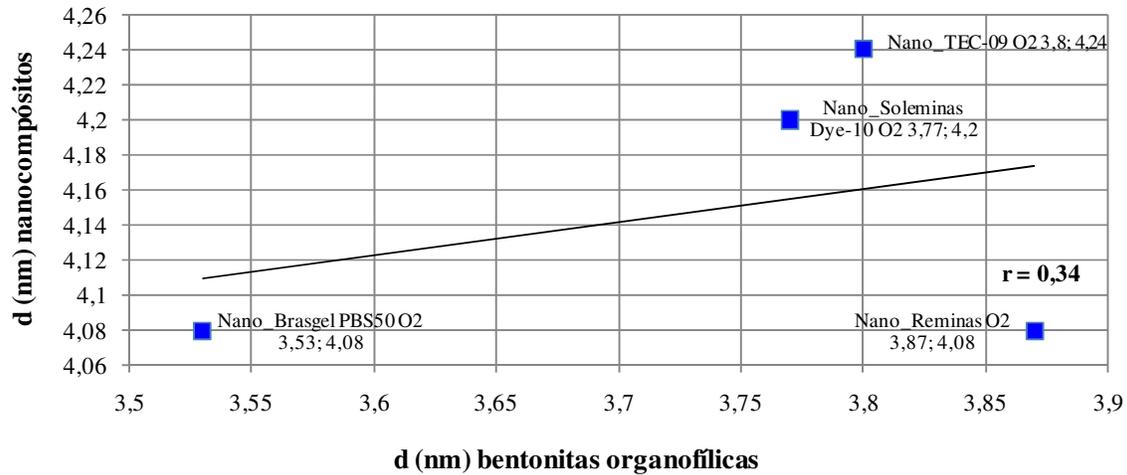


Figura 4.66 - Espaçaamentos basais das bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido versus espaçaamentos basais dos seus respectivos nanocompósitos

A correlação entre a capacidade de inchamento das bentonitas em xileno, após repouso por 24 horas sem agitação, e a classificação na microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos, Figuras 4.67 e 4.68, mostra a tendência de que as bentonitas organofílicas que apresentaram melhor capacidade de inchamento em xileno, ou seja, maior caráter organofílico, foram as que apresentaram melhor classificação na microscopia, o que pode ser atribuído a melhor dispersão.

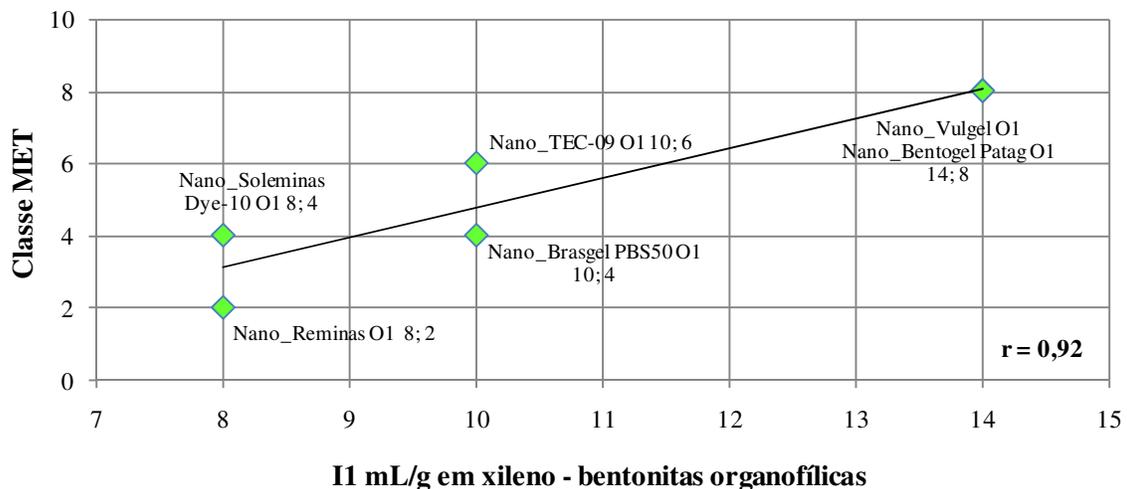


Figura 4.67 - Capacidades de inchamento em xileno (após repouso de 24 horas sem agitação) das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão de seus respectivos nanocompósitos

Entre as bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido o comportamento discutido anteriormente é mais pronunciado.

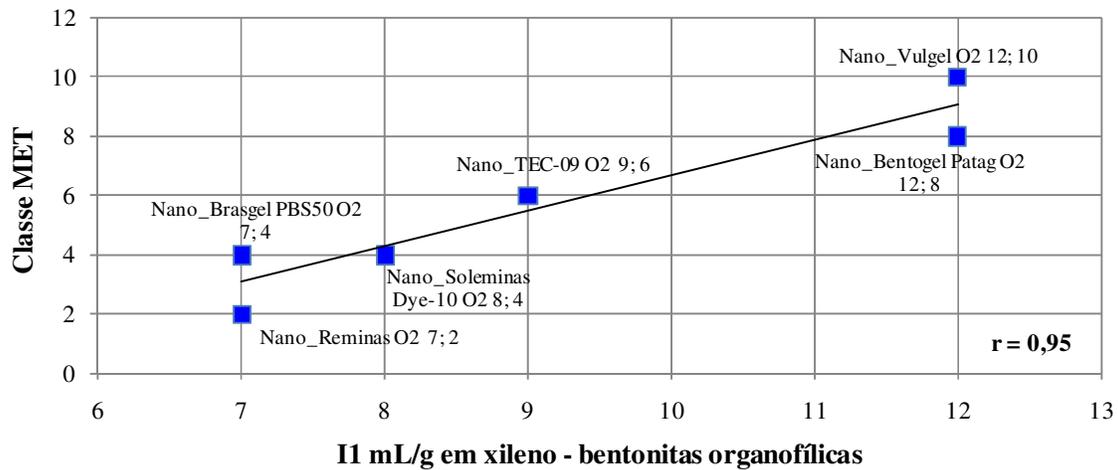


Figura 4.68 - Capacidades de inchamento em xileno (após repouso de 24 horas sem agitação) das bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão de seus respectivos nanocompósitos

Considerando que a capacidade de inchamento das bentonitas organofílicas aumentou após agitação e repouso por 24 horas (segunda etapa do teste), o que ocorreu devido ao cisalhamento que foi imposto ao sistema permitindo separação das camadas e adsorção de mais moléculas de solvente, a correlação entre a capacidade de inchamento obtida nesta condição e a classificação na microscopia eletrônica de transmissão, apresentada nas Figuras 4.69 e 4.70, pode ser considerada mais adequada, uma vez que durante o processamento dos nanocompósitos também foi imposto um cisalhamento para intercalação das cadeias poliméricas.

A classificação das microscopias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos, também é um forte indicativo de que as bentonitas organofílicas que apresentaram maior inchamento foram as que apresentaram melhor classificação na microscopia, o que foi obtido pela maior dispersão das mesmas na matriz polimérica.

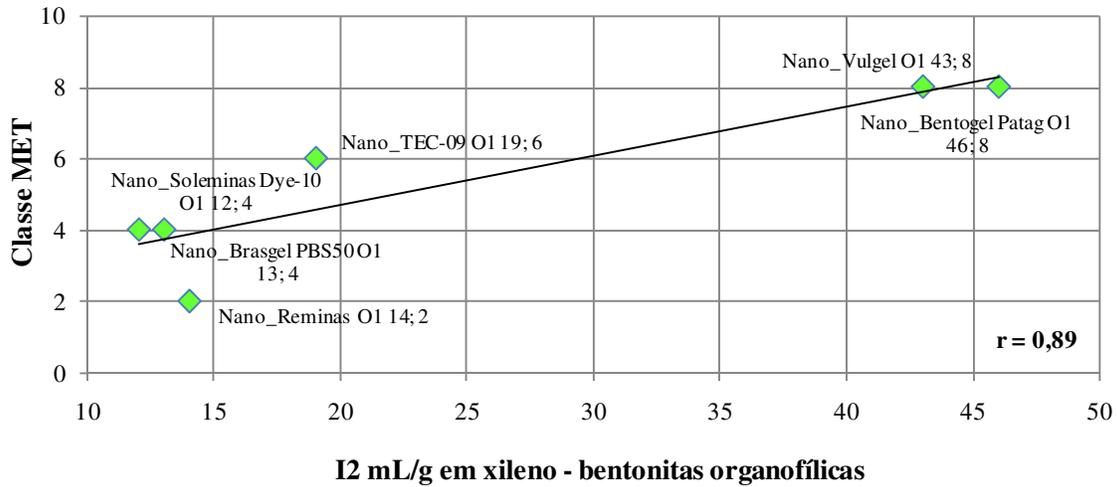


Figura 4.69 - Capacidades de inchamento em xileno (após agitação e repouso de 24 horas) das bentonitas organofilizadas em dispersão aquosa versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão de seus respectivos nanocompósitos

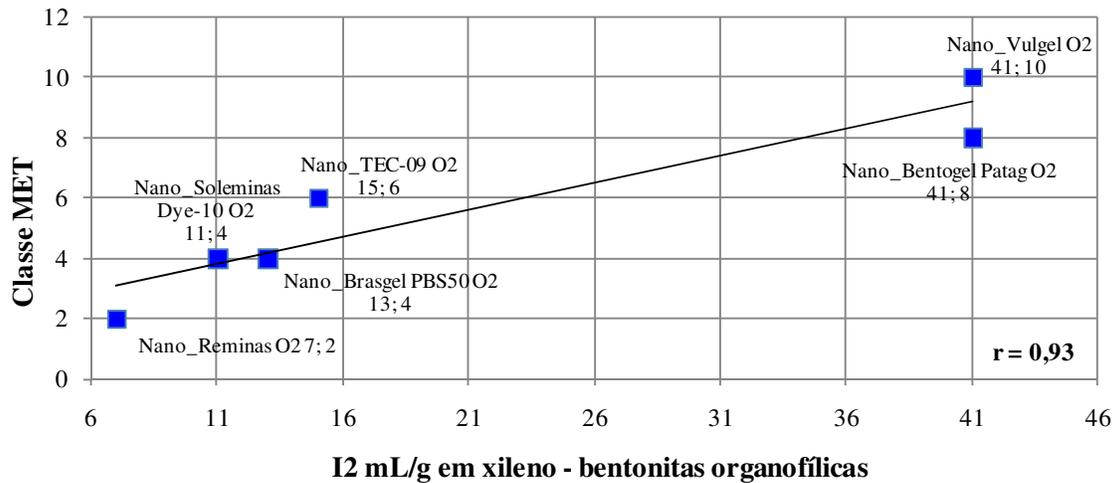


Figura 4.70 - Capacidades de inchamento em xileno (após agitação e repouso de 24 horas) das bentonitas organofilizadas em meio semi-sólido versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão de seus respectivos nanocompósitos

Outro aspecto importante que pode ser correlacionado com a classificação das microscopias é a quantidade de impurezas que foram detectadas junto com hidroxilas estruturais, conforme analisado por análise termogravimétrica na seção 4.2.4. Embora essas impurezas não puderam ser identificadas qualitativamente, elas estão presentes em

maiores quantidades em algumas bentonitas do que nas outras, e não foram perdidas durante o processamento, pois de acordo com as análises previamente realizadas foram perdidas ou decompostas em temperaturas superiores a usada no processamento. Na Figura 4.71, pode ser observado que as bentonitas que apresentaram menores perdas de massa associada a hidroxilas estruturas e impurezas tiveram melhores classificações nas microscopias e vice-versa. Este é mais um indicativo de que impurezas atrapalham a dispersão das bentonitas organofílicas em matriz polimérica, o que provavelmente seja pela influência no caráter organofílico.

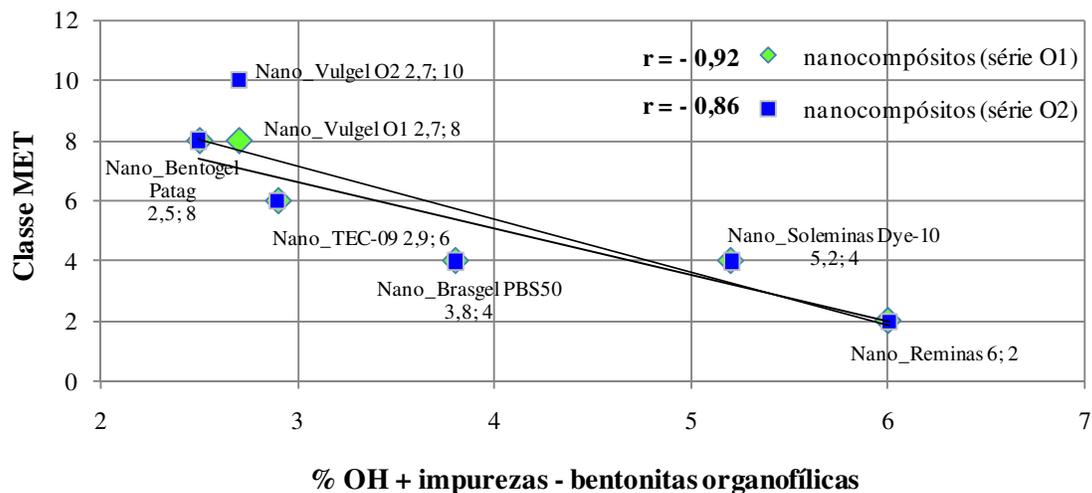


Figura 4.71 - Impurezas das bentonitas versus classificação das microscopias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos

Em todos os gráficos avaliados foi também apresentado o coeficiente de correlação,  $r^{14}$ . Com exceção da correlação entre os espaçamentos basais das bentonitas organofílicas e os espaçamentos basais dos nanocompósitos, Figura 4.66, considerada fraca, todas as demais correlações apresentaram valores de  $r$  que indicam correlações moderadas a fortes. As correlações mais próximas da linearidade, ou seja, as mais fortes foram as que envolveram a capacidade de troca de cátions das bentonitas sódicas, inchamento em xileno

<sup>14</sup>  $r$  = coeficiente de correlação. Para qualquer par de variáveis aleatórias fica obrigatoriamente restrito ao intervalo  $[-1, +1]$ .

Variáveis ligadas por uma correlação linear perfeita tem  $r = +1$ , se quando uma cresce a outra também cresce, ou igual a  $-1$ , se quando uma cresce a outra diminui. Valores intermediários representam valores parcialmente lineares (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003)

das bentonitas organofílicas e classificação das microscopias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos.

Com base nas correlações avaliadas, pode ser observado que a obtenção de bentonitas organofílicas com o sal quaternário de amônio cloreto de diestearildimetilamônio e nanocompósitos com melhores propriedades são fortemente dependentes de algumas propriedades iniciais das bentonitas sódicas. Entre essas propriedades tiveram destaque a capacidade de inchamento em água e a CTC. Em resumo, maiores capacidades de inchamento e maiores CTC produziram bentonitas organofílicas com maior caráter organofílico que por sua vez contribuiu para uma melhor dispersão na matriz polimérica. Também foi observado que a presença de impurezas interfere nos resultados, e quanto mais impureza pior a dispersão das bentonitas em matriz polimérica.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

---

A avaliação do potencial de bentonitas sódicas, de origens nacional e argentina, para obtenção de bentonitas organofílicas mostrou que existem diversas argilas na região que podem ser usadas para este fim como alternativa as argilas organofílicas comerciais disponíveis atualmente.

As bentonitas modificadas pelas duas metodologias, troca de cátions em dispersão aquosa e intercalação dos cátions orgânicos em meio semi-sólido tiveram os cátions orgânicos intercalados e adquiriram caráter organofílico. Adicionalmente, a nova metodologia proposta, intercalação em meio semi-sólido, mostrou-se bastante eficiente proporcionando às bentonitas organofílicas propriedades similares quando comparadas as propriedades das argilas preparadas com a metodologia convencionalmente empregada, e pode ser considerada uma forma alternativa de obtenção de argilas organofílicas. Além disto, do ponto de vista de processamento, é mais rápida, de fácil execução, consome pouca água e não gera efluentes, sendo uma alternativa industrialmente mais econômica, causando menos impacto ambiental.

As bentonitas organofílicas obtidas apresentaram bom desempenho na preparação de nanocompósitos com matriz de polipropileno. Durante o processamento dos nanocompósitos todas as bentonitas apresentaram comportamentos similares com relação à torque, pressão e viscosidade mostrando que os sistemas podem ser processados por extrusão de dupla rosca.

A dispersão das bentonitas organofílicas na matriz polimérica variou dependendo da bentonita, e os nanocompósitos apresentaram estruturas esfoliadas, parcialmente esfoliadas e intercaladas, e intercaladas dependendo da amostra. As características observadas foram próximas as encontradas em trabalho prévio, onde foi utilizada uma argila organofílica comercial, e também apresentaram similaridade com outros trabalhos encontrados na literatura, mostrando que os sistemas obtidos são promissores.

Foi observado que a capacidade de intercalação e esfoliação da argila organofílica na matriz polimérica e o tipo de estrutura obtida, foram fortemente influenciadas pela capacidade de troca de cátions das argilas na forma sódica mais elevada e a melhor capacidade de inchamento em solvente orgânico das formas organofílicas.

Dentre todas as bentonitas avaliadas, as de origem argentina, Vulgel e Bentogel Patag apresentaram maior potencial de obtenção de bentonitas organofílicas e os melhores resultados entre os nanocompósitos. A bentonita Reminas apresentou-se inferior com relação ao caráter organofílico e a obtenção dos nanocompósitos, enquanto as demais bentonitas nacionais, TEC-09, Soleminas Dye-10 e Brasgel PBS50 podem ser consideradas com comportamento intermediário entre as bentonitas argentinas e a Reminas.

É importante ressaltar que este trabalho visou à aplicação das bentonitas organofílicas em estudo em nanocompósitos poliméricos, no entanto, as mesmas também podem ser destinadas a outras aplicações, como adsorventes de poluentes orgânicos, que também é objeto de muitos estudos atualmente.

## CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Considerando os resultados obtidos nesta tese, bem como informações encontradas na literatura, novos estudos podem ser realizados com o objetivo de obter avanços na área, dentre os quais podem ser citados:

- Avaliar a importância e a viabilidade de purificação de bentonitas;
- Estudar a intercalação diferentes concentrações de agente de modificação nas argilas a fim de verificar a concentração mais adequada, para ter um melhor caráter organofílico e melhor dispersão em matriz polimérica;
- Estudar a conformação dos cátions orgânicos intercalados entre as cadeias de argilomineral e o tipo de estrutura obtida por modelagem molecular;
- Modificar as bentonitas com outros compostos químicos;
- Avaliar como óxidos metálicos de metais de transição presentes na bentonita, especialmente óxido de ferro, pode afetar a degradação da matriz polimérica;
- Preparar os sistemas que se mostraram mais promissores em maior escala, como os nanocompósitos obtidos com as bentonitas argentinas, e estudar as propriedades macroscópicas, como propriedades mecânicas, de barreira, térmica, retardância à chama, entre outras.

## CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

AKÇAY, M. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 299-304, 2004.

AKÇAY, M. Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, p. 16-21, 2006.

AKYUZ, S.; AKYUZ, T. FT-IR spectroscopic investigations of surface and intercalated 2-aminopyrimidine adsorbed on sepiolite and montmorillonite from Anatolia. *Journal of Molecular Structures*, v. 651-653, p. 205-210, 2003.

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.

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*, 2005.

ARROYO, M.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer*, v. 44, p. 2447-2453, 2003.

AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, JR. R. H.; SUTTO, T. E. ; CALLAHAN, J.; TRUVOLE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, v. 409, p. 3-11, 2004.

BAIN, D. C.; SMITH, B. F. L. Chemical analysis. In: *Clay Mineralogy: Spectroscopy and Chemical Determinative Methods*. 1 ed. Chapman & Hall: London, 1994. cap. 8.

BALDASSARI, S.; KOMARNENI, S.; MARIANI, E.; VILLA, C. Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays. *Applied Clay Science*, v. 31, p. 134-141, 2006.

BARBOSA, R.; ARAÚHO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, p. 246-251, 2006.

BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 27, p. 179-186, 2004.

BENEKE, K.; LAGALY, G. *European Clay Group Association Newsletter*, n. 5, 57-78, 2002.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals and clay science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*, 1. ed. UK: Elsevier, 2006.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modifications of clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 19, p. 1-3, 2001.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*, 1. ed. UK: Elsevier, 2006.

BERGAYA, F.; VAYER, M. CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethlenediamine complex. *Applied Clay Science*, v.12, p. 275-180, 1997.

BEYER, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plastics Additives & Compounding*, p. 22-28, 2002.

BOTTINO, F.; FRAGALÀ, I.; MALANDRINO, G.; ORESTANO, A.; POLLICINO, A. Polystyrene clay nanocomposites prepared with polymerizable imidazolium surfactants. In: XVI CONVEGNO ITALIANO DI SCIENZA E TECNOLOGIA DELLE MACROMOLECOLE, 2003, Pisa – Itália. *Proceedings*, 2003. p. 229-230.

BORDEN, D.; GEISE, R. F. Baseline studies of the clay minerals society source clays: cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. *Clays and Clay Minerals*, v. 49, n. 5, p. 444-445, 2001.

BRADLEY, W. F. Molecular associations between montmorillonite and organic liquids: *Jour. Amer. Chem. Soc.*, v. 67, p. 975-981, 1945.

BREAKWELL, K. I.; HOMER, J.; LAWRENCE, M. A. M.; McWHINNIE, W. R. Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities. *Polyhedron*, v. 14, n. 17-18, p. 2511-2518, 1995.

Brindley, G. W.; Ertem, G. *Clays Clay Miner* 1971, 19, 399. Apud (CHAVARRIA, F. *et al.* Morphology and properties of nanocomposites from organoclays with reduced cation exchange capacity. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 105, p. 2910-2924, 2007.)

BURGENTZLÉ, D.; DUCHET, J.; GÉRARD, J. F.; JUPIN, A.; FILLON, B. Solvent-based nanocomposite coatings. I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 278, p. 26-39, 2004.

BURMISTR, M. V.; SUKHYY, K. M.; SHILOV, V. V.; PISSIS, P.; SPANOUDAKI, A.; SUKHA, I. V.; TOMILO, V. I.; GOMZA, Y. P. Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on a linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes). *Polymer*, v. 46, p. 12226-12232, 2005.

CALARGE, L. M.; MEUNIER, A.; FORMOSO, M. L. L. A bentonite bed in Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 16, p. 187-198, 2003.

Calvet, R.; Prost, R. Clays Clay Miner 1971, 19, 175. Apud (CHAVARRIA, F. *et al.* Morphology and properties of nanocomposites from organoclays with reduced cation exchange capacity. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 105, p. 2910-2924, 2007.)

CASANOVA, F. J. Ensaio de azul de metileno na caracterização de solos lateríticos. In: 21ª REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, 1986, Salvador. *Proceedings, 1986*, p.278-286.

CHAGAS, A. P. *Argilas: as essências da terra*. 2 ed. Editora Moderna: São Paulo, 1996.

CHAIKO, D. J. New poly(ethylene oxide)-clay composites. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 1105-1110, 2003.

CHANG, J.-H.; AN, Y. U.; CHO, D.; GIANNELIS, E. P. Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). *Polymer*, 44, p. 3715-3720, 2003.

CHAVARRIA, F.; NAIRN, K.; WHITE, P.; HILL, A. J.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Morphology and properties of nanocomposites from organoclays with reduced cation exchange capacity. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 105, p. 2910-2924, 2007.

CHIGWADA, G.; WILKIE, C. A.; Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics. *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, p. 551-557, 2003.

CHIGWADA, G.; WANG, D.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Styrenic nanocomposites prepared using a novel biphenyl-containing modified clay. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 755-762, 2006.

CHOW, W. S.; BAKAR, A. A.; ISHAK, Z. A. M.; KARGER-KOCSIS, J.; ISHIAKU, U. S. Effect of maleic anhydride grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclays reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 687-696, 2005.

COKCA, E.; BIRAND, A. Determination of cation exchange capacity of clayey solids by methylene blue test. *Geotechnical Testing Journal*, v. 16, n. 4, p. 518-524, 1993.

Condra, G. E., 1908. Geology in water resources of a portion of the Missouri River valley in northwestern Nebraska. U. S. Geol. Surv., Water-Supply Pap., 215: 59 pp. Apud (GRIM, R. E.; GUVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978).

DELBEM, M F. *Obtenção de nanocompósitos a partir de polipropileno e argilas esmectitas*. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2005. 136 p. Tese de Doutorado.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L. Nanocomposites by extruder processing. Disponível em <http://www.nanoclay.com/pdfs/ANTEC%20Presentation%20wNotes%20052200.ppt>.

Acesso em: 09 abr. 2009.

DÍAZ, F. R. V.; ABREU, L. D. V.; SANTOS, P. S. Preparação e propriedades reológicas de argilas esmectíticas organofílicas. In: 37º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 1993, Curitiba – PR. Anais, 1993, p.988-995.

DÍAZ, F. R. V. *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. São Paulo: Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1994. 256 p. Tese de Doutorado.

ENGELHARDT, T. Industrial application of nanocomposite fillers based on organic intercalated bentonites. In: INDUSTRIAL MINERALS: A WORLD OF POSSIBILITIES – FROM QUARRY TO HIGH-TECH, 2002, Brussels. *Proceedings IMA-Europe Conference*, 2002. p. 45-48.

FAVRE, H.; LAGALY, G. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Minerals*, v. 26, p. 19-32, 1991.

FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Uso da difração de raios-X para controle do processo de organofilização. *Revista Eletrônica de Materiais e Processo*, v. 1, p. 28-36, 2006.

FILHO, A. S. *Termoquímica da interação de piridina com argila modificada quimicamente*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 79 p. Dissertação de Mestrado.

FROST, L. R.; ZHOU, Q.; HE, H.; XI, Y. An infrared study of adsorption of para-nitrophenol on mono-, di- and tri-alkyl surfactant intercalated organoclays. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 69, p. 239-244, 2008.

GAGGIOTTI, K. V. B. *Caracterização de folhelhos baseada em amostras de calha, testemunhos e interpretação de perfis*. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1999. 121 p. Dissertação de Mestrado.

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.

GARCÍA-LÓPEZ, D.; GOBERNARDO-MITRE, I.; FERNÁNDEZ, J. F.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer*, v. 46, p. 2758-2765, 2005.

Gherhardi, B. Thesis of University of Orleans Organisation Multie´chelle et Stabilit´ Colloidale d’argiles Organophiles en Milieu Organique, 1998. Apud (MANDALIA, T.; BERGAYA, F. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites. Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 836-845, 2006.)

GIESEKING, J. E. The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals. *Soil Science*, v. 47, p.1-14, 1939.

Gillman, G. P. (1979) A proposed method for the measurement of exchange properties in highly weathered soils. *Australian Journal of Soil Research*, 17, 129-139. Apud (BAIN, D. C.; SMITH, B. F. L. Chemical analysis. In: *Clay Mineralogy: Spectroscopy and Chemical Determinative Methods*. 1 ed. Chapman & Hall: London, 1994. cap. 8.)

GOPAKUMAR, G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 6, p. 1162-1169, 2004.

GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.; KAEMPFER, D.; MÜLHAUPT, R. Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene. *Polymer*, v. 44, p. 3679-3685, 2003.

GRIM, R. E.; GUVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

HA, S. R.; RHEE, K. Y. Effect of surface-modification of clay using 3-aminopropyltriethoxysilane on the behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 322, p. 1-5, 2008.

HACKETT, E.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P. Molecular dynamics simulations of organically modified silicates. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 17, p. 7410-7415, 1998.

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, v. 18, p. 203-212, 1970.

HASEGAWA, N.; OKAMOTO, H.; KATO, M.; USUKI, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, p. 1918-1922, 2000.

HAUSER, E. A. Modified gel-forming clay and process of producing same. US 2,531,427, nov. 28, 1950.

HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GERARD, J-F. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 288, p. 171-176, 2005.

HE, A.; WANG, L.; LI, J.; DONG, J.; HAN, C. C. Preparation of exfoliated isotactic polypropylene/alkyl-triphenylphosphonium-modified montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer*, v. 47, p. 1767-1771, 2006.

HEDAYATI, A.; AREFAZAR, A. Multi-scale analysis of polypropylene based organoclays containing composites, Part 1: Morphology. *Polymer Testing*, v.28, p. 128-138, 2009.

Hewitt, D. F., 1917. The origin of bentonite. *J. Wash. Acad. Sci.*, 7: 196-198. Apud (GRIM, R. E.; GUVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.)

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

JONES, T. R. The properties and uses of clays which swell in organic solvents. *Clay Minerals*, v. 18, p. 399-410, 1983.

JORDAN, J. W. Organophilic bentonites I. Swelling in organic liquids. *Journal of Physical & Colloid Chemistry*, 53, 294-306, 1949.

JORDAN, J. W.; HOOK, B. J.; FINLAYSON, C. M. Organophilic bentonites II. Organic liquid gels. *Journal of Physical & Colloid Chemistry*, 54, 1196-1208, 1950.

JORDAN, J. W. Organophilic bentonites III. Inherent properties. *Colloid & Polymer Science* 137, n. 1, 40-48, 1954.

KAHR, G.; MADSEN, F. T. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science*, v. 9, p. 327-336, 1995.

Kalhil, C. N.; Leite, L. C. F.; e Luiz, Z. N. Determinação da Capacidade de troca catiônica de amostras de folhelho do Folhelho de albacora”, Comunicação Técnica SETRAF -1993, Dezembro. Apud (GAGGIOTTI, K. V. B. *Caracterização de folhelhos baseada em amostras de calha, testemunhos e interpretação de perfis*. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1999. 121 p. Dissertação de Mestrado.)

KARGER-KOCSIS, J.; WU, C.-M. Thermoset rubber/layered silicate nanocomposites. Status and future trends. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 6, p. 1083-1093, 2004.

KE, Y. C.; STROEVE, P. *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. 1<sup>st</sup> Edition Elsevier, 2005.

KLAPYTA, Z.; FUJITA, T.; IYI, N. Adsorption of dodecyl- and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas. *Applied Clay Science*, v. 19, p. 5-10, 2001.

KLAPYTA, Z.; GAWEL, A.; FUJITA, T.; IYI, N. Structural heterogeneity of alkylammonium-exchanged, synthetic fluorotetrasilic mica. *Clay Minerals*, v. 38, p. 151-160, 2003.

Knight, W. C., 1898. Bentonite. *Eng. Min. J.*, 66: 491. Apud (GRIM, R. E.; GUVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.)

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

LAGALY, G.; WEISS, A. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo*, v. 1, p. 61-80, 1969.

LAGALY, G. GONZALEZ, M. F.; WEISS, A. Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Minerals*, v. 11, p. 173-187, 1976.

LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, v. 16, p. 1-21, 1981a.

LAGALY, G. Inorganic layer compounds. Phenomena of interface reactions with organic compounds. *Naturwissenschaften*, v. 68, p. 82-88, 1981b.

LAGALY, G. Clay-organic interactions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, v. 311, p.315-332, 1984.

LAGALY, G.; Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, v. 22, 43-51, 1986.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 100-102, p. 105-128, 2003.

LEE, S. Y.; KIM, S. J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 211, p. 19-26, 2002.

LEE, J. Y.; LEE, H. K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 85, p. 410-415, 2004.

LEE, S. Y.; CHO, W. I.; KIM, K. J.; AHN, J. H.; LEE, M. Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under nonequilibrium condition. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 667-673, 2005.

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

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 82, p. 43-92, 1999.

LUO, J-L.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, p.1067-1616, 2003.

MacEWAN, D. M. C. Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays. *Nature*, V. 154, p. 577-78, 1944.

MAJDAN, M.; MARYUK, O.; PIKUS, S.; OLSZIWASKA, E.; KWIATKOWSKI, R.; SKRZUPEK, H. Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite. *Journal of Molecular Structure*, v. 70, p. 203-211, 2005.

MANDALIA, T.; BERGAYA, F. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites. Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 836-845, 2006.

MARKARIAN, J. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. *Plastics Additives & Compounding*, p. 18-25, nov/dez 2005.

MERINSKA, D.; MALAC, Z.; POSPISIL, M.; WEISS, Z.; CHIMIELOVA, M.; CAPKOVA, P. ; SIMONIK, J. Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates. *Composite Interfaces*, v. 9, n. 6, p. 529-540, 2002.

MING, D. W.; DIXON, J. B. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays and Clay Minerals*, v. 35, p. 463-468, 1987.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. Jr. *X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2. ed. New York: Oxford University Press, 1997.

MORARU, V. N. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media. *Applied Clay Science*, v. 19, p. 11-26, 2001.

MORRISON, R.; BOYD, R. *Química Orgânica*. 13. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996, p. 37; 960-961.

MORTLAND, M. M.; MELLOR, J. L. Conductimetric titration of soils for cation exchange capacity. *Soil Science*, v. 18, p. 363-364, 1954.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e Indústria. 2a. ed. - Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. pag. 38-42.

OGAWA, M.; KURODA, K.; KATO, C. Preparation of montmorillonite-organic intercalation compounds by solid-solid reactions. *Chemistry Letters*, 1659-1662, 1989.

OGAWA, M.; HANDA, T.; KURODA, K.; KATO, C. Formation of organoammonium-montmorillonites by solid-solid reactions. *Chemistry Letters*, 71-74, 1990.

PAIVA, L. B. *Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno graftizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica*. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 117 p. Dissertação de Mestrado.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008a.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v.42, p. 8-24, 2008b.

PARK, S-J.; SEO, D. IL; LEE, J-R. Surface modification on montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 251, p. 160-165, 2002.

PATEL, H. A.; SOMANI, R. R.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Applied Clay Science*, v. 35, p. 194-200, 2007.

POZSGAY, A.; FRÁTER, T.; SZÁZDI, L.; MÜLLER, P.; SAJÓ, I.; PUKANSZKY, B. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties. *European Polymer Journal*, v.40, p. 27-36, 2004.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progr. Polymer Sci.*, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

REZENDE, M. M. *Bentonita*. Disponível em:

[www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/Bentonita.pdf](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/Bentonita.pdf).

Acesso em: 01 ago. 2008.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos PP/argila bentonita brasileira: I Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3, p. 219-277, 2007.

Ross, C. S.; Shannon, E. V. 1926. Minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *J. Am. Ceram. Sci.*, 9: 77-96. Apud (GRIM, R. E.; GUVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.)

SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ROMERO-IBARRA, I.; ESTRADA, M. R.; CALDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 6, p. 1094-1102, 2004.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1989. v.1-3.

SCHMIDT, D.; SHAH, D.; GIANNELIS, E. P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, p. 205-212, 2002.

SLABAUGH, W. H.; HILTNER, P. A. The swelling of alkylammonium montmorillonites. *The Journal of Physics Chemistry*, v. 72, n.12, p. 4295-4298, 1968.

SMITH, C. R. Base exchange reactions and salts of organic bases. *J. Am. Chemical Society*, v. 56, 1561-1563, 1934.

STEWART, R. Nanocomposites – Microscopic Reinforcements. *Plastics Engineering*, p. 22-29, 2004.

TAMURA, K.; NAKAZAWA, H. Intercalation of n-alkyltrimethylammonium into swelling fluoro-mica. *Clays and Clay Minerals*, v. 44, n.4, p. 501-505, 1996.

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.

Theng, B. K. G., 1974. The Chemistry of Clay Organic Reactions. Adam Hilger, London. Apud (KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. The intercalation of  $\beta$ -carotene into organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. *Applied Clay Science*, v. 22, p. 137-144, 2002.)

UTRACKI, L. A. *Clay Containing Polymeric Nanocomposites*. Rapra Technology, 2004. p. 78-79.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem. Mater*, v. 6, p.1017-1022, 1994.

VOUGARIS, D.; PETRIDIS, D. Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium-hectorita in polystyrene/poly(ethyl methacrylate) blends. *Polymer*, v. 43, p. 2213-2218, 2002.

WERSIN, P.; CURTI, E.; APPELO, C. A. J. Modelling bentonite-water interactions at a high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. *Applied Clay Science*, v. 26, p. 249-257, 2004.

Wherry, E. T., 1917. Clay derived from volcanic dust in the Pierre of South Dakota. J. Wash. Acad. Sci., 7: 576-583. Apud (GRIM, R. E.; GUVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.)

Wright, P. C., 1968. Meandu Creek bentonite – a reply. J. Geol. Soc. Aust., 15: 347-350. Apud (GRIM, R. E.; GUVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.)

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays-an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p. 116-120, 2004.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, p. 515-525, 2005.

XI, Y.; ZHOU, Q.; FROST, R. L.; HE, H. Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 311, p. 347-353, 2007.

YAO, H.; ZHU, J.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, v. 42, n. 9, p. 1808-1814, 2002.

YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Applied Clay Science*, v. 27, p. 223-228, 2004.

YOON, K.-b. ; SUNG, H.-d. ; HWANG, Y.-y. ; NOH, S. K. ; LEE, D.-h. Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposites preparation. *Applied Clay Science*, v. 38, p. 1-7, 2007.

YOSHIMOTO, S.; OHASHI, F.; KAMEYAMA, T. X-ray diffraction studies of intercalation compounds prepared from aniline salts and montmorillonite by a mechanochemical processing. *Solid State Communications*, v. 136, p. 251-256, 2005.

YU, Y.-H.; YEH, J.-M.; LIOU, S.-H.; CHANG, Y.-P. Organo-soluble polyimide (TBAPP-ODPA)/clay nanocomposite materials with advanced anticorrosive properties prepared from solution dispersion technique. *Acta Materialia*, v. 52, p. 475-486, 2004.

ZHANG, J.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based upon an oligomerically modified clay. *Thermochimica Acta*, v. 430, p. 107-113, 2005.

ZHANG, J.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on a three component oligomerically -modified clay. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 641-648, 2006a.

ZHANG, J.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 298-304, 2006b.

ZHENG, X.; JIANG, D. D.; WANG, D.; WILKIE, C. A. Flammability of styrenic polymer clay nanocomposites based on a methyl methacrylate oligomerically-modified clay. *Polymer Degradation and Stability*, v.91, p. 289-297, 2006.

ZHOU, Q.; FROST, R. L.; HE, H.; XI, Y.; ZBIK, M. TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 311, p. 24-37, 2007.

ZHU, J.; START, P.; MAURITZ, K. A.; WILKIE, C. A. Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, p. 253-258, 2002.

ZHU, J.; HE, H.; ZHU, L.; WEN, X.; DENG, F. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR. *Journal of Colloid Science and Interface Science*, v. 286, p.239-244, 2005.

**APÊNDICE A - Registros dos ensaios de inchamento em água e em xileno das bentonitas sódicas e organofílicas**



Teste de inchamento em água das bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 (seqüência da esquerda para direita). Registro do inchamento após 24 horas de repouso sem agitação



Teste de inchamento em água das bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 (seqüência da esquerda para direita). Registro do inchamento após agitação + 24 horas repouso



Teste de inchamento em xileno das bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 (seqüência da esquerda para direita). Registro do inchamento após 24 horas de repouso sem agitação



Teste de inchamento em xileno das bentonitas Vulgel, TEC-09, Reminas Natural, Reminas Sódica, Soleminas Dye-10, Bentogel Patag e Brasgel PBS50 (seqüência da esquerda para direita). Registro do inchamento após agitação + 24 horas repouso



Teste de inchamento em água das bentonitas Vulgel O1, TEC-09 O1, Reminas O1, Soleminas Dye-10 O1, Bentogel Patag O1 e Brasgel PBS50 O1 (seqüência da esquerda para direita), registro do inchamento após 24 h de repouso sem agitação



Teste de inchamento em água das bentonitas Vulgel O1, TEC-09 O1, Reminas O1, Soleminas Dye-10 O1, Bentogel Patag O1 e Brasgel PBS50 O1 (seqüência da esquerda para direita), registro do inchamento após agitação + 24 h de repouso



Teste de inchamento em água das bentonitas Vulgel O2, TEC-09 O2, Reminas O2, Soleminas Dye-10 O2, Bentogel Patag O2 e Brasgel PBS50 O2 (seqüência da esquerda para direita), registro do inchamento após 24 h de repouso sem agitação



Teste de inchamento em água das bentonitas Vulgel O2, TEC-09 O2, Reminas O2, Soleminas Dye-10 O2, Bentogel Patag O2 e Brasgel PBS50 O2 (seqüência da esquerda para direita), registro do inchamento após agitação + 24 h repouso



Teste de inchamento em xileno das bentonitas Vulgel O1, TEC-09 O1, Reminas O1, Soleminas Dye-10 O1, Bentogel Patag O1 e Brasgel PBS50 O1 (seqüência da esquerda para direita), registro do inchamento após 24 h de repouso sem agitação



Teste de inchamento em xileno das bentonitas Vulgel O1, TEC-09 O1, Reminas O1, Soleminas Dye-10 O1, Bentogel Patag O1 e Brasgel PBS50 O1 (seqüência da esquerda para direita), registro do inchamento após agitação + 24 h repouso

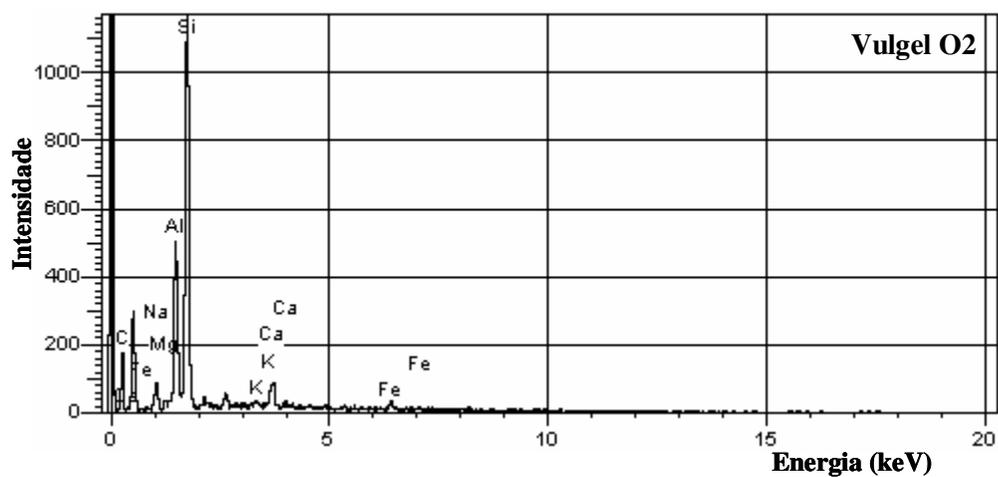
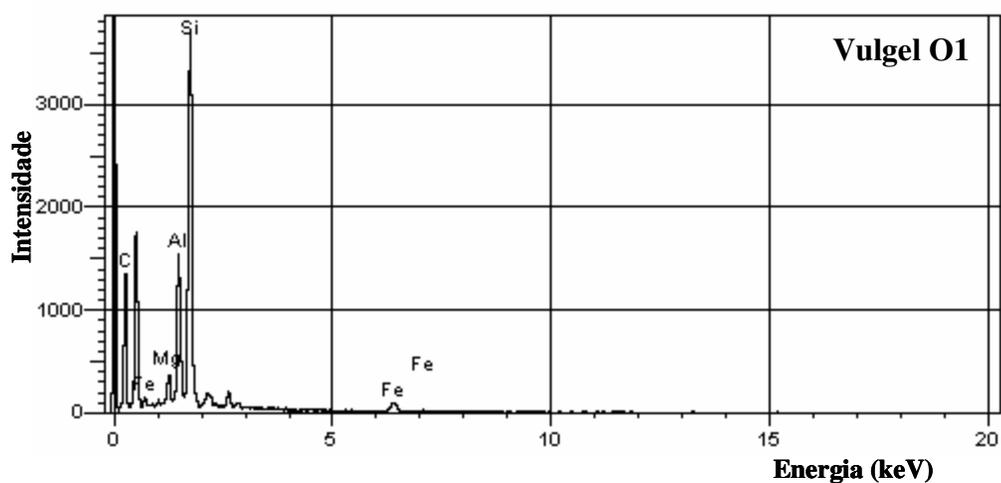
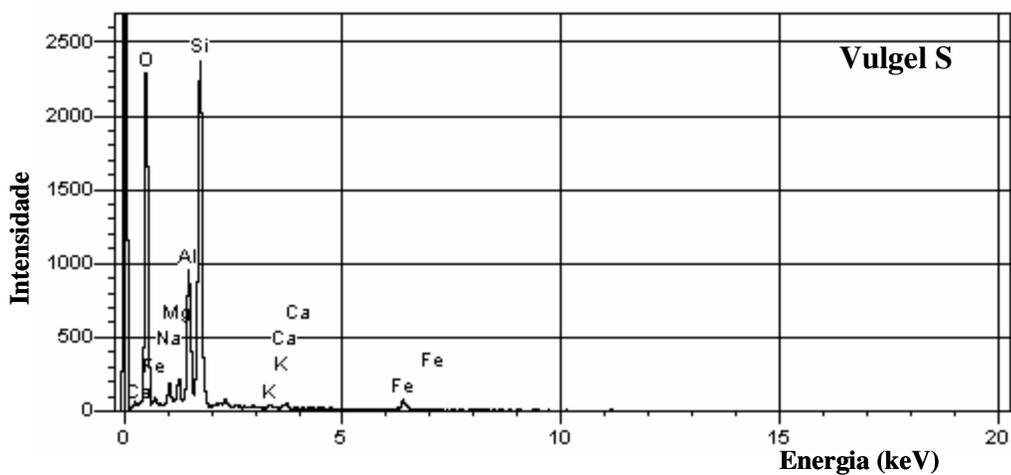


Teste de inchamento em xileno das bentonitas Vulgel O2, TEC-09 O2, Reminas O2, Soleminas Dye-10 O2, Bentogel Patag O2 e Brasgel PBS50 O2 (seqüência da esquerda para direita), registro do inchamento após 24 h de repouso sem agitação

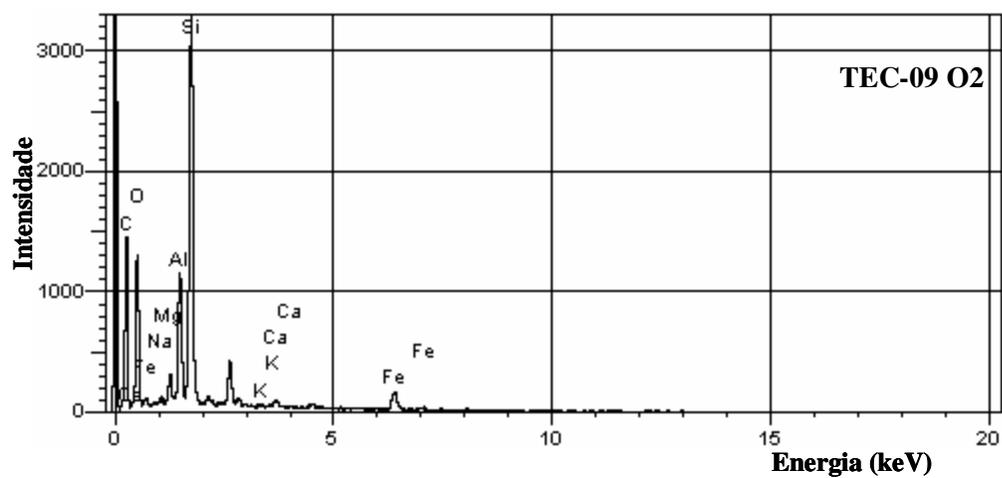
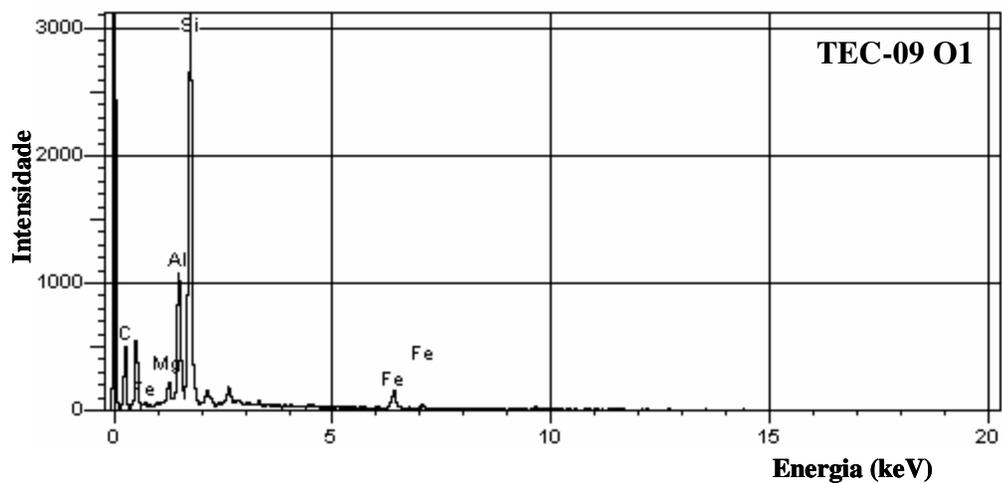
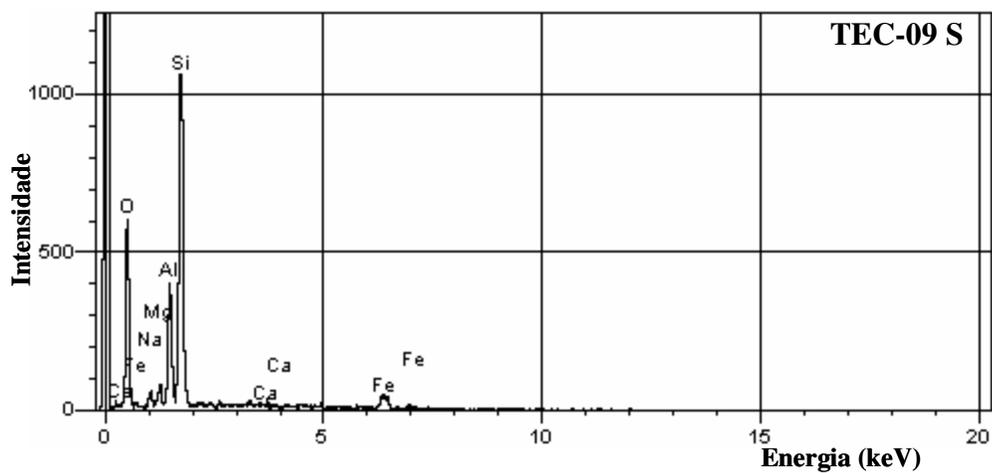


Teste de inchamento em xileno das bentonitas Vulgel O2, TEC-09 O2, Reminas O2, Soleminas Dye-10 O2, Bentogel Patag O2 e Brasgel PBS50 O2 (seqüência da esquerda para direita), registro do inchamento após agitação + 24 h repouso

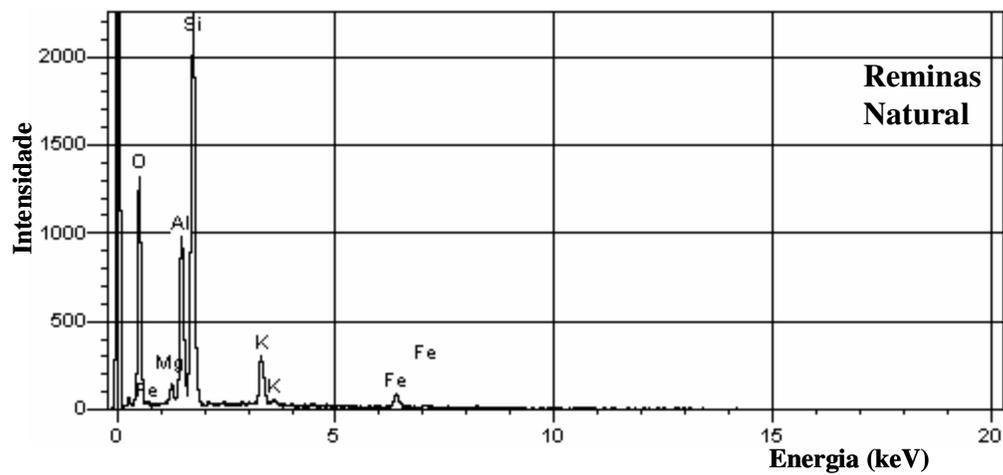
## APÊNDICE B – Espectros de EDX das bentonitas sódica e organofílicas



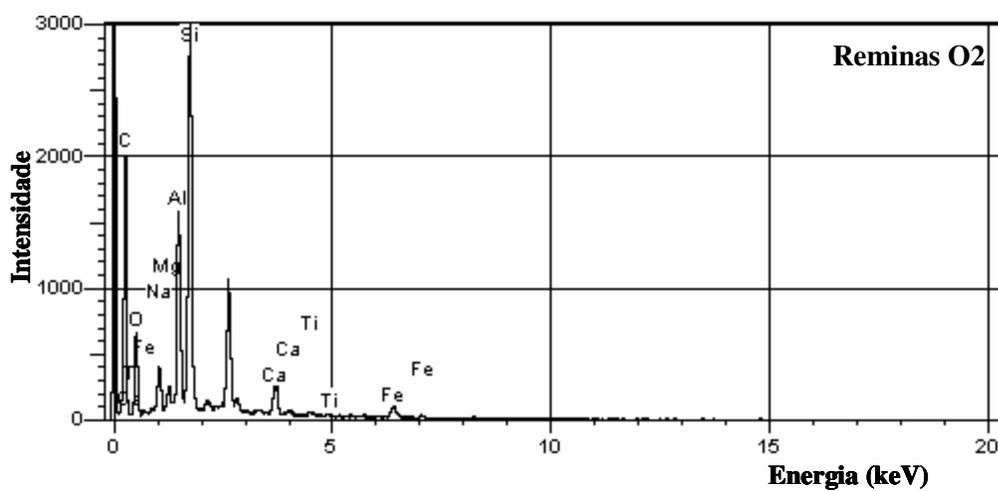
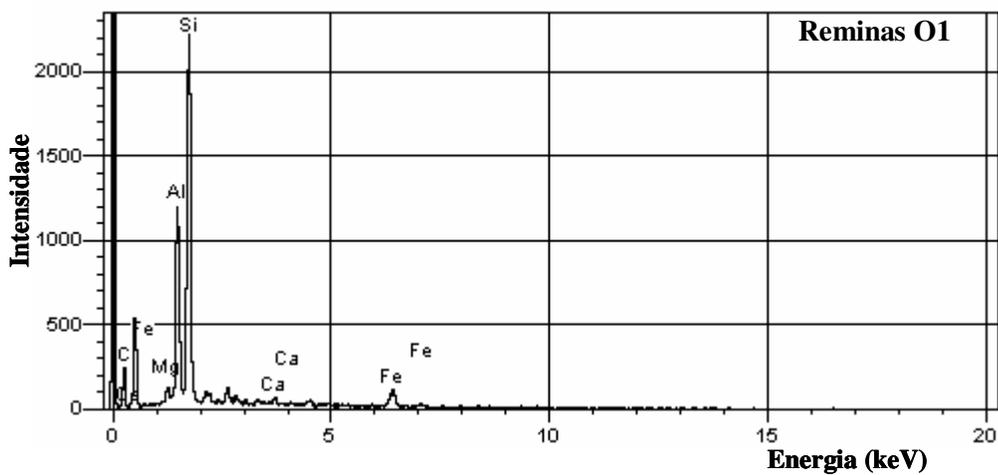
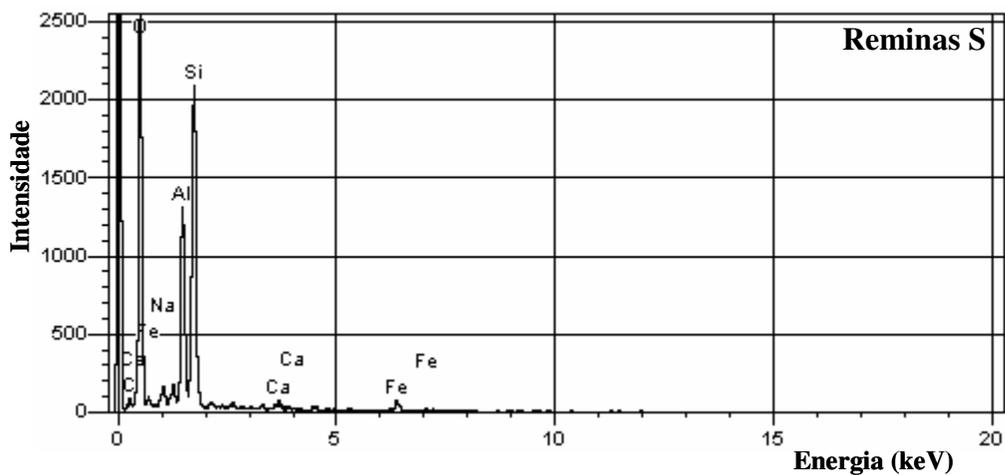
Espectros de EDX da Vulgel S, Vulgel O1 e Vulgel O2



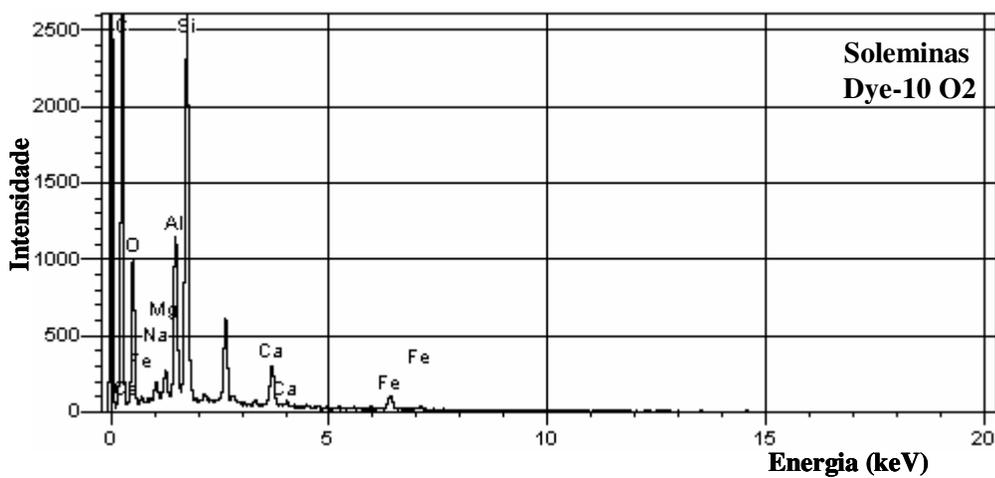
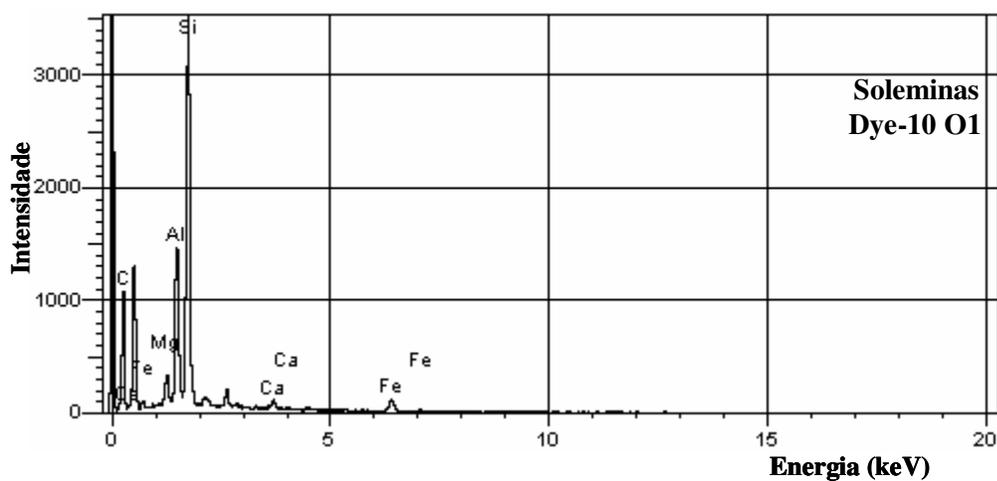
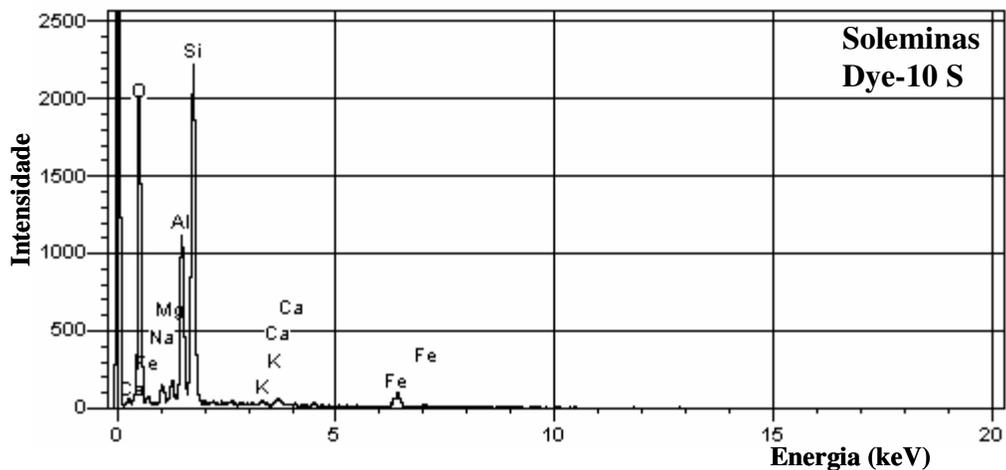
Espectros de EDX da TEC-09 S, TEC-09 O1 e TEC-09 O2



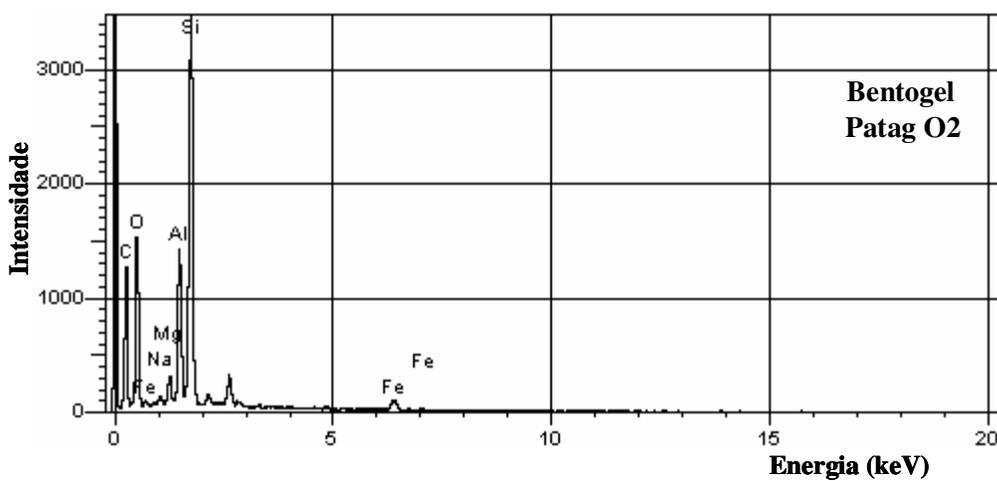
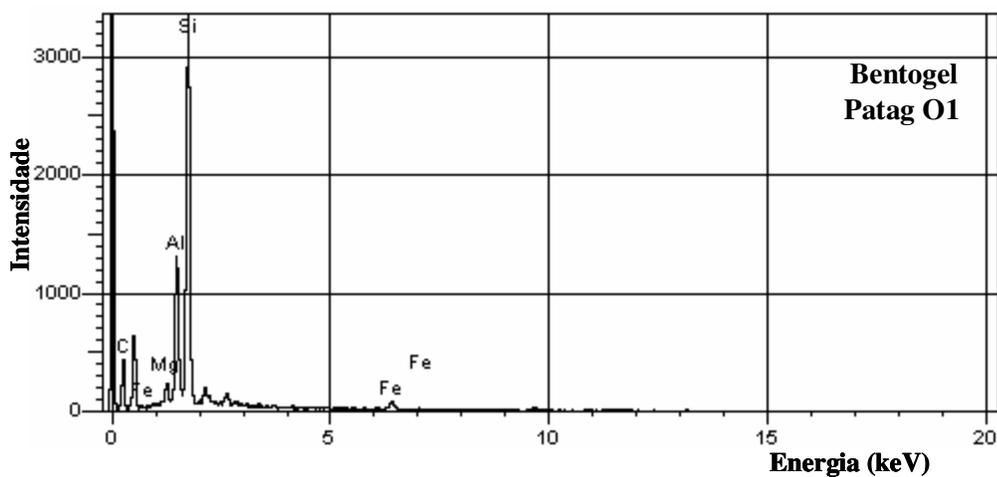
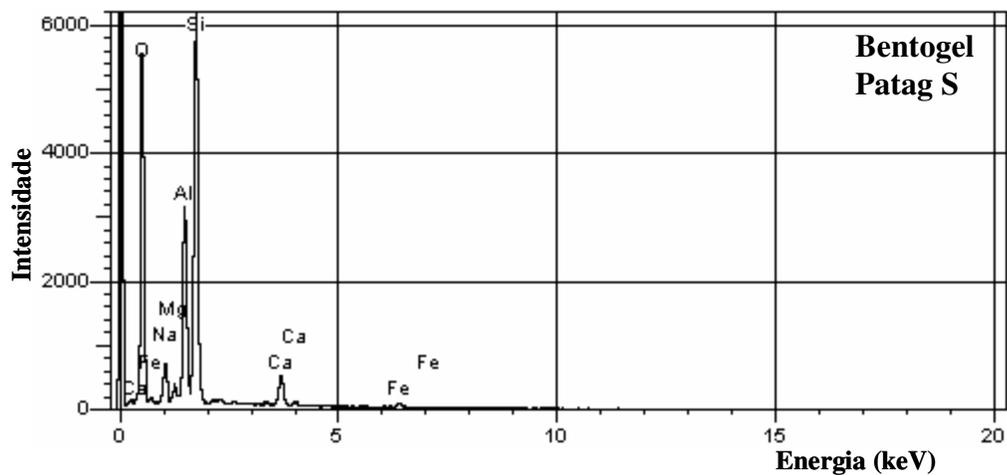
Espectro de EDX da Reminas Natural



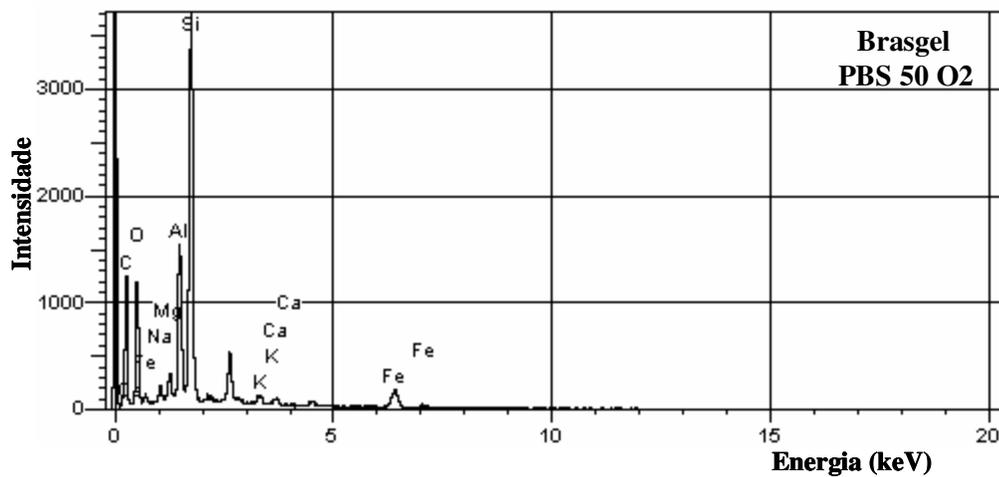
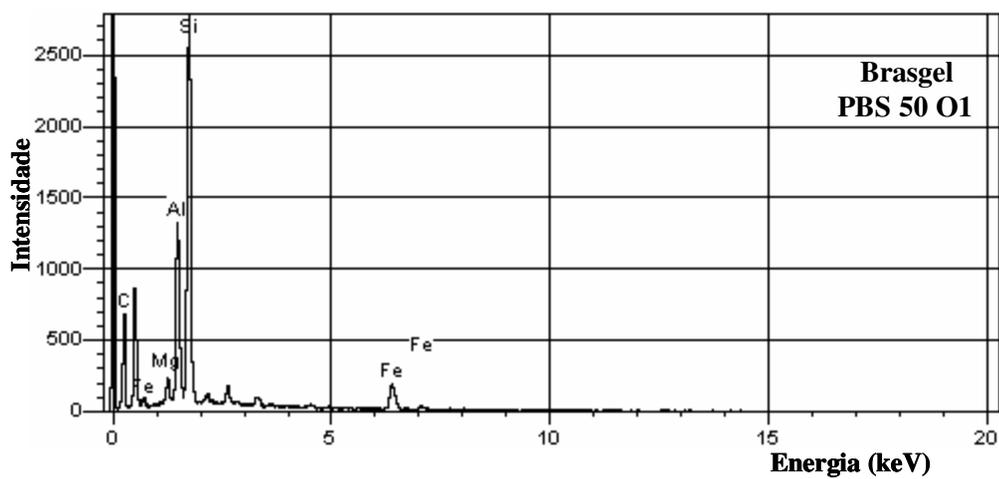
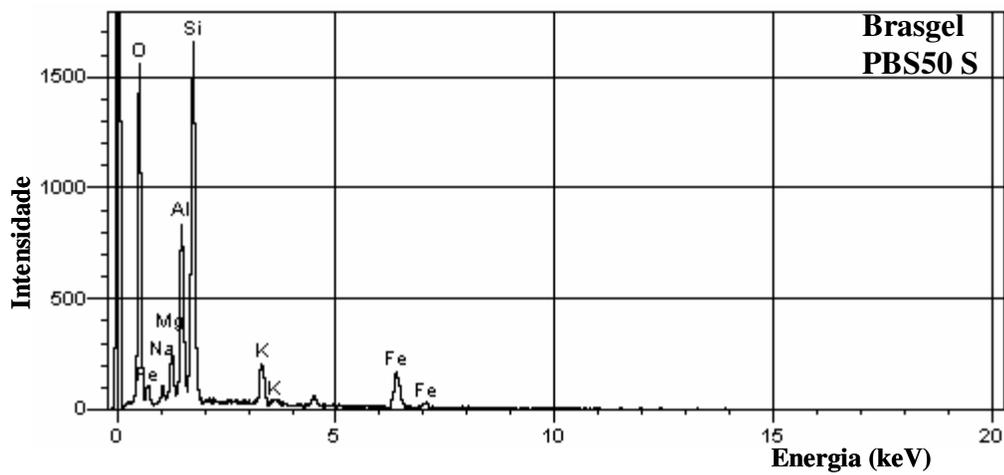
Espectros de EDX da Reminas S, Reminas O1 e Reminas O2



Espectros de EDX da Soleminas Dye-10 S, Soleminas Dye-10 O1 e Soleminas Dye-10 O2



Espectros de EDX da Bentogel Patag S, Bentogel Patag O1 e Bentogel Patag O2



Espectros de EDX da Brasgel PBS50 S, Brasgel PBS50 O1 e Brasgel PBS50 O2

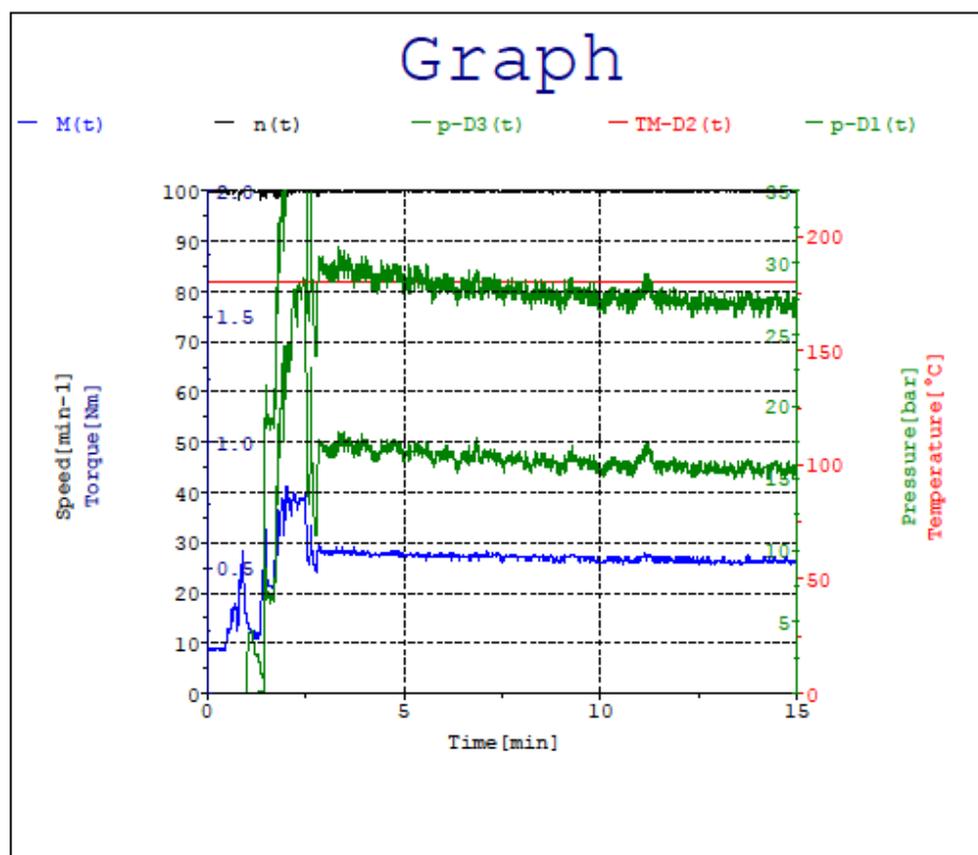
## APÊNDICE C – Relatórios de processamento dos nanocompósitos

### PolyLab System

**Thermo**  
ELECTRON CORPORATION

Filename:	C:\TEST05.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano VULGEL 01		
Material	6.4g XM6150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g VULGEL 1		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm <sup>3</sup>		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 10:55:42



Worksheet 1

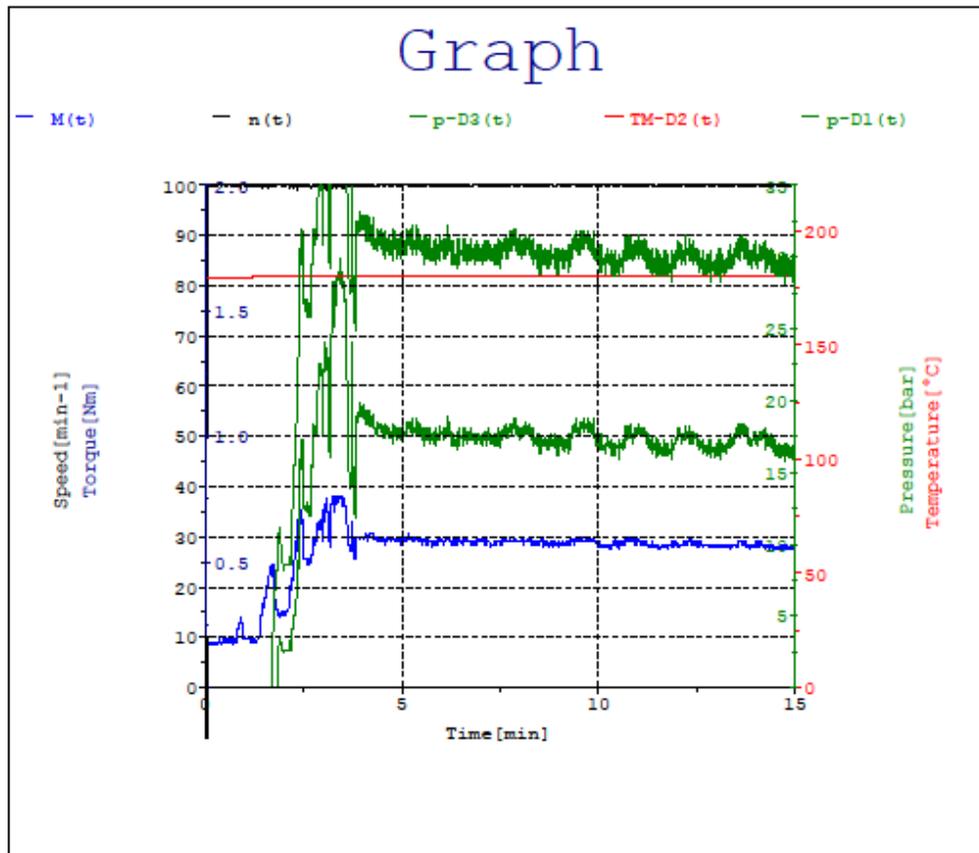
T: 180. °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST03.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano TEC-09 01		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g TEC-09 1		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm <sup>3</sup>		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 09:19:02



Worksheet 1

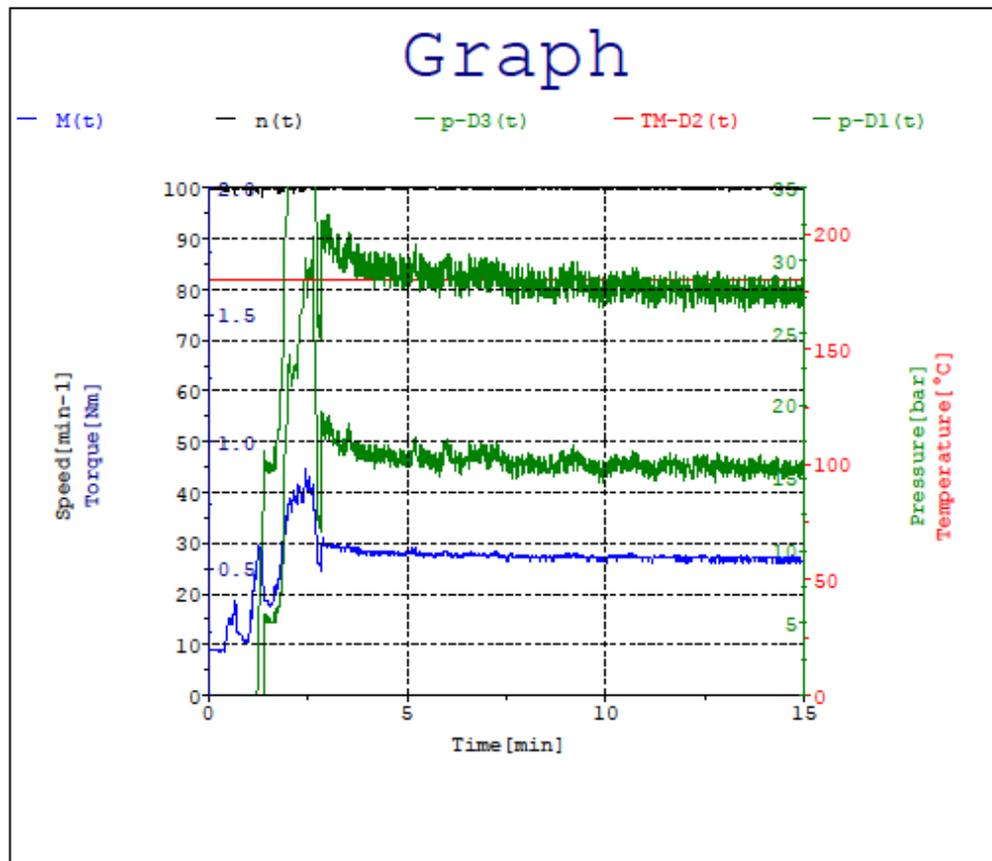
T: 180. °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST09.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano Reminas 01		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g BT5050/AV 1		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm <sup>3</sup>		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 14:12:43



Worksheet 1

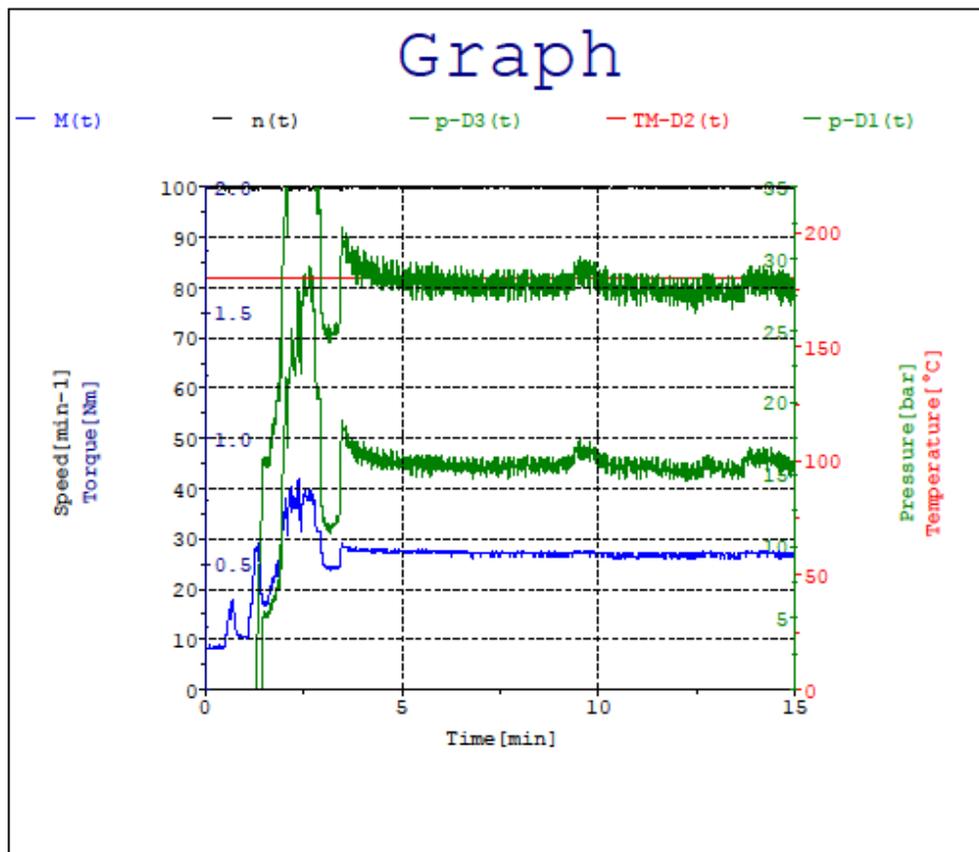
T: 180. °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST11.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano Soleminas Dye-10 01		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g BT5050/AV 3		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm³		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 15:53:00



Worksheet 1

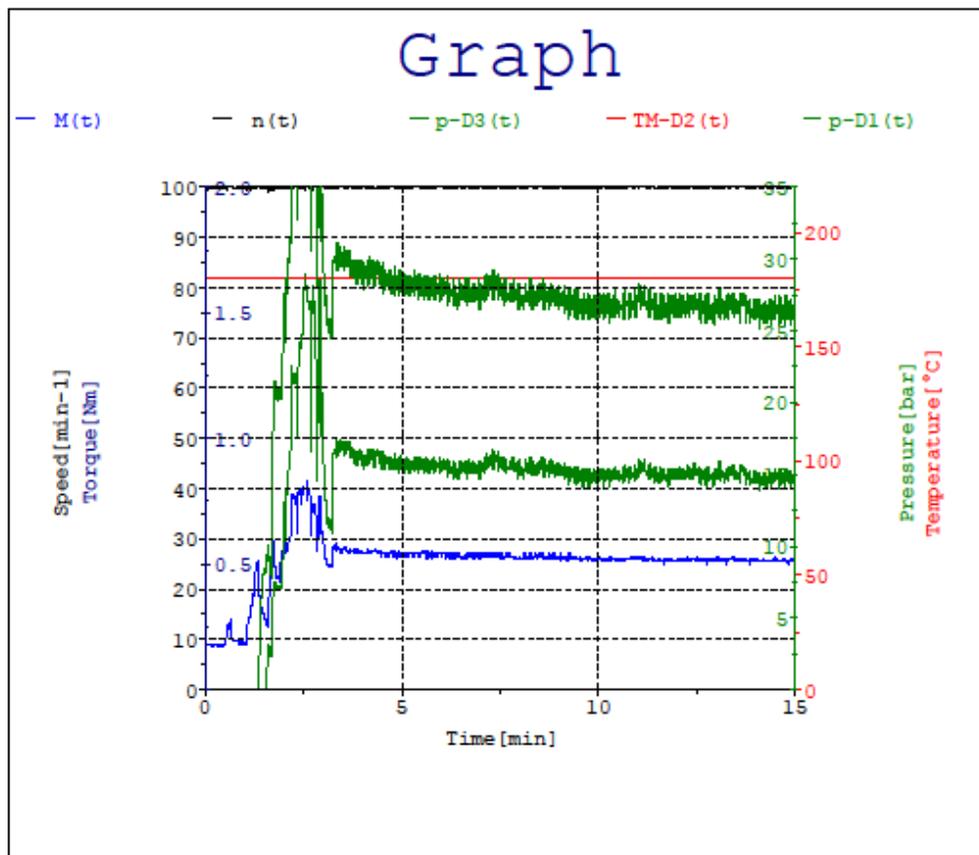
T: 180. °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST07.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano Bentogel Patag 01		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g VULGEL 3		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm <sup>3</sup>		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 12:48:44



Worksheet 1

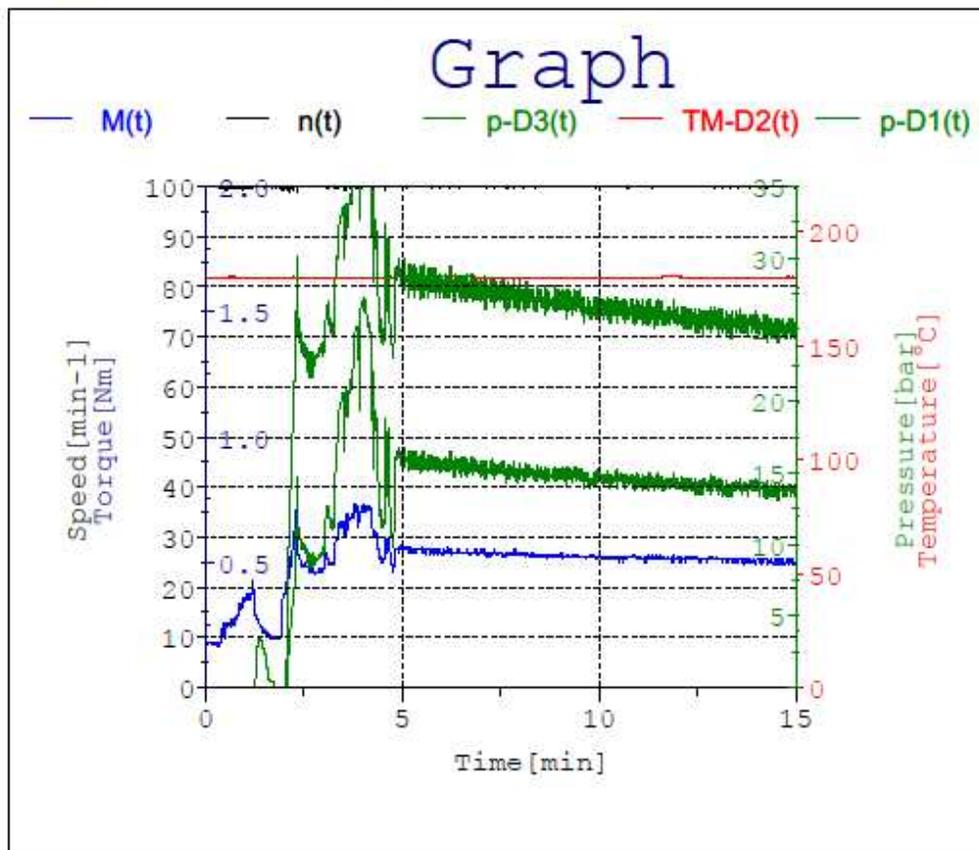
T: 180. °C

## PolyLab System

# ThermoHaake

Filename:	F:\TEST11.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5"10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano Brasgel O1		
Material	7.6g PP + PP-g-MA		
Compound	+ Brasgel O1		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.00 g/cm³		
Mass	8.000 g		

Date/Time November 26, 2008 / 11:25:11



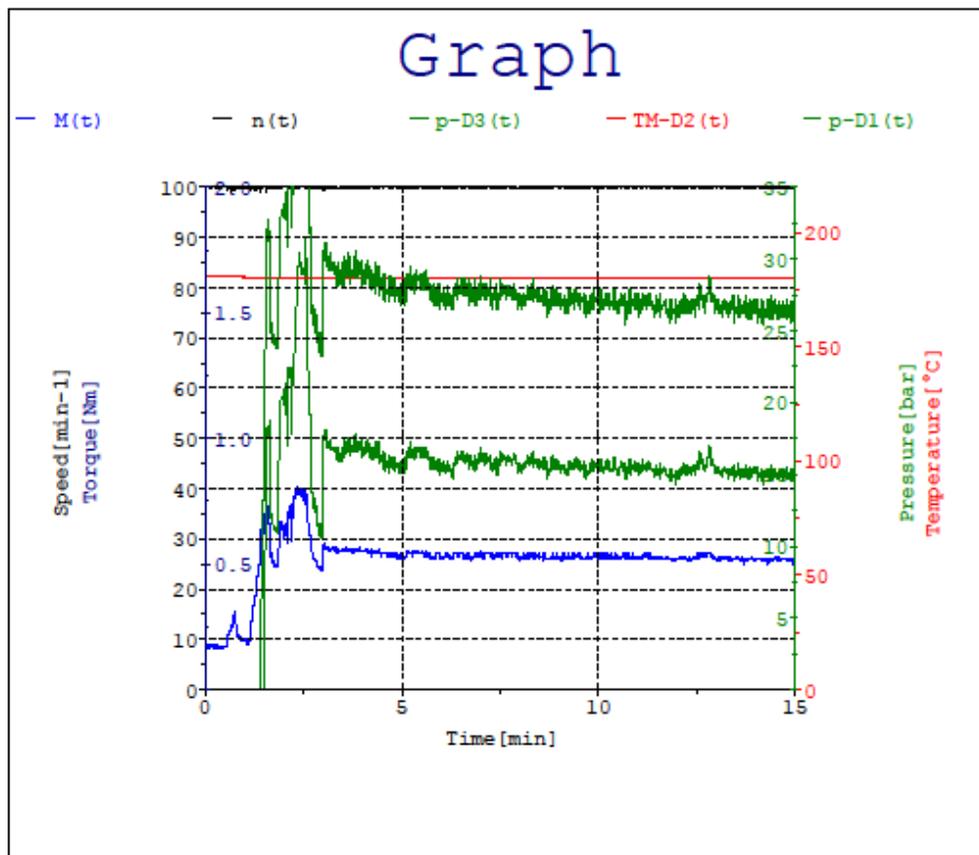
Worksheet 1  
T: 180.0 °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST06.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano VULGEL 02		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g VULGEL 2		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm <sup>3</sup>		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 11:35:19



Worksheet 1

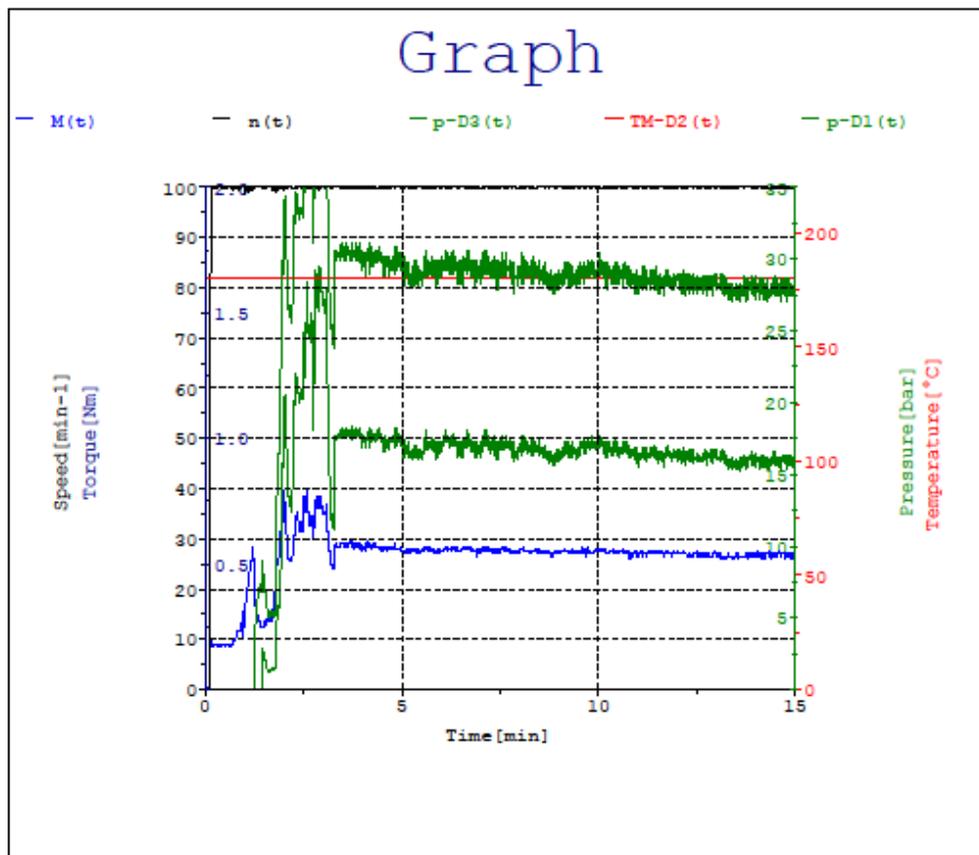
T: 180. °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST04.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano TEC-09 02		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g TEC-09 2		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm <sup>3</sup>		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 10:08:17



Worksheet 1

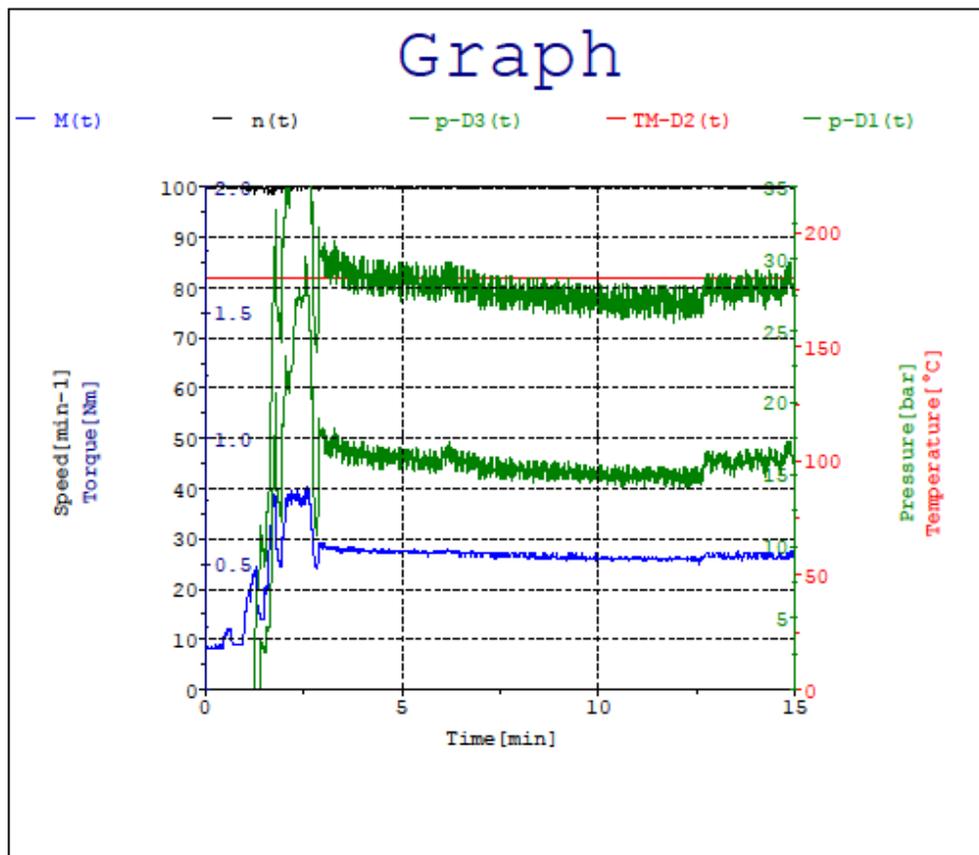
T: 180. °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST10.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano Reminas 02		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g BT5050/AV 2		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm³		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 15:04:47



Worksheet 1

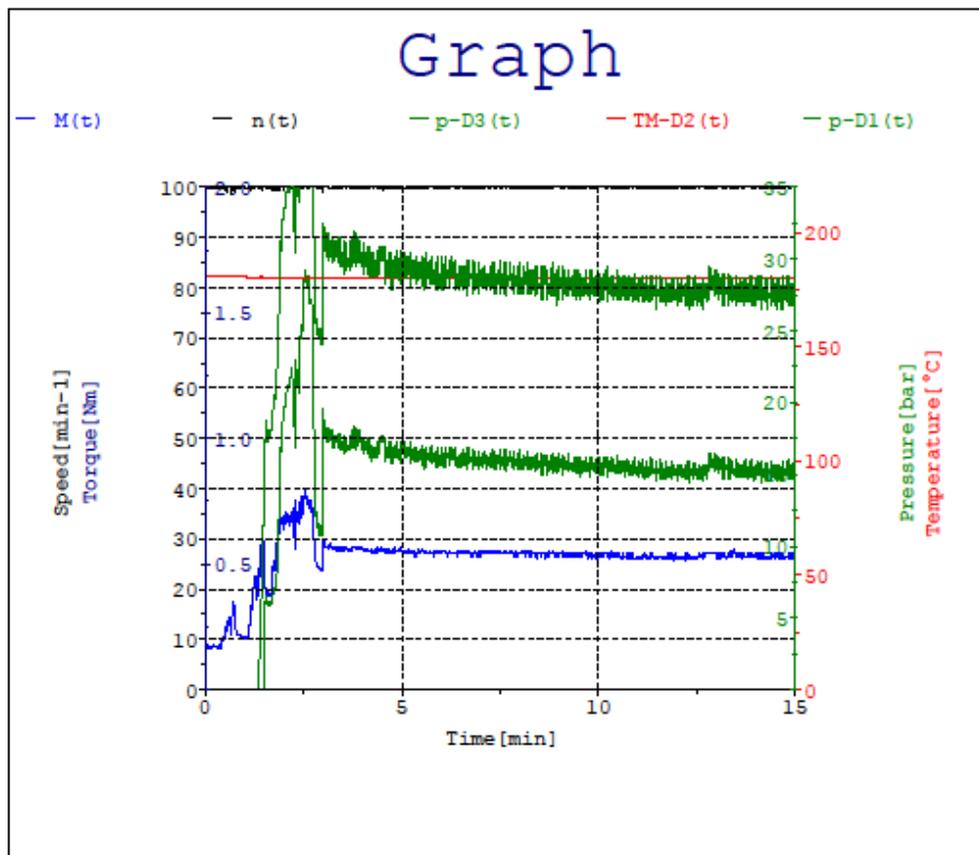
T: 180. °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST12.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano Soleminas Dye-10 02		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g BT5050/AV 4		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm <sup>3</sup>		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 16:33:59



Worksheet 1

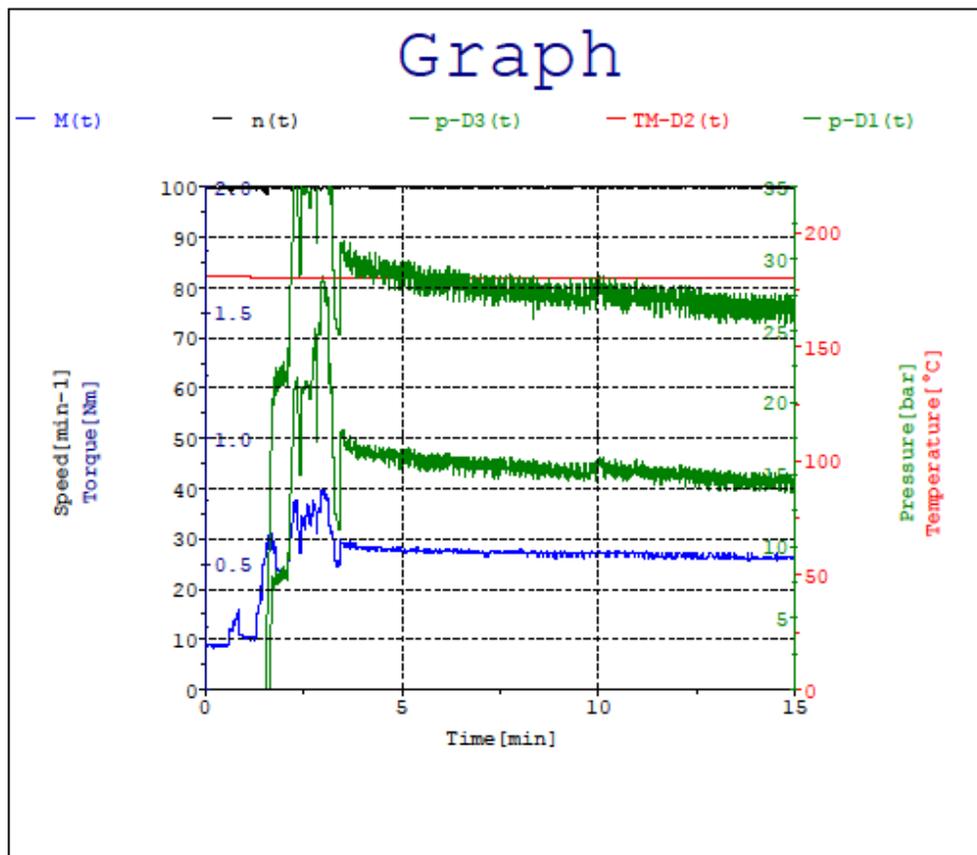
T: 180. °C

## PolyLab System



Filename:	C:\TEST08.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano Bentogel Patag 02		
Material	6.4g XM8150K + 1.2g Orev.		
Compound	+ 0.4g VULGEL 4		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.000 g/cm³		
Mass	8.000 g		

Date/Time April 1, 2008 / 13:28:15



Worksheet 1

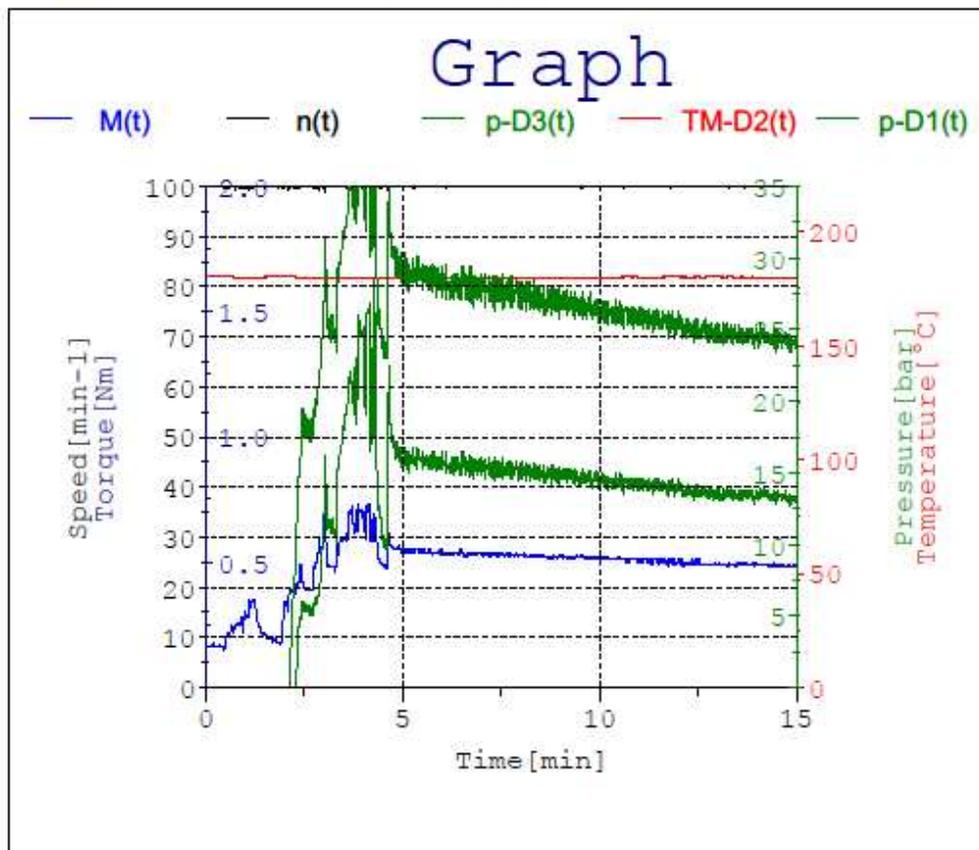
T: 180. °C

## PolyLab System

# ThermoHaake

Filename:	F:\TEST12.MOM		
Company	Thermo Fisher Scientific	Extruder	RheomexCTW5
Operator	Hauch	Die	Meas.Channel 1.5*10
Customer		Screw	Co-rotating
Sample number	Nano Brasgel O2		
Material	7.6g PP + PP-g-MA		
Compound	+ Brasgel O2		
Conditions	180°C / 100rpm		
Density	0.00 g/cm³		
Mass	8.000 g		

Date/Time November 26, 2008 / 13:00:36



Worksheet 1

T: 180.0 °C

## APÊNDICE D – Cálculos efetuados com os parâmetros de processamento dos nanocompósitos para obtenção das viscosidades

							n/60	$6 \cdot \text{speed} \cdot 0,0000008 / (0,01 \cdot \text{potencia} (0,0015; 2))$	$(p-D1 - p-D3) \cdot 1000000$	$\text{delta } p / 0,065$	$0,0015/2 \cdot p'$	shear stress/ shear rate
<b>Nanocompósito</b>	t	n	M	p-D1	p-D3	TM-D2	<b>Speed</b>	<b>Shear rate</b>	<b>Pressure</b>		<b>shear stress</b>	<b>viscosity</b>
	[min]	[min-1]	[Nm]	[bar]	[bar]	[°C]	n ( 1/s )	gamma ( 1/s )	delta p ( Pa )	p' ( Pa/m )	Thau ( Pa )	Eta ( Pas )
Nano_Vulgel O1	5	100	0,55	29,2	16,8	180	1,667	355,6	1240000	19076923	14307,7	40,2
Nano_Vulgel O1	10	100	0,53	27,6	15,7	180	1,667	355,6	1190000	18307692	13730,8	38,6
Nano_Vulgel O1	15	100	0,53	27	15,7	180	1,667	355,6	1130000	17384615	13038,5	36,7
Nano_Vulgel O2	5	100	0,54	28,3	16	180	1,667	355,6	1230000	18923077	14192,3	39,9
Nano_Vulgel O2	10	100	0,53	27	15,4	180	1,667	355,6	1160000	17846154	13384,6	37,6
Nano_Vulgel O2	15	100	0,52	25,8	14,6	180	1,667	355,6	1120000	17230769	12923,1	36,3
Nano_TEC-09 O1	5	100	0,58	31,8	18,2	180	1,667	355,6	1360000	20923077	15692,3	44,1
Nano_TEC-09 O1	10	100	0,56	29,7	16,9	180	1,667	355,6	1280000	19692308	14769,2	41,5
Nano_TEC-09 O1	15	100	0,57	29,2	16,3	180	1,667	355,6	1290000	19846154	14884,6	41,9
Nano_TEC-09 O2	5	100	0,55	29	17	180	1,667	355,6	1200000	18461538	13846,2	38,9
Nano_TEC-09 O2	10	100	0,56	28,8	16,8	180	1,667	355,6	1200000	18461538	13846,2	38,9
Nano_TEC-09 O2	15	100	0,54	27	15,3	180	1,667	355,6	1170000	18000000	13500,0	38,0
Nano_Reminas O1	5	100	0,57	28,6	16	180	1,667	355,6	1260000	19384615	14538,5	40,9
Nano_Reminas O1	10	100	0,54	28,3	15,9	180	1,667	355,6	1240000	19076923	14307,7	40,2
Nano_Reminas O1	15	100	0,54	27,4	15,4	180	1,667	355,6	1200000	18461538	13846,2	38,9
Nano_Reminas O2	5	100	0,55	27,6	15,7	180	1,667	355,6	1190000	18307692	13730,8	38,6
Nano_Reminas O2	10	100	0,52	26,3	14,5	180	1,667	355,6	1180000	18153846	13615,4	38,3
Nano_Reminas O2	15	100	0,54	27	15,5	180	1,667	355,6	1150000	17692308	13269,2	37,3
Nano_Soleminas Dye-10 O1	5	100	0,55	28,8	16,1	180	1,667	355,6	1270000	19538462	14653,8	41,2
Nano_Soleminas Dye-10 O1	10	100	0,55	27,9	15,7	180	1,667	355,6	1220000	18769231	14076,9	39,6
Nano_Soleminas Dye-10 O1	15	100	0,54	28,3	15,9	180	1,667	355,6	1240000	19076923	14307,7	40,2
Nano_Soleminas Dye-10 O2	5	100	0,55	29,7	16,8	180	1,667	355,6	1290000	19846154	14884,6	41,9
Nano_Soleminas Dye-10 O2	10	100	0,54	29,2	16,2	180	1,667	355,6	1300000	20000000	15000,0	42,2
Nano_Soleminas Dye-10 O2	15	100	0,54	28,8	15,8	180	1,667	355,6	1300000	20000000	15000,0	42,2
Nano_Bentogel Patag O1	5	100	0,53	27,4	15,1	180	1,667	355,6	1230000	18923077	14192,3	39,9

continuação

Apêndice D

Nano_Bentogel Patag O1	10	100	0,52	25,6	14	180	1,667	355,6	1160000	17846154	13384,6	37,6
Nano_Bentogel Patag O1	15	100	0,52	26,7	15	180	1,667	355,6	1170000	18000000	13500,0	38,0
Nano_Bentogel Patag O2	5	100	0,55	28,1	15,5	180	1,667	355,6	1260000	19384615	14538,5	40,9
Nano_Bentogel Patag O2	10	100	0,54	28,1	15,7	180	1,667	355,6	1240000	19076923	14307,7	40,2
Nano_Bentogel Patag O2	15	100	0,52	27,4	15	180	1,667	355,6	1240000	19076923	14307,7	40,2
Nano_Brasgel PBS50 O1	5	100	0,56	29,2	16,1	180	1,667	355,6	1310000	20153846	15115,4	42,5
Nano_Brasgel PBS50 O1	10	100	0,52	27,6	15,2	180	1,667	355,6	1240000	19076923	14307,7	40,2
Nano_Brasgel PBS50 O1	15	100	0,51	24,3	13,2	180	1,667	355,6	1110000	17076923	12807,7	36,0
Nano_Brasgel PBS50 O2	5	100	0,56	28,7	15,9	180	1,667	355,6	1280000	19692308	14769,2	41,5
Nano_Brasgel PBS50 O2	10	100	0,51	25,7	14,1	180	1,667	355,6	1160000	17846154	13384,6	37,6
Nano_Brasgel PBS50 O2	15	100	0,49	23,4	12,7	180	1,667	355,6	1070000	16461538	12346,2	34,7