



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

***ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO SOBRE O
COMPORTAMENTO DE INTERCALAÇÃO DE SAIS ORGÂNICOS EM
ARGILAS E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES DE
NANOCOMPÓSITOS À BASE DE PET***

ITAMARA FARIAS LEITE

**RECIFE - PE
2010**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

*Estudo Experimental e Teórico Sobre o Comportamento de Intercalação
de Sais Orgânicos em Argilas e Seu Efeito nas Propriedades de
Nanocompósitos à Base de PET*

ITAMARA FARIAS LEITE*

*Bolsista CNPq

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais.

Linha de Pesquisa: Materiais Híbridos, Compósitos e Supramoleculares.

Orientador: Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta (DQF/UFPE)

Co-orientadora: Dra. Suédina Maria de Lima Silva (UAEMA/UFCG)

Colaboradores: Dr. Ricardo Luiz Longo (DQF/UFPE)

Marcus Vinícius Pereira dos Santos (Doutorando/PPGMTR/UFPE)

RECIFE - PE
ABRIL / 2010

Leite, Itamara Farias.

Estudo experimental e teórico sobre o comportamento de intercalação de sais orgânicos em argilas e seu efeito nas propriedades de nanocompósitos à base de PET / Itamara Farias Leite. - Recife: O Autor, 2010.

xxvii, 183 folhas. il. fig. tab.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2010.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Nanotecnologia. 2. Agentes ativos de superfícies.
3. Argila. 4. Materiais – Propriedades térmicas.
5. Modelagem. I. Título.

620.5

(22.ed.)

FQ 2010-034



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

ITAMARA FARIAS LEITE

***"ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO SOBRE O COMPORTAMENTO DE
INTERCALAÇÃO DE SAIS ORGÂNICOS EM ARGILAS E SEU EFEITO NAS
PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE PET"***

A Banca composta pelos Professores: OSCAR MANOEL LOUREIRO MALTA, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; INGRID TÁVORA WEBER, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; YEDA MEDEIROS BASTOS DE ALMEIDA, do Departamento de Engenharia Química da UFPE; LAURA HECKER DE CARVALHO, do Centro de Tecnologia da UFCG; e IVANI MALVESTITI, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; considera a Tese da candidata:

☒ APROVADA

☐ EM EXIGÊNCIA

☐ REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 16 dias do mês de abril de 2010.

PROF. OSCAR MANOEL LOUREIRO MALTA
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROFª INGRID TÁVORA WEBER
2º EXAMINADOR

PROFª YEDA MEDEIROS BASTOS DE ALMEIDA
3º EXAMINADOR

PROFª LAURA HECKER DE CARVALHO
4º EXAMINADOR

PROFª IVANI MALVESTITI
5º EXAMINADOR

“Os sonhos trazem saúde para a emoção, equipam o frágil para ser autor da sua história, renovam as forças do ansioso, animam os deprimidos, transformam os inseguros em seres humanos de raro valor. Os sonhos fazem os tímidos terem golpes de ousadia e os derrotados serem construtores de oportunidades.”

Augusto Cury

DEDICATÓRIA

*A Márcio Araújo,
pelo amor, paciência e, acima
de tudo, por toda sua compreensão
nos momentos em que
sempre precisei estar ausente.
Enfim, pelo incentivo constante
na realização dos meus sonhos.*

A vocês que sempre me deram as mãos, e me apoiaram em todas as minhas decisões.

*Meu pai Ismael Leite
Minha mãe Maria Nazareth
Meus Irmãos Iracilene, Iumara, Ismael e Isabella*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Primeiramente, a Deus, pela sua existência na minha vida. Por me ajudar a trilhar cada degrau da jornada cotidiana com entusiasmo, força e dedicação. Por conseguir enxergar as dificuldades com otimismo e como fonte enérgica para enfrentar a vida com mais vigor e vontade.
- ❖ Ao meu pai Manoel Ismael, pelo amor e ensinamentos ao longo destes anos e a minha querida mãe, Maria Nazareth, pelo amor, força, empenho, otimismo e dedicação em todos os momentos da minha vida, especialmente aqueles mais difíceis, sempre muito presente, embora distante nos encontremos.
- ❖ Ao meu noivo Márcio Araújo, pelo amor, carinho, dedicação e apoio ao longo desses anos. Por sempre me valorizar e contribuir significativamente para meu crescimento intelectual, emocional e espiritual.
- ❖ Aos meus irmãos Iracilene, Iumara, Ismael e Isabella por serem a luz que ilumina os meus caminhos, me dando força e perseverança para enfrentar as dificuldades que naturalmente surgem no dia-a-dia de cada um, como provação de vida.
- ❖ Aos meus queridos sobrinhos Natália, Anderson, David, Edwirges, José Henrique e Matheus (ainda na barriga da mãe) por serem motivos de constantes alegrias em minha vida.
- ❖ À minha querida avó, Francisca Soares, pelas constantes orações, amor e ensinamentos direcionados a minha pessoa.
- ❖ À minha querida tia e madrinha, Maria Leite, por sempre torcer por me e acreditar que tudo é possível.
- ❖ À família do meu noivo, pelo carinho e apoio ao longo destes anos.
- ❖ Ao professor Oscar Malta, pela sabedoria, orientação e significativas colaborações com outros grupos de pesquisas.
- ❖ À professora Suédina Silva, pela valiosa contribuição, dedicação, incentivo, motivação e orientação para a concretização desta pesquisa.
- ❖ À professora Claudia Raposo, pelo apoio, sabedoria e amizade, mesmo não fazendo parte diretamente deste trabalho.
- ❖ Às significativas contribuições do Professor Ricardo Longo e do estudante de doutorado Marcus Vinícius nas orientações para realização da Modelagem Molecular, especialmente pelo apoio e empenho conjunto na realização deste trabalho.
- ❖ À Priscila, aluna de Iniciação Científica de Engenharia de Materiais da UFCG, pela colaboração e dedicação na execução das atividades. Ao Tiago Tibério pela colaboração na realização de alguns experimentos.
- ❖ A amiga Geórgia, pelo companheirismo e amizade e, especialmente aos amigos Ana Paula e Euzébio pela amizade e ajuda sempre que precisei.

- ❖ Aos funcionários Gustavo Souto e Maurílio de Souza pelo companheirismo e amizade.
- ❖ Ao professor Severino Júnior e André Galembeck, pela disponibilização dos Laboratórios de Terras Raras e Compostos Híbridos, Interfaces e Colóides para execução de algumas atividades experimentais.
- ❖ Aos funcionários da Central Analítica, em especial a Eliete e a Ricardo pelo empenho e dedicação na realização das análises.
- ❖ Ao CETENE, em especial a Eduardo Padron, pela realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão.
- ❖ Ao Professor Ricardo Longo, pela disponibilização do Laboratório de Química Teórica e Computacional para realização da Modelagem Molecular.
- ❖ Ao Professor Marco-Aurelio De Paoli do Instituto de Química da Unicamp, pela colaboração na moldagem por injeção dos híbridos de PET.
- ❖ A Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG) pela disponibilização dos laboratórios para preparação e caracterização das amostras.
- ❖ A todos da UAEMa (UFCG) e DQF (UFPE), funcionários, graduando e pós-graduando pelo companheirismo.
- ❖ A Bentonit União Nordeste/PB pela doação das bentonitas.
- ❖ A Braskem/BA pela doação da matriz polimérica PET.
- ❖ A Renami, ao INCT/INAMI e ao CNPq pelo suporte financeiro para participação e apresentação de trabalhos em eventos, além da disponibilização de recursos para concretização deste trabalho.
- ❖ Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
LISTA DE FIGURAS.....	XIX
LISTA DE TABELAS.....	XXII
LISTA DE EQUAÇÕES.....	XXIV
RESUMO.....	XXV
ABSTRACT.....	XXVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo Geral.....	4
1.2. Objetivos Específicos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Argilas Bentoníticas.....	6
2.2. Classificação das Argilas Bentoníticas.....	9
2.3. Argilas Bentonitas Brasileiras.....	10
2.4. Estrutura e Propriedades de Argilas Organofílicas.....	12
2.5. Nanocompósitos Polímero/Argila.....	19
2.6. Tipos de Nanocompósitos.....	21
2.7. Propriedades dos Nanocompósitos.....	23
2.8. O Papel do Modificador Orgânico na Estabilidade Térmica de Nanocompósitos Polímero/Argila Preparados por Fusão.....	26
2.9. O Uso do PET em Nanocompósitos Poliméricos.....	28
2.10. Técnicas Usadas para Caracterização de Nanocompósitos.....	34
2.11. Modelagem Molecular Aplicada às Argilas Organofílicas.....	38
2.11.1. Fundamentos da Mecânica Molecular.....	40
2.11.2. Fundamentos dos Métodos Semi-Empíricos.....	42

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1. Materiais.....	44
3.2. Metodologia Experimental.....	46
3.2.1. Purificação da Bentonita.....	46
3.2.2. Modificação Orgânica das Argilas.....	46
3.2.3. Preparação dos Nanocompósitos de PET.....	47
3.2.4. Envelhecimento Térmico.....	48
3.2.5. Caracterização.....	48
3.2.5.1. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions.....	49
3.2.5.2. Análise Química.....	49
3.2.5.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	50
3.2.5.4. Análise Elementar.....	50
3.2.5.5. Difratometria de Raios X.....	51
3.2.5.6. Análise Termogravimétrica.....	51
3.2.5.7. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	52
3.2.5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	52
3.2.5.9. Ensaio de Viscosimetria.....	53
3.2.5.10. Propriedades Mecânicas.....	54
3.3. Metodologia Computacional.....	55
3.3.1. Estudo Teórico de Modelagem Molecular.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. Caracterização das Argilas.....	56
4.1.1. Caracterização das Argilas Não Modificadas e Modificadas Organicamente com os Surfactantes MA, BP e MA-BP.....	56
4.1.1.1. Capacidade de Troca de Cátions.....	56
4.1.1.2. Análise Química.....	57

4.1.1.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	59
4.1.1.4. Análise Elementar.....	69
4.1.1.5. Difratometria de Raios X.....	70
4.1.1.6. Análise Termogravimétrica.....	75
4.1.1.7. Envelhecimento Térmico.....	84
4.1.1.7.1. Espectroscopia no Infravermelho.....	85
4.1.1.7.2. Difratometria de Raios X.....	89
4.1.1.7.3. Aspecto Visual.....	92
4.1.2. Caracterização da Bentonita Purificada Modificada com a Mistura dos Surfactantes MA-BP Contendo Teores Variados de MA e BP.....	95
4.1.2.1. Espectroscopia no Infravermelho.....	96
4.1.2.2. Envelhecimento térmico.....	98
4.1.2.3. Difratometria de Raios X.....	102
4.1.2.4. Análise Termogravimétrica.....	104
4.2. Caracterização dos Híbridos de PET.....	108
4.2.1. Caracterização dos Híbridos de PET Contendo 1% em Massa das Argilas Modificadas com os Sais MA, BP e MA-BP.....	108
4.2.1.1. Difratometria de Raios X.....	108
4.2.1.2. Análise Termogravimétrica.....	111
4.2.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	113
4.2.2. Caracterização dos Híbridos de PET com 1% em Massa de Argila Purificada Modificada com a Mistura dos Surfactantes MA-BP Contendo Teores Variados de MA e BP.....	114
4.2.2.1. Difratometria de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	115
4.2.2.2. Análise Termogravimétrica.....	119
4.2.2.3. Medidas Viscosimétricas.....	121
4.2.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	125

4.2.2.5. Propriedades Mecânicas.....	128
4.3. Modelagem Molecular Aplicada às Argilas Organofílicas.....	130
5. PRINCIPAIS RESULTADOS.....	140
6. CONCLUSÕES.....	143
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	145
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146
APÊNDICES.....	165
Apêndice 1.....	166
Apêndice 2.....	167
Apêndice 3.....	168
Apêndice 4.....	171
Apêndice 5.....	174
Apêndice 6.....	176
Produção Científica Durante o Doutorado.....	180

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- Al^{3+} - Íon alumínio (III)
- AM1 - *Austin Model 1*
- AN - Argila Argel 35 não modificada organicamente
- ANOBP – Argila AN organofilizada com 100% do sal BP
- ANOMA - Argila AN organofilizada com 100% do sal MA
- ANOMA:BP – Argila AN organofilizada com a mistura 1:1 dos sais MA-BP
- AP – Argila AN submetida ao tratamento de purificação
- APOBP – Argila purificada, organofilizada com 100% do sal BP
- APOMA – Argila purificada, organofilizada com 100% do sal MA
- APOMA:BP – Argila purificada, organofilizada com a mistura 1:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- APO3MA:BP - Argila purificada, organofilizada com a mistura 3:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- APO9MA:BP - Argila purificada, organofilizada com a mistura 9:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- APO19MA:BP - Argila purificada, organofilizada com a mistura 19:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- APO49MA:BP - Argila purificada, organofilizada com a mistura 49:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- BA – Brometo de cetil tributil amônio
- BHET – Bis-hidroxi etil tereftalato
- BP – Brometo de tributil hexadecil fosfônio
- Br^- - Íon bromo (I)
- BTPP – Brometo de butil trifenil fosfônio
- C - Carbonatos
- Ca^{2+} - Íon cálcio (II)
- Ca_2O – Óxido de cálcio
- CMC – Cloreto de cetil trimetil amônio
- CNDO – *Complete Neglect of Differential Overlap*
- COOH – Grupos terminais carboxílicos
- CPC – Cloreto de cetil piridínio

- Cs^+ - Íon céσιο (I)
- CTC – Capacidade de troca catiônica
- d_{001} – Espaçamento basal
- DBS – Dodecil benzeno sulfonato
- DCB – Método de tratamento químico à base de ditionito-citrato-bicarbonato
- DFT – Teoria do Funcional da Densidade
- DMA - Análise dinâmico-mecânica
- DMT - Tereftalato de dimetila
- DRX – Difractometria de raios X
- DS – Dodecil sulfato
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- EG – Etileno glicol
- ETCs – Oligômeros cíclicos de tereftalato de etileno
- Fe^{3+} - Íon ferro (III)
- FeO – Óxido de ferro (II)
- Fe_2O_3 – Óxido de ferro (III)
- FRX – Fluorescência de raios X
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- HCl - Ácido clorídrico
- HDA – 1-Hexadecil amina
- HDMI – 1- Hexadecil-2,3-dimetil imidazólio
- Hect - Hectorita
- H_3O^+ - Íon hidroxônio
- HP – 1-Hexadecil piridínio
- HTPP – Brometo de hexadecil trifetil fosfônio
- INDO – *Intermediate Neglect of Differential Overlap*
- iPET – Iônomero de poli(tereftalato de etileno)
- K - Caulinita
- K^+ - Íon potássio (I)
- KBr – Brometo de potássio
- K_2O – Óxido de potássio
- L – Vinil benzil amônio
- LDH – Duplas camadas de hidróxidos

- Li^+ - Íon lítio (I)
- MA – Brometo de cetil trimetil amônio
- MA-BP – Mistura 1:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- 3MA:BP - Mistura 3:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- 9MA:BP - Mistura 9:1 dos MA-BP, respectivamente
- 19MA:BP - Mistura 19:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- 49MA:BP - Mistura 49:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- Mag - Magadita
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- Mg^{2+} - Íon magnésio (II)
- MgO – Óxido de magnésio
- MMFF94 – *Merck Molecular Force Field*
- MMT – Montmorilonita sódica comercial
- MMT-O – Montmorilonita modificada organicamente
- MMTOBP – Montmorilonita organofilizada com 100% do sal BP
- MMTOMA – Montmorilonita organofilizada com 100% do sal MA
- MMTOMA:BP – Montmorilonita organofilizada com a mistura 1:1 dos sais MA-BP, respectivamente
- $\overline{M}_n$ - Massa molar numérica média
- MO-LCAO – *Molecular orbital as linear combination of atomic orbitals*
- MP - Brometo de cetil trimetil fosfônio
- $\overline{M}_w$ - Massa molar ponderal média
- $[\eta]$ - Viscosidade intrínseca
- Na^+ - Íon sódio (I)
- NaO – Óxido de sódio
- NaOH^- - Hidróxido de sódio
- NDDO – *Neglect of Diatomic Differential Overlap*
- η_r - Viscosidade relativa
- ODA – 1-Octadecil amina
- OS – Octil sulfato

- PBT – Poli(tereftalato de butileno)
- PE – Polietileno
- PE/EVA/argila organofílica – Nanocompósito de PE contendo copolímero de etileno, acetato de vinila e argila organofílica
- PEO – Poli(óxido etileno)
- PET – Poli(tereftalato de etileno)
- PET/ANOBP - Híbridos de PET com 1% em massa de ANOBP
- PET/ANOMA – Híbridos de PET com 1% de ANOMA
- PET/ANOMA:BP – Híbridos de PET com 1% em massa de ANOMA:BP
- PET/APOBP – Híbridos de PET com 1% em massa de APOBP
- PET/APOMA - Híbridos de PET com 1% em massa de APOMA
- PET/APOMA:BP - Híbridos de PET com 1% em massa de APOMA:BP
- PET/APO3MA:BP - Híbridos de PET com 1% em massa de APO3MA:BP
- PET/APO9MA:BP - Híbridos de PET com 1% em massa de APO9MA:BP
- PET/AP19MA:BP - Híbridos de PET com 1% em massa de APO19MA:BP
- PET/AP49MA:BP - Híbridos de PET com 1% em massa de APO49MA:BP
- PET/MMTOBP – Híbridos de PET com 1% em massa de MMTOBP
- PET/MMTOMA – Híbridos de PET com 1% em massa de MMTOMA
- PET/MMTOMA:BP – Híbridos de PET com 1% em massa de MMTOMA:BP
- PM3 – *Parametric Method 3*
- PMMA - Poli(metacrilato de metila)
- PP – Polipropileno
- PS – Poliestireno
- PU – Poliuretano
- PVA – poli(álcool vinílico)
- PVC – poli(cloreto de vinila)
- Q – Quartzo
- Q16 – Sal alquil quinolínio
- Rb^+ - Íon rubídio (I)
- RM1 – *Recife Model 1*
- Si^{4+} - Íon silício (IV)
- Sr^{2+} - Íon estrôncio (II)
- STO – *Slater type orbitals*

- TBP – Brometo de tetrabutyl fosfônio
- T_{cc} – Temperatura de cristalização sob resfriamento
- T_{ch} – Temperatura de cristalização sob aquecimento
- TG – Análise termogravimétrica
- T_{H_2O} – Temperatura de volatilização da água
- T_m – Temperatura de fusão cristalina
- TMA - Análise termo-mecânica
- T_{max} – Temperatura de decomposição máxima
- T_0 – Temperaturas de decomposição inicial
- T_{OH} – Temperatura de deshidroxilação
- TPA – Ácido tereftálico
- $T_{10\%}$ - Temperatura de decomposição a 10% de perda de massa
- X_c – Grau de cristalinidade

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura cristalina da esmectita.....	8
Figura 2.2	Esquema de substituição do cátion trocável Na^+ pelo cátion orgânico.....	13
Figura 2.3	Possíveis arranjos para as cadeias orgânicas do surfactante (a) lateral em camadas simples, (b) lateral em camada dupla, (c) estendido em camada simples e (d) estendido em camada dupla.....	14
Figura 2.4	Esquema da disposição inclinada do sal orgânico na esmectita quando sais com mais de 12 átomos de carbono e/ou esmectitas com elevada CTC são empregadas.....	14
Figura 2.5	Representação esquemática dos três diferentes tipos de híbridos polímero/argila.....	22
Figura 2.6	Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante (gás) para o interior do nanocompósito: propriedade de barreira..	25
Figura 2.7	Difratogramas (1): argila organofílica (a), intercalada (b), intercalada/floculada (c) e esfoliada (d); micrografias (2) obtidas para os três tipos de morfologia de nanocompósitos.....	37
Figura 3.1	Estrutura química dos sais orgânicos: brometo de cetil trimetil amônio (MA) (a) e brometo de tributil hexadecil fosfônio (BP) (b), brometo de cetil trimetil fosfônio (MP) (c) e brometo de tributil hexadecil amônio (BA) (d).....	45
Figura 4.1	Espectros no infravermelho das argilas não modificadas AN, AP e MMT. Espectros ampliados das bentonitas AN e AP (a).....	60
Figura 4.2	Espectros ampliados das argilas não modificadas AN, AP e MMT na região de $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (a) e de $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (b).....	62
Figura 4.3	Espectros no infravermelho da bentonita não modificada (VN) e purificada (VP).....	63
Figura 4.4	Espectros no infravermelho do sal MA e das argilas ANOMA, APOMA e MMTOMA (a); do sal BP e das argilas ANOBP, APOBP e MMTOBP (b) e do sal MA-BP e das argilas ANOMA:BP, APOMA:BP e MMTOMA:BP.....	64
Figura 4.5	Espectros no infravermelho (ampliados) do sal MA e das argilas ANOMA, APOMA e MMTOMA (a); do sal BP e das argilas ANOBP, APOBP e MMTOBP (b) e do sal MA-BP e das argilas ANOMA:BP, APOMA:BP e MMTOMA:BP (c).....	66
Figura 4.6	Difratogramas das argilas não modificadas AN, AP e MMT.....	71
Figura 4.7	Difratogramas das argilas modificadas com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c).....	74

Figura 4.8	Geometria estrutural dos sais orgânicos MA e BP. O programa HyperChem foi usado para desenhar as referidas geometrias. O cilindro azul é nitrogênio, vermelho é carbono, amarelo é hidrogênio e o verde é fósforo.....	75
Figura 4.9	Curvas termogravimétricas das argilas não modificadas AN, AP e MMT.....	76
Figura 4.10	Curvas de TG (a) e DTG (b) dos sais orgânicos MA, BP e da mistura de ambos os sais MA-BP.....	77
Figura 4.11	Curvas termogravimétricas das argilas AN, AP e MMT modificadas com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c).....	79
Figura 4.12	Espectros no infravermelho das argilas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 5, 10 e 15 minutos.....	88
Figura 4.13	Difratogramas das argilas modificadas com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c), envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos.....	90
Figura 4.14	Esquema da reação via eliminação Hoffman de argilas organofílicas baseada no mecanismo geral proposto por Fornes <i>et al.</i> (2003).....	92
Figura 4.15	Imagens das bentonitas AN, AP e MMT modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos.....	95
Figura 4.16	Espectros no infravermelho na faixa de 4000 – 400 cm ⁻¹ do sal orgânico MA-BP contendo teores variados de MA e BP (a) e de 3100 – 2700 cm ⁻¹ da argila AP modificada com os respectivos sais (b).....	98
Figura 4.17	Espectros no infravermelho da argila purificada modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP, envelhecidas termicamente a 260°C por 5 (a), 10 (b) e 15 (c) minutos.....	100
Figura 4.18	Difratogramas da argila purificada não modificada e modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.....	103
Figura 4.19	Curvas de TG e DTG da mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP, respectivamente.....	105
Figura 4.20	Curvas de TG da bentonita AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.....	107
Figura 4.21	Difratogramas dos híbridos PET contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c).....	111
Figura 4.22	Difratogramas dos híbridos de PET com 1% em massa de argila AP modificada com a mistura dos surfactantes MA-BP contendo teores variados de MA e BP: PET/APOMA:BP (a), PET/APO3MA:BP (b), PET/APO9MA:BP (c), PET/APO19MA:BP	116

	(d) e PET/APO49MA:BP (e).....	
Figura 4.23	Imagens de MET dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APO9MA:BP (a), APO19MA:BP (b) e APO49MA:BP (c), respectivamente, em menor e maior magnitude da esquerda para a direita.....	119
Figura 4.24	Curvas de TG e DTG do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.....	121
Figura 4.25	Imagens dos corpos de prova de tração do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APOMA:BP, APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP moldadas por injeção.....	124
Figura 4.26	Curvas de DSC do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.....	127
Figura 4.27	Curvas de módulo de Young (a) e de resistência à tração (b) do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APOMA:BP, APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP.....	129
Figura 4.28	Confôrmeros dos sais MA (a) e MP (b) mais estáveis segundo a busca conformacional realizada com o método Monte Carlo/MMFF94. Os números referem-se à quantidade de confôrmeros na distribuição térmica.....	132
Figura 4.29	Confôrmeros dos sais BA mais estáveis segundo a busca conformacional realizada com o método Monte Carlo/MMFF94.....	133
Figura 4.30	Confôrmeros dos sais BP mais estáveis segundo a busca conformacional realizada com o método Monte Carlo/MMFF94.....	134
Figura 4.31	Representação esquemática dos modelos de intercalação dos sais orgânicos dentro das galerias da argila. Modelos (a) e (b) são disponíveis na literatura e o modelo (c) foi proposto baseado nos nossos resultados de modelagem molecular.....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Propriedades do PET-BG 1180-W.....	44
Tabela 4.1	Análise química das argilas não modificada organicamente.....	58
Tabela 4.2	Bandas de absorção dos sais orgânicos e das argilas não modificadas e modificadas organicamente.....	68
Tabela 4.3	Análise elementar das argilas não modificadas e modificadas organicamente.....	70
Tabela 4.4	Dados de DRX das argilas não modificadas AN, AP e MMT.....	72
Tabela 4.5	Perdas de massa das argilas não modificadas AN, AP e MMT.....	76
Tabela 4.6	Perdas de massa dos sais orgânicos MA, BP e MA-BP.....	78
Tabela 4.7	Perdas de massa das argilas organofílicas.....	84
Tabela 4.8	Bandas de absorção dos sais orgânicos e das argilas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 5, 10 e 15 minutos.....	89
Tabela 4.9	Espaçamentos basais (d_{001}) das bentonitas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos.....	91
Tabela 4.10	Bandas de absorção da argila purificada modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP, não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 5, 10 e 15 minutos.....	100
Tabela 4.11	Espaçamentos basais da argila AP não modificada e modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.....	104
Tabela 4.12	Temperaturas de decomposição máxima da mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.....	105
Tabela 4.13	Perdas de massa da argila AP não modificada e modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.....	108
Tabela 4.14	Temperatura de decomposição a 10% de perda de massa do PET puro e dos híbridos PET contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA, BP e MA-BP.....	112
Tabela 4.15	Dados de DSC do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA, BP e MA-BP, determinadas sob aquecimento e resfriamento.....	114

Tabela 4.16	Perdas de massa do PET puro e dos híbridos de PET com 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.....	121
Tabela 4.17	Dados de viscosidades e massas molares, numérica média e ponderal média, do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP.....	124
Tabela 4.18	Dados de DSC do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa da argila AP modificada com diferentes proporções do sal MA-BP, determinadas sob aquecimento e resfriamento.....	127
Tabela 4.19	Propriedades mecânicas do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APOMA:BP, APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP.....	129
Tabela 4.20	Propriedades calculadas para os sais MA, MP, BA e BP, usando os métodos MMFF94 e AM1.....	132

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Cálculo de espaçamento basal d_{001} da argila baseado na Lei de Bragg.....	51
Equação 2	Cálculo de grau de cristalinidade do PET puro e dos híbridos de PET.....	52
Equação 3	Cálculo de viscosidade relativa do PET puro e dos híbridos de PET.....	54
Equação 4	Cálculo de viscosidade intrínseca a partir de uma única medida da viscosidade relativa para o PET puro e para os híbridos de PET.....	54
Equação 5	Cálculo de massa molar numérica média do PET puro e dos híbridos de PET.....	54
Equação 6	Cálculo de massa molar ponderal média do PET puro e dos híbridos de PET.....	54

Estudo Experimental e Teórico Sobre o Comportamento de Intercalação de Sais Orgânicos em Argilas e Seu Efeito nas Propriedades de Nanocompósitos à Base de PET

RESUMO

Esta pesquisa teve como finalidade estudar o efeito do tipo de argila e do tipo de modificador orgânico nas propriedades de nanocompósitos à base de poli(tereftalato de etileno)(PET), pelo método de intercalação por fusão. A argila Argel 35 (AN) foi submetida a um tratamento químico de purificação e, denominada AP. Esta purificação foi eficiente na remoção de matéria orgânica e redução dos sítios catalíticos, tornando a argila AP menos susceptível a degradação. Uma montmorilonita sódica comercial (MMT) foi também empregada como parâmetro de comparação. Estas argilas foram modificadas organicamente por reação de troca iônica com os sais orgânicos brometo de cetil trimetil amônio (MA) e brometo de tributil hexadecil fosfônio (BP), usando 100% da capacidade de troca catiônica da argila, e então incorporadas ao polímero PET para preparação dos seus respectivos híbridos. Os difratogramas de raios X (DRX) mostraram a formação de nanocompósitos somente quando argilas modificadas com o sal MA foram incorporadas. Então, visando unir as características de ambos os sais: a afinidade carga/matriz promovida pelo sal MA e a estabilidade térmica favorecida pelo sal BP, objetivou-se misturar ambos os sais MA e BP na proporção 1:1, visando avaliar as propriedades morfológicas e térmicas das argilas organofílicas, assim como destas intercaladas no polímero PET. Mediante caracterizações por DRX e termogravimetria (TG), verificaram-se que todas as argilas modificadas com o sal MA:BP favoreceram a obtenção de nanocompósitos, especialmente a amostra PET/APOMA:BP que exibiu maior estabilidade termo-oxidativa (~14°C) em relação ao PET puro. Entretanto, é importante ressaltar que a argila purificada e a mistura dos sais MA-BP obtidos em nosso estudo, mostraram-se bastantes promissores na obtenção de nanocompósitos termicamente estáveis. Por esta razão, a argila AP foi à escolhida para serem modificadas com diferentes teores do sal MA-BP, sendo então, incorporadas ao PET para obtenção dos correspondentes híbridos. Dessa forma, os diferentes tipos de composições de argila AP resultaram tanto na formação de nanocompósitos intercalados quanto esfoliados, sendo que melhores

propriedades termo-oxidativas foram observadas somente para os nanocompósitos intercalados.

O estudo computacional de modelagem molecular foi também realizado neste trabalho como meio de avaliar e prever o comportamento de intercalação de distintos sais orgânicos em argilas, assim como as diferenças na morfologia dos híbridos de PET. Análises conformacionais, pelo método Monte Carlo, usando o campo de força MMFF94 e o método semi-empírico (AM1) foram realizados em quatro sais orgânicos: MA e BP analisados experimentalmente; BA (brometo de tributil hexadecil amônio) e MP (brometo de cetil trimetil fosfônio) estudados apenas teoricamente. Baseado nestes resultados pode-se concluir que os sais com cabeça trimetil (MA e MP) apresentaram conformações estendidas ou lineares (*anti*), enquanto que os sais com cabeça tributil (BA e BP) exibiram conformações enoveladas (*gauche*), confirmando o comportamento dos sais MA e BP analisados experimentalmente por FTIR, DRX e TG. O menor grau de enovelamento e o menor volume molecular do sal MA podem ser as razões pelas quais nanocompósitos de PET foram formados. Comportamento contrário foi apresentado pelo sal BP. Quanto aos sais analisados apenas teoricamente, pode-se prever que o sal BA tenderia ao elevado grau de enovelamento, dificultando possivelmente a formação de nanocompósitos, enquanto que o sal MP tenderia a apresentar efeito contrário. Tais previsões só poderão ser confirmadas mediante análises experimentais. Este estudo permitiu ainda sugerir um novo modelo de intercalação de sais orgânicos em argilas denominado conformação enovelada nos sistemas mono ou bicamada, proposta para os sais BA e BP. O método AM1 e o campo de força MMFF94 empregados na análise conformacional apresentaram comportamentos semelhantes na descrição das propriedades para estes sais.

Palavras-chave: Surfactantes, argilas, morfologia, propriedades, nanocompósitos de PET, modelagem molecular.

Experimental and Theoretical Study on the Behavior of Intercalation of Organic Salts into Clays and Its Effect on the Properties of PET Nanocomposites

ABSTRACT

This research was designed to study the effect of clay and organic modifier type on the properties of poly(ethylene terephthalate)(PET) nanocomposites by melt blending. Argel 35 clay (AN) was subjected to a chemical treatment of purification and named AP. This purification was effective in removing organic matter and reduction of catalytic sites, making the AP clay less susceptible to degradation. As a reference a commercial sodium montmorillonite (MMT) was also used. These clays were organically modified by ion-exchange reaction with organic salts, cetyl trimethyl ammonium bromide (MA) and hexadecyl tributyl phosphonium bromide (BP), using 100% of the cation exchange capacity of the clay, and then incorporated to the PET for preparation of their respective hybrids. The X-ray diffractograms (XRD) showed the formation of nanocomposites only when clays modified with the MA salt was incorporated. Then, aiming to unite the characteristics of both salts: the affinity filler/matrix promoted by the MA salt and the thermal stability favored by the BP salt, mixing both salts MA and BP in a 1:1 ratio in order to evaluate the morphological and thermal properties of the organoclays, as well as of those intercalated in the PET polymer. Characterizations by XRD and thermogravimetry (TG) showed that all the modified clays with the optimized MA:BP salt ratio favored to obtain nanocomposites, especially the PET/APOMA:BP sample that exhibited higher thermo-oxidative stability ($\sim 14^{\circ}\text{C}$) as compared to the pure PET. However, it is important to note that the clay purified and the mixture of the MA-BP salts obtained in our study, proved to be very promising in obtaining thermally stable nanocomposites. For this reason, the AP clay was the one chosen to be modified with different amounts of MA-BP salts, and then incorporated into PET to obtain the corresponding hybrids. Thus, the different compositions of clay resulted in both the AP formation of intercalated nanocomposites as exfoliated, and the best thermo-oxidative properties were only observed for the intercalated nanocomposites.

Computational study of molecular modeling was also carried out in this work as a means to evaluate and predict the behavior of intercalation of different surfactants into the clay, as well as morphological differences in the PET hybrids. Conformational

analysis were carried out by the Monte Carlo method, using the force field MMFF94 (Merck Molecular Force Field) and the semi-empirical method AM1 (Austin Model 1) was performed in four organic salts: MA and BP analyzed experimentally, BA (hexadecyl tributyl ammonium bromide) and MP (cetyl trimethyl phosphonium bromide) studied only theoretically. Based on these results it could be concluded that the salts with trimethyl head (MA and MP) presented mostly linear or extended (*anti*) conformations, while the salts with tributyl head (BA and BP) exhibited *gauche* or folded conformations, confirming the behavior of the MA and BP salts tested experimentally and analyzed by FTIR, XRD and TG. The lower degree of folding and the lower molecular volume of the MA salt can be the reasons why PET nanocomposites were formed. Opposite behavior was presented by the BP salt. As for the salts analyzed only theoretically, it could be predicted that the BA salt would tend to a higher degree of folding, possibly hindering the formation of nanocomposites, while the MP salt tend to present the opposite effect. Such predictions can only be confirmed by experimental analysis. This study also suggests a new model of intercalation of organic salts in clays. Folded conformation in the mono or bilayer systems is proposed for the BA and BP salts. The MMFF94 force field and the AM1 method used in the conformational analysis presented similar behavior in the description of the properties for these salts.

Keywords: Surfactants, clays, morphology, properties, PET nanocomposites, molecular modeling.

1. INTRODUÇÃO

A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão em Ciência de Materiais. Um avanço significativo nesta área tem ocorrido com a síntese de nanocompósitos, onde a ordem estrutural dentro do material pode ser controlada em escala nanométrica. Esta classe de materiais tem despertado grande interesse em muitos grupos de pesquisa em todo o mundo (Mazumdar, 2002).

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde a fase dispersa tem dimensão nanométrica (Wang *et al.*, 2001). Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímero orgânico e argilomineral constituído de silicatos em camadas (Tidjani *et al.*, 2001). Os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros puros e compósitos convencionais, conseguidas com baixos percentuais em massa de argila (1 – 5%) (Gilman *et al.*, 1999; Awad *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2004; Xiao *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2009). Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não apenas possuem dimensões nanométricas, mas estão dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica (Novak, 1993).

As cargas mais empregadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos são as montmorilonitas e as bentonitas. Aspectos econômicos e ambientais podem ser as razões para o grande interesse no uso de bentonitas na preparação destes materiais. Um dos grandes problemas associado com o uso da bentonita é a presença constante de impurezas não argilosas como quartzo, feldspato, gipsita, albita e outros (Souza Santos, 1989; Utracki, 2004). Além destas, as bentonitas contém ainda matéria orgânica como impureza intrínseca (Souza Santos, 1989; Velasco *et al.*, 2005). A presença deste contaminante orgânico pode afetar a troca catiônica dos cátions presentes no espaçamento lamelar da argila por moléculas do sal orgânico durante a organofilização. Conseqüentemente, eles podem indiretamente afetar as interações polímero/argila e assim, a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final, pode ser dificultada. Portanto, um procedimento de purificação capaz de remover seletivamente a matéria orgânica das bentonitas é fundamental para que esta carga possa ser usada com sucesso na preparação de nanocompósitos poliméricos (Camargo *et al.*, 1986).

Nanocompósitos poliméricos são preparados comumente pelas técnicas de intercalação por solução, polimerização *in situ* e intercalação por fusão. Esta última é a mais atrativa devido ao seu baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas de processamento existentes na indústria (Davis *et al.*, 2002; Pegoretti *et al.*, 2004; Ammala *et al.*, 2008). Porém, a principal limitação do processamento por fusão é a decomposição térmica dos modificadores orgânicos quando elevadas temperaturas estão envolvidas no processamento (Xie *et al.*, 2001; Zanetti *et al.*, 2004), como no caso do PET, onde temperaturas na faixa de 280°C são empregadas (Xiao *et al.*, 2005).

Embora existam na literatura, trabalhos que empregam o PET como matriz polimérica para preparação de nanocompósitos, particularmente, usando o método de intercalação por fusão, o domínio científico e tecnológico sobre o desenvolvimento destes nanocompósitos é ainda muito limitado (Davis *et al.*, 2002; Phang *et al.*, 2003; Chang *et al.*, 2004; Barber *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2006; Costache *et al.*, 2006; Calcagno *et al.*, 2007; Vidotti *et al.*, 2007; Ammala *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2009). Além disso, as cargas mais utilizadas na preparação dos nanocompósitos são montmorilonitas organofílicas comerciais como Cloisite 10A, 15A, 20A, 25A, 30B, que têm alto custo e, conseqüentemente, encarecem bastante o valor do produto final. Por serem cargas modificadas com sais orgânicos à base de alquil amônio, se degradam durante o processamento por fusão. Por estes motivos, no presente trabalho, bentonita fornecida por empresa local foi purificada e modificada organicamente com surfactantes mais estáveis termicamente. As bentonitas assim produzidas foram incorporadas ao PET pelo método de intercalação por fusão. Acredita-se que isto possibilitará um futuro desenvolvimento de produtos à base de nanocompósitos de PET mais estáveis termicamente a um custo consideravelmente inferior aos produzidos com argilas organofílicas comerciais importadas.

Estudos teóricos baseado em modelagem molecular também foram realizados como meio de fornecer algumas explicações sobre o comportamento de intercalação de distintos sais orgânicos em argilas, bem como diferenças na formação morfológica dos híbridos de PET. A modelagem molecular compreende um número de ferramentas e métodos computacionais e teóricos que tem como objetivo entender e prever o comportamento de sistemas reais; usadas para descrever e

prever estruturas moleculares, propriedades do estado de transição e equilíbrio de reações, propriedades termodinâmicas, entre outras (Coelho *et al.*, 1999).

Os métodos de cálculo usados na modelagem molecular podem ser clássicos (mecânica molecular e dinâmica molecular) ou quânticos (métodos *ab-initio* e semi-empíricos). Os métodos *ab initio* são aqueles em que se resolve com maior aproximação a equação de Schrödinger, demandando mais tempo computacional. Nos métodos semi-empíricos é feita uma simplificação na resolução da equação de Schrödinger na qual algumas integrais são substituídas por parâmetros cujos valores são ajustados para reproduzir propriedades moleculares obtidas por dados experimentais ou calculadas por métodos *ab initio*. Destes métodos, a mecânica molecular, principalmente por razões de simplicidade computacional e eficiência, tem sido a mais utilizada para modelar estruturas moleculares e energias conformacionais. E está sendo amplamente aplicada na interpretação de resultados experimentais e na construção de novos materiais com propriedades específicas (Freire, 2007; Morgon & Coutinho, 2007; Sant'Anna, 2009).

Estudos teóricos baseados em modelagem molecular também vêm sendo aplicadas às argilas organofílicas como meio de entender a relação estrutura/propriedade para o desenvolvimento de novos materiais bem como dos materiais já existentes (Pospíšil *et al.*, 2001; Pospíšil *et al.*, 2002; Beall & Goss, 2004; Meleshyn & Bunnenberg, 2005; Capková *et al.*, 2006; Martynková *et al.*, 2007). Neste trabalho, análises conformacionais para quatro sais orgânicos foram realizados, pelo método Monte Carlo, usando diferentes métodos como ferramentas para o cálculo das propriedades físico-químicas implementados no programa SPARTAN'04. Contudo, não foi encontrado na literatura nenhum estudo sobre o efeito do grau de enovelamento de cadeias alquílicas longas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}$ ou sobre o efeito do tamanho do grupo substituinte (metil e butil) dos surfactantes no espaçamento basal da argila organofílica. Este estudo tem como objetivo estabelecer uma relação entre a estrutura química do surfactante e o aumento no espaçamento basal das argilas organofílicas, correlacionando os resultados teóricos com os dados experimentais obtidos por espectroscopia no infravermelho, difratometria de raios X e análises termogravimétricas.

1.1. Objetivo Geral

Preparar nanocompósitos de PET pela técnica de intercalação por fusão, usando diferentes argilas organofílicas, visando avaliar o efeito do tipo de argila e do tipo de modificador orgânico na morfologia e propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos obtidos. Avaliar por meio de estudo teórico de modelagem molecular o comportamento de intercalação de distintos sais orgânicos em argilas, bem como seus efeitos na morfologia dos híbridos de PET.

1.2. Objetivos Específicos

Estudo Experimental

- Purificar a bentonita Argel 35 (AN), fornecida da Bentonit União Nordeste/Campina Grande/PB;
- Modificar organicamente pelo processo de troca iônica, as bentonitas Argel 35 natural (AN) e Argel 35 purificada (AP) bem como a montmorilonita sódica comercial - Cloisite® Na⁺ (MMT), fornecida pela Southern Clay Products/Texas/EUA, utilizando os sais orgânicos: brometo de cetil trimetil amônio (MA); brometo de tributil hexadecil fosfônio (BP) e a mistura 1:1 dos sais MA e BP (MA-BP);
- Modificar organicamente a bentonita AP com a mistura dos sais MA-BP a uma razão em massa de 1:1, 3:1, 9:1, 19:1 e 49:1, respectivamente;
- Caracterizar as bentonitas não modificadas e modificadas organicamente pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), análise elementar, espectroscopia no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG);
- Realizar envelhecimento térmico nas argilas modificadas organicamente;
- Preparar híbridos de PET contendo 1% em massa de argila organofílica pelo processo de intercalação por fusão;
- Moldar por injeção, híbridos de PET com composições otimizadas;

- Caracterizar os híbridos de PET, preparados pelo processo de intercalação por fusão, usando técnicas morfológicas, térmicas, física e mecânicas.

Estudo Teórico de Modelagem Molecular

- Realizar buscas conformacionais de quatro sais orgânicos: brometo de cetil trimetil amônio (MA), brometo de hexadecil tributil fosfônio (BP), brometo de cetil trimetil fosfônio (MP) e o brometo de hexadecil tributil amônio (BA), usando o campo de força MMFF94 (*Merck Molecular Field Force*) e o método semi-empírico AM1 (*Austin Model 1*), implementados no programa SPARTAN'04
- Calcular as propriedades físico-químicas dos sais orgânicos;
- Correlacionar o estudo conformacional com os resultados experimentais obtidos para os sais MA e BP tanto nas argilas organofílicas quanto nos nanocompósitos de PET produzidos;
- Prever o comportamento dos sais MP e BA estudados apenas teoricamente, caso estivesse incorporado na argila e, conseqüentemente, no polímero PET.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilas Bentoníticas

O nome “bentonita” foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila¹ plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA). Esta argila apresenta a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meio aquoso em concentrações muito baixas (em torno de 2%), atingindo espaços interlamelares de até 100 Å, área superficial de até 800 m²/g e capacidade de troca catiônica na faixa de 60 a 170 meq/100 g de argila. Estas características peculiares conferem às bentonitas propriedades específicas, permitindo serem aplicadas nas mais diversas áreas, dentre elas na preparação de argilas organofílicas para serem empregadas em nanocompósitos poliméricos (Souza Santos, 1989; Andrade, 2003; Oliveira, 2005; Ramos Filho *et al.*, 2005; Barbosa, 2005; Leite, 2006).

Hewitt estabeleceu que a bentonita fosse um produto da alteração de cinzas vulcânicas sendo posteriormente definida por Ross & Shannon como Rocha composta essencialmente por um material cristalino semelhante a uma argila, formada por uma vitrificação conseqüente da alteração de um material ígneo vítreo, usualmente cinzas vulcânicas (Pereira, 2003). Entretanto, segundo Souza Santos (1989), “argilas esmectíticas que tenham ou que nelas possam ser desenvolvidas propriedades que as permitam ter aplicações tecnológicas análogas às bentonitas estrangeiras, ou mais precisamente, que sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, podem ser chamadas bentonitas, não importando se são ou não originárias de cinzas vulcânicas ácidas”. Portanto, bentonitas são definidas como sendo rochas sedimentares constituídas de uma grande proporção de argilominerais² pertencentes ao grupo das esmectitas como montmorilonita (geralmente > 80%), beidelita, saponita, nontronita e hectorita independentemente de sua origem ou ocorrência (Utracki, 2004; Oliveira, 2005; Onal & Sarikaya, 2007).

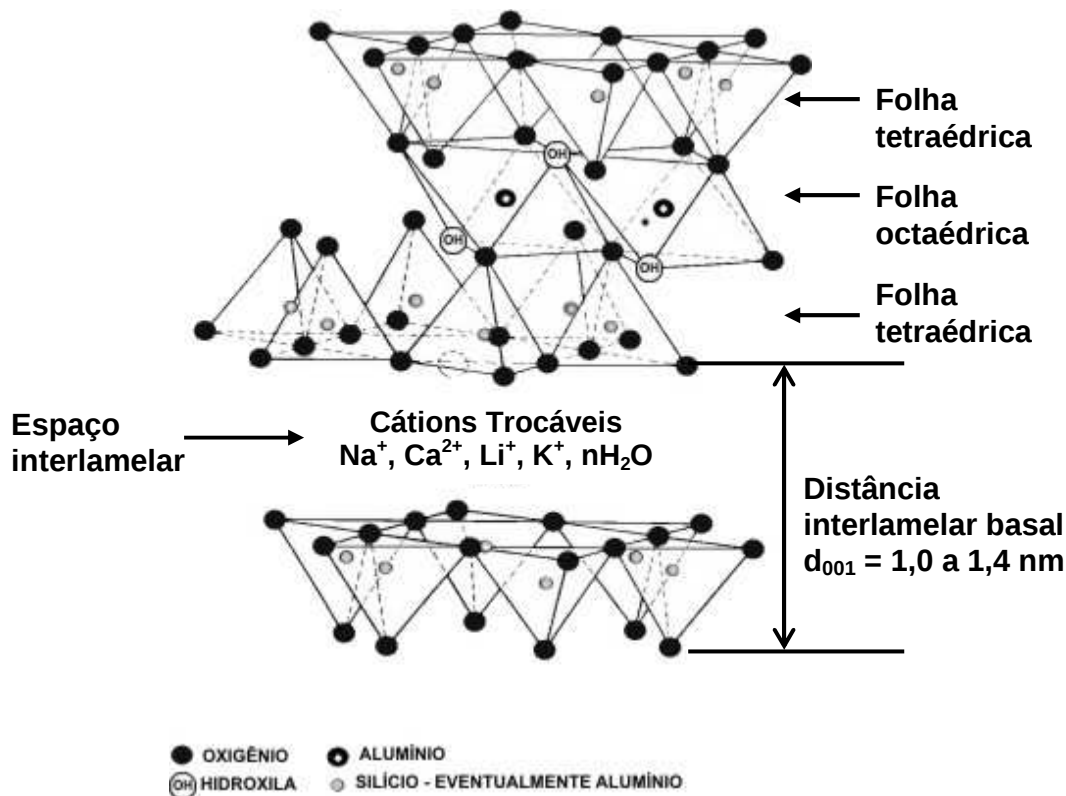
^{1, 2} Diferença entre argila e argilomineral no Apêndice 1.

Adicionalmente pode conter também outros argilominerais e minerais não argilosos (Moore & Reynolds, 1997).

Esmectitas são formadas por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, têm uma estrutura na forma de sanduíche que consiste de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas para formar uma camada (Figura 2.1). São estruturalmente derivadas da pirofilita $[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ ou do talco $[\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ por substituições principalmente nas folhas octaédricas, onde Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} ou Li^+ . Nas posições tetraédricas pode haver substituição isomórfica em percentagem moderada, cerca de 15%, do Si^{4+} por Al^{3+} ou Fe^{3+} . Estas substituições isomórficas, no retículo do mineral, geram cargas negativas e as camadas ficam eletricamente desequilibradas com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cargas positivas por célula unitária. Esta deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados, denominados cátions trocáveis, que são fixados reversivelmente nos espaços entre as camadas (espaços interlamelares) (80%) e nas superfícies laterais das camadas (20%), mantendo assim o equilíbrio elétrico (Brindley, 1958; Souza Santos, 1989).

Os cátions trocáveis não pertencem à estrutura do cristal e estão fracamente ligados à superfície do mesmo, sendo facilmente trocados por outros cátions (Utracki, 2004; Peng *et al.*, 2005; Salman *et al.*, 2007). Em dispersão aquosa ou em meio úmido os argilominerais possuem a capacidade de trocar estes cátions através de reações químicas sem que isto promova modificação na estrutura cristalina. Nem todos os cátions são trocados com a mesma energia. Os cátions podem ser agrupados seguindo uma série de parâmetros que favorecem a substituição segundo a sequência decrescente: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e H_3O^+ . A facilidade de troca varia ainda com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, as dimensões destes, sua hidratação e com a natureza do cátion (Souza Santos, 1992). Dependendo dos cátions fixados às camadas, moléculas de água podem penetrar entre elas e até separá-las completamente, caso a distância entre os planos basais supere os 4,0 nm. Contribui para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica (Souza Santos, 1992).

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



Fonte: Souza Santos (1992).

FIGURA 2.1. Estrutura cristalina da esmectita.

O mineral é denominado esmectita sódica ou cálcica, de acordo com a predominância do cátion trocável se é o Na^+ ou Ca^{2+} , respectivamente. Uma rocha que contém esmectita sódica ou esmectita cálcica como argilomineral predominante é denominada de bentonita sódica ou bentonita cálcica. Bentonitas comerciais geralmente contêm montmorilonita sódica e montmorilonita cálcica e menor quantidade de outras esmectitas.

Na estrutura das montmorilonitas (Figura 2.1), as camadas são empilhadas umas sobre outras como cartas de baralho e unidas por fracas forças eletrostáticas e de van der Waals, com um espaçamento regular entre elas, chamado espaço intercamada (interlamelar) ou galeria, podendo ser facilmente

cisalhadas. Cada camada tem uma espessura em torno de 0,96 nm e uma dimensão lateral da ordem de centenas de nanômetros (Chen & Wu, 2004; Utracki, 2004). A soma da espessura de uma única camada (0,96 nm) e da galeria representa a unidade de repetição do material multicamada, chamado espaçamento basal (distância interplanar basal) (d_{001}), e é determinada por medidas de difratometria de raios X. A distância basal d_{001} pode ser de 1,0 e 1,4 nm para os silicatos em camadas nas formas, anidra e hidratada, respectivamente. A capacidade de troca de cátions (CTC) pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas, resultante da substituição isomórfica no próprio retículo cristalino, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas, ou seja, é uma medida da carga total das camadas. Esta propriedade (CTC) é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e, portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica porque montmorilonitas de diferentes origens apresentam diferentes CTC's (Souza Santos, 1989; Kornmann *et al.*, 2001).

2.2. Classificação das Argilas Bentoníticas

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

- Homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio;
- Policatiônica: quando há presença de vários cátions trocáveis como sódio, cálcio, potássio, lítio e magnésio.

Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável, essas argilas podem ser divididas em:

- Bentonitas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio. O sódio hidrata-se causando contínua absorção de água e aumentando o espaçamento basal em até vinte vezes o volume da argila seca quando

imersa em água. Nestas condições, o Na^+ é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions.

- Bentonitas que não incham: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio, ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila o aumento na distância basal pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar um aumento considerável no volume da bentonita quando imersa em água (Díaz, 1999).

2.3. Argilas Bentonitas Brasileiras

No Brasil não se tem conhecimento da existência de bentonitas completamente sódicas. Na maioria dos casos, as bentonitas são policatiônicas e contêm teores variados de argilominerais, inclusive camadas mistas de illita-montmorilonita. Porém, dado o interesse tecnológico, as bentonitas policatiônicas podem ser modificadas por reações de troca de catiônica com compostos de sódio ou cálcio e gerar bentonitas sódicas ou cálcicas com propriedades tecnológicas semelhantes às das bentonitas naturalmente sódicas ou cálcicas (Souza Santos, 1989). A literatura (Baraúna, 1993) reporta que as únicas bentonitas brasileiras contendo teor aceitável de sódio como cátion trocável estão localizadas a 60 km de Campina Grande, no Estado da Paraíba nos sítios Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista.

As reservas de bentonita brasileiras totalizaram, aproximadamente 47 milhões de toneladas, das quais 74% são relativas às reservas medidas e distribuídas no estado do Paraná, município de Quatro Barras, representando 47,7% das reservas nacionais; no estado de São Paulo, nos municípios de Taubaté e Tremembé com 26,6%; no estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Campina Grande com 25,3% e no estado do Rio de Janeiro, no município de Silva Jardim com 0,4% (Oliveira, 2005).

Em 2004, a produção de argila bentonita bruta (*in natura*) registrou crescimento de 9,1% em relação ao exercício anterior, totalizando 428,2 mil toneladas. A Paraíba foi o principal Estado produtor de bentonita, perfazendo 88,1%

da produção nacional, seguido por São Paulo (7,3%), Rio de Janeiro (4,4%) e Paraná (0,2%). No decorrer de 2004, as empresas nacionais comercializaram no mercado doméstico aproximadamente 218 mil toneladas de bentonita bruta, gerando um volume negociado de R\$ 2,1 milhões (Oliveira, 2005).

A produção de bentonita beneficiada no Brasil, que se concentra em dois produtos (bentonita ativada e argila moída seca) apresentou acréscimo de 14% (199 mil toneladas em 2003 para 226,9 mil toneladas em 2004) (Oliveira, 2005).

As importações de argila bentonita realizadas pelo Brasil em 2004 apresentaram um modesto crescimento de 12,4% no valor e de 21,8% na quantidade, totalizando US\$ 12,1 milhões. A bentonita de uso geral, pertencente à categoria de bens primários, representou 83,1% do valor total da pauta de importação em 2004, registrando acréscimos de 17,4% no valor (US\$ 8,6 milhões em 2003 para US\$ 10,05 milhões em 2004) e 22,6% na quantidade (93 mil toneladas em 2003 para 114 mil toneladas em 2004) (Oliveira, 2005).

As exportações de bentonita em 2004 apresentaram significativo acréscimo de 50,6% no valor. Esse expressivo acréscimo foi ocasionado pelo substancial incremento das vendas externas da bentonita de uso geral (Oliveira, 2005).

Os principais países de destino das exportações brasileiras de bentonita foram: África do Sul (40,3%), El Salvador (16,5%), Equador (7,4%) e outros (35,8%) (Oliveira, 2005).

Os principais segmentos consumidores de argila bentonita no mercado nacional são:

- **Indústria petrolífera:** agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo;
- **Pelotização de minério de ferro:** agente aglomerante;
- **Indústria de fundição:** aglomerante em sistemas de areia a verde;
- **Indústria de tintas, texturas:** agente anti-sedimentante de cargas e pigmentos, auxiliar no controle reológico;
- **Indústria vinícola:** elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos;

- **Indústria da construção civil:** fundações, impermeabilizante de solos em barragens, metrô, aterros sanitários e aterramentos elétricos;
- **Perfuração de poços artesianos:** estabilizantes de solos;
- **Indústria alimentícia animal:** agente aglomerante de rações;
- **Indústria farmacêutica:** como espessador, aglomerante de remédios, pomadas para proteção do corpo;
- **Agroindústria:** isolamento de lagoas e açudes;
- **Indústria de detergentes, sabonetes e sabões;**
- **Granulados sanitários:** absorvente higiênico para animais domésticos (Oliveira, 2005);
- **Indústria de cosméticos:** pós, cremes de beleza, compostos antiflogísticos como aglomerante, ungüentos, loções e outros produtos dermatológicos (Souza Santos, 1992).

Além dessas aplicações, recentemente a bentonita vem sendo muito usada na preparação de nanocompósitos poliméricos (Lee & Kim, 2002; Fornes *et al.*, 2002; Andrade, 2003; Ramos Filho *et al.*, 2005; Barbosa, 2005; Leite, 2006; Vidotti *et al.*, 2007; Araújo, 2008; Leite, 2008; Labruyère *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2009).

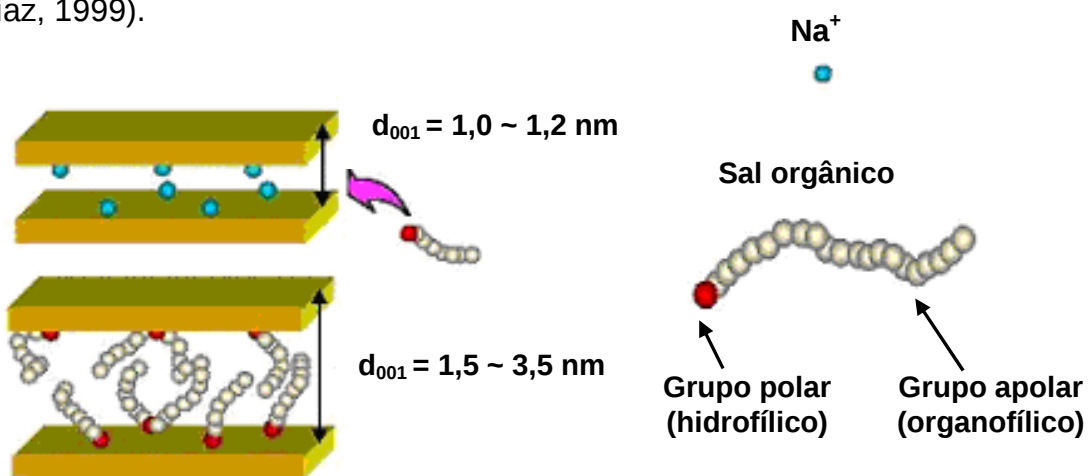
2.4. Estrutura e Propriedades de Argilas Organofílicas

Para se obter argilas compatíveis com a grande maioria das matrizes poliméricas, inclusive os polímeros de engenharia, as mesmas devem ser modificadas com grupos orgânicos relativamente longos, ou seja, necessitam ser transformadas em argilas organofílicas. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca iônica entre os cátions trocáveis presentes na superfície e no espaço interlamelar das argilas com cátions surfactantes do tipo alquil amônio primário, secundário, terciário ou quaternário, ou ainda, com outros cátions orgânicos como o imidazólio, o fosfônio e o piridínio mais estáveis termicamente (Hasegawa *et al.*, 1998; Klapysa *et al.*, 2001; Xie *et al.*, 2001; Xie *et al.*, 2002; Davis

et al., 2002; Awad *et al.*, 2004; Maguy *et al.*, 2005; Guan *et al.*, 2006; Hedley *et al.*, 2007; Patel *et al.*, 2007; Avalos *et al.*, 2009).

As moléculas destes surfactantes possuem 12 ou mais átomos de carbono e fórmula geral $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$, onde R e R' são longas cadeias de hidrocarbonetos alquila (Boyd *et al.*, 1988; José *et al.*, 2002). A inserção destes cátions diminui a energia superficial das bentonitas e melhora sua molhabilidade pela matriz polimérica. Além disso, cátions alquil amônio e alquil fosfônio podem ter grupos funcionais capazes de reagir com o polímero, ou em alguns casos iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a interação interfacial entre a argila e a matriz polimérica (Fu & Qutubuddin, 2001).

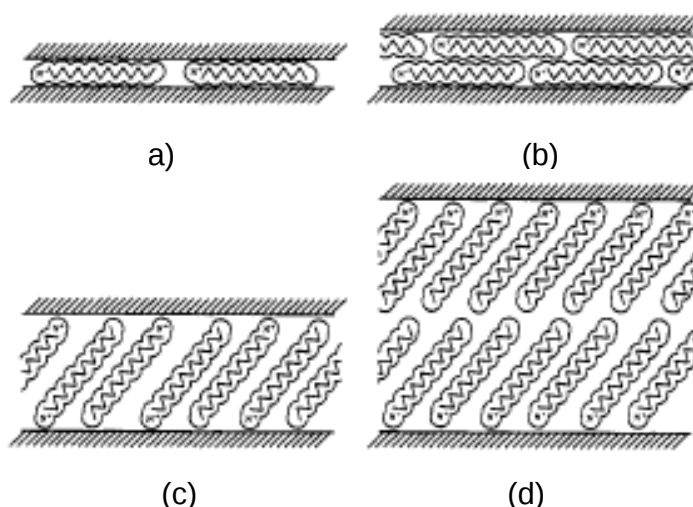
Bentonitas organofílicas podem ser obtidas através da reação de troca catiônica pela adição do sal orgânico à dispersão aquosa de argilas bentonitas. O cátion da molécula do sal ocupa parte dos sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e suas longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral, aumentando a distância basal d_{001} conforme apresentado na Figura 2.2 (Díaz, 1999).



Fonte: Lucciulli & Palano (2003).

FIGURA 2.2. Esquema de substituição do cátion trocável Na^+ pelo cátion orgânico.

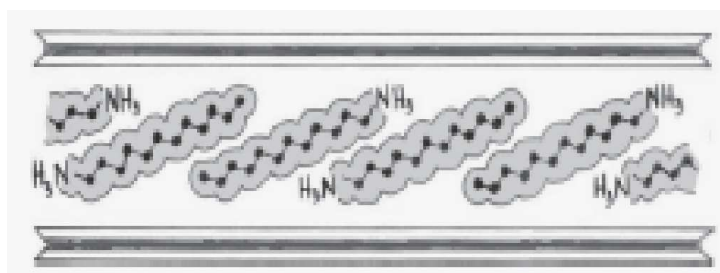
De forma geral, as cadeias do sal orgânico podem ser visualizadas formando camadas laterais simples ou duplas quando seu eixo longitudinal é paralelo à superfície do argilomineral; ou arranjos estendidos em camadas simples ou duplas, quando seu eixo longitudinal está orientado no sentido da normal à superfície do argilomineral, como podem ser visto na Figura 2.3.



Fonte: Vaia *et al.* (1994).

FIGURA 2.3. Possíveis arranjos para as cadeias orgânicas do surfactante (a) lateral em camadas simples, (b) lateral em camadas duplas, (c) estendido em camadas simples e (d) estendido em camadas duplas.

O espaçamento interlamelar depende do tipo de estrutura formada e do ângulo entre o eixo longitudinal da cadeia e a normal à superfície da lamela, para as cadeias em arranjos estendidos (Vaia *et al.*, 1994). Segundo o Prof. A. Weiss (1963) da Universidade da Heidelberg (Alemanha), as moléculas dos sais ficam inclinadas em relação aos planos de oxigênio das camadas 2:1 quando elevadas concentrações de sais com mais de 12 carbonos e/ou esmectitas com elevada CTC são empregadas (Figura 2.4).



Fonte: Adaptado da referência Weiss (1963).

FIGURA 2.4. Esquema da disposição inclinada do sal orgânico na esmectita quando sais com mais de 12 átomos de carbono e/ou esmectitas com elevada CTC são empregadas.

Após a troca catiônica, as argilas apresentam um caráter organofílico bastante elevado e a propriedade de inchar em solventes orgânicos está associada ao tipo de bentonita sódica, ao tipo de sal orgânico e ao processo de obtenção da argila organofílica (Díaz, 1999).

Apesar dos sais de amônio ser os agentes de acoplamento mais utilizados devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral, aminoácidos e silanos também podem intercalar argilominerais e melhorar a molhabilidade com o polímero (Fu & Qutubuddin, 2001).

A preferência do uso de bentonitas na preparação de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais, à elevada CTC e, especialmente à elevada capacidade de expansão em presença de solventes, tornando as reações de intercalação rápidas, podendo atingir trocas de até 100% (Souza Santos, 1992). Análise por DRX indica que as bentonitas organofílicas apresentam aumento na distância basal, cujos valores iniciais de 1,2 e 1,6 nm são alterados para valores situados entre 2,0 e 4,0 nm, respectivamente (Vaia *et al.*, 1994; Díaz, 1999).

As bentonitas organofílicas possuem diversas aplicações industriais e científicas como dispersantes e estabilizantes de tintas, solventes orgânicos, massas para vedação, colas e adesivos, no controle do meio ambiente e, recentemente como material reforçante de polímeros em nanocompósitos (Souza Santos, 1992; Lee & Kim, 2002; 2004; Ramos Filho *et al.*, 2005; Barbosa, 2005; Leite, 2006; Rodrigues *et al.*, 2006, Ge *et al.*, 2007; Araújo, 2008; Leite, 2008; Kim & Park, 2009; Xu *et al.*, 2009).

Vários estudos têm sido realizados para obtenção de argilas organofílicas, assim como na produção destas com maior estabilidade térmica. Alguns deles mostram o potencial das bentonitas provenientes do estado da Paraíba (Díaz, 1999; José *et al.*, 2002; Santos *et al.*, 2002; Kozak & Domka, 2004; Lee & Lee, 2004; Ramos Filho *et al.*, 2005; Patel *et al.*, 2007; Hedley *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2009; Leite *et al.*, 2010).

Além do processo de preparação de argilas organofílicas com diferentes cátions orgânicos, investigações têm sido realizadas na busca de condições operacionais para extração ou redução de minerais presentes em amostras de solo ou em argilas naturais, conhecida comumente como “processo de

purificação”. O método de purificação tem como finalidade minimizar os elevados percentuais de minerais acessórios conhecidos como impurezas nas argilas bentonitas, sem alterar de forma significativa a estrutura do argilomineral através de diferentes procedimentos reportados na literatura (Torres *et al.*, 1989; Rueda *et al.*, 1992; Mello *et al.*, 1998). Além deste processo, pode-se empregar o método de remoção de matéria orgânica mediante tratamento químico e, conseqüentemente, este método pode favorecer na redução das impurezas como evidenciado por DRX. A presença de matéria orgânica nas argilas juntamente com outras impurezas pode colorir as argilas e assim alterar as propriedades do produto final (Camargo *et al.*, 1986).

A ocorrência de argilas extremamente puras e homogêneas é rara na natureza. Contudo, devido às argilas serem formadas pela decomposição de rochas mediante evolução geoquímica e hidrotérmica, ou pelo desgaste na presença de substâncias húmicas durante a formação do solo, os argilominerais são misturados com impurezas e matéria orgânica (Duc *et al.*, 2005). Além destas, as bentonitas naturais podem conter ainda diversos tipos de óxidos de ferro cristalinos e amorfos. No caso das esmectitas brasileiras, o ferro pode estar presente tanto sob a forma de óxidos isolados quanto na forma de substituições isomórficas na rede cristalina. A presença do ferro na estrutura da argila leva à diminuição da estabilidade térmica, limitando o seu uso para fins catalíticos, e também pode dificultar a obtenção de nanocompósitos poliméricos (Adams, 1987; Souza Santos, 1989).

Cada uma das várias características da carga mineral como granulometria, dureza e composição química, exerce algum efeito, quer seja nas propriedades físicas ou químicas do compósito. E a composição química, em particular, pode exercer efeitos diretos e indiretos nas possibilidades de aplicação e desempenho do compósito. Traços de contaminação por metais pesados influenciam a estabilidade do polímero. Carga com insuficiente grau de pureza leva à descoloração do produto e limita sua aplicação (Botelho, 2006).

De acordo com Cohn, citado por Utracki (2004), a purificação freqüentemente envolve redução no tamanho de partícula por processos mecânicos como moagem, trituração, peneiramento, sedimentação ou por processos hidrodinâmicos.

Na literatura estão relatados alguns métodos para extração de óxidos e hidróxidos de ferro das argilas naturais e solos, destacando-se o método de Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB, a sigla CBD é também utilizada) (Adams, 1987; Souza Santos, 1989). Este método foi desenvolvido por Mehra & Jackson (1960) para remover principalmente ferro sob a forma de óxidos/hidróxidos amorfo ou óxido cristalino, sem alterar a estrutura do material. No entanto, trabalhos posteriores têm sugerido que, dependendo das condições de tratamento e do tipo de argila, é possível que a estrutura seja afetada (Lear & Stucki, 1989; Stucki & Tessier, 1991; Stucki *et al.*, 1996).

Dependendo do material inicial, dois tipos de procedimentos de purificação são usados. A purificação requer, principalmente, dispersão em água e descarbonatação com um ácido forte como ácido clorídrico com pH de 3 – 3,5, ou com um ácido fraco como acetato com pH de 4 – 5. Após esta etapa, é necessário fazer dispersão, descarbonatação e extração da fração rica em argila (< 2 µm) por sedimentação. Diversos autores também fazem tratamento específico para eliminar os óxidos de ferro ou alumínio. Agentes quelantes como oxalatos são usados para remover as fases cristalinas seletivamente. O material purificado é freqüentemente armazenado depois de seco em um forno entre 60 e 80°C (Stadler & Schindler, 1993; Cao *et al.*, 1996). Porém, alguns autores preferem armazenar o material em suspensão concentrada, em baixa temperatura para permitir a atividade microbiana e sob atmosfera de argônio em solução de sal apropriada para prevenir a carbonatação e a troca do íon (Avena *et al.*, 1998; Avena *et al.*, 2003). Tratamento com peróxido de hidrogênio tem sido usado para eliminação da matéria orgânica (Leite *et al.*, 2010).

Recentemente, os grupos de pesquisa do Departamento de Engenharia de Materiais e do Departamento de Mineração e Geologia da UFCG vêm trabalhando com o processo de purificação nas argilas bentonitas do estado da Paraíba para ser empregadas como cargas na preparação de nanocompósitos poliméricos, além de outras aplicações, uma vez que, além de impurezas, estas argilas apresentam teores consideráveis de matéria orgânica o que pode dificultar a obtenção de argilas organofílicas e também limitar o grau de intercalação e esfoliação desta na matriz polimérica.

Leite *et al.* (2000) empregou o método DCB para extração de ferro numa esmectita contendo 8,57% de Fe_2O_3 com a finalidade de estudar as condições apropriadas para extração de ferro sem alterar a estrutura da argila. Estas amostras foram tratadas pelo método DCB por 30 e 120min (pH = 9,1) e também com ácido cítrico (pH = 1,8; tempo de 15min) a uma temperatura de 75°C. O tratamento em meio básico foi mais seletivo para remoção do ferro do que nas condições ácidas. O tempo de 30min contendo 1,6 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ /10 g de argila mostrou-se mais favorável para extração do ferro.

Ramos Filho *et al.* (2005) estudaram a estabilidade térmica de nanocompósitos PP/bentonita preparados pelo método de intercalação por fusão. Neste estudo foi observado que a utilização da bentonita sem tratamento de purificação quando incorporada na matriz PP causou um aumento na degradação química do polímero. Este tipo de efeito é relativamente comum quando cargas naturais são adicionadas ao polímero e causadas principalmente pela presença de íons metálicos livres que atuam como catalisadores na degradação do polímero. Ao se comparar a bentonita natural com a bentonita modificada organicamente, observou-se que é evidente que a argila modificada causou menos degradação termo-oxidativa do que a argila natural, uma vez que a modificação orgânica na argila contribuiu de forma significativa na remoção ou redução de algumas impurezas (Breackwell, 1995).

Ferreira (2005) buscou desenvolver uma sistemática de estudos para o desenvolvimento de argilas organofílicas purificadas para ser utilizada em fluidos de perfuração base óleo. As argilas bentonitas provenientes da Paraíba contêm grandes quantidades de elementos contaminantes, geralmente na forma de minerais acessórios. Estas impurezas influenciam de maneira negativa as propriedades para aplicação em fluidos de perfuração. No entanto, para aplicações específicas, as argilas apenas tratadas organicamente não são suficientes para se obter um material isento de impurezas e de boa qualidade para aplicação em fluidos de perfuração base óleo. Dessa forma, buscou-se primeiramente fazer a purificação da bentonita mediante sedimentação seletiva seguida de modificação orgânica. Os resultados mostraram-se satisfatórios para tal aplicação.

Rodrigues *et al.* (2007) utilizaram bentonitas purificadas no desenvolvimento de nanocompósitos à base de PP, PP grafitado com anidrido maleíco e PP grafitado com ácido acrílico. A bentonita, primeiramente, foi submetida a um tratamento de purificação, seguida de transformação em sódica para finalmente ser modificada organicamente usando o sal orgânico Dodigen® 1611. Os resultados de granulometria por difração a laser e DRX das bentonitas mostraram que a purificação foi eficiente na remoção da fração grosseira bem como na redução dos minerais acessórios (impurezas). Todos os nanocompósitos de PP/bentonita apresentaram estrutura parcialmente intercalada e melhorias nas propriedades mecânicas de alongamento final e tenacidade foram observadas.

Leite *et al.* (2010) empregaram tratamento de purificação seletiva na remoção de matéria orgânica da bentonita natural Argel 35 (AN), sendo nomeada de bentonita purificada (AP). As bentonitas AN e AP foram modificadas organicamente com os sais alquil amônio e alquil fosfônio, visando investigar o efeito da estrutura química do surfactante e do procedimento de purificação no processo de intercalação, morfologia e estabilidade térmica das organofílicas. O tratamento de purificação da bentonita e, especialmente a estrutura química do surfactante foi afetada pelo comportamento térmico das organofílicas. As bentonitas modificadas com o sal alquil fosfônio foram termicamente mais estáveis do que aquelas modificadas com o sal alquil amônio, particularmente a bentonita purificada. Estes resultados mostraram-se promissores para aplicação potencial das bentonitas modificadas com o sal alquil fosfônio no processo de intercalação por fusão de nanocompósitos com matrizes poliméricas que requerem altas temperaturas de processamento.

2.5. Nanocompósitos Polímero/Argila

Os primeiros nanocompósitos de polímero/argila foram reportados na literatura em aproximadamente 1961 quando Blumstein, citado por Ganguli (2003), demonstrou a polimerização de monômeros vinílicos intercalados entre as lamelas da montmorilonita. A partir desta data numerosos métodos para preparação de nanocompósitos polímero/argila têm sido desenvolvidos por diversos grupos de

pesquisa (Gilman *et al.*, 1999; Ganguli *et al.*, 2003; Imai *et al.*, 2003; He *et al.*, 2006; Calcagno *et al.*, 2007; Ammala *et al.*, 2008).

Nanocompósitos poliméricos constituem uma nova classe de polímeros carregados com fases inorgânicas de dimensões ultrafinas que interagem com o polímero e oferecem excelente combinação de rigidez, resistência e peso, difíceis de ser atingidas com os componentes individuais. Polímeros reforçados com baixos percentuais em massa de argila (1 – 5%) têm atraído bastante atenção de investigadores acadêmicos e industriais, devido ao melhoramento considerável das propriedades físicas e mecânicas, além de permitirem o processamento com as técnicas convencionais como extrusão e/ou injeção (Lincoln *et al.*, 2001; Xie *et al.*, 2001; Wan *et al.*, 2003; Sue *et al.*, 2004).

Os silicatos em camadas comumente empregados na preparação dos nanocompósitos poliméricos são as esmectitas organofílicas. Quanto à matriz, muitos polímeros são utilizados para a preparação desses nanocompósitos: resinas epóxi, poliéster insaturado, poliuretano (PU), poli(óxido etileno) (PEO), polipropileno (PP) e polietileno (PE). Além desses, o polímero mais utilizado para a preparação de nanocompósitos é a poliamida 6, estudada desde o final da década de 80 pelos pesquisadores da Toyota (Messersmith & Giannelis, 1995).

A preparação de nanocompósitos polímero/argila pode ser realizada basicamente por três métodos: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão (Liu *et al.*, 2003).

A polimerização *in situ* foi o primeiro método utilizado para preparar nanocompósitos polímero-argila e, atualmente é o processo convencional de preparação de nanocompósitos com matriz termofixa. A argila organofílica é dispersa e expandida no monômero para, em seguida, a reação de polimerização ter início com a adição do agente de cura (Messersmith & Giannelis, 1995).

A intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes. Inicialmente, a argila organofílica é dispersa e expandida no solvente. Em seguida, uma solução do polímero neste solvente é adicionada à dispersão, permitindo a intercalação do polímero na argila. O solvente é, então, eliminado por evaporação. Do ponto de vista comercial, a intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico. No entanto, este tipo de preparação permite a

intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade. Este é um bom método de preparação de nanocompósitos para polímeros solúveis em água. O poli(álcool vinílico) (PVA) (Strawhecker & Manias, 2000) e o poli(óxido de etileno) (PEO) (Hyun *et al.*, 2001) são alguns polímeros usados na preparação de nanocompósitos por este método.

A intercalação por fusão tem se tornado o método mais atrativo desde que foi introduzido em 1990 por Giannelis. Neste método o polímero termoplástico é mecanicamente misturado com a argila organofílica e, em seguida, processado em temperaturas suficientemente elevadas para fundir ou amolecer o material. Através de interações químicas e cisalhamento, as cadeias poliméricas são intercaladas entre as lamelas da argila, podendo levar também a esfoliação das camadas da mesma. Vários polímeros tais como: poliestireno (Zhu *et al.*, 2001), poliamida-6 (Fornes *et al.*, 2002), polipropileno (Ramos Filho *et al.*, 2005), poli(metacrilato de metila) (Laachachi *et al.*, 2005) e poli(tereftalato de etileno) (Costache *et al.*, 2006) têm sido intercalados por fusão. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem sobre os demais métodos citados, pois é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos e é compatível com as técnicas industriais de mistura e processamento. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos usando equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (Messersmith & Giannelis, 1995).

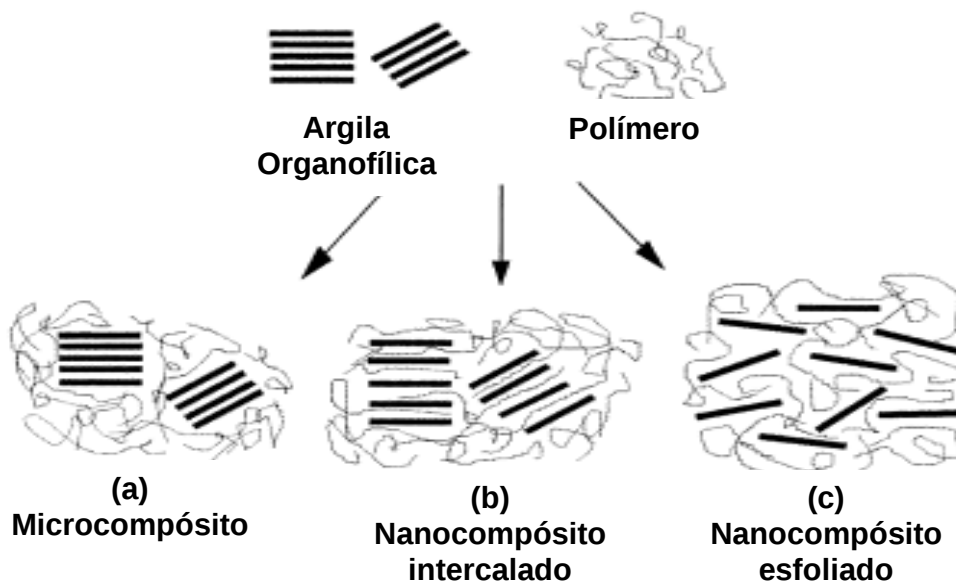
2.6. Tipos de Nanocompósitos

Dependendo da natureza de cada componente utilizado (silicatos em camadas, cátion orgânico, matriz polimérica e método de preparação) e da intensidade de interação polímero/argila, a dispersão das partículas de argila no polímero pode resultar na formação de três diferentes híbridos (Figura 2.5):

- a) Compósito convencional ou microcompósito: quando as cadeias poliméricas não são intercaladas nas galerias da argila; tem-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito e, a argila se comporta como uma carga

convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora nas propriedades quando baixos percentuais de carga são empregados.

- b) Nanocompósito intercalado: quando ocorre a inserção de poucas cadeias poliméricas entre as camadas do argilomineral. Neste caso, há um aumento no espaçamento basal sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por forças de van der Waals.
- c) Nanocompósito esfoliado ou delaminado: quando a quantidade de cadeias poliméricas intercaladas no espaçamento basal da argila é suficiente para aumentar a distância basal entre as camadas, a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre estas. As camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, separadas por dezenas de nanômetros (Ray & Okamoto, 2003).



Fonte: Alexandre & Dubois (2000).

FIGURA 2.5. Representação esquemática dos três diferentes tipos de híbridos polímero/argila.

2.7. Propriedades dos Nanocompósitos

O interesse e o desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas levaram ao grande interesse pela área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais (Utracki, 2004). No entanto, tem-se aumentado significativamente o número de artigos publicados e patentes tratando de materiais nano-estruturados, enfocando os métodos de síntese e aplicações diretas (Vasiliev, 2001; Durán *et al.*, 2006).

Considerável melhoria nas propriedades dos nanocompósitos depende de muitos fatores, incluindo área superficial, característica geométrica e estrutural da carga, grau de dispersão e orientação na matriz e a adesão na interface matriz/carga (Cho & Paul, 2001; Souza Santos, 1989). A afinidade do polímero com a superfície da argila e/ou sal orgânico usado no processo de organofilização da mesma é essencial para promover favoráveis interações entre estas espécies e, conseqüentemente, obter altos níveis de esfoliação. Esta afinidade polímero/argila organofílica é determinada até certo ponto pela polaridade do polímero e pelo tipo de modificador orgânico. Estudos recentes têm mostrado que polímeros polares como a poliamida-6 exibe altos níveis de esfoliação (Fornes *et al.*, 2002; Hotta *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2005; Shah *et al.*, 2005). Outros trabalhos mostram também a obtenção de nanocompósitos com polímeros polares como PBT, PVC, PU e PET (Xiao *et al.*, 2005; Ke & Yongping, 2005; Souza *et al.*, 2006; Chavarria & Paul, 2006; Costache *et al.*, 2006; Calcagno *et al.*, 2007).

A formação de nanocompósitos polímero/argila leva a uma maior homogeneidade e maximização das interações polímero/argila devido à maior exposição da superfície da argila com o polímero. Isto promove modificações significativas nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz polimérica (Kojima *et al.*, 1993; Shi *et al.*, 1996; Shia *et al.*, 1998).

Propriedades térmicas, de inflamabilidade, óticas, mecânicas e de barreira a gases e líquidos são melhoradas pela incorporação de argila ao polímero quando um nanocompósito é obtido. Estes materiais possuem maior estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e, podem apresentar também caráter auto-extinguível (Ray & Okamoto, 2003). A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de

oxigênio para o interior do nanocompósito. Isto se deve à propriedade que as argilas têm de atuarem como barreira ao transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição. Assim, sem o oxigênio, que é um dos principais agentes na degradação do polímero, o nanocompósito ficará então mais resistente à degradação oxidativa (Ray & Okamoto, 2003; Xiao *et al.*, 2005).

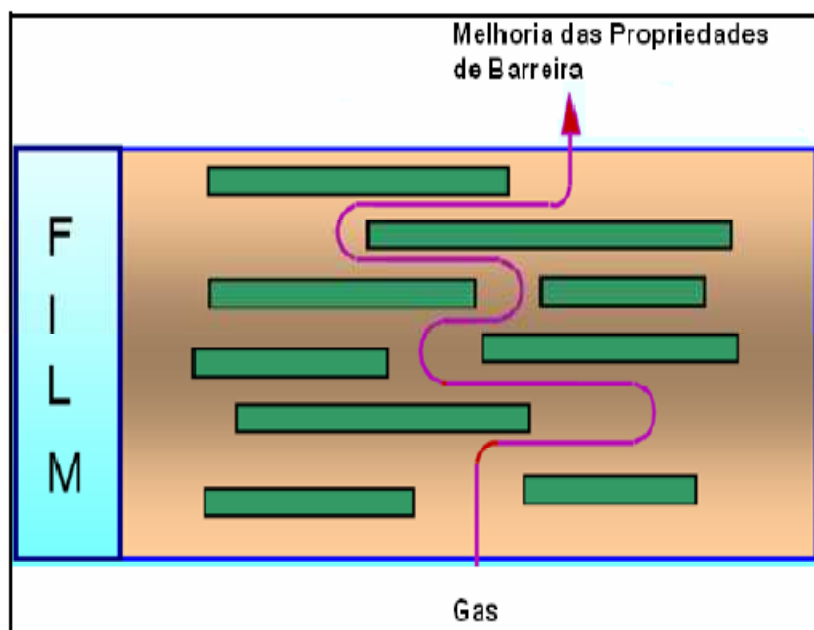
A inflamabilidade é reduzida devido às nanopartículas de argilas organofílicas formarem uma camada termicamente isolante que protege a matriz polimérica e, ainda pelo efeito de barreira impede que os produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito escapem e alimentem a chama. Ao contrário dos compósitos convencionais, os nanocompósitos apresentam boa transparência devido às dimensões nanométricas das camadas da argila evitar o espalhamento da luz (Ray & Okamoto, 2003).

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

As nanopartículas comportam-se como barreiras na redução da difusão de moléculas de água, oxigênio e dióxido de carbono quando um nanocompósito é obtido. Em um nanocompósito de epóxi contendo 4% em massa de argila a difusão das moléculas de água é inferior à do polímero puro. Devido à presença das nanopartículas de argilas, as moléculas de água têm que fazer caminhos tortuosos, levando à redução da difusão. Melhoria na resistência química tem sido observada e relacionada com a difusão dessas moléculas (Messersmith & Giannelis, 1995).

A permeabilidade de moléculas de baixa massa molar em um material polimérico é governada por diversos fatores, entre os quais incluem rigidez da cadeia, empacotamento molecular, forças moleculares, temperatura de transição vítrea, mobilidade molecular e polaridade. A cristalinidade exerce forte influência nas

propriedades de barreira, uma vez que os cristalitos, se comparados com a fase amorfa, são impermeáveis. Conseqüentemente, aumenta a tortuosidade do caminho a ser percorrido pela molécula para o interior do material, ou seja, aumenta o caminho médio livre do processo difusivo. Cargas com elevada razão de aspecto como em nanocompósitos, exercem efeito similar ao da cristalinidade, sendo também impermeáveis e, o penetrante precisa desviar do obstáculo, tornando a difusão um processo mais lento (Figura 2.6) (Lagaron *et al.*, 2004).



Fonte: Großmann (2004).

Figura 2.6. Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante (gás) para o interior do nanocompósito: propriedade de barreira.

De forma geral, os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar propriedades satisfatórias em relação aos compósitos convencionais:

- Melhor rigidez sem perda da tenacidade;
- Maior temperatura de distorção térmica;
- Melhor resistência ao impacto por meio de uma eficiente dissipação de energia;
- Significativa melhoria na resistência à tração;

- Melhor brilho superficial;
- Melhoria nas propriedades de barreira a gases e líquidos, particularmente em termos de permeação de oxigênio e vapor (Awad *et al.*, 2004; Guan *et al.*, 2005; Zhong *et al.*, 2005).

2.8. O Papel do Modificador Orgânico na Estabilidade Térmica de Nanocompósitos Polímero/Argila Preparados por Fusão

Os nanocompósitos polímero/silicatos em camada são correntemente preparados por três métodos, como mencionado anteriormente. Dentre eles, o método de intercalação por fusão é o mais atrativo de todos devido ao seu baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas de processamento existentes na indústria (Davis *et al.*, 2002; Pegoretti *et al.*, 2004; Ammala *et al.*, 2008). Porém, a principal limitação do processamento por fusão é a decomposição térmica dos modificadores orgânicos, principalmente, a base de alquil amônio quando elevadas temperaturas estão envolvidas no processamento (Xie *et al.*, 2001; Zanetti *et al.*, 2002; Davis *et al.*, 2003). É sabido que quando nanocompósitos de PET são preparados por fusão, elevadas temperaturas, na faixa de 280°C são necessárias e poderá resultar na decomposição dos cátions alquil amônio empregado comumente na modificação orgânica das argilas, que por sua vez poderá alterar não apenas a interface entre a carga e a matriz polimérica, mas também induzir a degradação do poliéster (Xie *et al.*, 2001; Xiao *et al.*, 2005). No entanto, a estrutura química do sal orgânico como comprimento e número de cadeias alquílicas é também o fator determinante na estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos (Xie *et al.*, 2001). Portanto, argilas organofílicas preparadas com modificadores orgânicos estáveis termicamente para uso em nanocompósitos são necessárias e têm sido reportadas na literatura (Gilman *et al.*, 2002; Xie *et al.*, 2002; Awad *et al.*, 2004; Patel *et al.*, 2007; Leszczynska *et al.*, 2007a; Leszczynska *et al.*, 2007b).

Os sais alquil amônio têm recebido significativo destaque na preparação de nanocompósitos poliméricos, o problema destes sais está relacionado à sua baixa estabilidade térmica quando processados em temperaturas acima de

200°C. A decomposição térmica destes sais geralmente se procede por eliminação de Hofmann, deixando um próton ácido na superfície da argila. Este sítio ácido provavelmente tem efeito catalítico durante o estágio inicial de decomposição do material orgânico dentro da argila organofílica (Xie *et al.*, 2001; Xu *et al.*, 2009). Embora estes sais de amônio sejam efetivos no aumento do espaçamento basal da argila, além de tornar o polímero compatível com a carga inorgânica, outros compostos químicos, tais como fosfônio, piridínio e imidazólio, são considerados bons intercalantes orgânicos para a argila devido à sua maior estabilidade térmica (Xie *et al.*, 2002; Gilman *et al.*, 2002; Awad *et al.*, 2004; Hedley *et al.*, 2007; Patel *et al.*, 2007; Avalos *et al.*, 2009).

Aumentos na estabilidade térmica de argilas modificadas com sais à base de fosfônio foram observados. Isto significa que este material pode ser útil na preparação de nanocompósitos estáveis termicamente, usando a técnica de intercalação por fusão (Guan *et al.*, 2006; Patel *et al.*, 2007; Hedley *et al.*, 2007; Avalos *et al.*, 2009). Vale salientar que a temperatura de degradação inicial da argila organofilizada com o sal fosfônio é em torno de 50°C maior do que a da argila modificada com sal de amônio (Zhu *et al.*, 2001). Esta diferença pode ser importante no processamento por fusão de alguns polímeros e, mais particularmente, no caso do PET (Guan *et al.*, 2006).

2.9. O Uso do PET em Nanocompósitos Poliméricos

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster saturado produzido através de uma reação de policondensação entre o ácido tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetila (DMT) e etileno glicol (EG) (Chiu *et al.*, 1999). O PET foi preparado pela primeira vez em 1946 e introduzido comercialmente no mercado em 1953 como uma fibra têxtil. Filmes e peças de PET moldados por injeção foram introduzidos em 1966 (Pillati *et al.*, 1997; Ke & Yongping, 2005). As garrafas para bebidas carbonatadas foram introduzidas no mercado americano em meados da década de 70 e no mercado brasileiro em 1988 e, comercializadas em 1989 (Silva, 2000). Desde então, o PET tem apresentado um crescimento avassalador neste setor devido ao seu baixo custo e alto desempenho em aplicações como fibras sintéticas, filmes e na área de higiene e limpeza com uma produção mundial de mais de 16 milhões de toneladas (Zhang *et al.*, 2003).

O PET apresenta baixa massa molar, cerca de 20.000 g/mol, densidade entre 1,29 e 1,40 g/cm³, temperatura de fusão entre 250 e 270°C e temperatura de transição vítrea em torno de 67°C, variando com a pureza, grau de cristalinidade e história térmica do polímero. O módulo elástico do PET situa-se entre 2,8 – 4,1 GPa, a resistência à tração entre 48,3 e 72,4 MPa, o limite de escoamento é de 59,3 MPa e a deformação na ruptura entre 30 e 300% (Silva, 2000; Santos, 2002).

Entre as principais vantagens do PET estão às boas propriedades mecânicas, térmicas, químicas, transparência similar à do vidro, possibilidade de reciclagem ou incineração, ótima relação custo/benefício e facilidade de processamento por diversos métodos de moldagem como injeção, sopro, extrusão de filmes planos e termoformagem. Uma de suas principais desvantagens é a barreira ao oxigênio, apenas moderada, quando comparada a outros materiais como alumínio ou vidro (Boesel, 2001; Ge *et al.*, 2007).

Tendo em vista as propriedades apresentadas pelos nanocompósitos e as excelentes propriedades do PET, estudos têm sido realizados com o objetivo de obter novas aplicações para este polímero e melhorar ainda mais as suas propriedades com a introdução de baixos percentuais em massa de argila. Devido à ausência na literatura de estudos envolvendo a preparação de nanocompósitos de

PET utilizando como cargas as bentonitas brasileiras, mais especificamente do estado da Paraíba, nanocompósitos poliméricos preparados pelo método de intercalação por fusão estão sendo desenvolvidos, visando melhorias nas mais diversas propriedades e a um custo consideravelmente inferior ao apresentado pelos nanocompósitos obtidos a partir de argilas comerciais.

Em seguida, estão descritos os trabalhos reportados na literatura usando o PET como matriz polimérica e variados métodos de preparação.

Ke *et al.* (1999) estudaram o processo de cristalização e a morfologia dos nanocompósitos de PET/montmorilonita preparados por polimerização *in situ*. A montmorilonita foi inicialmente expandida com a intercalação de um reagente orgânico. Em seguida, esta montmorilonita foi colocada numa autoclave com os monômeros, visando promover a polimerização destes monômeros dentro das galerias da argila e, assim favorecer a formação de nanocompósitos. Após tratamento térmico a 194°C, a taxa de cristalização da amostra com 5% em massa de argila foi três vezes maior do que a do PET puro, demonstrando o efeito da argila como agente nucleante. A temperatura de fusão cristalina do nanocompósito diminuiu ligeiramente com o aumento da fração de argila devido à redução no tamanho dos cristalitos.

Davis *et al.* (2002) avaliaram o efeito de diferentes organofílicas nas propriedades morfológicas e térmicas dos nanocompósitos de PET/montmorilonita preparados por intercalação por fusão. Observaram que os nanocompósitos produzidos com a montmorilonita modificada com o sal quaternário de amônio apresentaram coloração mais escura quando comparados com os nanocompósitos produzidos com a montmorilonita modificada com o sal alquil imidazólio. Este efeito corresponde à degradação do sal alquil amônio. Por outro lado, nanocompósitos produzidos com a montmorilonita modificada com o sal 1,2 dimetil-3-N-hexadecil imidazólio conduziram a elevados níveis de dispersão e delaminação devido à maior temperatura de decomposição do referido sal (~350°C).

Segundo Sánchez-Solís *et al.* (2003), a obtenção de nanocompósito esfoliado está ligada ao controle da difusão, que requer longo período de contato entre o polímero e a argila dentro da extrusora. O processo de intercalação conduz à esfoliação da argila. Porém, a baixa velocidade de rotação da rosca e o longo tempo

de residência na extrusora podem causar a degradação do polímero. Para evitar tal problema é necessário mudar a configuração da rosca e/ou considerar a modificação orgânica da argila.

Ou *et al.* (2003) estudaram o efeito da montmorilonita na cristalização dos nanocompósitos de PET preparados por intercalação por solução. A montmorilonita foi modificada organicamente com o sal cloreto de cetil trimetil amônio (CMC) e incorporadas no polímero em teores de 1, 5, 10 e 15% em massa. Os resultados indicaram que as montmorilonitas atuaram como agentes nucleante, aumentando a taxa de cristalização do PET. Considerável aumento na taxa de cristalização foi observado para o nanocompósito contendo 10% em massa de montmorilonita. De acordo com as imagens de MET, as organofílicas mostraram-se bem dispersas na matriz PET quando 5% em massa de montmorilonita foram empregadas. Por outro lado, aglomerados de organofílicas foram observados para os nanocompósitos contendo 15% em massa de montmorilonita.

Lee *et al.* (2005) investigaram a obtenção de PET de elevada massa molar através da polimerização por abertura de anel, usando oligômeros cíclicos de tereftalato de etileno (ETC's). Este processo utiliza como vantagem a baixa viscosidade dos oligômeros cíclicos e a ausência de emissões químicas durante a polimerização. Os autores modificaram organicamente a montmorilonita com ETC's e polimerizaram o sistema através de reações por abertura de anel. Durante a polimerização, o empilhamento natural dos silicatos em camadas foi destruído e um nanocompósito com estrutura esfoliada foi obtido, conforme evidenciado por MET. Os autores reportaram que a obtenção de nanocompósitos de PET por intercalação por fusão é geralmente limitada, devido à alta viscosidade da matriz polimérica.

Barber *et al.* (2005) prepararam nanocompósitos de ionômeros de PET/montmorilonita organofílica, usando o processamento por extrusão. Para a obtenção dos nanocompósitos, o PET sulfonado contendo teores variados de comonômeros iônicos (1,8; 3,9 e 5,8%) e dois tipos de montmorilonitas organofílicas comerciais (Cloisite 10A e 15A) foram empregados. A incorporação de grupos iônicos distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia PET melhorou as interações entre a matriz polimérica e a montmorilonita, resultando em nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada. A incorporação de montmorilonitas nos

ionômeros de PET, distribuídos aleatoriamente, melhorou as propriedades mecânicas dos nanocompósitos e reduziu as taxas de cristalização.

Phang *et al.* (2005) avaliaram o comportamento de cristalização e fusão dos nanocompósitos de PET contendo 0, 1, 2 e 5% em massa de argila preparados pelo método de intercalação por fusão. Os autores concluíram que a nanocarga empregada neste estudo é um eficiente agente de nucleação. O grau de cristalinidade aumentou com o aumento no percentual de argila (1 a 5% em massa). Pico endotérmico adicional (~260°C) foi observado quando os nanocompósitos foram aquecidos em temperaturas menores ou iguais a 240°C. Os cristais de PET formados no interior das plaquetas da montmorilonita foram provavelmente responsáveis pelo surgimento deste evento em temperaturas maiores, devido ao efeito de confinamento.

Ke & Yongping (2005) prepararam nanocompósitos de PET/montmorilonita com melhoria nas propriedades de barreira a gás via polimerização *in situ*. A montmorilonita foi tratada organicamente com um sal quaternário de amônio contendo grupos carboxílicos (-COOH) na sua estrutura. Para avaliar as propriedades de barreira a gás, filmes orientados bi-axialmente foram produzidos a partir dos nanocompósitos de PET/OMMT. Observou-se que as propriedades de barreira dos filmes PET/OMMT foram muito melhores do que a do PET puro.

Costache *et al.* (2006) prepararam nanocompósitos de PET/argila pela técnica de intercalação por fusão. Três argilas: montmorilonita (MMT), hectorita (Hect) e magadita (Mag) foram modificadas organicamente com os surfactantes sintetizados em laboratório. Dois modificadores orgânicos estáveis termicamente, como o alquil quinolínio (Q16) e o vinil benzil amônio (L) foram utilizados na modificação orgânica das argilas e codificados como MMT-L, MMT-Q16, Hect-Q16 e Mag-Q16. Todas as argilas organofílicas apresentaram notável estabilidade térmica, ou seja, perda de massa a 30 °C menor que 2%, possibilitando o processamento do PET em elevadas temperaturas (~280°C) sem alterar a interface polímero/argila, com exceção da Mag-Q16. A quantidade de resíduos carbonáceos aumentou depois que os nanocompósitos foram formados. Diferentes morfologias foram observadas para os nanocompósitos obtidos a partir de diferentes tipos de organofílicas como evidenciado por DRX e pelas imagens de MET.

Lee *et al.* (2006) investigaram as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos nanocompósitos de PET contendo 0, 1 e 2% em massa de duplas camadas de hidróxidos (LDH) preparados por intercalação por fusão. Com a finalidade de melhorar a compatibilidade entre o polímero PET e as LDH's, modificações orgânicas nestas camadas foram realizadas usando vários surfactantes aniônicos, tais como dodecil sulfato (DS), dodecil benzeno sulfonato (DBS) e o octil sulfato (OS), pelo processo de rehidratação. A dispersão das partículas de LDH na matriz polimérica foi observada por MET e DRX, indicando que a organofílica LHD-DS foi esfoliada na matriz PET. No estudo reológico verificou-se a presença de algumas estruturas em rede, própria das interações carga-carga e/ou carga-matriz nos nanocompósitos. Conseqüentemente, o sal DS intercalado na argila LDH proporcionou boa compatibilidade com as moléculas de PET, resultando em nanocompósito à base de PET/LDH-DS com estrutura esfoliada. Melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas também foram observadas.

Guan *et al.* (2006) avaliaram o efeito dos derivados metálicos liberados da montmorilonita na estabilidade térmica dos nanocompósitos à base de PET, preparados pelo método de polimerização *in situ*. A montmorilonita (MMT) foi modificada com os três tipos de modificadores orgânicos sintetizados em laboratório: brometo de hexadecil trifenil fosfônio (HTPP), brometo 1-hexadecil-2,3-dimetil imidazólio (HDMI) e 1-hexadecil piridínio (HP). Derivados metálicos liberados da MMT durante a polimerização têm grande influência no processamento e na estabilidade térmica dos nanocompósitos. Contudo, a organofílica HTPP-MMT apresentou a menor quantidade de derivados metálicos e melhor estabilidade térmica (~320°C) do que as organofílicas HP-MMT (~280°C) e HDMI-MMT (~250°C). Em virtude da menor estabilidade térmica apresentada pelos surfactantes HDMI e HP, os nanocompósitos obtidos PET/HDMI-MMT e PET/HP-MMT apresentaram grande tendência a degradação térmica.

Wang *et al.* (2006) estudaram as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PET contendo 1, 3 e 5% em massa de montmorilonita preparados pela técnica de intercalação por fusão. Os nanocompósitos preparados com 1% em massa de montmorilonita exibiram temperaturas de decomposição inicial e temperaturas de distorção ao calor de 12 e 35°C, maiores do que as do PET

puro, respectivamente. Esta mesma composição apresentou também um aumento de 25% nas propriedades tênsis quando correlacionada ao PET puro.

Calcagno *et al.* (2007) prepararam nanocompósitos de PET contendo diferentes tipos de montmorilonita comercial (Cloisite 15A, 30B e 10A) pelo método de intercalação por fusão. A montmorilonita atuou como agente nucleante na cristalização do PET, apresentando maior efeito de nucleação quando a Cloisite 10A foi empregada na preparação dos nanocompósitos. Neste estudo avaliaram-se as características dos diferentes modificadores orgânicos no processo de intercalação e esfoliação da argila no PET. A presença de tactóides foi observada quando somente modificadores apolares foram usados, enquanto que o uso de modificadores polares favoreceu a obtenção de nanocompósitos de PET com morfologias intercaladas e esfoliadas.

Vidotti *et al.* (2007) prepararam nanocompósitos de PET/montmorilonita organofílica pelo método de intercalação por fusão, usando uma extrusora dupla rosca. O principal objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do uso de um ionômero de PET (iPET) como compatibilizante para promover a intercalação e/ou esfoliação da organofílica na matriz PET. Organofílicas (MMT-O) contendo 0, 1, 3 ou 5% em massa e uma razão em massa de PETi/MMT-O com 0/1, 1/1 ou 3/1 foram utilizadas na produção dos nanocompósitos. O PETi foi eficiente para promover a intercalação/esfoliação da MMT-O no PET como evidenciado por DRX e MET. Através da caracterização reológica foi observada que os nanocompósitos de PET/MMT-O exibiram uma maior viscosidade a baixas frequências do que o PET puro, característico de materiais com resistência ao escoamento. Os nanocompósitos com maior percentual de montmorilonita organofílica intercalada/esfoliada apresentaram maiores valores de módulo de perda e armazenamento, independente da frequência utilizada.

Stoeffler *et al.* (2008) investigaram o efeito da decomposição térmica de várias organofílicas nos nanocompósitos de PET preparados por intercalação por fusão. Neste trabalho, os surfactantes alquil fosfônio, alquil piridínio e dialquil imidazólio foram usados na preparação de montmorilonitas organofílicas estáveis termicamente. A cor dos nanocompósitos foi significativamente alterada pela decomposição térmica dos surfactantes. No caso da argila modificada com o sal alquil piridínio, a degradação deste durante o processamento afetou a dispersão da

argila. As análises por DSC mostraram que a cinética de nucleação e crescimento não somente é afetada pelo estado de dispersão da argila, mas também depende das propriedades interfaciais polímero/argila e da natureza dos agentes intercalantes.

Xu *et al.* (2009) avaliaram o efeito catalítico da argila e do extensor de cadeia na degradação dos nanocompósitos de PET durante o processamento por extrusão. Os resultados indicaram que os principais fatores da degradação do polímero foram à quantidade de grupos hidroxílicos presentes nas arestas das argilas, assim como o sal alquil amônio ligado à superfície da mesma. Estes grupos hidroxílicos podem atuar como sítios ácidos de Bronsted, acelerando a degradação do polímero e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade do PET. O sal alquil amônio adsorvido na argila se decompõe via eliminação Hofmann, produzindo sítios ácidos durante o processamento, capazes de acelerar a degradação do polímero. Contudo, o melhor estado de dispersão da argila no polímero resultou no aumento da degradação do PET devido à maior exposição da superfície da argila e do sal alquil amônio na referida matriz. Por outro lado, quando o extensor de cadeia (Dianidrido piromelítico) foi empregado na preparação dos nanocompósitos de PET, aumento na massa molar do polímero foi alcançado, e o estado de esfoliação da argila manteve-se inalterado na matriz polimérica.

2.10. Técnicas Usadas para Caracterização de Nanocompósitos

A caracterização de nanocompósitos é essencial na compreensão das propriedades físicas e químicas para definir ou não uma dada aplicação. Várias técnicas de caracterização têm sido usadas extensivamente nas pesquisas sobre nanocompósitos, como calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), análise termo-mecânica (TMA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise dinâmico-mecânica (DMA), além de testes mecânicos, barreira a gases e retardância de chama (Hussain *et al.*, 2006). Porém, as principais técnicas comumente empregadas na caracterização de nanocompósitos são a difratometria de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Alexandre & Dubois, 2000). Estes dois

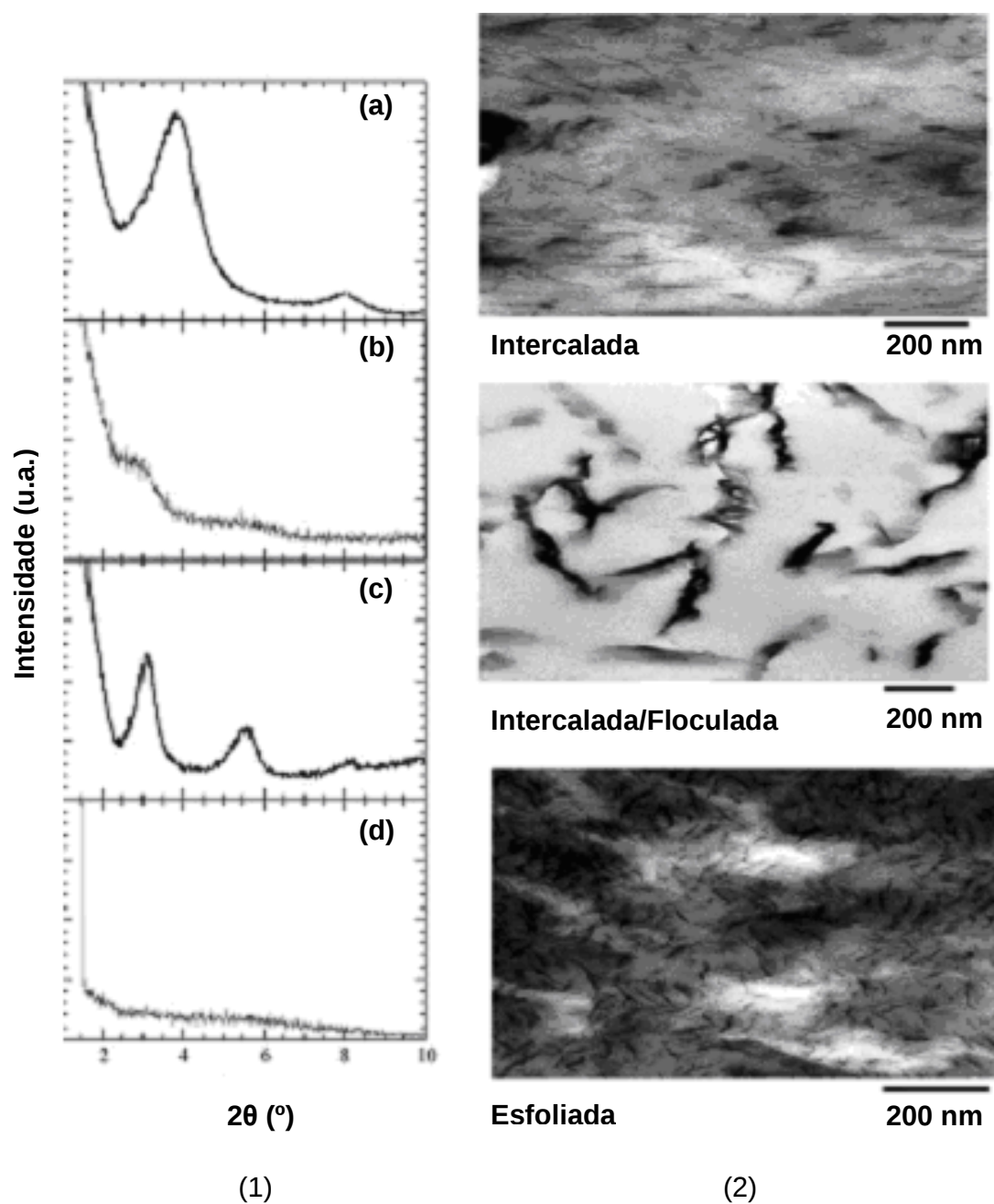
equipamentos têm sido usados em conjunto para estabelecer a morfologia dos nanocompósitos formados (Park *et al.*, 2001).

A DRX é a técnica mais comumente usada para sondar a estrutura dos nanocompósitos produzidos, devido à facilidade e disponibilidade. Por meio do monitoramento da posição, forma e intensidade da reflexão basal (001) dos silicatos em camadas no polímero, a estrutura do nanocompósito, intercalada ou esfoliada, pode ser identificada. Em um nanocompósito esfoliado, a extensa separação interlamelar, associada com a delaminação das camadas do aluminossilicato pela inserção das cadeias poliméricas na mesma, resulta no eventual desaparecimento do pico correspondente à reflexão basal (001). Neste caso, faz-se necessário o uso da microscopia eletrônica de transmissão para melhor evidenciar a obtenção de nanocompósitos com morfologia tipicamente esfoliada. Por outro lado, para nanocompósitos intercalados, a finita expansão, associada à intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, resulta no deslocamento do pico correspondente à reflexão basal para ângulos menores (Park *et al.*, 2001; Ray & Okamoto, 2003).

Embora a DRX seja uma técnica conveniente para determinar a reflexão basal (001) da argila no seu estado natural, bem como o plano (001) desta no nanocompósito intercalado, pouco pode ser dito a respeito da distribuição espacial das partículas de argilas no nanocompósito. Além disso, alguns silicatos em camadas não exibem reflexões (001) bem definidas. Portanto, análises sobre a morfologia dos nanocompósitos baseada somente em DRX não são conclusivas. Para complementar e confirmar as informações obtidas por DRX, o uso da MET se faz necessária (Yalcin & Cakmak, 2004). A microscopia eletrônica de transmissão permite um entendimento qualitativo da estrutura interna e distribuição espacial de várias fases através da visualização direta. Todavia, cuidados especiais devem ser tomados para garantir a análise mediante esta técnica (Ray & Okamoto, 2003).

Na Figura 2.7 estão ilustrados os difratogramas e as micrografias eletrônicas de transmissão correspondentes aos três tipos de morfologia de nanocompósitos obtidos com nylon-6/montmorilonita organofílica. Quando um nanocompósito intercalado é obtido, a reflexão basal (001) da argila organofílica no polímero desloca-se para ângulos menores, diminuindo de intensidade e formando um ombro. Este nanocompósito apresenta regiões mais escuras, quando comparada

com a micrografia do nanocompósito esfoliado, correspondentes à sobreposição das camadas do aluminossilicato. Quando o nanocompósito apresenta estrutura intercalada/floculada, a reflexão (001) da argila organofílica no polímero sofre deslocamento, porém, sua forma praticamente não é alterada e regiões escuras mais extensas e intensas surgem como evidenciadas na micrografia. Por outro lado, quando nanocompósito esfoliado é formado, o pico (001) das camadas do aluminossilicato no polímero desaparece. A presença de pequenas linhas escuras, isoladas e bem distribuídas é observada mediante micrografia. Estas linhas correspondem às arestas das camadas do aluminossilicato (Ray & Okamoto, 2003). Outras técnicas de caracterização, como microscopia eletrônica de tunelamento e microscopia eletrônica de força atômica, também podem ser empregadas (Hussain *et al.*, 2006).



Fonte: Ray & Okamoto (2003).

FIGURA 2.7. Difratomogramas (1): argila organofílica (a), intercalada (b), intercalada/floculada (c) e esfoliada (d); micrografias (2) obtidas para os três tipos de morfologia de nanocompósitos.

2.11. Modelagem Molecular

O interesse em modelagem molecular utilizando recursos computacionais vem aumentando em função do melhor desempenho apresentado pelos computadores nas últimas duas décadas assim como pelos programas computacionais disponíveis, que facilitam a preparação e análise dos cálculos (Coelho *et al.*, 1999; Freire, 2007). A modelagem molecular atualmente está sendo amplamente aplicada na interpretação de resultados experimentais e na construção de novos materiais com propriedades específicas. A base da modelagem está em relacionar todas as propriedades moleculares importantes, ou seja, estrutura molecular, estabilidade, reatividade e propriedades eletrônicas com as propriedades de interesse do material (Machado *et al.*, 1999; Morgon & Coutinho, 2007).

Existem três principais categorias de métodos de cálculos teóricos: *ab initio*, semi-empírico e mecânica molecular, também denominado de campos de força empíricos (Coelho *et al.*, 1999; Sant'Anna, 2009). Os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) também têm sido muito utilizados para tratar materiais moleculares e semicondutores, e classificam-se entre os métodos *ab initio* e semi-empíricos. Os métodos de mecânica molecular diferem quanto à natureza do campo de força, ou seja, no conjunto das funções utilizadas para calcular a energia do sistema e dos parâmetros numéricos associados (Barreiro & Rodrigues, 1997; Freire, 2007). Os métodos *ab initio* são baseados na teoria quântica, especialmente, na equação de Schrödinger, em que são realizadas aproximações controladas que permitem a solução computacional desta equação. Estes métodos estão disponíveis em diversos programas de modelagem molecular, como Gaussian (comercial) e Gamess (gratuito), e utilizam conjuntos de bases como, STO-3G, 6-31+G*, 6-311++G**, na descrição da função de onda. Estes métodos não utilizam nenhum parâmetro experimental, exceto as constantes físicas e os números atômicos do sistema. Além disso, por serem baseados em aproximações controladas, pode-se, pelo menos em princípio, obter resultados exatos da equação de Schrödinger, daí a denominação *ab initio*. Entretanto, devido à sua alta demanda computacional estes métodos são utilizados para moléculas com no máximo 100 átomos (Steven *et al.*, 2007; Morgon & Coutinho, 2007).

Os métodos semi-empíricos também são obtidos de aproximações na equação de Schrödinger, e para compensar estas aproximações, utilizam parâmetros que são ajustados para reproduzir certo conjunto de propriedades moleculares (entalpia de formação, estrutura molecular, energia de ionização, momento dipolar, energia de excitação, etc.) de certo conjunto de moléculas, daí a origem do nome desta classe de métodos. Eles estão incluídos em diversos programas de modelagem molecular, como HyperChem, Spartan e MOPAC, e incluem os métodos AM1 (*Austin Model 1*) (Dewar, 1985) e PM3 (*Parametric Method 3*) (Stewart, 1989). Estes métodos são utilizados para calcular propriedades moleculares de sistemas com até 1000 átomos. Entretanto, os métodos semi-empíricos podem ser imprecisos na determinação de certas propriedades, tais como, barreiras de reações químicas e análises conformacionais (Rocha *et al.*, 2006; Morgon & Coutinho, 2007). Por outro lado, os métodos de mecânica molecular utilizam campos de força empíricos baseados em dados experimentais (geralmente, estruturas, espectros vibracionais e entalpias de formação) e, estão incluídos em muitos programas computacionais, tais como Spartan e HyperChem, incluindo os campos de força MMFF e MM2+. Estes métodos são especializados para certas classes de moléculas, mas podem ser utilizados para sistemas com até 100.000 átomos, pois é o que apresenta menor demanda computacional (tempo de CPU, memória RAM e armazenamento em disco rígido) (Barreiro & Rodrigues, 1997; Rocha *et al.*, 2006; Freire, 2007).

É importante ressaltar que todos os métodos possuem limitações e que cada um trabalha de forma diferente dos outros e cada um tem sua aplicação dentro da modelagem molecular. Logo, para a escolha adequada do método de modelagem molecular é importante saber como cada método é utilizado, as vantagens e desvantagens, precisão e limitação. Então, a escolha de cada um destes métodos depende do tamanho do sistema de interesse, das propriedades que se deseja avaliar, da precisão desejada e da capacidade computacional disponível para a realização dos cálculos (Barreiro & Rodrigues, 1997; Machado *et al.*, 1999; Rocha, 2000; Morgon & Coutinho, 2007; Freire, 2007). Dentre estes, os métodos empregados em nossa pesquisa e que serão comentados em seguida, foram à mecânica molecular e o semi-empírico. Seus respectivos resultados foram correlacionados de forma a encontrar o método que melhor descrevesse o sistema.

A mecânica molecular é um dos métodos que, principalmente por razões de simplicidade computacional e eficiência, tem sido o mais utilizado para modelar estruturas moleculares e energias conformacionais na elucidação de problemas experimentais nas diferentes sub-áreas da química. Historicamente, os cálculos com métodos de mecânica molecular tiveram início com compostos orgânicos. Os primeiros cálculos foram realizados por Bartell *et al.* (1967) e Boyd *et al.* (1968), e desde então a mecânica molecular vem sendo também utilizada no estudo de diferentes sistemas envolvendo argilas organofílicas (Pospíšil *et al.*, 2001; Beall & Goss, 2004; Meleshyn & Bunnenberg, 2005; Capková *et al.*, 2006; Martynková *et al.*, 2007).

Em 1998 foram realizadas simulações baseada em modelagem molecular para interpretar as orientações das cadeias dos surfactantes incorporadas entre as lamelas da argila (Hackett *et al.*, 1998). Simulações de dinâmica molecular também foram utilizadas para estudar a densidade, as forças exercidas pelas moléculas, as configurações das cadeias e a razão de conformação *anti:gauche*. Balasz *et al.* (1998) criaram modelos mesoscópicos para estudar os efeitos dos surfactantes no processo de esfoliação. Capkova *et al.* (2000) estudaram a dependência do espaçamento basal da argila como função dos diferentes surfactantes alquil amônio, usando simulações de dinâmica molecular. Usando o mesmo método, Hackett *et al.* (1998) analisaram a distribuição dos grupos metilênicos das cadeias alquílicas dos sais alquil amônio confinados entre as lamelas da argila. Tanaka & Goettler (2002) investigaram a influência de diferentes sais alquil amônio e aminoácidos nas energias de interação entre a superfície organofílica e uma matriz 6 x 6 de poliamida.

2.11.1. Fundamentos da Mecânica Molecular

A mecânica molecular é uma importante representante dos métodos computacionais clássicos de modelagem molecular. A metodologia da mecânica molecular está fundamentada na aproximação de Born-Oppenheimer e no conceito de superfície de energia potencial, isto é, uma função de muitas variáveis que fornece a energia de uma molécula em termos das posições dos átomos (Sant'Anna, 2009). Esta superfície possui mínimos (globais e locais) que estão associados a

estruturas estáveis, como, por exemplo, confôrmeros. A fundamentação matemática dos métodos de mecânica molecular está na expansão de Taylor da função energia ao redor do mínimo. Esta expansão é restrita aos primeiros termos da série e fornece uma descrição mecânica da molécula, isto é, os átomos são massas pontuais ligadas por molas (ligações químicas) que descrevem movimentos harmônicos para pequenos deslocamentos das posições de equilíbrio. Este procedimento é então generalizado para triplas e quádruplas de átomos que descrevem variações dos ângulos de ligação e ângulos diédricos, respectivamente (Barreiro & Rodrigues, 1997). Estas contribuições são denominadas de “ligadas”, enquanto as demais interações são denominadas de não-ligadas e são descritas, principalmente, por termos de interação Coulombiana (carga-carga) e de van der Waals. A combinação destas contribuições dá origem ao campo de força, o qual é caracterizado pelas expressões matemáticas utilizadas para descrever os termos ligados e não-ligados, e também pelo conjunto de parâmetros utilizados nestas expressões. Por exemplo, o termo harmônico de interação de pares depende da constante da mola (constante de força, k) e da distância de equilíbrio (distância de ligação, r_0). Logo, dado que a expressão matemática que descreve o par C–H e o par C–C é a mesma, estes pares são diferenciados pelos valores dos parâmetros associados às constantes de força ($k_{\text{C-H}} \times k_{\text{C-C}}$) e distâncias de equilíbrio ($r_0(\text{C-H}) \times r_0(\text{C-C})$). Estes parâmetros são, geralmente, obtidos de ajustes das propriedades moleculares calculadas (geometrias, frequências vibracionais, entalpias de formação, energias conformacionais) aos valores destas propriedades experimentais. Sendo assim, o campo de força será dependente das propriedades escolhidas no ajuste bem como do conjunto de moléculas utilizadas para construir o banco de dados experimental. Este banco de dados pode ainda ser suplementado por valores das propriedades calculados com métodos de estrutura eletrônica (*ab initio* e DFT) precisos. Dada a diversidade de classes de moléculas (orgânicas, compostos de coordenação, biomoléculas, etc.) e de propriedades moleculares é possível construir inúmeros campos de força especializados (Barreiro & Rodrigues, 1997; Machado *et al.*, 1999; Rocha 2000; Atkins & Paula, 2004; Sant’Anna, 2009), cabendo ao cientista de materiais a escolha do mais apropriado para descrever o seu sistema de interesse e as suas propriedades.

2.11.2. Fundamentos dos Métodos Semi-Empíricos

Um dos grandes objetivos da química quântica é a predição, de maneira quantitativa, das propriedades eletrônicas e estruturais de moléculas. Os métodos semi-empíricos procuram resolver formas aproximadas das equações de Hartree-Fock-Roothaan (campo auto-consistente). Para minimizar os erros das aproximações empregadas para simplificar as equações (desprezo de integrais, utilização de conjunto de base mínimo STO – *Slater Type Orbitals*, desprezo dos efeitos dos elétrons internos - de caroço, etc.) alguns coeficientes e termos das equações são tratados como parâmetros empíricos. Assim como nos métodos de mecânica molecular, estes parâmetros empíricos são ajustados para reproduzir propriedades moleculares (estruturas, entalpias de formação, momentos de dipolo, energias de ionização, energias de transição eletrônica, forças de oscilador) de um banco de dados experimental (Pople, 1970; Szabo, 1996; Simons & Nichols, 1997; Steven, 2007).

Inicialmente, os métodos semi-empíricos foram idealizados e empregados no tratamento de sistemas conjugados e aromáticos, em que apenas os elétrons π eram considerados explicitamente. Com a necessidade de se descrever melhor as propriedades moleculares de interesse, Pople e colaboradores citados por Morgon & Coutinho (2007) propuseram novos métodos hierárquicos: CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) e NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*), com níveis de aproximações decrescentes e que tratam, agora, todos os elétrons de valência. Comumente encontram-se na literatura vários métodos semi-empíricos com diversos níveis de inovações e aperfeiçoamentos em relação aos que foram propostos inicialmente por Pople (Pople, 1970; Szabo, 1996; Simons & Nichols, 1997; Steven, 2007).

Atualmente, os métodos semi-empíricos de maior uso são o AM1 (*Austin Model 1*) e o PM3 (*Parametric Method 3*) para cálculos de estruturas e entalpias e o INDO/S-CI ou ZINDO para cálculos de estados eletrônicos excitados. Os métodos AM1 e PM3 são baseados na mesma aproximação NDDO, mas diferem nas suas parametrizações, em que o método AM1 continua sendo superior e mais confiável para descrever as propriedades de uma grande quantidade de moléculas

(Dewar *et al.*, 1985; Steward, 1989). Recentemente, foi apresentada uma nova parametrização do método AM1, denominado de RM1 (*Recife Model 1*), que por utilizar um banco de dados maior e melhores métodos de ajuste, levou a um aprimoramento significativo dos resultados, apesar de ainda ser limitado o número de elementos parametrizados (Rocha *et al.*, 2006). Outra proposta recente de método semi-empírico é denominada de PM6 (*Parametric Method 6*), que diferentemente dos métodos anteriores, utiliza parâmetros atômicos e diatômicos, mas está parametrizado para mais de 70 elementos da tabela periódica, incluindo metais de transição (Stewart, 2007). Enfim, existe uma diversidade de métodos semi-empíricos reportados na literatura, disponíveis em diversos programas computacionais ou a ponto de serem implementados (Rocha *et al.*, 2006). Vale ressaltar, que os métodos Sparkle (não mencionado aqui) e o RM1 foram desenvolvidos pelo grupo de Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). A integração entre teoria e experimentos, no desenvolvimento de materiais com propriedades especiais, é uma característica marcante dos trabalhos de pesquisa desenvolvido no DQF/UFPE. A consolidação desta integração, ao longo dos anos, levou os grupos de Espectroscopia de Terras Raras e de Química Teórica e Computacional a serem reconhecidos como referências nacionais e internacionais em suas áreas de atuação (Rocha *et al.*, 2006; Freire, 2007; Morgon & Coutinho, 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais utilizados, os procedimentos experimentais para obtenção da argila purificada, das argilas organofílicas e dos híbridos polímero/argila, assim como as diversas técnicas empregadas para a caracterização dos mesmos. Consta também a descrição do estudo teórico de modelagem molecular aplicada às argilas organofílicas.

3.1. Materiais

O poli(tereftalato de etileno) (PET), BG1180-W, grau garrafa, fornecido pela Braskem/BA sob a forma de *pellets* de coloração branca, foi usado como matriz polimérica para a preparação dos nanocompósitos. Este polímero é adequado para a produção de embalagens para bebidas carbonatadas, água mineral, energéticos, óleos, molhos, vinagres, garrafas, detergentes, cosméticos e produtos químicos usados na agricultura, e apresenta baixo teor de acetaldeído e ótimas propriedades mecânicas (www.braskem.com.br). Algumas propriedades deste polímero estão apresentadas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Propriedades do PET-BG1180-W.

Propriedades	Unidade	Valor Típico	Método ASTM
Viscosidade Intrínseca	dL/g	$0,80 \pm 0,02$	D4603-03
Acetaldeído	ppm	1 máx.	D4509-96
Ponto de Fusão	°C	245 ± 3	-----
Densidade	g/cm ³	1,39 mín.	-----

Fonte: www.braskem.com.br.

A bentonita Argel 35, denominada AN, fornecida pela Bentonit União Nordeste - Campina Grande/Paraíba/Brasil sob a forma de pó, com tamanho médio de partículas inferior a 45 µm, foi empregada como carga na preparação dos nanocompósitos. A capacidade de troca catiônica (CTC) desta bentonita foi de 92 meq/100 g de argila conforme método descrito por Chen *et al.* (1974). Para fins comparativos utilizou-se uma montmorilonita sódica comercial - Cloisite[®] Na⁺,

denominada MMT, fornecida pela Southern Clay Products/Texas/EUA com CTC de 90 meq/100 g de argila conforme dados do fabricante (Southern Clay Products, Inc./Product Bulletin, 2008).

Os reagentes químicos, peróxido de hidrogênio (Vetec), acetato de sódio e ácido acético (CAQ Química Indústria e Comércio Ltda), foram usados como recebidos no tratamento químico de purificação da bentonita AN.

Os sais orgânicos brometo de cetil trimetil amônio (MA) de massa molar 364,45 g/mol e brometo de tributil hexadecil fosfônio (BP) de massa molar 507,65 g/mol, fornecidos pela Vetec e Sigma-Aldrich, respectivamente, foram usados na modificação orgânica das argilas. Além destes sais orgânicos, foram usados também outros dois sais não disponíveis comercialmente para o estudo teórico de modelagem molecular, o brometo de cetil trimetil fosfônio (MP) e o brometo de tributil hexadecil amônio (BA). As estruturas químicas dos referidos sais estão apresentadas na Figura 3.1.

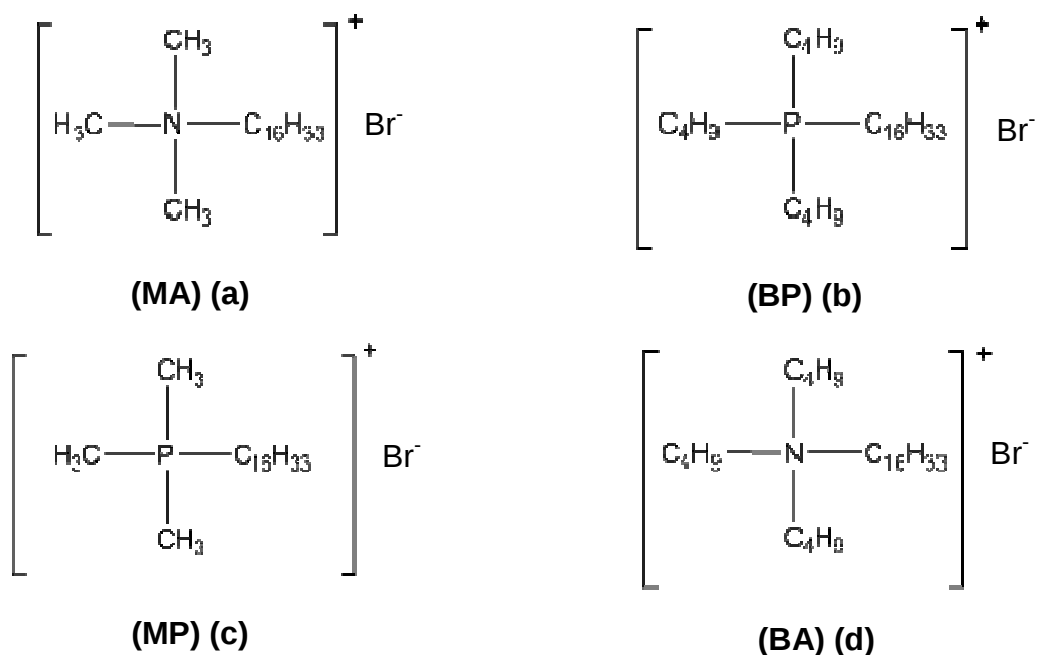


FIGURA 3.1 – Estrutura química dos sais orgânicos: brometo de cetil trimetil amônio (MA) (a), brometo de tributil hexadecil fosfônio (BP) (b), brometo de cetil trimetil fosfônio (MP) (c) e brometo de tributil hexadecil amônio (BA) (d).

3.2. Metodologia Experimental

3.2.1. Purificação da Bentonita

Segundo Souza Santos (1989) a matéria orgânica presente nas argilas tem grande influência sobre a capacidade de troca iônica e age como colóide protetor dificultando a troca dos cátions pelas moléculas do sal orgânico. Devido à existência deste componente na bentonita AN (Leite *et al.*, 2009) empregou-se um procedimento de purificação nesta bentonita com o objetivo de auxiliar na remoção deste material de maneira a facilitar a inserção de cátions orgânicos entre as lamelas da argila e favorecer a intercalação por fusão do polímero na mesma. A purificação da bentonita AN foi conduzida de acordo com o procedimento descrito por Camargo *et al.* (1986). A bentonita foi dispersa em uma solução tampão acética de pH ~ 5, sendo mantida sob agitação magnética por 10min. Em seguida, o peróxido de hidrogênio 30% foi adicionado à dispersão, permanecendo em repouso por 24h à temperatura ambiente, e então, aquecida a $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por cerca de 72h. Terminada a reação, a amostra foi lavada com água destilada e centrifugada a 2400 rpm por 15min. Por fim, os sólidos obtidos foram secados em estufa de secagem a 60°C por 24h e passados em peneira ABNT de nº 325 para serem caracterizados e transformados em bentonitas organofílicas. A bentonita purificada foi codificada como AP.

3.2.2. Modificação Orgânica das Argilas

A bentonita natural (AN) e a purificada (AP), bem como a montmorilonita sódica comercial (MMT) foram modificadas organicamente com os sais orgânicos alquil amônio (MA), alquil fosfônio (BP) e a mistura na proporção 1:1 de ambos os sais (MA-BP) por reação de troca iônica, segundo procedimento descrito anteriormente (Leite *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2009). Dispersões aquosas de argila foram aquecidas a aproximadamente $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$ a uma concentração de 2% g/mL. A estas dispersões foram adicionadas 100% de MA, BP e MA-BP em quantidades equivalentes à capacidade total de troca catiônica da argila, conforme

descrito no Apêndice 2. As dispersões foram mantidas sob agitação mecânica por 30min a 3000 rpm. Passado este tempo, permaneceram em repouso por 24h à temperatura ambiente. Em seguida, estas dispersões foram filtradas, usando uma bomba a vácuo (papel de filtro N° 50), lavadas com água destilada para remover o excesso de sal, secadas em estufa de secagem a $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de 48h e, por fim, desagregadas e classificadas em peneira ABNT nº 325 (diâmetro médio de partícula de 45 μm). As bentonitas AN, AP e MMT modificadas organicamente com os sais MA, BP e MA-BP foram codificadas como ANO_x , APO_x e MMTO_x onde x é MA, BP e MA:BP.

A bentonita purificada (AP) foi também modificada organicamente com a mistura de ambos os sais orgânicos alquil amônio e alquil fosfônio (MA-BP), variando a proporção destes a uma razão em massa de 3:1; 9:1, 19:1 e 49:1, respectivamente, a fim de conferir até que proporção de sal orgânico a estabilidade térmica da argila organofílica é mantida ou melhorada quando comparada com a amostra APOMA:BP. A bentonita purificada modificada organicamente com a mistura dos sais MA-BP contendo variados teores de MA e BP foi codificada como $\text{APO}_x\text{MA}_y\text{BP}$ onde x:y é 3:1, 9:1, 19:1, 49:1, respectivamente.

3.2.3. Preparação dos Nanocompósitos de PET

Os híbridos de PET contendo 1% em massa de argila organofílica foram preparados em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake System 90, operando com rotores do tipo *roller* a 260°C e 60 rpm por 10 minutos. Os híbridos de PET contendo argilas modificadas organicamente com os sais MA, BP e MA-BP foram codificados como PET/ANO_x , PET/APO_x e PET/MMTO_x onde x é MA, BP e MA:BP. Os híbridos preparados com diferentes teores do sal orgânico (MA-BP) foram codificados como $\text{PET/APO}_x\text{MA}_y\text{BP}$ onde x:y refere-se aos diferentes teores dos sais MA e BP na mistura MA-BP conforme descrito no item anterior.

Antes de cada etapa de mistura e processamento, o PET e as argilas organofílicas foram secados em estufa de secagem a 160°C e 60°C por 6 horas, respectivamente.

Para a obtenção dos híbridos de $\text{PET/APO}_x\text{MA}_y\text{BP}$, foram preparados concentrados (44 g de PET e 6 g de argila organofílica) em um misturador interno

acoplado ao reômetro de torque Haake System 90, operando a 260°C, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram misturados à matriz polimérica PET, em quantidades necessárias para obtenção do teor nominal de 1% em massa de bentonita, em extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake, operando a 275°C em todas as zonas de aquecimento com velocidade das roscas de 60 rpm. Posteriormente, as misturas foram injetadas em Injetora Arburg All Rounder, modelo M-250 na forma de corpos de prova de tração tipo I (ASTM D638), utilizando as seguintes condições de processamento: temperaturas de 260, 270, 275, 280 e 285°C em cada uma das zonas de aquecimento; pressão de injeção de 1200 – 1400 bar; velocidade de injeção de 10 – 15 cm/s; tempo de injeção de 13s; tempo de resfriamento de 45s e temperatura do molde de 45 – 55°C. Vale lembrar que todos os híbridos de PET foram secados a 150°C por 6 horas antes de serem moldados por injeção. Estas amostras foram moldadas por injeção no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem do Instituto de Química da UNICAMP.

3.2.4. Envelhecimento Térmico

Para estudar a influência dos modificadores orgânicos na degradação oxidativa das argilas organofílicas, amostras de argila organofílica foram expostas a 260°C (temperatura de processamento dos híbridos de PET) em estufa de aquecimento por períodos de 5, 10 e 15 minutos, sendo, em seguida, analisadas por espectroscopia no infravermelho e por difratometria de raios X.

É importante ressaltar, que todo o procedimento experimental foi realizado nos Laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.2.5. Caracterização

As bentonitas (natural, purificada e organofilizadas) e a montmorilonita comercial (natural e organofilizada) foram caracterizadas por análise elementar, espectroscopia no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e análise

termogravimétrica (TG). Medidas de capacidade de troca de cátions (CTC) e análise química também foram realizadas nas argilas não modificadas organicamente. A análise química foi baseada na fluorescência de raios X (FRX).

Os híbridos PET/argila organofílica foram caracterizados por DRX, TG, calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscosimetria, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e testes mecânicos.

3.2.5.1. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions

A capacidade de troca de cátions (CTC) das bentonitas AN e AP foram determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno, empregando uma suspensão aquosa com 5,0 g de bentonita e 300 mL de água destilada. Adicionou-se gota a gota das soluções de NaOH e/ou HCl até atingir pH neutro. Titulou-se a suspensão com a solução padrão de 37 g/L de azul de metileno contido em uma bureta. A solução padrão foi adicionada inicialmente de 2,0 em 2,0 mL, após cada adição de azul de metileno, a suspensão de argila foi agitada continuamente durante 5 minutos e por meio de um bastão de vidro pingou-se uma gota da suspensão em papel de filtro N° 50. Este procedimento foi realizado até o surgimento de uma leve coloração ao redor do círculo formado pelas partículas de argila (Chen *et al.*, 1974). Este método determina de modo simples e rápido a CTC de argilominerais (Fabri, 1994). A CTC é uma das mais interessantes propriedades das argilas, particularmente das bentonitas. É uma medida da quantidade de carga total presente nas camadas da argila e, influencia significativamente as propriedades de inchamento e adsorção, sendo freqüentemente usada para estimar a quantidade de montmorilonita nas bentonitas (Kaufthold, 2006). Esta medida foi determinada no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.2.5.2. Análise Química

A análise química das argilas não modificadas organicamente foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku, modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh. Uma fração de aproximadamente 1 g de amostra foi secada em estufa e, então, colocada em uma mufla a 1000°C por 2h para

determinação da perda ao fogo. Para determinação semi-quantitativa dos óxidos presentes na amostra, primeiramente, uma fração de 4,6 g de bentonita, foi prensada a 25 toneladas para obtenção das pastilhas. Em seguida, as pastilhas foram analisadas qualitativamente para determinação dos elementos pesados e de alguns elementos leves presentes na amostra, e então analisados semi-quantitativamente. O FeO foi determinado via úmida e o Fe₂O₃ foi determinado por diferença, usando os valores de Fe₂O₃ total e FeO. Os resultados foram expressos sob a forma de óxidos, em percentagem. Estas análises foram realizadas nos Laboratórios Núcleo de Estudos Geoquímicos e de Isótopos Estáveis (NEGLABISE) do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE.

3.2.5.3. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho das argilas foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro Avatar, modelo TM 360 ESP Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução máxima de 4 cm⁻¹. As amostras foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,05 mg de argila e 0,07 mg de KBr prensados a 5 toneladas por 30 segundos. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.2.5.4. Análise Elementar

A análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) das argilas não modificadas, purificada e modificadas organicamente foi realizada em um equipamento Carlo Erba-CE Instruments, modelo EA1110 de acordo com manual do equipamento (1999). Para tanto, utilizou-se de 2 a 3 mg de argila com tamanho médio de partículas inferior a 45 µm. Este ensaio foi conduzido visando analisar o percentual de intercalantes orgânicos inseridos entre as camadas das argilas. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.2.5.5. Difratometria de Raios X

As medidas de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As argilas, natural, purificada e montmorilonita sódica comercial foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 30,0°. As argilas organofílicas (não envelhecidas e envelhecidas termicamente) e os híbridos PET/argila organofílica foram examinados em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 10°. A velocidade de varredura foi de 2°/min. As amostras de argila foram utilizadas na forma de pó com granulometria inferior a 45 μm , e os híbridos na forma de discos prensados com espessura média de 1,5 mm. Com esta técnica é possível confirmar a intercalação dos sais orgânicos nas galerias da argila pela expansão no espaçamento basal da argila e investigar se um microcompósito ou um nanocompósito foi produzido (Ray & Okamoto, 2003; Fu & Qutubuddin, 2005). Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

O espaçamento basal d_{001} da argila foi calculado com base na Lei de Bragg mostrada na Equação 1 (Utracki, 2004).

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

Onde: d_{001} é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em (nm);

λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ de 0,1542 nm;

θ é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita em (graus).

3.2.5.6. Análise Termogravimétrica

As análises de TG foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando-se em torno de 15 mg de amostra, cadinho de platina, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura de 25 a 900°C sob atmosfera de ar sintético. As amostras foram oriundas do misturador interno do reômetro de torque

Haake. Estas análises foram realizadas no Centro de Tecnologia do Gás (CTGás) Natal-RN.

3.2.5.7. Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC do PET puro e dos híbridos foram conduzidas em aparelho Perkin Elmer, modelo Pyris 6-DSC, operando a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de 30 a 280°C, mantidas por 3min a 280°C, sendo então, resfriadas até temperatura ambiente. Em seguida, estas amostras foram aquecidas novamente até 280°C. A quantidade de amostra empregada foi em torno de 5 mg, utilizando cadinho de alumínio. Estas amostras também foram provenientes do misturador interno do reômetro de torque Haake. O valor de entalpia de fusão do PET 100% cristalino utilizado foi de 136,2 J/g usado para calcular o grau de cristalinidade dos híbridos de PET (Stoeffler *et al.*, 2008). O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado a partir da entalpia de fusão da amostra, obtida no segundo aquecimento, usando a Equação 2. Esta análise foi conduzida visando avaliar o efeito do tipo de argila na velocidade de cristalização do PET. Estas análises foram realizadas no Centro de Tecnologia do Gás (CTGás) Natal-RN.

$$\%X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde: ΔH_m - entalpia teórica de fusão do PET 100% cristalino em (J/g);

ΔH_m^0 - entalpia de fusão da amostra em (J/g).

3.2.5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A MET foi usada para avaliar a dispersão e o grau de intercalação e esfoliação da argila no polímero PET. As análises de MET foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão fabricado pela FEI, Tecnai 20, operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV. As amostras analisadas foram extraídas dos híbridos de PET, prensados na forma de discos com espessura média de 1,5 mm, depois de preparadas no reômetro de torque Haake. As amostras foram

preparadas através da redução de área pelo procedimento de “trimmer”, em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5 mm². Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo Leica, modelo EM UCG – All Tech, usando-se uma faca de diamante, com velocidade de corte de 2 mm/s e espessura em torno de 70 nm. Os cortes foram colocados em grades de cobre de 300 mesh. Estas micrografias foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) Recife-PE.

3.2.5.9. Ensaio de Viscosimetria

Medidas de viscosidade e determinação de massas molares em amostras de PET puro e nos híbridos de PET/argila organofílica foram realizadas para avaliar o efeito de diferentes tipos de argilas organofílicas na degradação do polímero PET. As amostras (PET puro e os híbridos PET/argila organofílica) para este ensaio foram preparadas no reômetro de torque Haake, trituradas e usadas na forma de pó. Cerca de 0,1237 g de amostra foi primeiramente secada a 65°C por 2h numa estufa de secagem. Em seguida, a amostra foi dissolvida numa mistura de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (15 g/10 mL) a 110 ± 10°C por 15min para preparação da solução polimérica a 0,5% g/dL de concentração e, então acondicionadas e mantidas em repouso à temperatura ambiente até resfriamento. Todas as soluções poliméricas foram filtradas usando filtro descartável de 0,45 µm de poro e 25 mm de diâmetro (Millipore Corporation) antes de serem realizadas as medidas viscosimétricas. As medidas foram conduzidas num equipamento automático, SCHOTT CT52, modelo AVS 350 com banho termostato controlado a 30 ± 0,01°C, usando-se um viscosímetro do tipo Cannon-Fenske de n° 100 (diâmetro do capilar de 0,66 mm), segundo norma ASTM D4603. Foram realizadas no mínimo 5 medidas de tempo de fluxo para cada composição. A viscosidade relativa foi determinada a partir da Equação 3. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada a partir de uma única medida da viscosidade relativa (η_r) (Equação 4) e as massas molares numérica média ($\overline{M}_n$) e ponderal média ($\overline{M}_w$) foram determinadas pelas Equações 5 e 6, respectivamente, como mostradas abaixo (Berkowitz, 1984; Kokkalas *et al.*, 1995).

Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces e Colóides do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

$$\eta_r = \frac{t_{\text{solução}}}{t_0} \quad (3)$$

Onde: $t_{\text{solução}}$ - tempo médio de fluxo da solução polimérica, em segundos.
 t_0 - tempo médio de fluxo do solvente, em segundos.

$$[\eta] = \frac{0,25(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)}{c} \quad (4)$$

Onde: c é a concentração da solução polimérica em g/dL.

$$\overline{M}_n = 0,73 \sqrt{\frac{[\eta]}{3,72 \times 10^{-4}}} \quad (5)$$

$$\overline{M}_w = 0,68 \sqrt{\frac{[\eta]}{4,68 \times 10^{-4}}} \quad (6)$$

3.2.5.10. Propriedades Mecânicas

Os híbridos de PET/argila organofílica foram testados mecanicamente sob tração segundo a norma ASTM D638. O ensaio de tração foi conduzido em uma máquina universal de ensaios da Shimadzu, modelo Autograph – AG – IS 100 KN, empregando uma taxa de deslocamento de 5 mm/min. Este ensaio foi realizado a temperatura ambiente para avaliar a resistência à tração, módulo de Young, tenacidade e alongamento na ruptura. Os híbridos de PET/argila utilizados para este ensaio foram moldados por injeção na forma de corpos de prova de tração e acondicionados em sacos plásticos de polietileno por no mínimo 48h antes da realização dos testes mecânicos. Os dados de tração reportados foram resultados médios de no mínimo 5 medidas por composição. Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Resíduos Sólidos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.3. Metodologia Computacional

3.3.1. Estudo Teórico de Modelagem Molecular

Análises conformacionais para os sais orgânicos MA, BP, BA e MP foram realizadas conforme procedimento descrito em seguida. Os dois últimos sais, não disponíveis comercialmente, foram apenas estudados teoricamente e os dois primeiros foram analisados tanto experimentalmente quanto teoricamente. A estrutura molecular de cada sal orgânico foi desenhada no programa HyperChem e salva como um arquivo *.mol. Este arquivo foi convertido em *.sdf pelo programa ViewerPro, que serviu de entrada para realização da análise conformacional, usando o método Monte Carlo (Metropoles & Ulam, 1949) a uma temperatura de 5000 K na amostragem global do espaço conformacional para busca dos confôrmeros mais estáveis para cada molécula dos sais orgânicos em estudo. As energias foram calculadas usando o método de mecânica molecular com o campo de força MMFF94 (*Merck Molecular Force Field*) (Halgren *et al.*, 1996) e o método semi-empírico AM1 (*Austin Model 1*) (Dewar *et al.*, 1985), implementados no programa SPARTAN'04. Propriedades físico-químicas como energia, energia relativa e volume molecular foram determinadas assim como o grau de enovelamento da cadeia alquílica desses sais ($C_{16}H_{33}$). Esta última propriedade foi calculada a partir de parâmetros geométricos obtidos pela inserção dos sais orgânicos numa cavidade elipsoidal. Dos confôrmeros mais estáveis encontrados, foram considerados apenas aqueles cuja soma dos seus pesos atingiram 95% de todas as contribuições para a distribuição de Boltzmann. Cada um desses confôrmeros tiveram suas estruturas otimizadas com os mesmos métodos usados na análise conformacional. Este trabalho foi realizado em colaboração com o professor Ricardo Luiz Longo do Departamento de Química Fundamental (DQF) e do estudante de Doutorado Marcus Vinícius Pereira dos Santos do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, ambos da UFPE, no Laboratório de Química Teórica e Computacional LQTC/DQF/UFPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados experimentais das caracterizações das argilas e dos híbridos PET/argila organofílica preparados pelo processo de intercalação por fusão. São abordados também nesta seção, os resultados teóricos obtidos a partir da modelagem molecular aplicada às argilas organofílicas.

4.1. Caracterização das Argilas

4.1.1. Caracterização das Argilas Não Modificadas e Modificadas Organicamente com os Surfactantes MA, BP e MA-BP

4.1.1.1. Capacidade de Troca de Cátions

As bentonitas, natural (AN) e purificada (AP), apresentaram uma capacidade de troca de cátions (CTC) de 92 meq/100 g de argila conforme determinado pelo método de adsorção de azul de metileno (Chen *et al.*, 1974). Fica evidenciado que o tratamento de purificação não modificou a CTC da argila. De acordo com Kaufhold (2006), a CTC é uma das mais interessantes propriedades das argilas, particularmente das bentonitas. Esta é uma medida da quantidade de carga total das camadas da argila e, é frequentemente usada para estimar a quantidade de montmorilonita presente nas bentonitas. A CTC da montmorilonita comercial é de 90 meq/100 g de argila conforme dados do fabricante (Southern Clay Products, Inc./Product Bulletin, 2008) e como a literatura (Oliveira, 2005) reporta valores de CTC que varia de 60 a 170 meq/100 g de argila, isto sugere que as bentonitas brasileiras AN e AP, especificamente do estado da Paraíba contêm também montmorilonita como argilomineral predominante.

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

4.1.1.2. Análise Química

Os dados de análise química das argilas não modificadas organicamente AN, AP e MMT estão reportados na Tabela 4.1. As argilas AN e AP apresentaram altos níveis de SiO_2 e Al_2O_3 , indicando que uma grande quantidade de montmorilonita está presente nestas argilas (Souza Santos, 1992). Estes percentuais são apenas um pouco inferiores aos da MMT comercial. A análise química mostra também a presença de óxidos metálicos como Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O e os percentuais de perda ao rubro. Os percentuais dos óxidos metálicos e da perda ao rubro, listados na Tabela 4.1, das argilas AN e MMT foram semelhantes. Por outro lado, a argila AP apresentou uma diferença em todos os percentuais referidos quando comparado com a argila AN. A argila AP apresentou um teor de Fe_2O_3 inferior (~4%) ao da argila AN e um teor de FeO superior (~3%). A razão para a diminuição no teor de Fe_2O_3 pode ser devido ao fato de que o Fe_2O_3 em condições favoráveis pode converter-se na sua forma solúvel, dissolvendo-se em contato com o meio oxidante (tratamento de purificação). Com relação ao aumento no teor de FeO a explicação pode ser a seguinte: o oxigênio existente na reação de purificação (solução tampão + peróxido de hidrogênio + argila), por determinado tempo, pode reagir com o ferro da argila formando um composto insolúvel (FeO), normalmente óxido. Ainda com base na Tabela 4.1, observa-se que a ordem quanto ao teor total de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) para as três argilas é a seguinte: $\text{MMT} > \text{AN} > \text{AP}$ indicando que a Cloisite® Na^+ (MMT) tem maior quantidade de sítios catalíticos ativos do que as demais argilas, podendo, portanto, iniciar a degradação do polímero durante o processamento (Xie *et al.*, 2001; Quin *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2009 e Leite *et al.* 2009). A maior perda ao rubro apresentada pela argila AP pode ser atribuída à presença de resíduos insolúveis como carbonatos, sulfatos e fosfatos provenientes dos reagentes químicos empregados no processo de purificação, já que, de acordo com Souza Santos (1989) a perda ao rubro é proveniente das perdas de água intercalada, de coordenação, de hidróxidos, componentes voláteis, carbonatos, sulfatos e fosfatos.

TABELA 4.1 – Análise química das argilas não modificadas organicamente.

Amostras	AN (%)	AP (%)	MMT (%)
SiO₂	41,88	37,21	49,94
Al₂O₃	10,53	9,11	13,89
Fe₂O₃	12,73	9,02	10,44
FeO	1,44	4,06	4,95
SO₃	4,09	8,06	-----
TiO₂	1,77	2,66	0,74
K₂O	0,73	1,26	0,15
P₂O₅	0,88	0,98	1,00
Na₂O	0,15	0,69	0,36
MgO	0,85	0,63	0,66
CaO	4,03	0,50	0,66
ZrO₂	0,43	0,38	0,09
ZnO	0,02	0,08	0,08
MnO	0,04	0,06	0,03
CuO	-----	0,05	0,01
Cl	0,48	0,03	-----
NiO	0,02	0,03	0,02
SrO	0,10	0,03	0,01
Y₂O₃	0,02	0,03	0,03
Ga₂O₃	0,01	0,02	0,03
Rb₂O	0,01	0,01	-----
Perda ao rubro	19,61	24,68	16,35
TOTAL	99,84	99,56	99,46
Fe₂O₃t	14,17	13,08	15,39

4.1.1.3. Espectroscopia no Infravermelho

A eficiência do procedimento de purificação na remoção da matéria orgânica na bentonita natural AN pode ser avaliada por FTIR e DRX. Os espectros no infravermelho das argilas AN, AP e MMT estão apresentados na Figura 4.1 e os principais modos vibracionais das argilas estão listados na Tabela 4.2. O espectro da bentonita AN mostra discretas bandas, de baixa intensidade, associadas à presença de matéria orgânica em aproximadamente 2920 e 2850 cm^{-1} (Colthup *et al.*, 1990; Zhong *et al.*, 2005; Skoog *et al.*, 2006), podendo apenas ser visualizada mediante ampliação deste espectro na região de 3100 – 2700 cm^{-1} (Figura 4.1a). Entretanto, verifica-se a ausência desta banda no espectro ampliado da bentonita purificada AP (Figura 4.1a), sugerindo que o procedimento de purificação adotado neste estudo foi eficiente na remoção dos contaminantes orgânicos presente nesta bentonita. A razão para a não visualização das bandas no espectro da bentonita AN (Figura 4.1) se deve possivelmente ao baixo percentual de componente orgânico nesta argila conforme reportado por Leite *et al.* (2009). Evidência deste baixo percentual pode ser confirmada mediante análise elementar.

Observa-se ainda (Figura 4.1) o surgimento de bandas na bentonita AP em 1553 e 1427 cm^{-1} , relacionadas à presença de deformações assimétricas do ânion carboxilato (CO_2^-) e deformações assimétricas do grupo CH_3 , provenientes dos reagentes químicos, acetato de sódio e ácido acético, usados no tratamento de purificação (Colthup *et al.*, 1990; Silverstein *et al.*, 2007; Berti *et al.*, 2009).

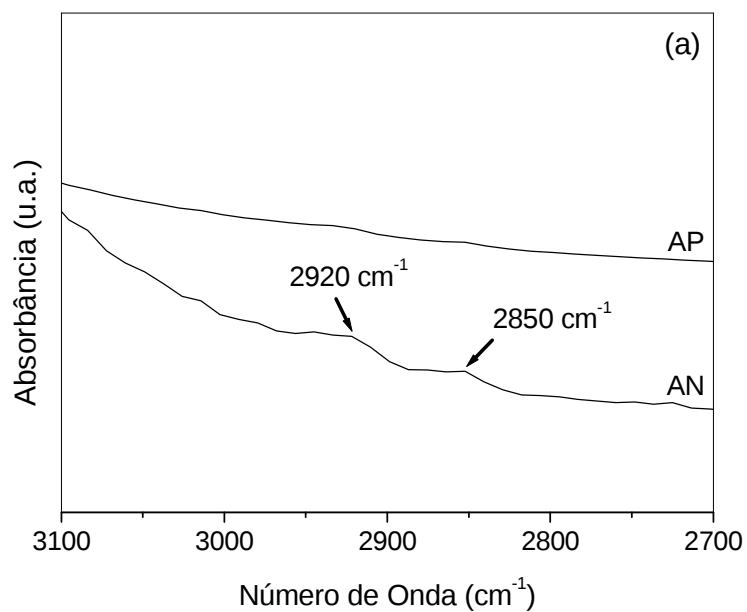
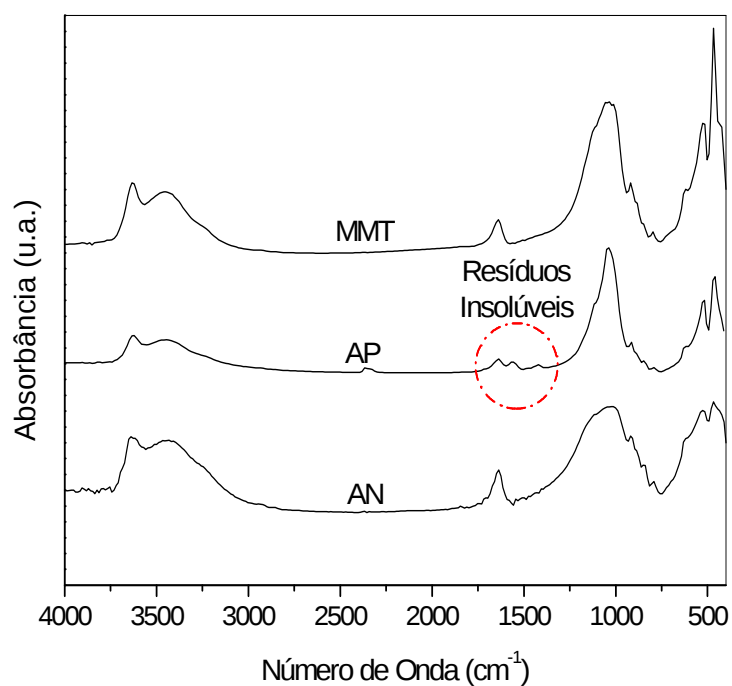


FIGURA 4.1 – Espectros no infravermelho das argilas não modificadas AN, AP e MMT. Espectros ampliados das bentonitas AN e AP (a).

Uma característica bastante importante e que deve ser avaliada nas argilas é a acidez da superfície. Mediante ampliação da escala como mostrada nas Figuras 4.2a e b, é possível ver nitidamente que as intensidades das bandas nos espectros de infravermelho em 3630 cm^{-1} (vibrações de estiramento Al-OH), em 915 cm^{-1} (vibrações da ligação Al-Al-OH), em 840 cm^{-1} (vibrações da ligação AlMgOH) e em 525 cm^{-1} (vibrações da ligação Si-O-Al) são menores na bentonita AP em relação as bandas nas bentonitas AN e MMT. Isto pode ter sido promovido pelo tratamento químico de purificação que facilita a remoção de átomos centrais (Al^{3+} e Mg^{2+}) por dissolução ácida das camadas octaédricas bem como da remoção de alumínio (Al^{2+}) das camadas tetraédricas, diminuindo a acidez da superfície da argila AP e, conseqüentemente o efeito catalítico da mesma. Redução em tais valores foi registrada pela análise química mostrada anteriormente, conforme Tabela 4.1. Esta observação está de acordo com o reportado por Xu *et al.* (2009). Por outro lado, maiores intensidades destas bandas indicam a presença de maiores concentrações de sítios ácidos para as bentonitas AN e MMT e, que podem catalisar a degradação do polímero. Segundo Quin *et al.* (2005) a presença de sítios ácidos nas faces e superfícies da argila pode causar a degradação do polímero durante o processamento em elevadas temperaturas devido ao efeito catalítico da argila. Em análise comparativa, a argila purificada (AP) tem menor quantidade de alumínio e menor concentração de grupos hidroxílicos (sítios ácidos) do que as argilas naturais, AN e MMT. Esta última, em especial, apresenta maiores quantidades desses sítios catalíticos como mostrado nas Figuras 4.2a e b. Portanto, de acordo com esta observação pode-se inferir que o tratamento de purificação além de favorecer a remoção eficiente da matéria orgânica, promoveu também redução dos sítios ácidos da argila AP, sendo, então menos susceptível a degradação do que às demais bentonitas. Comportamento semelhante tem sido reportado na literatura (Xu *et al.*, 2009; Leite *et al.*, 2009). Tais resultados corroboram os dados de análise química.

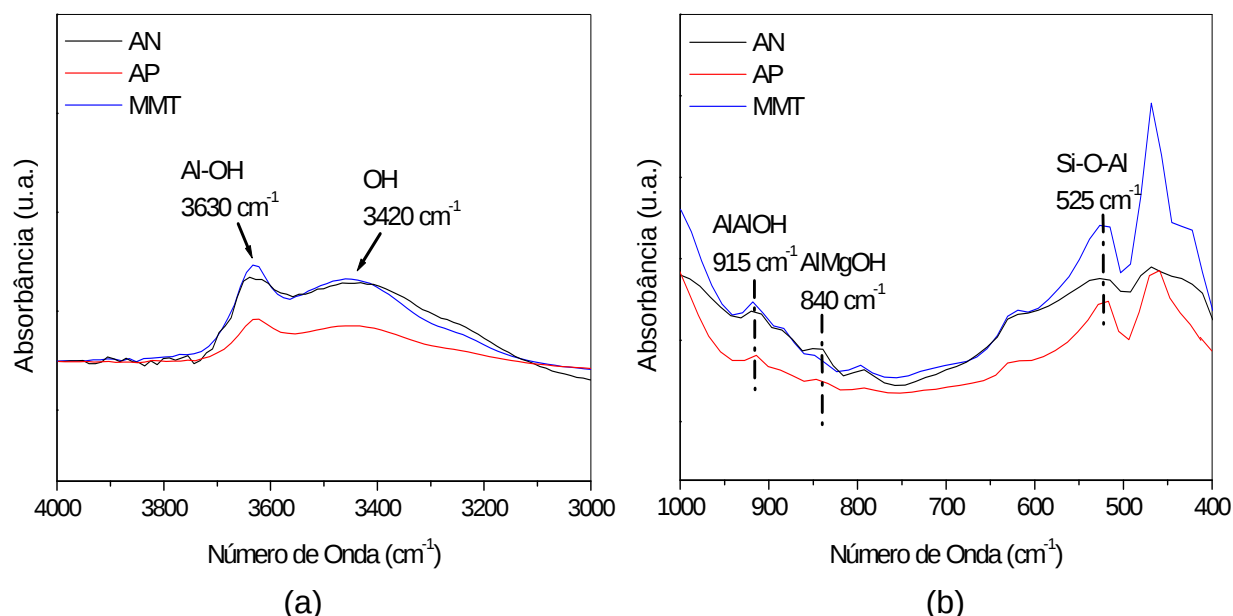


FIGURA 4.2 – Espectros ampliados das argilas não modificadas AN, AP e MMT na região de 4000 – 3000 cm^{-1} (a) e de 1000 – 400 cm^{-1} (b).

Visando confirmar a presença de contaminantes orgânicos nas bentonitas e mostrar a eficiência do processo de purificação adotado, uma bentonita rica em montmorilonita sódica e contendo quantidade apreciável de matéria orgânica, Volclay (VN), fornecida pela Bentonit União Nordeste/Campina Grande/PB, foi também submetida ao mesmo procedimento de purificação e os dados de FTIR estão mostrados na Figura 4.3. O espectro da bentonita VN apresenta duas bandas intensas, características de matéria orgânica na faixa de 2906 e 2838 cm^{-1} (Colthup *et al.*, 1990; Zhong *et al.*, 2005). Entretanto, estas bandas estão ausentes no espectro da bentonita purificada VP, sugerindo que o procedimento de purificação adotado neste estudo foi eficiente na remoção dos contaminantes orgânicos presente nas bentonitas.

A remoção de contaminantes orgânicos é fundamental uma vez que estes podem afetar a quantidade de modificador orgânico incorporado durante o processo de organofilização da argila por reação de troca catiônica. Conseqüentemente, estes podem indiretamente afetar as interações polímero/argila e, assim a extensão da intercalação ou esfoliação no nanocompósito final.

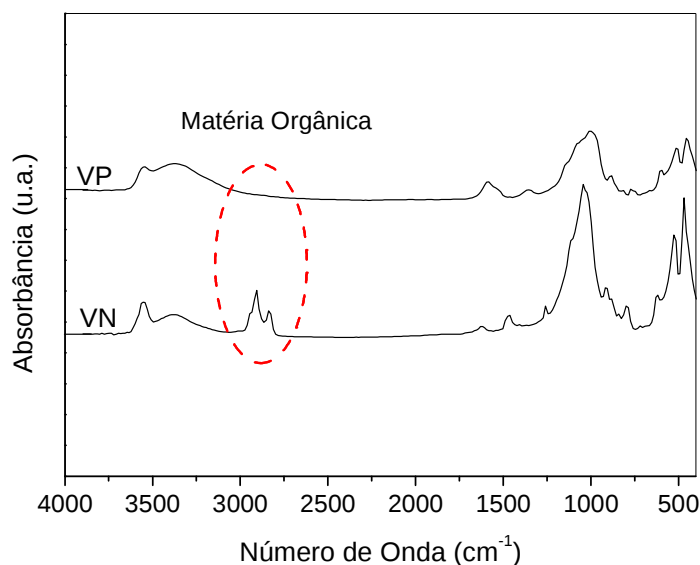


FIGURA 4.3 – Espectros no infravermelho da bentonita não modificada (VN) e purificada (VP).

A Figura 4.4 mostra os espectros dos sais orgânicos MA, BP e MA-BP e das argilas modificadas com os respectivos sais (ANOMA, APOMA, MMTOMA, ANOBP, APOBP, MMTOBP, ANOMA:BP, APOMA:BP e MMTOMA:BP). Observa-se o surgimento de duas bandas na faixa de $2929 - 2846 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo CH_2 e a presença de uma banda na região de $1478 - 1401 \text{ cm}^{-1}$ correspondente à deformação assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 . Isto indica a presença dos surfactantes nas argilas devido ao surgimento de bandas de estiramento na mesma faixa das apresentadas pelos sais orgânicos MA, BP e MA-BP. Sugerindo, portanto, a obtenção de argilas organofílicas (Rodríguez-Sarmiento & Pinzón-Bello, 2001; Madejová, 2003; Kozak & Domka, 2004; Xi *et al.*, 2005; Majdan *et al.*, 2008). Observa-se ainda na Figura 4.4, no espectro da argila purificada modificada organicamente com os três tipos de sais (APOMA, APOBP e APOMA-BP) a ausência da banda em 1553 cm^{-1} , presente no espectro da argila AP (Figura 4.1), associada ao ânion carboxilato $(\text{CO}_2)^-$ oriundo dos reagentes químicos usados no tratamento de purificação. Sugere-se que este ânion tenha se solubilizado possivelmente durante etapa de lavagem (Leite *et al.*, 2009).

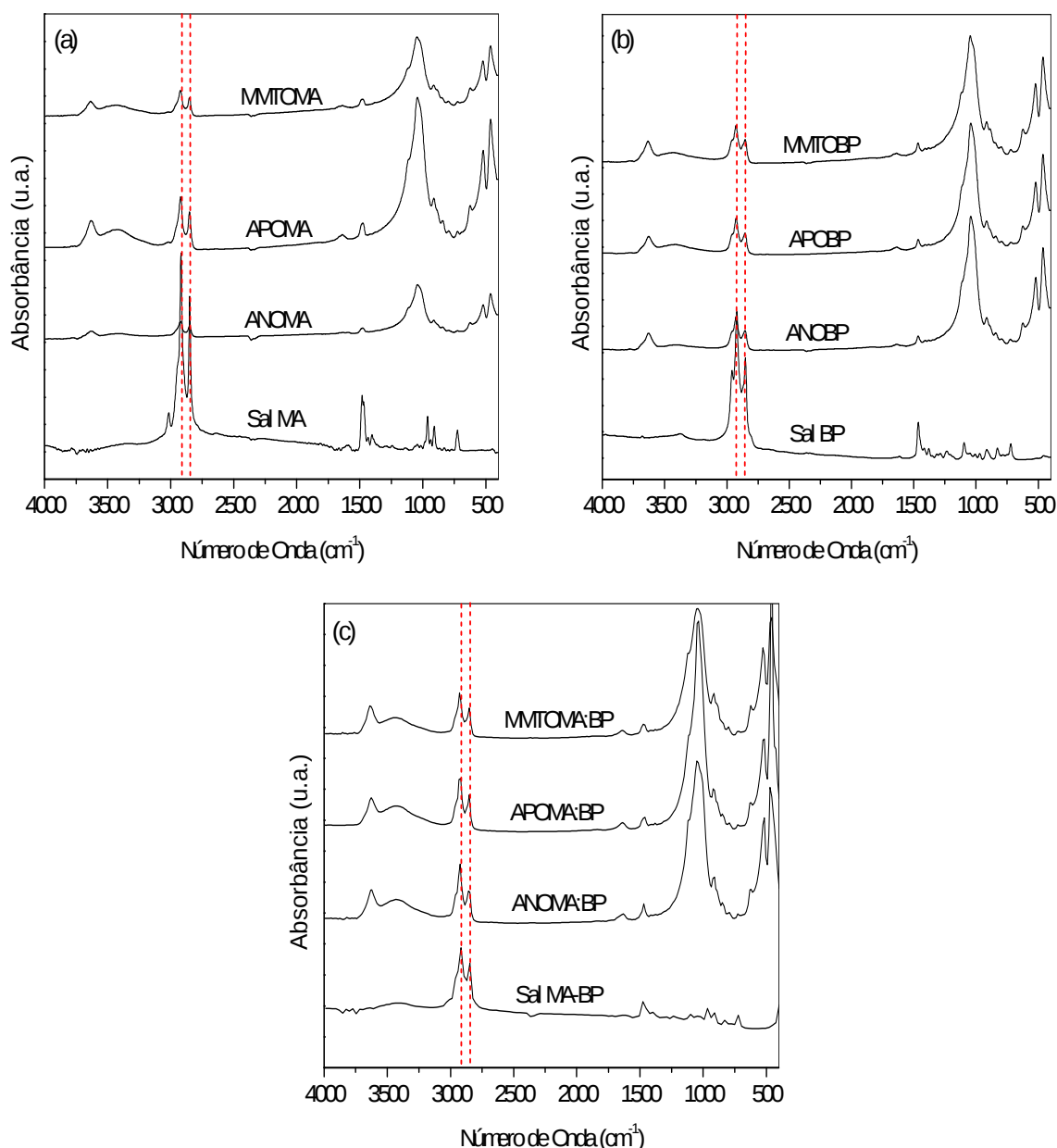
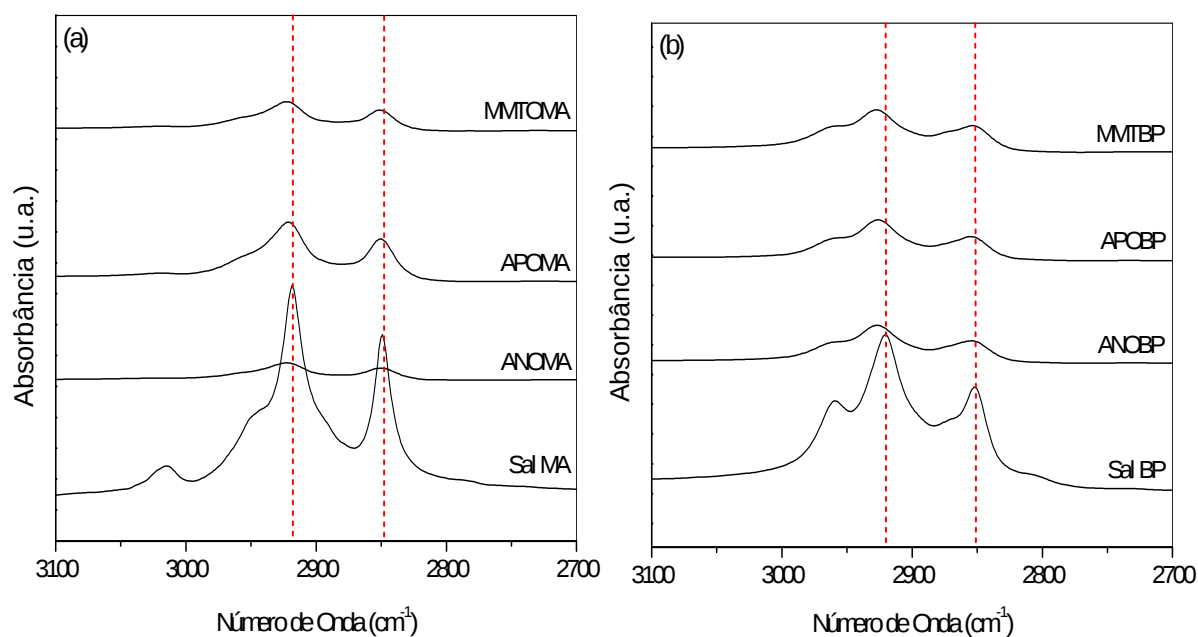


FIGURA 4.4 – Espectros no infravermelho do sal MA e das argilas ANOMA, APOMA e MMTOMA (a); do sal BP e das argilas ANOBP, APOBP e MMTOBP (b) e do sal MA-BP e das argilas ANOMA:BP, APOMA:BP e MMTOMA:BP (c).

A técnica de espectroscopia no infravermelho tem-se mostrado um método poderoso na investigação de diferentes conformações moleculares que os surfactantes podem assumir quando confinados nas galerias da argila. Trata-se, portanto, de uma técnica que permite monitorar qualitativamente pelo deslocamento das frequências, nos espectros de FTIR, o ambiente molecular dos surfactantes nas argilas organofílicas, como mostrado abaixo (He *et al.*, 2004).

De acordo com a Figura 4.5 e Tabela 4.2, os números de onda dos modos de deformação assimétrica $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e simétrica $\nu_s(\text{CH}_2)$ do grupo CH_2 variaram com o tipo de surfactante empregado na modificação orgânica das argilas. Para as argilas modificadas com 100% do sal MA, as bandas de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ permaneceram relativamente inalteradas, sendo próximas às apresentadas pelo sal puro (Figura 4.4 a e b). Isto significa que as cadeias do surfactante confinada nas galerias das argilas podem ter adotado uma conformação essencialmente *anti* (Hongping *et al.*, 2004). Contudo, para as argilas modificadas com 100% do sal BP e 50% do sal MA e 50% do sal BP na mistura MA-BP, as bandas de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ se deslocaram claramente para maiores números de onda, indicando a presença de um grande número de conformações *gauche* (Figura 4.4c) (Venkataraman & Vasudevan, 2001; Hongping *et al.*, 2004). A variação no número de onda das bandas de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ contendo o sal BP e a mistura dos sais MA-BP foi de aproximadamente 7 e 11 cm^{-1} , respectivamente. Por outro lado, os deslocamentos das bandas de $\nu_s(\text{CH}_2)$ foram relativamente menores, como mostrado na Tabela 4.2. Isto sugere que o modo de absorção de estiramento simétrico do CH_2 é menos sensível a conformação da cadeia do surfactante do que o modo de absorção de estiramento assimétrico.



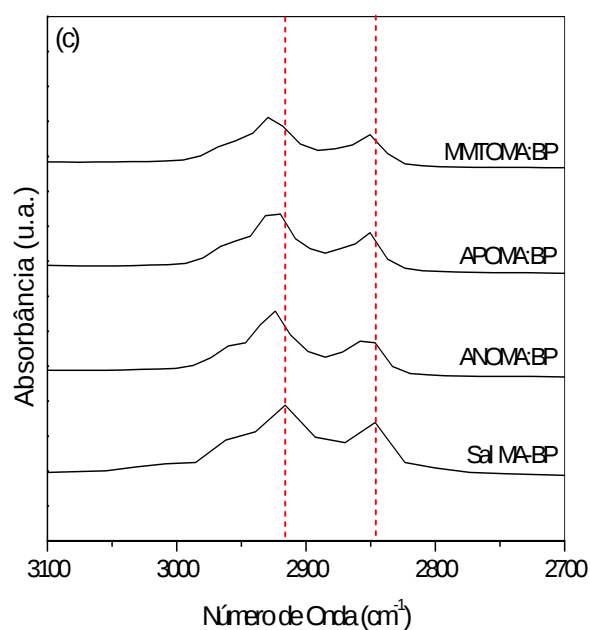


FIGURA 4.5 – Espectros no infravermelho (ampliados) do sal MA e das argilas ANOMA, APOMA e MMTOMA (a); do sal BP e das argilas ANOBP, APOBP e MMTOBP (b) e do sal MA-BP e das argilas ANOMA:BP, APOMA:BP e MMTOMA:BP (c).

Observa-se na Tabela 4.2, para todas as argilas uma banda na faixa de $3637 - 3620 \text{ cm}^{-1}$ atribuída às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxílico Al-OH próprio da argila, sendo típica de esmectitas com grande quantidade de alumínio nas camadas octaédrica (Bora *et al.*, 2000; Madejová, 2003; Awad *et al.*, 2004; Leite *et al.*, 2009). Na região entre $3462 - 3402 \text{ cm}^{-1}$ e entre $1652 - 1617 \text{ cm}^{-1}$ observam-se vibrações de estiramento do grupo OH (moléculas de água livre e interlamelar), indicando indiretamente certo teor de sítios ácidos nas superfícies das argilas e deformação angular do grupo H-O-H referentes à água adsorvida presente na esmectita, respectivamente (Madejová, 2003; Xi *et al.*, 2005). Observam-se também bandas na região entre $1049 - 1030 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações de estiramento Si-O, e aquelas entre 903 e 840 cm^{-1} assinaladas como vibrações das ligações Al-Al-OH e Al-Mg-OH, pertencentes aos grupos hidroxílicos próprias das arestas da montmorilonita. As bandas em torno de 525 cm^{-1} e 456 cm^{-1} estão associadas com as vibrações das ligações Si-O-Al (alumínio octaédrico) e Si-O-Si, respectivamente (Mendioroz *et al.*, 1987; Madejová *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2009; Leite *et al.*, 2009). Observa-se que a posição e a forma destas bandas praticamente não variaram com a purificação e modificação orgânica das argilas (Leite *et al.*, 2009).

TABELA 4.2 – Bandas de absorção dos sais orgânicos e das argilas não modificadas e modificadas organicamente.

Amostras	Modos Vibracionais						
	Bandas (cm ⁻¹)						
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH})$ H_2O	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{Si-O})$	Si-O-Al
AN	3626	3452	1646	-----	-----	1036	917-472
AP	3630	3456	1642	-----	-----	1034	913-464
MMT	3632	3462	1644	-----	-----	1044	917-464
Sal MA	-----	-----	-----	2917 e 2849	1478	-----	-----
ANOMA	3620	3415	1617	2921 e 2850	1480	1038	908-466
APOMA	3622	3408	1627	2921 e 2850	1472	1030	903-451
MMTOMA	3637	3429	1646	2921 e 2850	1480	1044	912-451
Sal BP	-----	-----	-----	2920 e 2852	1461	-----	-----
ANOBP	3626	3404	1629	2927 e 2854	1401	1042	916-464
APOBP	3626	3402	1652	2926 e 2854	1461	1040	910-462
MMTOBP	3628	3404	1644	2928 e 2853	1465	1049	918-466
Sal MA-BP	-----	-----	-----	2915 e 2846	1481	-----	-----
ANOMA:BP	3632	3438	1630	2924 e 2852	1472	1049	908-467
APOMA:BP	3626	3432	1639	2926 e 2850	1468	1036	914-454
MMTOMA:BP	3626	3425	1644	2929 e 2850	1477	1049	914-457

ν - deformação axial; ν_{as} – deformação de estiramento assimétrica; ν_{s} - deformação de estiramento simétrica; δ – deformação angular e δ_{as} - deformação angular assimétrica.

4.1.1.4. Análise Elementar

A Tabela 4.3 mostra os dados de análise elementar das argilas não modificadas e modificadas organicamente. Conforme esperado, a presença do nitrogênio (N) não foi registrada nas argilas AP e MMT. Da mesma forma, este constituinte não foi observado na argila AN. Isto não era esperado uma vez que a argila AN contém matéria orgânica em sua composição. Entretanto, de acordo com os dados de FTIR, reportados no item 4.1.3, acredita-se que o teor de componentes orgânicos presentes nesta argila é muito baixo para ser detectado pelo analisador elementar (precisão de 0,3% para o C e de 0,1% para o N e H conforme manual do equipamento). No que diz respeito ao constituinte carbono (C), esperava-se que este estivesse ausente na argila AP e MMT. Contudo, de acordo com a Tabela 4.3 verifica-se a presença de 1,57% de C apenas na argila purificada AP, podendo ser atribuída aos ânions carboxilatos e grupos CH₃ oriundos da reação de purificação. Esta evidência é corroborada pelos dados de análise química (maior perda ao rubro na bentonita AP) e FTIR (bandas em torno de 1553 e 1427 cm⁻¹). A razão para a ausência de C na argila AN pode ser a mesma descrita anteriormente, ou seja, o baixo teor de material orgânico para ser registrado pelo analisador elementar. O percentual de hidrogênio (H) é praticamente o mesmo para as argilas AN, AP e MMT como esperado, uma vez que o H está presente na estrutura química das argilas.

As argilas modificadas organicamente com o MA apresentaram um teor de N em torno de 1,30% independente do tipo de argila empregada. As argilas modificadas com o sal MA-BP mostraram teores de aproximadamente 0,57; 0,57 e 0,62% de N para as argilas ANOMA:BP, APOMA:BP e MMTOMA:BP, respectivamente. Os teores de C e H de todas as argilas modificadas foram semelhantes, em torno de 23% e 5%, respectivamente. Os significativos teores de C nas argilas organofílicas em relação às argilas não modificadas organicamente indicam a presença dos surfactantes nas mesmas. Os maiores percentuais de H nas argilas organofílicas comparadas com os das argilas não modificadas deve-se ao fato deste constituinte está presente tanto na estrutura da argila quanto na estrutura dos modificadores orgânicos.

TABELA 4.3 – Análise elementar das argilas não modificadas e modificadas organicamente.

Amostras	Nitrogênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)
AN	0	0	1,39
AP	0	1,57	1,77
MMT	0	0	1,72
ANOMA	1,31	22,79	5,35
APOMA	1,27	22,05	5,26
MMTOMA	1,30	22,43	5,39
ANOBP	0	23,17	5,25
APOBP	0	24,30	5,47
MMTOBP	0	24,13	5,10
ANOMA:BP	0,57	22,07	5,22
APOMA:BP	0,57	22,76	4,93
MMTOMA:BP	0,62	21,94	4,99

4.1.1.5. Difractometria de Raios X

A difratometria de raios X é a técnica mais utilizada para caracterizar híbridos de argila com surfactantes. Esta técnica permite identificar os minerais existentes na amostra assim como avaliar a obtenção ou não de argilas organofílicas comparando o espaçamento basal (d_{001}) da argila modificada organicamente com o da argila não modificada (Paiva *et al.*, 2008).

A Figura 4.6 mostra os difratogramas das argilas AN, AP e MMT. Os minerais presentes nestas argilas estão reportados na Tabela 4.4. De acordo com os difratogramas fica evidenciado que montmorilonita (M) é o argilomineral predominante das bentonitas AN e AP. Caulinita (K) e quartzo (Q) estão presentes na bentonita AN como impurezas (Moore & Reynolds, 1997; Koh & Dixon, 2001). O difratograma da bentonita purificada AP mostra uma redução considerável no teor de caulinita, além do surgimento de reflexões basais em $2\theta \sim 19^\circ$ e $28,07^\circ$,

característicos de carbonatos de cálcio provavelmente oriundos do processo de purificação, conforme observado também por FTIR e $2\theta \sim 27,60^\circ$ atribuído a presença de feldspato. Portanto, o tratamento de purificação da bentonita resultou não só na remoção de matéria orgânica como também na redução considerável do mineral caulinita. Além disso, observa-se que a estrutura da argila praticamente não variou com o procedimento de purificação, corroborando os resultados de FTIR. A morfologia da bentonita purificada AP é semelhante a da montmorilonita comercial (MMT), embora o teor de quartzo na bentonita AP ainda seja superior ao apresentado pela argila MMT. A presença de impurezas nas argilas provenientes da Bentonit União Nordeste/Campina Grande/PB também foi reportada por Ramos Filho *et al.* (2005); Silva *et al.* (2009) e Leite *et al.* (2009).

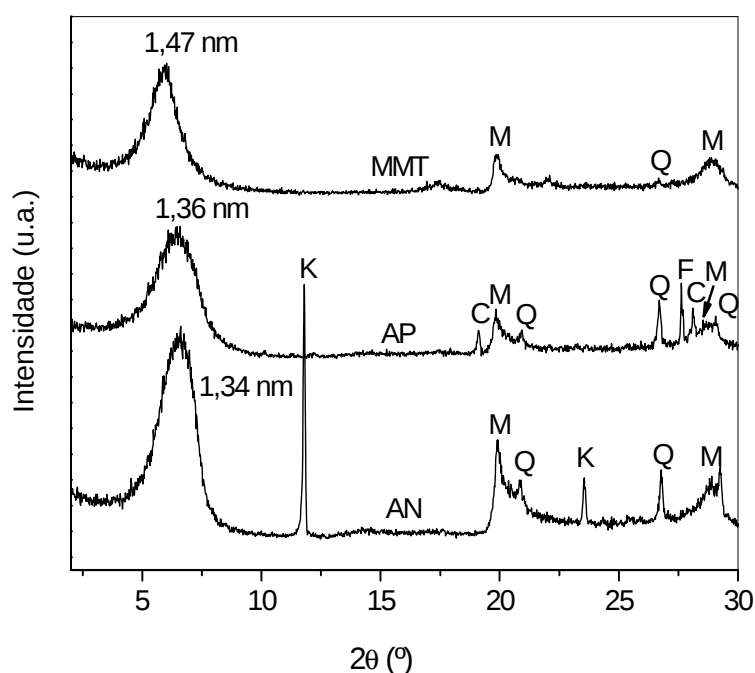


FIGURA 4.6 – Difratomogramas das argilas não modificadas AN, AP e MMT.

TABELA 4.4 – Dados de DRX das argilas não modificadas AN, AP e MMT.

AN		AP		MMT	
2 θ (°)	Mineral*	2 θ (°)	Mineral*	2 θ (°)	Mineral*
6,61	M	6,49	M	6,02	M
11,78	K	-----	-----	-----	-----
-----	-----	19,00	C	-----	-----
19,94	M	19,86	M	19,89	M
20,85	Q	20,92	Q	-----	-----
23,53	K	-----	-----	-----	-----
26,76	Q	26,71	Q	26,68	Q
-----	-----	27,62	F	-----	-----
-----	-----	28,07	C	-----	-----
28,82	M	28,52	M	28,86	M
29,23	Q	29,10	Q	-----	-----

* Minerais presentes nas argilas não modificadas: montmorilonita (M), caulinita (K), carbonatos (C) e quartzo (Q) e feldspato (F).

Os difratogramas das argilas modificadas organicamente (Figura 4.7) mostram que os valores da distância interlamelar basal das argilas (d_{001}) AN, AP e MMT aumentaram após o processo de organofilização. Os aumentos foram de 43, 41 e 29% para ANOMA, APOMA e MMTOMA (Figura 4.7a); de 71, 82 e 55% para ANOBP, APOBP e MMTOBP (Figura 4.7b) e de 69, 71 e 42% para ANOMA:BP, APOMA:BP e MMTOMA:BP (Figura 4.7c), respectivamente. Estes dados confirmam a intercalação dos cátions orgânicos no espaçamento basal das argilas e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas (Kornmann *et al.*, 2001; Rodríguez-Sarmiento & Pinzón-Bello, 2001). As argilas modificadas com os sais BP e MA-BP apresentaram estruturas do tipo pseudo-tricamada (Calderon *et al.*, 2008), valores de d_{001} semelhantes (Figura 4.7b e c), e superiores aos das argilas modificadas com o sal MA que apresentaram arranjos do tipo bicamada lateral (Calderon *et al.*, 2008) (Figura 4.7a). Isto era esperado uma vez que os resultados de FTIR (Item 4.1.3 e Figura 4.5) mostraram que o sal MA confinado nas galerias das argilas adotaram

uma conformação essencialmente *anti*, estado ordenado, enquanto que os sais BP e MA-BP se arranjam entre as camadas das argilas em conformações do tipo *gauche*, estado desordenado. Possivelmente a expansão entre as camadas da argila é mais influenciada pelo sal BP do que pelo sal MA, uma vez que o sal BP apresenta-se mais volumoso e com maior cabeça catiônica (tributil fosfônio) como mostrado na Figura 4.8. Evidências destes tipos de arranjos podem ser comprovadas mediante estudo teórico de modelagem molecular que serão apresentados neste trabalho.

Observa-se ainda nos difratogramas das argilas modificadas com o sal BP (Figura 4.7b), especificamente para as argilas AN e MMT, uma reflexão basal (002) em torno de $2\theta \sim 8^\circ$, indicando que pequena parte das camadas de argil a não foram intercaladas pelo sal orgânico (Zanetti *et al.*, 2004). Isto pode ser atribuído ao maior efeito estérico apresentado pelo sal BP assim como maior volume molecular, impedindo a troca total dos cátions trocáveis por moléculas do sal orgânico no espaçamento basal da argila, dando indícios da possível adsorção de parte deste sal na superfície externa da mesma. Por outro lado, esta reflexão basal está ausente no difratograma da argila AP modificada com o mesmo sal orgânico, BP. Tal comportamento foi favorecido pelo tratamento de purificação uma vez que a matéria orgânica foi eficientemente removida da argila AP (Leite *et al.*, 2009). A presença deste componente orgânico na argila age como colóide protetor, dificultando a troca total dos cátions trocáveis por moléculas do sal orgânico (Souza Santos, 1989). Esta observação pode ser confirmada mediante análise termogravimétrica que será apresentada em seguida.

Conforme reportado por Klapyta *et al.* (2001) e Yui *et al.* (2002) o aumento no espaçamento basal de argilas organofílicas depende do comprimento das cadeias alquílicas, da densidade de empacotamento e da orientação das moléculas do surfactante entre as camadas da argila. Resultados semelhantes foram reportados por Patel *et al.* (2007). Eles mostraram que a modificação orgânica de argilas com o sal brometo de tributil hexadecil fosfônio recobre eficientemente a superfície da argila, resultando na diminuição das forças de ligação entre as camadas da mesma, favorecendo, um maior espaçamento basal.

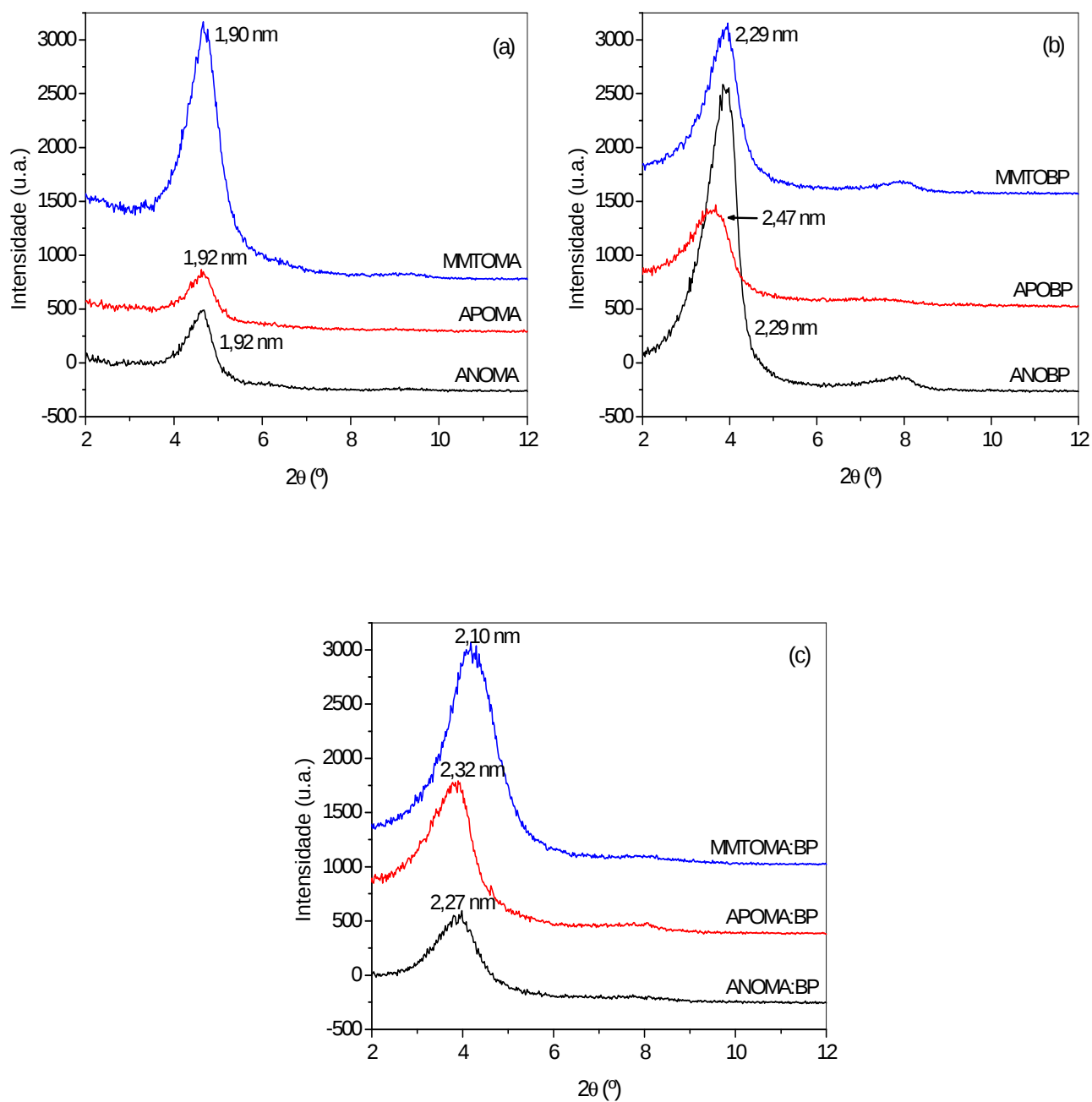


FIGURA 4.7 – Difrátogramas das argilas modificadas com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c).

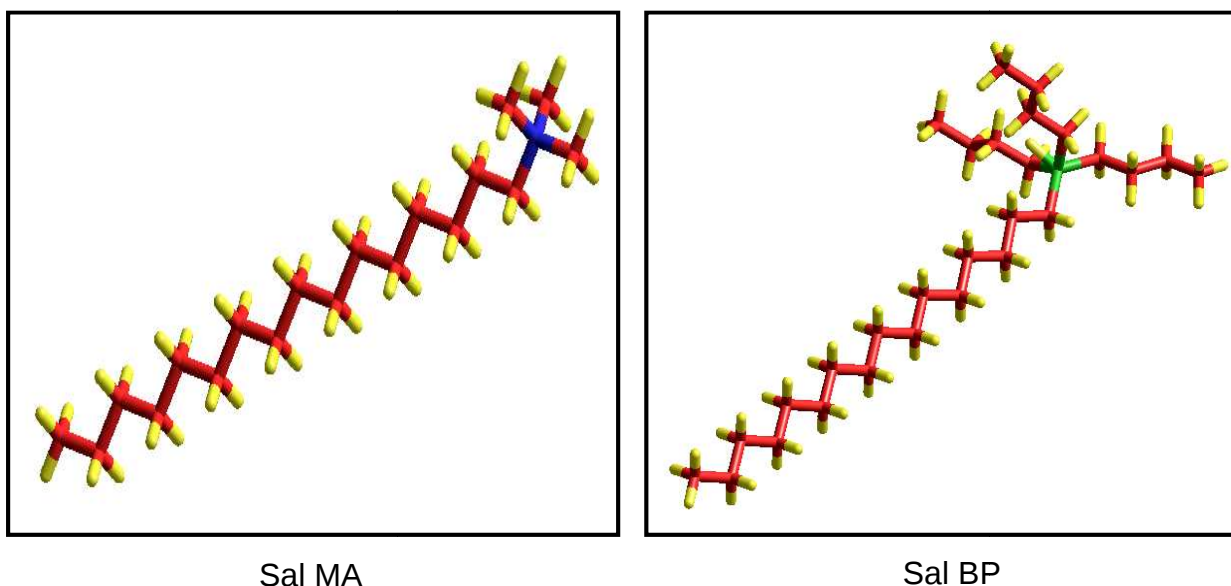


FIGURA 4.8 – Geometria molecular dos sais orgânicos MA e BP. O programa HyperChem foi usado para desenhar as referidas geometrias. O cilindro azul é nitrogênio, vermelho é carbono, amarelo é hidrogênio e o verde é fósforo.

4.1.1.6. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) das argilas não modificadas estão mostradas na Figura 4.9. Os valores percentuais das perdas de massa correspondentes à perda de água residual foram de aproximadamente 6,67% (74°C); 10,25% (71°C) e 9,31% (88°C) para as argilas AN, AP e MMT, respectivamente (Tabela 4.5). A perda de massa correspondente a deshidroxilação do aluminossilicato foi de aproximadamente 3% (em torno de 700°C) para as três argilas (Souza Santos, 1992; Hedley *et al.*, 2007). A argila purificada AP apresenta uma perda de massa adicional na faixa de 200 a 500°C, não observada nas argilas, AN e MMT. Esta perda pode ser atribuída aos resíduos insolúveis como carbonatos provenientes do processo de purificação conforme já evidenciado pelos dados de análise química, FTIR, análise elementar e DRX. A perda de carbonatos em temperaturas de aproximadamente 400°C já foi reportada na literatura (Spratt *et al.*, 2008).

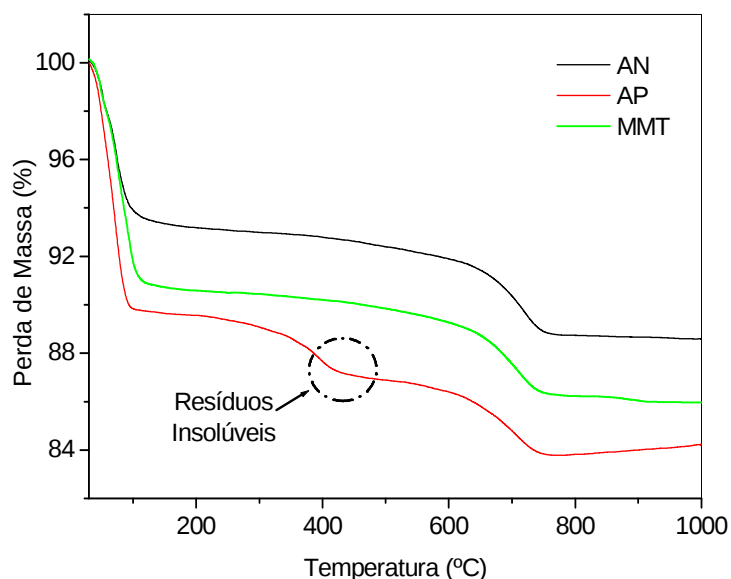


FIGURA 4.9 – Curvas termogravimétricas das argilas não modificadas AN, AP e MMT.

TABELA 4.5 – Perdas de massa das argilas não modificadas AN, AP e MMT.

Amostras	Água residual		Deshidroxilação	
	$T_{\max}$ (°C)	H ₂ O (%)	$T_{\max}$ (°C)	OH (%)
AN	74	6,67	720	3,63
AP	71	10,25	708	3,69
MMT	88	9,31	708	3,38

$T_{\max}$ – temperatura de decomposição máxima.

As curvas termogravimétricas (TG) e da derivada (DTG) dos surfactantes estão apresentadas na Figura 4.10. Os valores de temperaturas de decomposição inicial (T_0) e máxima ($T_{\max}$) e os percentuais de perdas de massa dos surfactantes MA, BP e MA-BP estão listados na Tabela 4.6. A decomposição do sal MA ocorre em três etapas, numa faixa de temperatura entre 193 e 560°C (Figura 4.10a). A temperatura de decomposição máxima do sal MA ocorre a 283°C e outras duas pequenas perdas de massa adicionais são observadas em 314°C e 519°C como mostrada nas curvas de DTG (Figura 4.10b). A decomposição do sal BP ocorre em uma única etapa (Figura 4.10a e b), entre 230 e 478°C com uma $T_{\max}$ em 393°C. Por outro lado, a curva de decomposição térmica para a mistura de sais

MA-BP apresenta perfil diferente dos sais mencionados (Figura 4.10a), apresentando quatro etapas de perdas de massa na faixa de 180 a 455°C (Figura 4.10b). As duas primeiras perdas de massa acontecem em 263 e 310°C e as outras duas perdas adicionais em 389 e 414°C. Os dois primeiros valores são referentes às $T_{\max}$'s dos sais alquil amônio e fosfônio, respectivamente, presentes na mistura MA-BP (Figura 4.10b), assim como as outras duas temperaturas de decomposição. Observa-se que o sal alquil amônio conforme reportado na literatura (Xie *et al.*, 2001; Zanetti *et al.*, 2004) é eliminado primeiramente e em temperaturas mais baixa do que o sal alquil fosfônio. Razão pela qual a curva de TG e DTG (Figura 4.10) apresenta vários picos de decomposição térmica, característico dos dois surfactantes usados na mistura MA-BP.

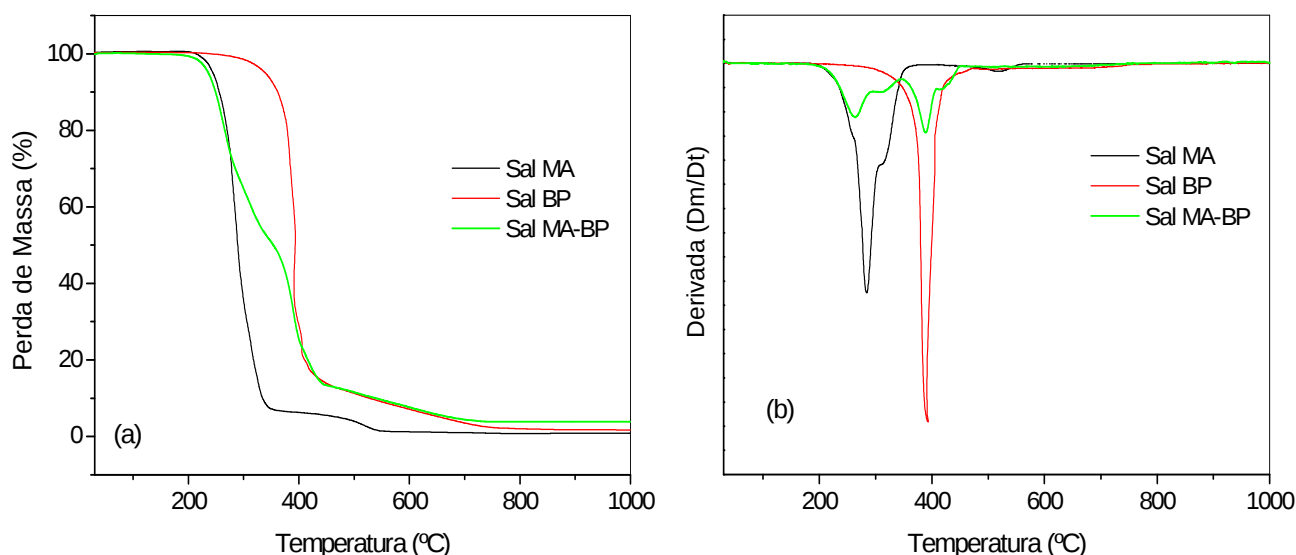


FIGURA 4.10 – Curvas de TG (a) e DTG (b) dos sais orgânicos MA, BP e da mistura de ambos os sais MA-BP.

TABELA 4.6 – Perdas de massa dos sais orgânicos MA, BP e MA-BP.

Amostras	T₀ (°C)	T_{max} (°C)	Perda de Sal (%)
Sal MA	193	283; 314 e 519	93,65 e 5,80
Sal BP	250	393	98,47
Sal MA-BP	200; 344	263; 310 389; 414	49,12 e 47,12

T₀ – temperatura de decomposição inicial.

A Figura 4.11 mostra as curvas de TG para as argilas modificadas com os sais orgânicos MA, BP e MA-BP. Estas curvas podem ser separadas em três regiões: (I) eliminação de água livre abaixo de 150°C; (II) eliminação de substâncias orgânicas entre 150 e 550°C; (III) desidroxilação da montmorilonita entre 550 e 700°C e eliminação de resíduos carbonáceos (Hedley *et al.*, 2007; Lezcsynska *et al.*, 2007a). De acordo com esta figura (Figura 4.11) e Tabela 4.7 fica evidenciado que os percentuais de água nas argilas organofílicas foram inferiores aos apresentados pelas argilas não modificadas (Figura 4.9 e Tabela 4.5), indicando que o caráter hidrofílico das argilas foi sensivelmente reduzido com a modificação orgânica. De acordo com Madejová (2003), existem pelo menos duas razões porque as argilas organofílicas contêm menos água livre do que os minerais inorgânicos puros: 1) o grande tamanho dos cátions orgânicos ocupa fisicamente o espaço que a água poderia ocupar em um sistema inorgânico e 2) a menor energia de hidratação dos cátions orgânicos. Observa-se também que, para as argilas organofílicas, as temperaturas em que ocorrem as perdas de água livre são inferiores às apresentadas pelas argilas não modificadas. Uma explicação para tal comportamento pode ser dada em termos da natureza hidrofóbica do surfactante. Uma vez que moléculas de água residual nas argilas organofílicas estão contidas nos espaços ('poros') entre os íons quaternários de amônio ou de fosfônio interlamelar, ao invés de estarem diretamente associadas ao surfactante, elas estão ligadas fracamente e, portanto, sua eliminação ocorre em temperaturas mais baixas (~50°C) (Souza Santos, 1989). Como o tipo de surfactante usado na modificação orgânica das bentonitas afeta ambos os valores de temperatura de volatilização da água (T_{H2O}) e quantidade de água livre (Tabela 4.7), vale lembrar que as bentonitas

modificadas com os sais BP e MA-BP exibem menores valores de T_{H_2O} e percentual de água livre do que às bentonitas modificadas com o sal MA, o que corresponde à maior hidrofobicidade apresentada pelos sais à base de alquil fosfônio (Hedley *et al.*, 2007).

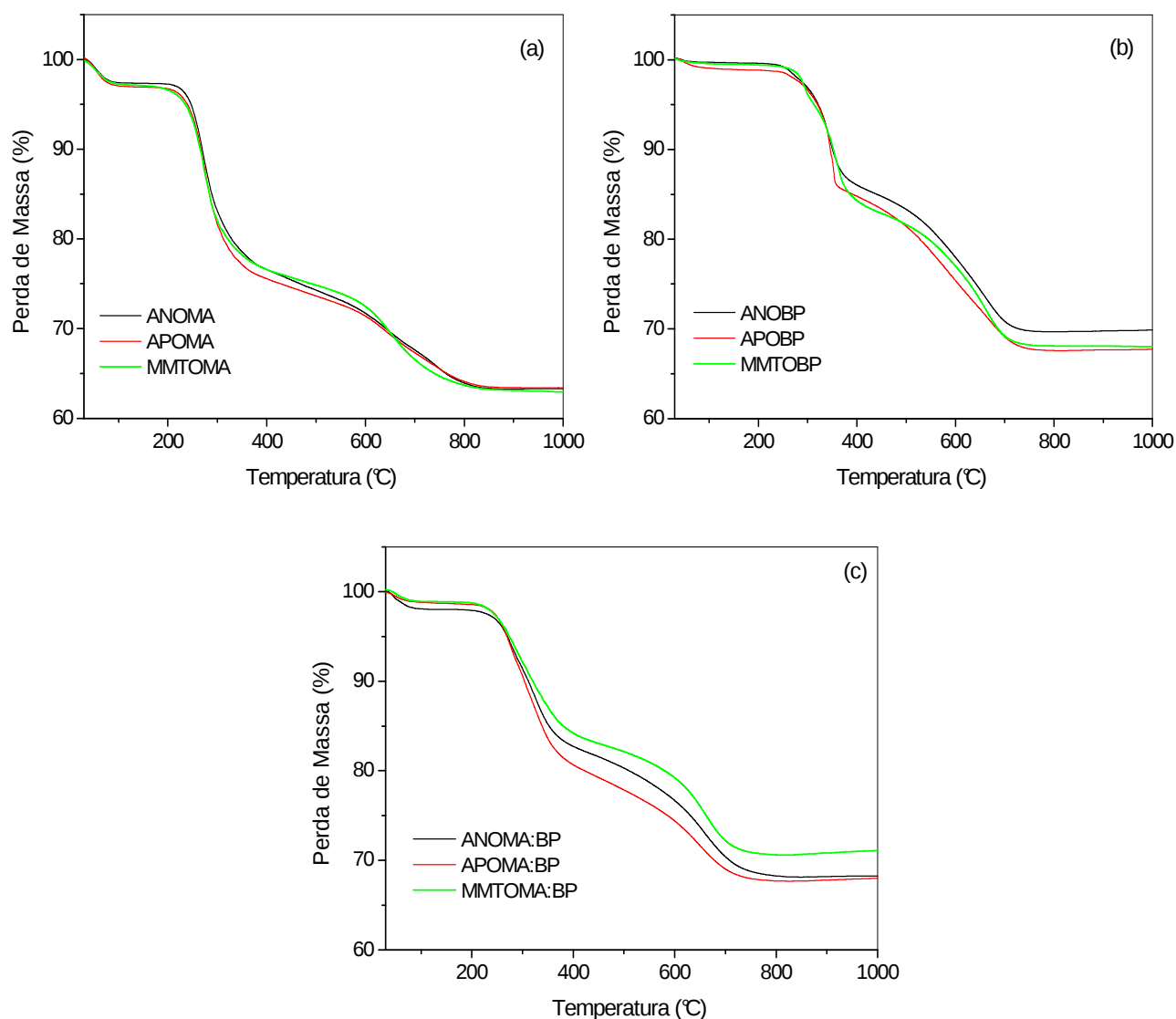


FIGURA 4.11 – Curvas termogravimétricas das argilas AN, AP e MMT modificadas com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c).

As temperaturas de decomposição inicial (T_0) e máxima (T_{max}) de perdas de massa, atribuídas à degradação dos surfactantes (região II) estão também apresentadas na Figura 4.11 e Tabela 4.7. As bentonitas modificadas com o sal BP (ANOBP, APOBP e MMTOBP) e com a mistura MA-BP (ANOMA:BP, APOMA:BP e

MMTOMA:BP) exibiram maiores T_0 e T_{max} do que as bentonitas modificadas com o sal MA (ANOMA, APOMA e MMTOMA), característico da maior estabilidade térmica do sal alquil fosfônio conforme também observado na literatura (Hedley *et al.*, 2007; Patel *et al.*, 2007; Avalos *et al.*, 2009). Aumentos consideráveis são observados, especialmente, para as bentonitas modificadas com o sal BP, conferindo maior estabilidade termo-oxidativa.

Os percentuais de surfactante incorporados nas argilas organofilizadas com o sal MA (~100%) foram superiores aos apresentados pelas argilas organofilizadas com os sais BP (~42%) e MA-BP (~60%). Acredita-se que este comportamento possa estar associado ao tipo de conformação molecular adotada pelo surfactante quando confinado na galeria da argila, bem como à maneira como as moléculas orgânicas se orientam entre as lamelas das mesmas, favorecendo ou não uma maior intercalação, como já discutido nos itens 4.1.4 e 4.1.5. Tais resultados estão suportados pelos dados de FTIR e DRX e podem também ser comprovados através do estudo teórico de modelagem molecular que será apresentado mais adiante. O cálculo do percentual de sais orgânicos incorporados nas argilas estão apresentados no Apêndice 3.

Observa-se ainda nas curvas de TG e DTG das argilas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP exibidas no Apêndice 4, que o sal MA intercalado nas galerias das bentonitas exibe o mesmo perfil de decomposição térmica do surfactante puro. Isto indica que o surfactante é principalmente adsorvido no espaço interlamelar da argila através do processo de troca catiônica (Marras *et al.*, 2008). As bentonitas modificadas com o sal BP exibem um segundo pico na curva da DTG, observada em temperaturas mais baixas (Ver Apêndice 4) e, cujo pico encontra-se ausente na curva de perda de massa do surfactante puro. Acredita-se que este segundo pico esteja associado possivelmente ao sal adsorvido na superfície externa da argila (Marras *et al.*, 2008; Hedley *et al.*, 2007). Tal comportamento também foi observado nos difratogramas destas argilas, conforme presença da reflexão basal (002) em $2\theta \sim 8^\circ$. Contudo, o sal MA-BP intercalado nas galerias das bentonitas exibe o mesmo perfil apresentado pelo surfactante puro, exceto para a argila organofílica MMTOMA-BP que apresenta apenas três etapas de decomposição. Dentre estas etapas, apenas um evento relacionado à decomposição do sal MA-BP

na argila organofílica MMTOMA-BP é observado. Sugere-se que um dos sais (MA-BP) tenha sido incorporado nas galerias da argila em maior quantidade.

A adsorção de substâncias anfílicas catiônicas na interface argila/líquido é governada principalmente por dois tipos de reações: troca catiônica e adsorção de surfactantes nos sítios não trocáveis (Xi *et al.*, 2004; Marras *et al.*, 2008). Isto envolve a interação entre as cadeias carbônicas desses cátions bem como as interações entre as cadeias e a superfície da argila. Acredita-se que as cadeias do sal à base de fosfônio, diferentemente do sal alquil amônio, estejam arranjadas numa conformação predominantemente *gauche* dentro das galerias das argilas conforme observado por FTIR (Venkataraman & Vasudevan, 2001; Zhu *et al.*, 2005; Xi *et al.*, 2007). Este tipo de arranjo impediria a troca total dos cátions orgânicos com os íons de Na^+ e o surfactante livre seria adsorvido na superfície externa da argila. Esta hipótese é confirmada pelos dados apresentados na Tabela 4.7, que mostram que uma menor quantidade de sal BP foi intercalada nas galerias da argila, se comparada com a quantidade de sal MA incorporada entre as camadas das mesmas. Devido o sal MA apresentar menor efeito estérico, cabeça catiônica trimetil amônio, este pode se orientar de forma paralela à superfície das camadas de argila como bicamada lateral, conforme evidenciado por DRX. Isto justifica em primeira instância o porquê das argilas modificadas com o sal MA, embora apresentando maior quantidade de sal incorporado nas galerias das argilas, não apresentaram maior espaçamento basal. Esta observação pode ser visualizada através dos difratogramas mostrados na Figura 4.8a. Este comportamento pode ser evidenciado através de estudos teóricos baseado na modelagem molecular que será mostrado mais adiante.

Esta observação é altamente relevante do ponto de vista de intercalação de sais orgânicos em argilas. Segundo a literatura (Marras *et al.*, 2008) a adsorção de sais orgânicos na superfície da argila é verificada apenas quando se emprega um teor de sal superior a 100% da CTC da argila, ou seja, uma quantidade em excesso. De tal modo que esta quantidade de sal não tem como ser intercalada completamente nas galerias da argila, ocupando também a superfície externa da mesma. No entanto, verificou-se em nosso estudo de modificação orgânica, usando 100% da CTC da argila, que a adsorção de sais orgânicos na superfície externa da argila ocorreu principalmente quando o sal alquil fosfônio (BP) foi empregado. Tal

comportamento deve-se ao fato do sal BP apresentar maior efeito estérico e maior volume molecular, impedindo assim, a completa intercalação deste sal nas camadas da argila, uma vez que o teor de sal empregado foi equivalente a 100% da CTC da argila. É importante ressaltar que a molécula do sal adsorvido na superfície da argila se decompõe em temperaturas menores do que aquelas intercaladas nas galerias da mesma. Este resultado visa sugerir duas possibilidades de adsorção do sal orgânico na superfície da argila até então, não reportada na literatura: teor de sal orgânico superior a 100% da CTC da argila e maior impedimento estérico e volume molecular apresentado pelo sal.

Verifica-se ainda que as bentonitas modificadas com o sal MA (~21%) apresentam maior perda de surfactante do que as bentonitas modificadas com os sais BP (~14%) e MA-BP (15 – 18%) (Tabela 4.7). Embora a temperatura de decomposição máxima (T_{max}) para as bentonitas modificadas com o surfactante MA seja maior do que a temperatura de processamento do polímero PET, estas bentonitas apresentam maiores perdas de massa (~8,2%) do que às bentonitas modificadas com os sais BP (~1,3%) e MA-BP (~3,8%) a 260°C. Isto era esperado uma vez que os sais à base de amônio não são estáveis termicamente acima de 200°C e podem iniciar a degradação causando efeitos negativos no produto final (VanderHart *et al.*, 2001; Xie *et al.*, 2002). De acordo com Xie *et al.* (2001) a estabilidade térmica de argilas organofílicas depende do tipo de cátion orgânico, comprimento e número de cadeias alquílicas. Entretanto, maior estabilidade termo-oxidativa é apresentada pelas argilas organofilizadas com os sais BP e MA-BP.

Como esperado, as bentonitas organofílicas exibem uma menor temperatura de desidroxilação (T_{OH}) do que as bentonitas não modificadas, como mostrado na Tabela 4.7. Isto pode ser atribuído à menor quantidade de material inorgânico existente nas bentonitas organofílicas. Os dados também mostram que o tipo de surfactante empregado, praticamente não afeta esta transição (Xie *et al.*, 2001; Spratt *et al.*, 2008). Comparando as argilas AN, AP e MMT usadas no processo de organofilização, nota-se que a argila purificada apresentou maior temperatura de decomposição inicial, independente do sal usado. Isto pode estar associado à menor quantidade de sítios ácidos presente nesta amostra. Tal observação foi reportada por Leite *et al.* (2009).

De uma forma geral, todas as argilas organofilizadas neste estudo podem ser empregadas na preparação de nanocompósitos à base de PET, utilizando a técnica de intercalação por fusão, pois de acordo com a Tabela 4.6, as temperaturas máximas de decomposição de todas elas são superiores a temperatura de processamento do PET (260°C). Contudo, as argilas modificadas com os sais BP e MA-BP são mais indicadas para processamentos em elevadas temperaturas já que parte destas se decompõe em temperaturas superiores a 300°C. A elevada estabilidade térmica de argilas modificadas com sais à base de alquil fosfônio também foi reportada na literatura (Xie *et al.*, 2002; Arroyo *et al.*, 2006; Hedley *et al.*, 2007; Patel *et al.*, 2007; Avalos *et al.*, 2009).

Os valores de todas as perdas de massa e suas respectivas temperaturas, apresentadas pelas argilas modificadas organicamente estão reportados na Tabela 4.7. As curvas de TG e DTG das argilas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP estão mostradas no Apêndice 4.

TABELA 4.7 – Perdas de massa das argilas organofílicas.

Amostras	T _{H₂O} (°C)	H ₂ O (%)	T ₀ (°C)	T _{max} (°C)	Sal Incorporado (%)	Perda de Sal (%)	Resíduos a 260°C (%)	T _{OH} (°C)
ANOMA	54	2,66	186	272	98,77	20,86	7,41	689
APOMA	50	3,24	193	275	102,96	21,57	8,17	652
MMTOMA	53	2,66	176	273	99,89	20,68	8,78	651
ANOBP	46	0,69	224	269;343	41,01	13,98	1,09	665
APOBP	47	1,18	243	264;347	42,33	14,37	1,70	588
MMTOBP	39	0,72	239	295;356	41,65	13,90	0,94	659
ANOMA:BP	46	2,04	204	277;326	53,88	15,13	4,08	658
APOMA:BP	49	1,31	212	275;302	68,39	18,50	3,92	646
MMTOMA:BP	49	1,01	203	301	57,28	15,64	3,62	661

T_{H₂O} – temperatura de perda de água; H₂O – percentual de perda de água; T₀ – temperatura de decomposição inicial do surfactante; T_{max} – temperatura de decomposição máxima do surfactante; T_{OH} – temperatura de desidroxilação; Sal incorporado – refere-se ao teor de surfactante incorporado na argila baseada em 100% da CTC da mesma; Percentual de perda de sal – refere-se à decomposição do componente orgânico intercalado na argila.

4.1.1.7. Envelhecimento Térmico

Cada tipo de sal orgânico poderá sofrer diferentes reações de degradação, dependendo da sua estrutura química e das condições de processamento do polímero. Portanto, antes de se iniciar a produção de um artefato polimérico é necessário saber ou simular o seu comportamento, do ponto de vista de estabilidade, nas condições em que será processado (De Paoli, 2008). Com base nesta afirmação, estudo de envelhecimento térmico foi realizado nos diferentes tipos de argilas organofílicas obtidas neste estudo, visando simular a degradação destas durante o processamento dos nanocompósitos de PET em um misturador interno do reômetro de torque Haake. A resistência à degradação termo-oxidativa dos diferentes sais orgânicos empregados na modificação orgânica das argilas AN, AP e MMT será investigada antes de serem misturadas ao polímero PET para obtenção

dos híbridos, usando uma temperatura de 260°C (temperatura de processamento do polímero PET) por diferentes períodos de 5, 10 e 15min. Estas amostras foram expostas termicamente numa estufa de secagem em atmosfera de ar, a fim de avaliar qual o tempo de exposição térmica é mais favorável à degradação dos sais orgânicos. De modo a prevenir o processamento por determinado tempo, conforme simulação aqui reportada. No entanto, os eventos que caracterizam indícios de degradação podem ser acompanhados por técnicas de FTIR, DRX e inspeção visual baseada na coloração das amostras, cujos resultados serão apresentados em seguida. A utilização destas técnicas em conjunto bem como a inspeção visual das argilas organofílicas visa dar consistência ao resultado obtido.

4.1.1.7.1. Espectroscopia no Infravermelho

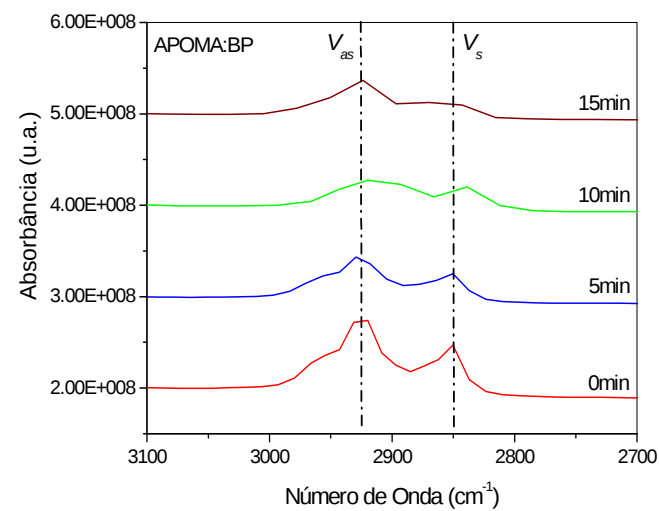
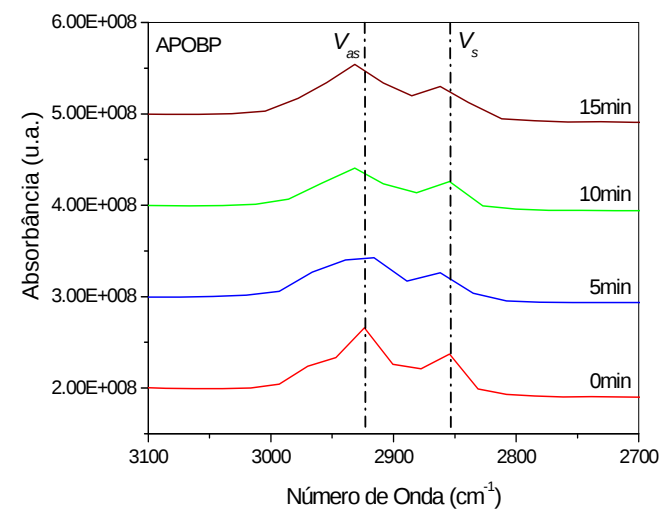
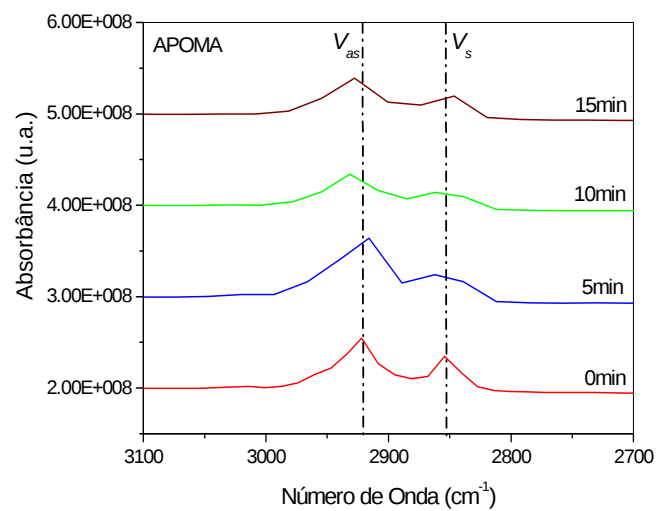
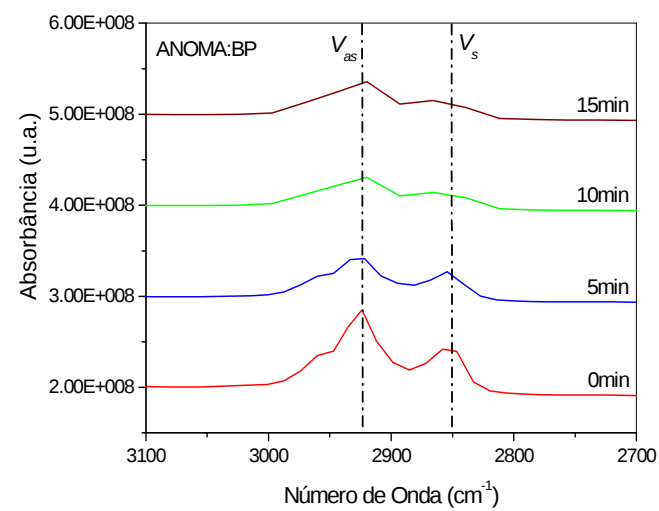
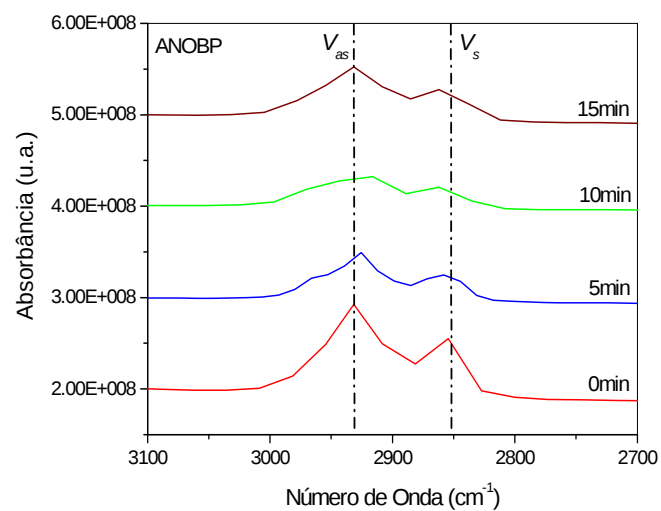
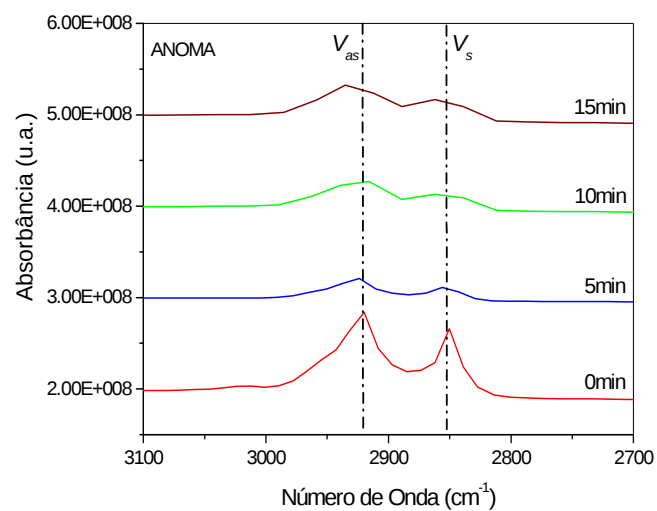
Os espectros de FTIR das bentonitas organofílicas envelhecidas termicamente, na faixa de 3100 – 2700 cm^{-1} estão apresentados na Figura 4.12 e os respectivos modos vibracionais estão listados na Tabela 4.8.

Com o aumento do tempo de aquecimento, os modos de estiramento assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_s) do grupo CH_2 , para as bentonitas modificadas com os sais BP e MA-BP permaneceram praticamente inalterados quando comparados com os modos de estiramento das referidas bentonitas não envelhecidas termicamente. Consideráveis deslocamentos para maiores números de onda (na faixa de 9 a 14 cm^{-1}) foram observados para as bentonitas modificadas com o sal MA, como indicativo de uma fase desordenada dinamicamente com maior número de conformações do tipo *gauche* (He *et al.*, 2004; Xue *et al.*, 2007). Acredita-se que esta fase desordenada pode estar associada à decomposição parcial das moléculas do surfactante confinadas nas galerias das bentonitas, uma vez que este sal pode se decompor em temperaturas acima de 200°C (Guan *et al.*, 2005). Observação semelhante sobre envelhecimento térmico usando sais de amônio tem sido reportada na literatura (Lee *et al.*, 2000; He *et al.*, 2004; Osman *et al.*, 2004; Leite, 2006).

Os espectros mostram ainda que, para um tempo de aquecimento de até 15 minutos, as intensidades das bandas pertencentes ao sal orgânico (ν_{as} e ν_s), sofreram discreta redução em função do tempo de exposição para as bentonitas

modificadas com o sal à base de alquil amônio (MA) (Figura 4.12). Isto pode ser atribuído à degradação parcial do sal MA nas galerias das bentonitas. Enquanto, as bentonitas modificadas com os sais BP e MA-BP permaneceram com suas intensidades relativamente inalteradas com o tempo de exposição térmica, o que é atribuída à maior estabilidade termo-oxidativa apresentada por estes sais, corroborando com os resultados de TG obtidos.

Através deste estudo pode-se inferir que o tempo de 15min foi suficiente para causar considerável degradação nas argilas modificadas com o sal MA, de menor estabilidade térmica, enquanto que a posição assim como a intensidade das bandas no espectro abaixo não foi praticamente variada para os sais BP e MA-BP, em virtude da sua maior estabilidade térmica. Baseada nesta afirmação pode-se prever que as argilas modificadas com os sais BP e MA-BP apresentarão possivelmente quando intercaladas ao polímero PET maiores temperaturas de decomposição térmica. Tal previsão será comprovada mais adiante por análise termogravimétrica. Por esta razão, o tempo de 15min foi escolhido para investigação usando DRX e inspeção visual para os diferentes tipos de argilas organofílicas, visando evidenciar que o tempo de 15min tende a maior degradação e, portanto, não seria adequado para o processamento dos híbridos de PET.



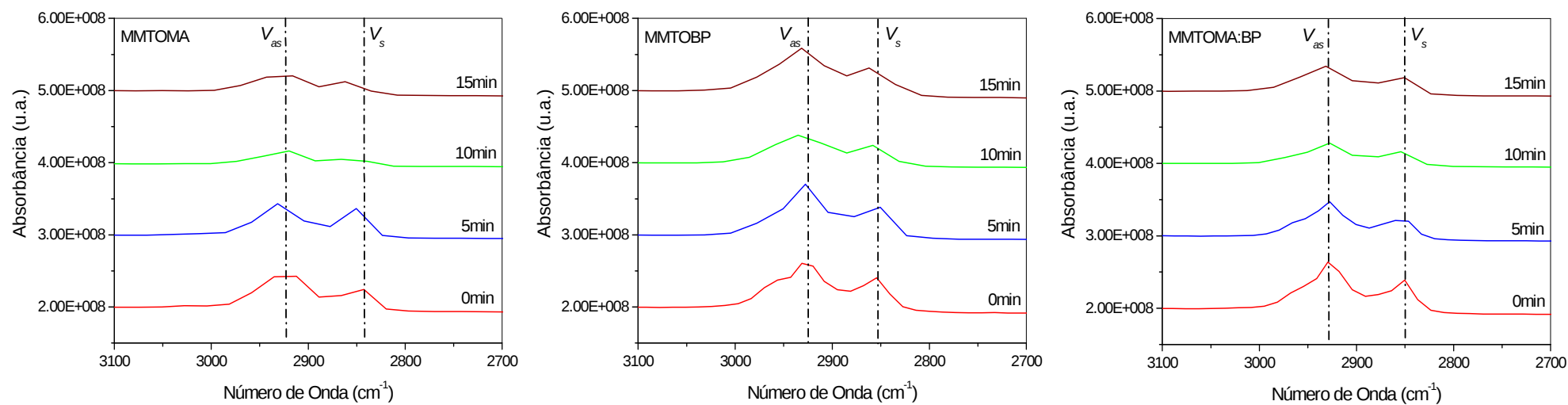


FIGURA 4.12 – Espectros no infravermelho das argilas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por tempos de 5, 10 e 15 minutos.

TABELA 4.8 – Bandas de absorção das argilas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 5, 10 e 15 minutos.

Amostras	Modos Vibracionais (cm ⁻¹)							
	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$				$\nu_s(\text{CH}_2)$			
	Tempos de exposição térmica (min)				Tempos de exposição térmica (min)			
	0	5	10	15	0	5	10	15
ANOMA	2921	2923	2924	2935	2850	2855	2859	2861
APOMA	2921	2915	2930	2928	2850	2861	2861	2846
MMTOMA	2921	2931	2919	2916	2850	2850	-----	2861
ANOBP	2927	2925	2915	2932	2854	2858	2861	2862
APOBP	2926	2916	2931	2931	2854	2861	2854	2862
MMTOBP	2928	2927	2935	2931	2853	2850	2858	2862
ANOMA:BP	2924	2921	2920	2920	2852	2853	2862	2865
APOMA:BP	2926	2929	2921	2923	2850	2850	2838	2843
MMTOMA:BP	2929	2927	2928	2930	2850	2853	2854	2851

4.1.1.7.2. Difratometria de Raios X

Outra forma de se avaliar a estabilidade termo-oxidativa dos surfactantes MA, BP e MA-BP incorporados nas bentonitas organofílicas, envelhecidas termicamente a 260°C por 15min é através do espaçamento basal das bentonitas, analisadas por DRX, como mostrado na Figura 4.13. A Tabela 4.9 exibe os valores de d_{001} para as bentonitas organofílicas antes e depois de envelhecidas termicamente. Através destes difratogramas, observa-se que as reflexões basais (001) para todas as bentonitas organofílicas após tratamento térmico diminuíram quando comparadas às das bentonitas organofílicas não tratadas termicamente. Isto pode ser atribuída à liberação parcial de moléculas orgânicas pela decomposição termo-oxidativa destes surfactantes nas galerias das bentonitas. Resultados semelhantes foram reportados na literatura (Menéndez *et al.*, 1993; Bora *et al.*, 2000). Considerável redução, em torno de 35% no d_{001} , foi verificada para as

bentonitas modificadas com o sal alquil amônio (MA) como resultado da baixa estabilidade térmica do surfactante. Quanto ao tipo de bentonita percebe-se indício de que a MMT é levemente susceptível a degradação do que as demais bentonitas, AN e AP, o que pode ser atribuída à presença de uma maior quantidade de sítios catalíticos nesta argila, como evidenciado por análise química e FTIR.

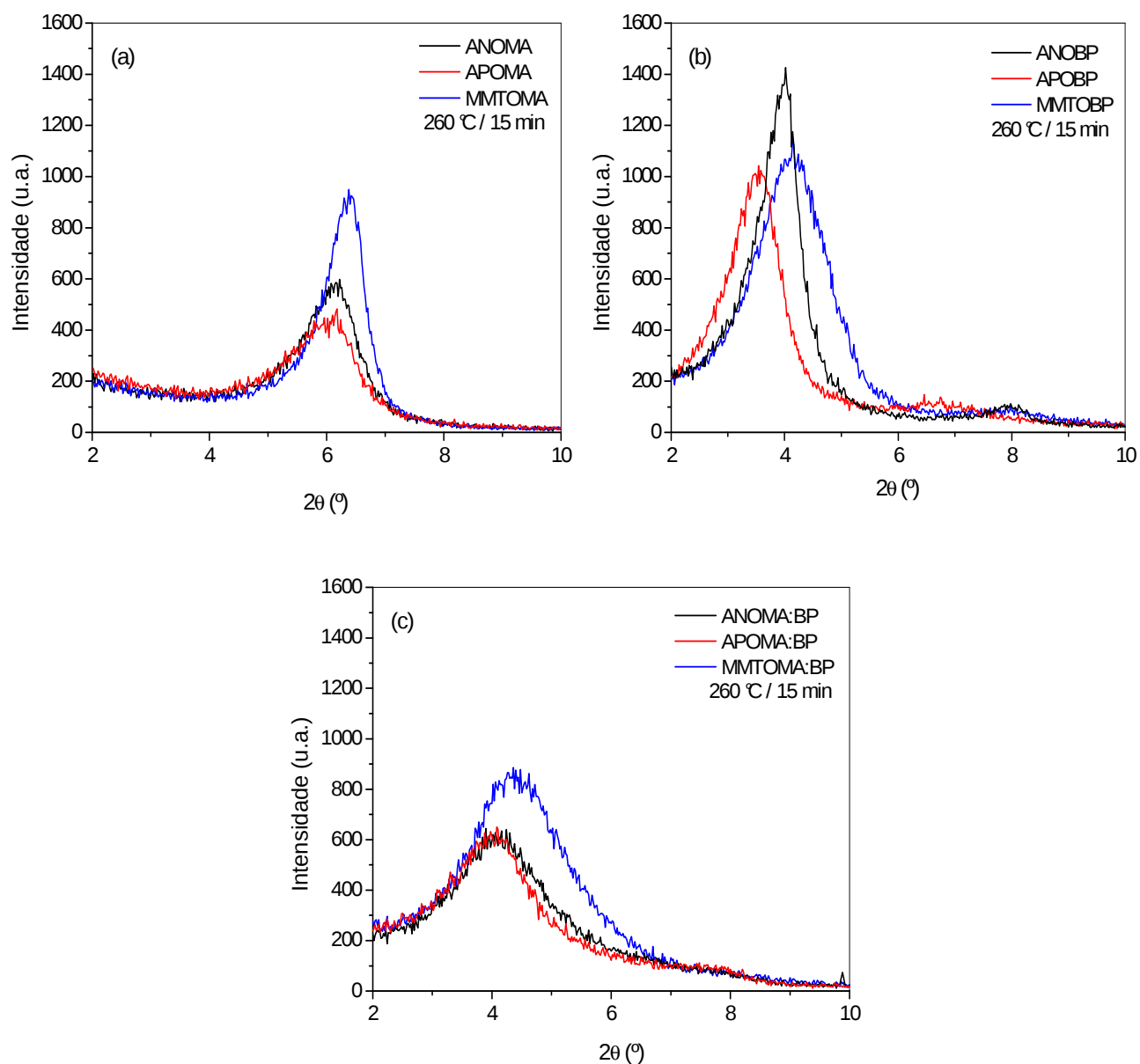


FIGURA 4.13 – Difrátogramas das argilas modificadas com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c), envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos.

TABELA 4.9 – Espaçamentos basais (d_{001}) das bentonitas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos.

Amostras	d_{001} (nm)		
	Não Envelhecidas a	Envelhecidas a	%
	260°C	260°C	Redução
ANOMA	1,92	1,42	35
APOMA	1,92	1,43	34
MMTOMA	1,90	1,38	37
ANOBP	2,29	2,20	4
APOBP	2,47	2,33	6
MMTOBP	2,29	2,13	7
ANOMA:BP	2,27	2,17	4
APOMA:BP	2,32	2,16	7
MMTOMA:BP	2,10	2,02	4

A degradação térmica dos sais de amônio geralmente se procede por eliminação de Hoffman, produzindo α -olefinas, aminas ou intermediários. De acordo com o mecanismo de degradação Hoffman, a decomposição do sal de amônio deixa prótons ácidos na superfície da argila causada pela cisão do carbono- β como mostrada na Figura 4.14 (Leite *et al.*, 2009). Estes sítios ácidos provavelmente exercem efeito catalítico durante o estágio inicial de decomposição do material orgânico dentro da argila organofílica (Ramos Filho *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2009). Estes prótons podem atuar como sítios ácidos de Bronsted e, assim promover a degradação do polímero (Fornes *et al.*, 2003; Ramos Filho *et al.*, 2005; Kiliaris *et al.*, 2009). Com base nestes resultados, confirmam-se mais uma vez que as bentonitas modificadas com os sais BP e MA-BP são mais estáveis termo-oxidativamente do que as modificadas com o sal MA.

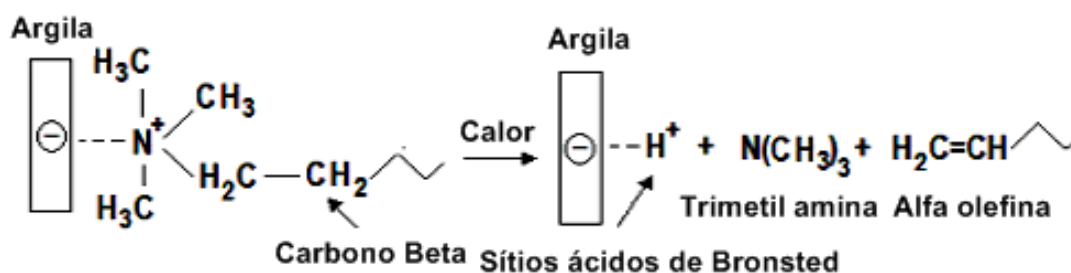


FIGURA 4.14 – Esquema da reação via eliminação Hoffman de argilas organofílicas baseada no mecanismo geral proposto por Fornes *et al.* (2003).

4.1.1.7.3. Aspecto Visual

A estabilidade termo-oxidativa dos sais orgânicos nas bentonitas pode ainda ser avaliada com base na coloração das bentonitas organofílicas envelhecidas termicamente, mediante inspeção visual. A Figura 4.15 apresenta as bentonitas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15min. Nota-se que a coloração das bentonitas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, não envelhecidas termicamente, tende a um marrom claro, sendo a MMT independente dos surfactantes usados na modificação orgânica a de coloração mais clara. Por outro lado, após o envelhecimento térmico, a MMT com diferentes surfactantes apresenta coloração mais escura (preta) do que as demais bentonitas organofílicas (marrom). A coloração mais escura da bentonita organofílica MMTOMA pode estar associada à maior decomposição do sal orgânico devido à presença de uma maior quantidade de sítios catalíticos ativos na argila MMT (Leite *et al.*, 2009). Isto sugere que a degradação do surfactante durante a preparação dos nanocompósitos, pelo processo de intercalação por fusão, está associada não só a baixa estabilidade do surfactante acima de 200°C, mas também ao tipo de argila empregada na modificação orgânica. Neste caso o tipo de bentonita, baseada na composição química, foi responsável pela degradação do surfactante e, conseqüentemente, pela sua menor estabilidade termo-oxidativa.

De acordo com estes resultados, pode-se concluir que dentre os três tipos de bentonitas aqui analisados, a bentonita AP modificada com a mistura dos sais MA-BP parece mais promissora para a preparação de nanocompósitos de PET, devido à menor quantidade de sítios catalíticos e maior estabilidade termo-oxidativa, conforme evidenciado por análise química, FTIR e termogravimetria.

Amostras não envelhecidas termicamente



Amostras envelhecidas a 260°C / 15min



ANOMA

APOMA

MMTOMA

Amostras não envelhecidas termicamente



Amostras envelhecidas a 260°C / 15min



ANOBP

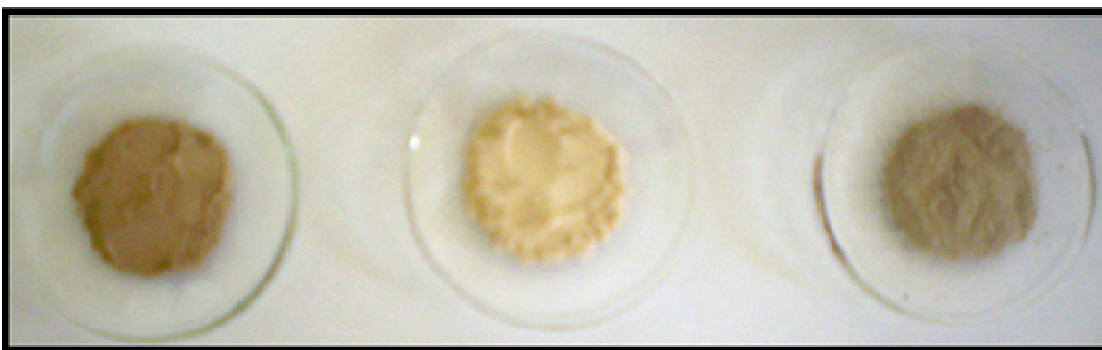
APOBP

MMTOBP

Amostras não envelhecidas termicamente



Amostras envelhecidas a 260°C / 15min



ANOMA:BP

APOMA:BP

MMTOMA:BP

FIGURA 4.15 – Imagens das bentonitas AN, AP e MMT modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos.

4.1.2. Caracterização da Bentonita Purificada Modificada com a Mistura dos Surfactantes MA-BP Contendo Teores Variados de MA e BP

Tendo por base as caracterizações das bentonitas AN, AP e MMT modificadas organicamente com diferentes surfactantes como mencionados acima, concluiu-se que a bentonita purificada modificada com o sal MA-BP na proporção 1:1 (APOMA:BP) apresentou melhores resultados quanto à menor quantidade de sítios catalíticos e, principalmente maior estabilidade termo-oxidativa. Contudo, existem dois parâmetros essenciais que devem ser levados em conta na preparação de nanocompósitos poliméricos: afinidade carga/matriz e estabilidade térmica da argila organofílica, principalmente quando elevadas temperaturas estão envolvidas na preparação dos nanocompósitos (Cho *et al.*, 2001; Dennis *et al.*, 2001; Sánchez-

Solís *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005). Então, visando unir as características de ambos os sais orgânicos, ou seja, afinidade carga/matriz favorecida pelo sal MA e maior estabilidade térmica promovida pelo sal BP, objetivou-se modificar a bentonita purificada com o sal MA-BP a uma razão em massa de 3:1, 9:1, 19:1 e 49:1, respectivamente, e assim investigar as propriedades morfológicas e térmicas das argilas organofílicas a fim de avaliar até que proporção de ambos os sais MA e BP a estabilidade térmica é mantida ou melhorada quando comparada com a amostra APOMA:BP. É importante ressaltar que os elevados teores do sal MA na mistura MA-BP foram empregados devido este sal ser economicamente viável além de conferir maior interação entre ambos os componentes carga/matriz. Por outro lado, a redução nos teores do sal BP em relação ao sal MA, deve-se ao fato deste sal apresentar elevado custo e também não proporcionar afinidade com o polímero PET. Espera-se obter a melhor composição de argila organofílica que favoreça na produção de nanocompósitos de PET com maior estabilidade térmica. Estes resultados serão discutidos a seguir.

4.1.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de FTIR tem sido extensivamente usada para provar o ambiente molecular do surfactante confinado nas galerias da bentonita (Vankataraman & Vasudevan, 2001). A Figura 4.16 mostra os espectros de FTIR do surfactante MA-BP contendo diferentes proporções de MA e BP e das bentonitas modificadas com os referidos surfactantes.

A introdução de surfactantes no espaçamento interlamelar da argila causa deslocamento nos modos de estiramentos assimétrico ν_{as} e simétrico ν_s do grupo CH_2 . Este deslocamento depende fortemente da quantidade de surfactante e de sua orientação entre as lamelas da argila, sendo função também da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura (Zhu *et al.*, 2005) e, pode ser quantitativamente monitorada pelo deslocamento das frequências nos espectros de FTIR.

Como mostrado na Figura 4.16, as frequências de ambos os modos vibracionais, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$, para a bentonita purificada modificada com o sal MA-BP contendo teores variados de MA e BP, deslocaram-se em alguns casos para

maiores e em outros casos para menores números de onda. Com o aumento no teor do sal MA na mistura dos sais MA-BP de 1:1 para 3:1, 9:1 e 19:1, respectivamente, os modos de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$ das bentonitas organofílicas foram deslocados para maiores números de onda quando comparados com os modos vibracionais dos surfactantes puro, em concordância com os resultados reportados na literatura (Vaia *et al.*, 1995; Xi *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2005). Isto sugere que as cadeias do surfactante confinadas nas galerias da argila apresentaram uma maior quantidade de conformações do tipo *gauche* devido às interações entre as moléculas alquílicas serem muito fracas. Comportamento semelhante foi reportado na literatura (Vankataraman & Vasudevan, 2001; Zhu *et al.*, 2005; Xue *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2009). Notável deslocamento foi observado, especialmente para a argila APO3MA:BP em torno de 18 cm^{-1} , caracterizando uma maior desordem no sistema. Acredita-se que o sal alquil fosfônio (BP), presente em maior quantidade nesta composição, seja o responsável pela desordem causada no ambiente molecular desta bentonita organofílica, podendo estar relacionado ao efeito estérico e maior volume apresentado por este sal na mistura MA-BP intercalada na argila (Li & Ishida, 2003; Xi *et al.*, 2007; Patel *et al.*, 2007). Por outro lado, a inserção do sal MA-BP numa razão em massa de 49:1 na bentonita AP não alterou seu deslocamento, mantendo-se praticamente o mesmo modo vibracional $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ do surfactante puro, como pode ser observado na Figura 4.16a e b. Isto significa que as moléculas do sal 49MA:BP intercalada nas galerias da argila adotaram uma conformação essencialmente *anti*. Tal fato sugere que este tipo de conformação na referida amostra (APO49MA:BP) se deve ao maior teor do sal MA na mistura 49MA:BP, conduzindo a um aumento na densidade de empacotamento das cadeias alquil amônio, uma vez que este sal apresenta menor efeito estérico do que o sal alquil fosfônio.

De acordo com Li & Ishida (2003) e Xi *et al.* (2007) quando a concentração de cadeias alquílicas aumenta, mas dentro de uma faixa onde estas cadeias são mantidas em total contato com a superfície dos silicatos, o aumento da concentração resulta no aumento da interação entre as moléculas alquílicas. Isto é refletido no maior número de conformações *anti* com deslocamentos dos modos vibracionais para menores números de onda. Este deslocamento pode ser melhor visualizado numa escala ampliada como mostrada na Figura 4.16b.

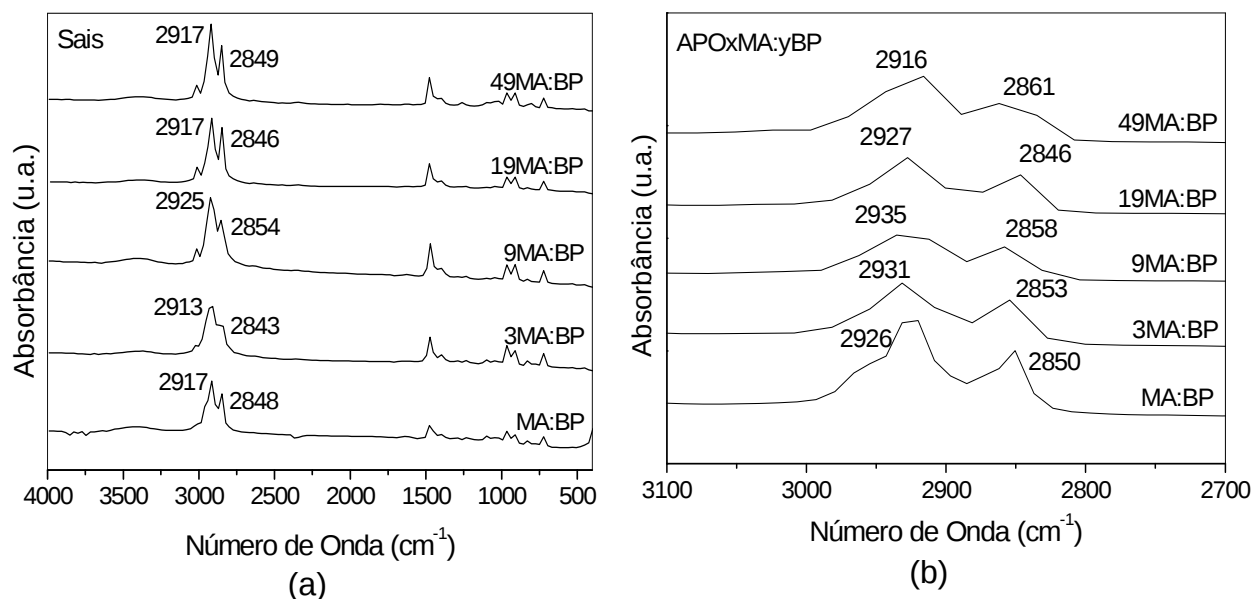
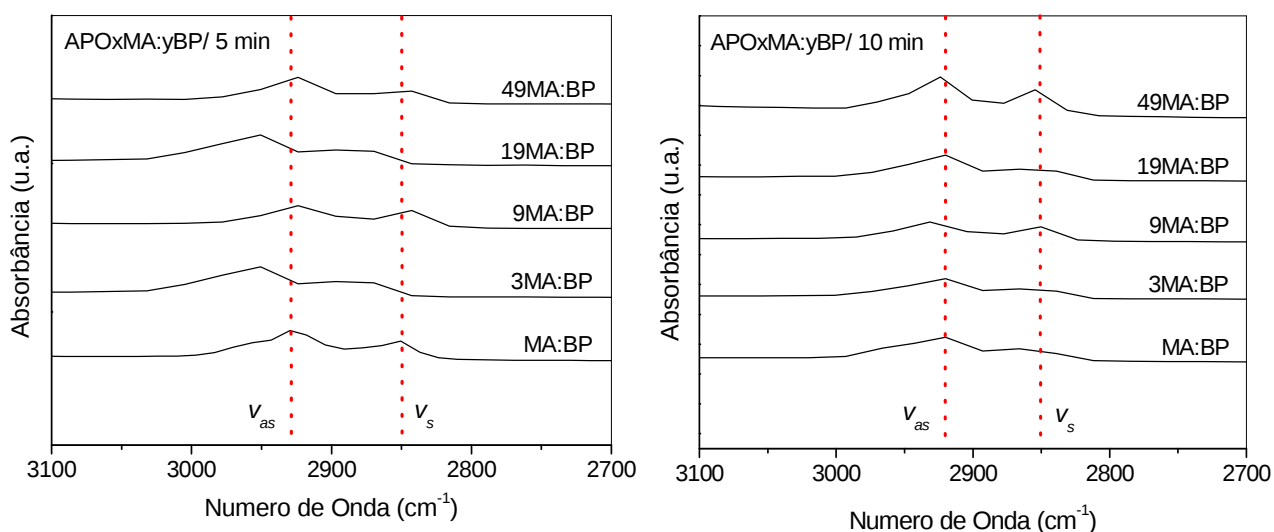


FIGURA 4.16 – Espectros no infravermelho na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ do sal orgânico MA-BP contendo teores variados de MA e BP (a) e de $3100 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ da argila AP modificada com os respectivos sais (b).

4.1.2.2. Envelhecimento Térmico

Para investigar se o surfactante empregado na modificação orgânica da argila realmente sofre degradação durante a preparação dos nanocompósitos de PET, a argila AP modificada com a mistura dos surfactantes MA-BP contendo teores variados de MA e BP foi mantida em estufa ao ar a 260°C (temperatura de processamento do polímero PET) por 5, 10 e 15 minutos e, então caracterizadas por FTIR na faixa de $3100 - 2700 \text{ cm}^{-1}$. Este estudo tem como finalidade simular a degradação dos sais nas argilas, usando a temperatura de processamento do PET em diferentes tempos de exposição térmica. A determinação de tal condição é ideal para se definir o tempo necessário para fundir o polímero e misturar com a argila organofílica sem causar efeitos negativos no produto final, ou seja, degradação. Uma vez que quanto maior o tempo de mistura, maior será o cisalhamento nos equipamentos de mistura e processamento e, conseqüentemente, maior tendência a degradação dos sais orgânicos, principalmente aqueles de menor estabilidade térmica, não desejável para se alcançar propriedades otimizadas no produto final.

Os espectros de FTIR estão mostrados na Figura 4.17 e os modos vibracionais das argilas organofílicas estão listados na Tabela 4.10. Quando as argilas organofílicas são expostas a 260°C por diferentes períodos observa-se que a intensidade dos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH₂ pertencentes ao sal MA-BP na argila AP, diminui gradualmente à medida que o tempo de exposição aumenta. Esta diminuição indica que nestas condições, parte do sal orgânico se decompõe, embora os espectros ainda mostrem a presença do mesmo nas respectivas amostras. Como o sal MA-BP é uma mistura composta dos sais alquil amônio e fosfônio e como os sais à base de amônio não são estáveis termicamente acima de 200°C, conforme reportado na literatura (Fornes *et al.*, 2003; Shah & Paul, 2006; Monticelli *et al.*, 2007; Cervantes *et al.*, 2007; Leszczynska *et al.*, 2007; Calderon *et al.*, 2008), pode-se inferir que a redução na intensidade das bandas, características do surfactante, esteja associada à decomposição parcial do sal MA presente na mistura (MA-BP). É possível também que o sal BP seja o responsável pela presença de discretas bandas pertencentes ao sal usado no processo de modificação orgânica, uma vez que este apresenta maior estabilidade térmica conforme reportado na literatura (Xie *et al.*, 2002; Arroyo *et al.*, 2006; Patel *et al.* 2007; Hedley *et al.*, 2007; Calderon *et al.*, 2008). De acordo com Guan *et al.* (2006) compostos a base de fósforo podem atuar como estabilizantes para inibir as reações que causam degradação das argilas organofílicas.



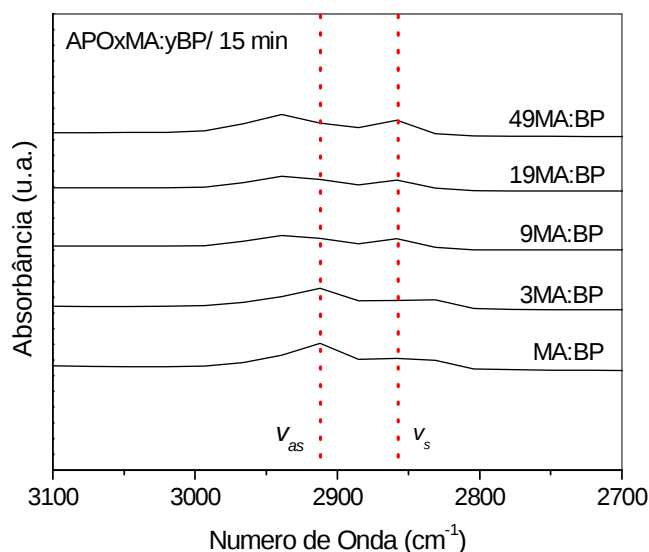


FIGURA 4.17 – Espectros no infravermelho da argila purificada modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP, envelhecidas termicamente a 260°C por 5 (a), 10 (b) e 15 (c) minutos.

TABELA 4.10 – Bandas de absorção da argila purificada modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP, não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 5, 10 e 15 minutos.

APOxMA:yBP	Modos Vibracionais (cm ⁻¹)							
	ν_{as} (CH ₂)				ν_s (CH ₂)			
	Tempos de exposição térmica (min)				Tempos de exposição térmica (min)			
	0	5	10	15	0	5	10	15
1MA:BP	2919	2929	2918	2912	2850	2850	2866	2830
3MA:BP	2031	2950	2918	2912	2853	2868	2866	2831
9MA:BP	2935	2923	2930	2937	2858	2842	2848	2858
19MA:BP	2927	2950	2918	2937	2846	2869	2866	2858
49MA:BP	2916	2924	2922	2939	2861	2842	2853	2858

Nota-se ainda, variação na posição das bandas com o tempo de exposição. Os modos de estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ deslocaram na faixa de $2923 - 2950 \text{ cm}^{-1}$, $2918 - 2930 \text{ cm}^{-1}$ e $2912 - 2939 \text{ cm}^{-1}$ por tempos de 5, 10 e 15 minutos, respectivamente, quando comparados aos modos assimétrico das respectivas argilas organofílicas sem envelhecimento térmico (Tabela 4.10).

Verifica-se que para um tempo de 5 minutos, as $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ deslocam para maiores números de onda, como mostrado na Figura 4.17a. Isto significa que as transformações conformacionais ocorreram, conduzindo a uma fase desordenada dinamicamente (líquido) (Osman *et al.*, 2004). Isto também pode ser atribuído à maior mobilidade das cadeias do surfactante quando energia extra é fornecida com o aumento da temperatura. Neste estágio, os íons orgânicos dentro das galerias da argila podem se mover livremente devido à energia extra fornecida pelo aquecimento contribuir para que os íons orgânicos superem as várias restrições de mobilidade (He *et al.*, 2004). Com o aumento no tempo de exposição térmica para 10 minutos (Figura 4.17b), as $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ deslocam-se para menores números de onda. Neste caso as moléculas adotam um estado ordenado devido a um aumento nas interações das cadeias do sal e da densidade de empacotamento. No estado ordenado, as cadeias alquílicas se arranjam preferencialmente na conformação *anti* (Casal *et al.*, 1982).

Para um tempo de 15 minutos, verificam-se diferentes deslocamentos (Figura 4.17c e Tabela 4.10), um para menores números de onda quando se tem uma razão em massa de 1:1 e 3:1 do sal MA-BP, respectivamente, nas argilas (APO1MA:BP, APO3MA:BP), onde o tipo de conformação preferencialmente *anti* é mantida e outro para maiores números de onda quando a quantidade do sal MA é aumentada na mistura MA-BP contendo razões em massa de 9:1, 19:1 e 49:1, respectivamente, nas argilas (APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP), característica de uma estrutura moderadamente desordenada (*gauche*). Esta transição de *anti* para *gauche* à medida que se aumenta o teor do sal MA na mistura MA-BP da argila, pode estar associada à degradação parcial do sal alquil amônio presente nestas misturas em maior quantidade do que o sal alquil fosfônio (mais estável termicamente). Esta observação é também avaliada em função da redução da intensidade das bandas assimétricas e simétricas do grupo CH_2 , especialmente para um tempo de 15 minutos de exposição térmica, como mostrada na Figura

4.17c. Segundo Lee *et al.* (2000) o deslocamento da $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ após tratamento térmico para maiores números de onda se deve a um aumento do espaço disponível nas galerias da argila pela liberação de moléculas orgânicas. A posição da banda de estiramento simétrica $\nu_s(\text{CH}_2)$ também variou para os três casos.

De acordo com estes dados observa-se que o tempo de até 10 minutos de envelhecimento térmico simulado para as argilas organofílicas se mostrou ideal para o processamento por fusão dos nanocompósitos de PET/argila organofílica.

4.1.2.3. Difratometria de Raios X

Os difratogramas da argila purificada não modificada e modificada organicamente com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP e seus respectivos dados estão apresentados na Figura 4.18 e Tabela 4.11, respectivamente.

O espaçamento basal (d_{001}) da argila não modificada (AP) foi de 1,36 nm. Após a modificação orgânica com o sal MA-BP foi observado um aumento no d_{001} de 1,36 nm (AP) para 2,32 nm (APOMA:BP), 1,87 nm (APO3MA:BP), 1,85 nm (APO9MA:BP), 1,83 nm (APO19MA:BP) e 1,89 nm (APO49MA:BP). O maior aumento no d_{001} observado para a amostra APOMA:BP (70%) pode ser atribuído à maior desordem no sistema, como evidenciado por FTIR (Item 4.1.3, Figuras 4.5b e c), adotando um arranjo pseudo-tricamada, quando o sal alquil fosfônio é empregado de forma pura ou na mistura 1:1 do sal MA-BP. Para as demais amostras verifica-se um d_{001} de aproximadamente 1,86 nm. Para estes casos, as cadeias alquílicas parecem exibir uma estrutura em bicamada. Esta observação está de acordo com o reportado na literatura (Torok *et al.*, 1999; Calderon *et al.*, 2008). Observa-se também que quando o teor do sal alquil fosfônio (BP) é diminuído em função da quantidade do sal alquil amônio (MA) na mistura MA-BP em relação à proporção 1:1, há uma diminuição no d_{001} das bentonitas organofílicas (com exceção da amostra APO49MA:BP) e um aumento gradual na intensidade do pico de difração (001). Nestas amostras predominam maiores teores do sal alquil amônio (MA) que por apresentarem menor efeito estérico, tendem a um estado mais ordenado, também observado por FTIR (Item 4.1.3, Figura 4.5a) (Li & Ishida, 2003; Xi *et al.*, 2007).

Observa-se ainda (Figura 4.18) que a amostra APO3MA:BP apresenta o pico de difração (001) mais alargado e de menor intensidade do que às demais amostras. Isto pode ser indicativo de um maior grau de desordem (conformações *gauche*) conforme analisado por FTIR (Item 4.1.8.1), sugerindo uma morfologia parcialmente esfoliada. Esta observação está de acordo com os dados de DRX reportado por Ammala *et al.* (2008). Com base nestes resultados, o aumento no d_{001} da bentonita pode estar sendo mais influenciada pela presença do sal alquil fosfônio do que pelo sal alquil amônio na mistura MA-BP devido possivelmente ao volume da cabeça catiônica (tributil amônio). Evidência deste comportamento pode ainda ser observada no estudo teórico de modelagem molecular que será apresentado adiante.

O espaçamento basal reflete a proporção interlamelar ocupada por compostos orgânicos (Marras *et al.*, 2008). De acordo com Calderon *et al.* (2008) surfactantes de baixa massa molar (curtas cadeias alquílicas) conduzem ao menor espaçamento basal ($\sim 1,84$ nm), correspondendo a um arranjo bicamada de cadeias alquílicas. Por outro lado, surfactantes de maior massa molar produzem argilas organofílicas com maior espaçamento basal ($\sim 2,32$ nm) e exibem uma estrutura pseudo-tricamada.

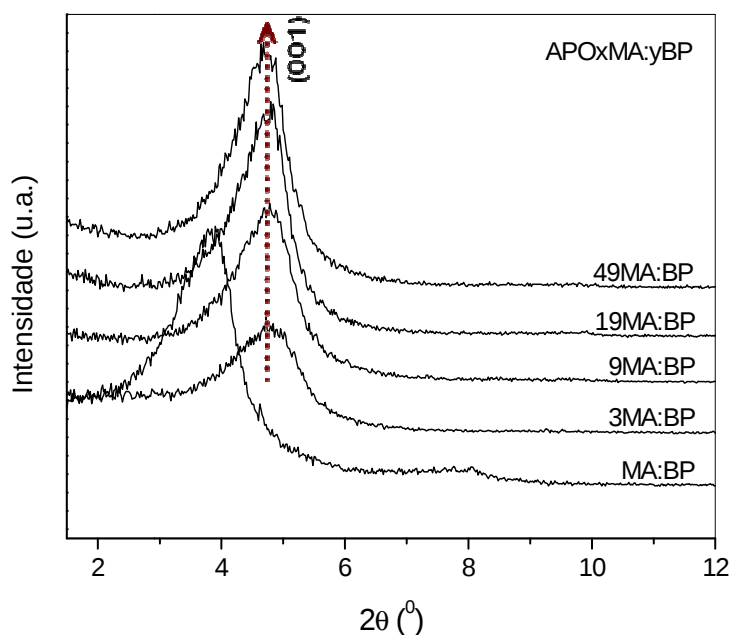


FIGURA 4.18 – Difratogramas da argila purificada não modificada e modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

TABELA 4.11 – Espaçamentos basais da argila AP não modificada e modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

Amostras	2θ (°)	d₀₀₁ (nm)	% Aumento
AP	6,49	1,36	-----
APOMA:BP	3,81	2,32	70
APO3MA:BP	4,72	1,87	37
APO9MA:BP	4,77	1,85	36
APO19MA:BP	4,80	1,83	34
APO49MA:BP	4,65	1,89	39

4.1.2.4. Análise Termogravimétrica

As curvas de TG e DTG e os dados de temperatura de decomposição máxima do sal MA-BP contendo diferentes teores de ambos os sais MA e BP, estão apresentadas na Figura 4.19 e Tabela 4.12.

A mistura dos sais MA-BP para todas as bentonitas estudadas, apresentaram mais de uma etapa de perda de massa. À medida que o teor do sal MA na mistura MA-BP foi aumentado, as etapas de decomposição da mistura diminuíram para três e dois estágios, apresentando perfis de perda de massa em função da temperatura semelhantes. Aumentos nas temperaturas de decomposição máxima para todas as misturas MA-BP foram observados em relação à composição 1:1 MA:BP. Sugere-se que todos estes sais possam ser úteis na preparação de argilas organofílicas termicamente estáveis.

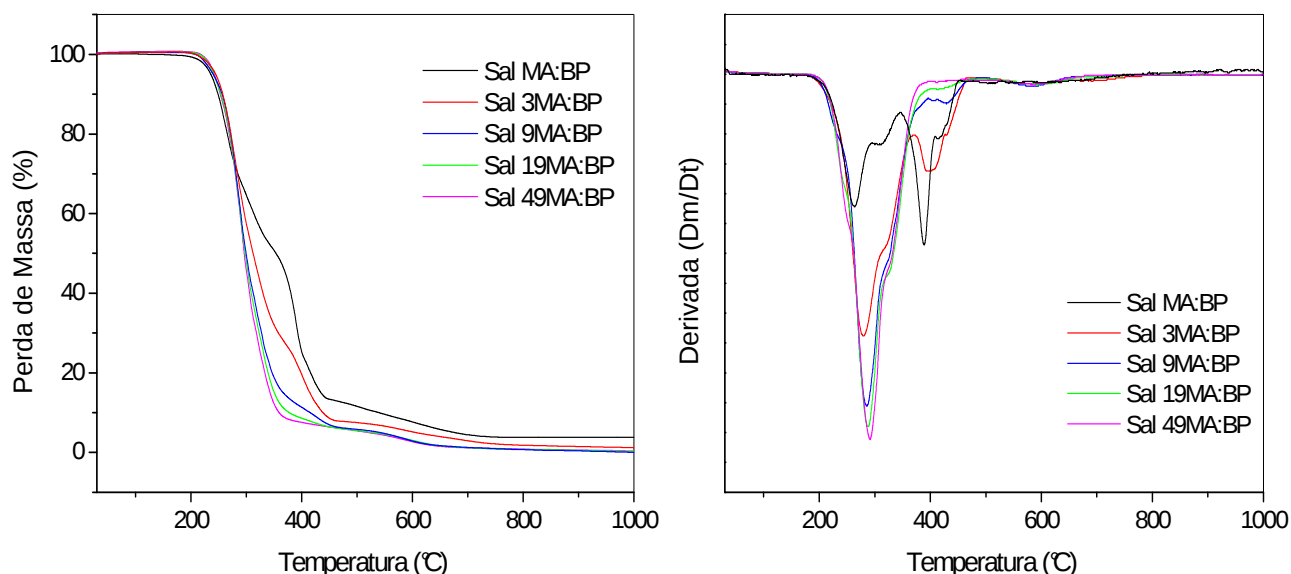


FIGURA 4.19 – Curvas de TG e DTG da mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP, respectivamente.

TABELA 4.12 – Temperaturas de decomposição máxima da mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

Amostras	T _{max} (°C)			
	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa	4ª Etapa
Sal 1MA:BP	263	309	389	414
Sal 3MA:BP	279	321	395	581
Sal 9MA:BP	286	429	585	-----
Sal 19MA:BP	288	592	-----	-----
Sal 49MA:BP	291	327	-----	-----

A Figura 4.20 apresenta as curvas de TG para a argila AP não modificada e modificada com o sal MA-BP contendo teores variados de MA e BP. As etapas de decomposição destas amostras estão mostradas na Tabela 4.13.

A bentonita AP modificada com o sal MA-BP exibiu três transições térmicas seguida do processo de decomposição. A quantidade de água interlamelar foi apreciavelmente reduzida após a modificação orgânica para todas as bentonitas organofílicas (Osman *et al.*, 2003; Hedley *et al.*, 2007). Considerável redução foi observada, especialmente para a amostra APOMA:BP, sendo consistente com o

maior grau de hidrofobicidade dos íons alquil fosfônio, presentes nesta amostra em maior quantidade (Hedley *et al.*, 2007; Patel *et al.*, 2007). Contudo, a temperatura de volatilização da água também foi reduzida.

Entre 200 e 400°C, a argila AP não apresentou qualquer mudança induzida termicamente. Portanto, os picos nesta região para todas as bentonitas organofílicas foram atribuídos à decomposição do surfactante (Xie *et al.*, 2001; Xie *et al.* 2002) na faixa de 282 a 292°C e a perda de massa ocorreu em uma única etapa, exceto para a amostra APOMA:BP que apresentou duas etapas de decomposição, uma pertencente ao sal MA (274°C) e a outra ao sal BP (302°C), presentes em maiores quantidades na mistura 1:1 MA:BP. Todas as bentonitas organofílicas apresentaram perdas de massa semelhantes (~16%) e inferiores a da bentonita APOMA:BP (~19%), indicando melhora na estabilidade termo-oxidativa.

Com base nestes resultados, observa-se estabilidade termo-oxidativa praticamente constante à medida que o teor do sal MA na mistura MA-BP é aumentada na bentonita AP em relação à composição 1:1 APOMA:BP, o que não era esperado. Este comportamento pode ser atribuído aos elevados teores do sal MA na mistura MA-BP tenderem a um estado ordenado, com maior densidade de empacotamento, principalmente quando o teor de sal BP é reduzido na mistura. Este tipo de morfologia requer elevadas temperaturas para que as moléculas dos sais orgânicos superem às várias restrições de movimento. Por esta razão, é importante ressaltar que pequenos teores do sal BP na mistura MA-BP já é suficiente para garantir estabilidade térmica necessária para o processamento em elevadas temperaturas, e como o sal MA é mais barato, a adição de elevados teores do sal MA é altamente desejável devido à maior afinidade carga/matriz essencial para a obtenção de nanocompósitos poliméricos.

Através da Tabela 4.13, verifica-se praticamente os mesmos valores (~69%) de intercalação do sal MA-BP nas galerias da bentonita AP, exceto para a amostra APO3MA:BP, cujo percentual de sal foi de 61%.

Os resíduos carbonáceos formados a 260°C aumentaram levemente em função do aumento no teor do sal MA na mistura MA-BP para todas as bentonitas organofílicas. Este discreto aumento demonstra a susceptibilidade a decomposição do sal alquil amônio. Comportamento semelhante tem sido observado por Guan *et al.* (2005) e Hedley *et al.* (2007). Mesmo assim verifica-se que a

estabilidade termo-oxidativa das diferentes composições de bentonitas organofílicas não é alterada como mostrada na Tabela 4.13.

Segundo estes resultados, a introdução de teores variados do sal MA-BP na bentonita AP resultou em maior estabilidade termo-oxidativa em relação à amostra APOMA:BP. Contudo, esta melhoria foi semelhante para todas as bentonitas organofílicas. Dessa forma, pode-se concluir que todas as bentonitas organofílicas produzidas neste estudo podem ser potencialmente úteis na obtenção de nanocompósitos de PET com consideráveis propriedades térmicas.

As curvas de TG e DTG da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP estão mostradas no Apêndice 5.

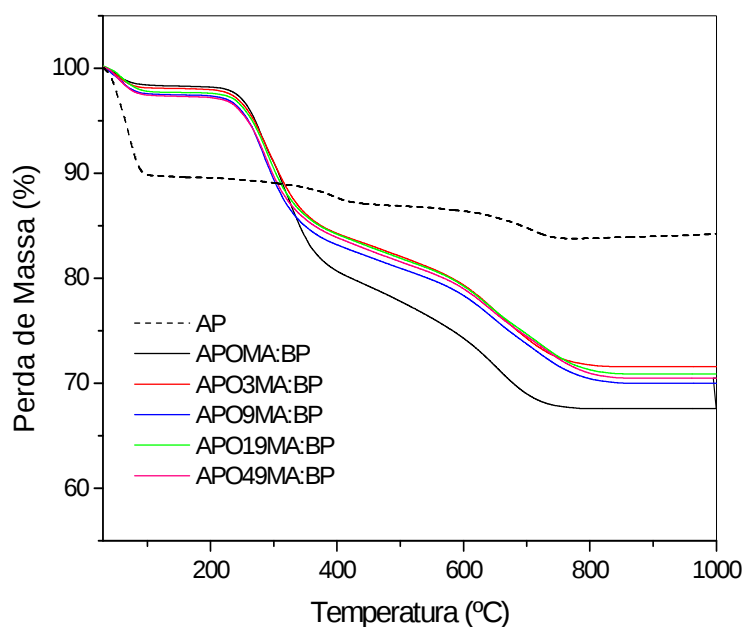


FIGURA 4.20 – Curvas de TG da bentonita AP não modificada e modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

TABELA 4.13 – Perdas de massa da argila AP não modificada e modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

Amostras	T _{H₂O} (°C)	H ₂ O (%)	T _{max} (°C)	Perda de Sal (%)	Sal Incorporado (%)	Resíduos a 260°C (%)
AP	71	10,25	-----	-----	-----	-----
APOMA:BP	49	1,31	275 - 302	18,50	68,39	3,71
APO3MA:BP	53	2,00	292	15,40	61,09	4,02
APO9MA:BP	58	2,59	282	16,34	70,12	4,34
APO19MA:BP	57	2,46	292	15,62	68,12	4,96
APO49MA:BP	54	2,76	291	15,71	69,59	5,11

T_{H₂O} – temperature de volatilização da água; H₂O – percentual de perda de água; T_{max} – temperatura de decomposição máxima do surfactante.

4.2. Caracterização dos Híbridos de PET

4.2.1. Caracterização dos Híbridos de PET Contendo 1% em Massa das Argilas Modificadas com os Sais MA, BP e MA-BP

4.2.1.1. Difractometria de Raios X

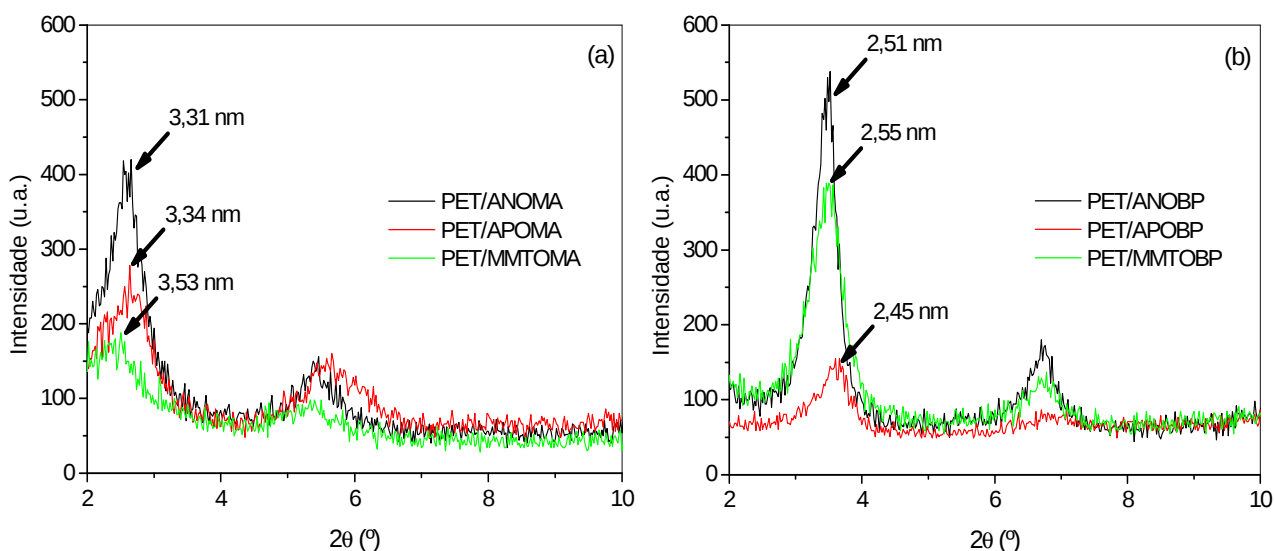
Dependendo do tipo de dispersão da argila no polímero, três tipos de morfologias podem ser produzidos: microcompósito e nanocompósito intercalado ou esfoliado. Em um sistema imiscível, também conhecido como um microcompósito, o polímero não penetra nas galerias da argila e a argila age como uma carga em um compósito convencional, ou seja, a estrutura do nanocompósito é formada por *tactoides* de argila com as camadas agregadas na forma não intercalada. Um nanocompósito intercalado é obtido quando o polímero penetra nas galerias da argila e o registro entre as camadas é mantido. Em um sistema esfoliado, também referido como um sistema delaminado, uma excelente nanodispersão do silicato em camadas dentro da matriz polimérica é acompanhada por uma perda do registro entre as camadas, e neste caso, a ordem de empilhamento das camadas de argila é completamente perdida (Rao & Pochan, 2007; Manzi-Nshuti & Wilkie, 2007). O

estado da argila no nanocompósito tem sido tradicionalmente estudado por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Entretanto, DRX é a técnica mais comumente utilizada, devido à facilidade e disponibilidade. Em um difratograma de raios X, o pico de interesse na caracterização de nanocompósitos está entre 1° e 5° que indica a reflexão basal (001) da argila organofílica no polímero. O completo desaparecimento do pico (001) sugere o estado de esfoliação, o que pode ser evidenciado mediante análise de MET. O deslocamento do pico (001) para ângulos inferiores (2θ) ao apresentado pela argila organofílica, indica o estado de intercalação. O não deslocamento do pico (001) ou o deslocamento para um 2θ maior do que o 2θ da argila organofílica, indica o estado de agregação das camadas na forma não intercalada (Ray & Okamoto, 2003; Ramos Filho *et al.*, 2005).

Os difratogramas dos híbridos PET contendo 1% em massa de argila organofílica estão apresentados na Figura 4.21. Verifica-se que os espaçamentos basais (d_{001}) de todas as argilas modificadas com o sal MA e MA-BP (Figuras 4.21a e c) aumentaram quando incorporadas na matriz PET. Por outro lado, o d_{001} das argilas organofilizadas com o sal BP permaneceu praticamente inalterado com a incorporação na matriz PET (Figura 4.21b). Portanto, nanocompósitos com morfologia intercalada foram obtidos apenas para os casos onde argilas organofilizadas com os sais MA e MA-BP foram empregadas. Embora as argilas organofilizadas com o sal BP tenham apresentado maiores valores de d_{001} (Figura 4.7b), a incorporação destas no polímero não resultou na formação de nanocompósitos. A menor afinidade do cátion orgânico fósforo presente no sal BP com os grupos terminais da cadeia de PET pode ser a razão para tal comportamento. Segundo Kawasumi *et al.* (1997), Cho & Paul (2001) e Sánchez-Solís *et al.* (2004) o sucesso na esfoliação dos silicatos em camadas está associado com a presença de fortes interações entre a argila e as cadeias poliméricas, portanto, a afinidade polímero/argila é essencial para se ter dispersão das cargas na matriz polimérica e, assim favorecer a obtenção de nanocompósitos com morfologia intercalada e/ou esfoliada. Observam-se ainda nos difratogramas abaixo, a presença de uma reflexão basal (002) em torno de $2\theta \sim 6^\circ$ para os híbridos PET/ANOMA e PET/ANOMA-BP e 2θ próximo de 7° para o híbrido PET/ANOBP, associadas à manutenção da regularidade do empilhamento das camadas da argila organofílica.

Enquanto, nas demais amostras, verificam-se a presença de “ombros”, como indicativo da não intercalação de uma pequena parte das camadas de argilas organofílicas pelo polímero PET. Difratogramas semelhantes, com a presença de um “ombro” e de um pico correspondente à argila organofílica, foram obtidos por Zanetti *et al.* (2004) em estudo sobre nanocompósitos PE/EVA/argila organofílica. A presença do “ombro” foi atribuída pelos autores ao aumento do espaçamento basal devido à intercalação do polímero; e o pico foi atribuído à manutenção da regularidade do espaçamento interlamelar de algumas camadas da argila organofílica. Comportamento similar também foi reportado por Calcagno *et al.* (2007).

Com base nestes resultados, fica evidenciado que a mistura dos sais alquil amônio e fosfônio na mistura MA-BP foi mais promissora na obtenção de nanocompósitos à base de PET. Fica evidenciado também que as argilas provenientes de empresa local podem ser usadas com sucesso na preparação de nanocompósitos à base de PET uma vez que estas argilas apresentaram comportamentos semelhantes à da montmorilonita comercial.



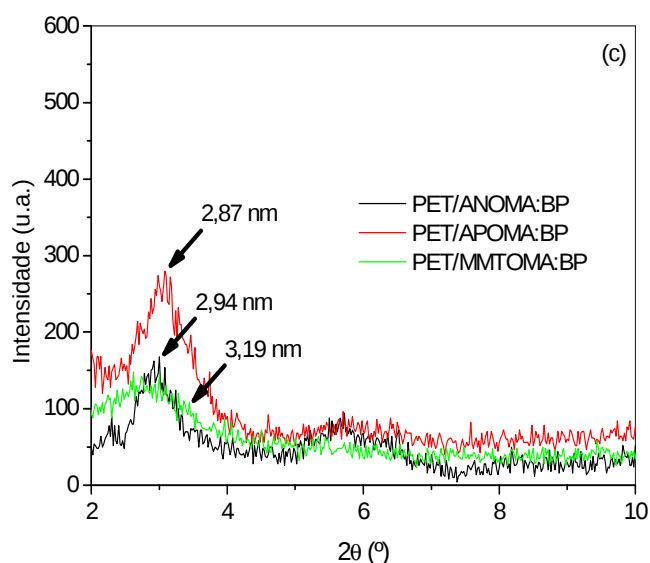


FIGURA 4.21 – Difratogramas dos híbridos de PET contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c).

4.2.1.2. Análise Termogravimétrica

Os dados de temperatura de decomposição a 10% de perda de massa do PET puro e dos híbridos PET contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA, BP e MA-BP estão reportados na Tabela 4.14. A estabilidade termo-oxidativa do PET não foi alterada com a incorporação das argilas organofilizadas com o sal alquil amônio (MA). Por outro lado, as temperaturas de decomposição a 10% de perda de massa para os híbridos contendo argilas modificadas com os sais BP e MA-BP foram de 6 - 14°C superiores as do PET puro (Tabela 4.14). As camadas de argila podem ter atuado como barreiras ao transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição, aumentando assim a estabilidade térmica do polímero (Chang *et al.*, 2002; Fornes *et al.*, 2002). De acordo com o reportado por Xie *et al.* (2002); Patel *et al.* (2007); Yuan *et al.* (2007) e Hedley *et al.* (2007) a estabilidade térmica das argilas organofílicas é melhorada pela intercalação do sal quaternário de fosfônio que se decompõe em torno de 300°C. Conseqüentemente, a adição de argilas organofílicas com maior estabilidade térmica a matriz polimérica são fundamentais na obtenção de nanocompósitos mais estáveis.

Leszczynska *et al.* (2007) reportaram que nanocompósitos à base de PET mais estáveis termicamente são obtidos quando a argila organofílica é bem

dispersa na matriz polimérica, resultando na melhoria das propriedades de barreira. Ray & Okamoto (2003) reportaram que a dispersão de partículas inorgânicas na matriz polimérica e a compatibilidade entre a carga e o polímero são dois fatores importantes na preparação de nanocompósitos que além de proporcionar melhoria em muitas outras propriedades, tem melhorado especialmente a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Ke *et al.* (1999) reportaram que a temperatura de decomposição inicial de nanocompósitos PET/argila organofílica foi de 3 – 19°C maior do que a PET puro.

Dentre os três tipos de híbridos aqui analisados, a incorporação da composição de bentonita purificada modificada com a mistura dos sais MA-BP ao polímero (PET/APOMA:BP) foi a que favoreceu a obtenção de nanocompósitos com maior estabilidade termo-oxidativa, resultante da mistura promissora dos sais MA e BP (MA-BP) na proporção 1:1.

As curvas de perdas de massa do PET puro e dos híbridos PET/argilas organofílicas contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA, BP e MA-BP estão apresentadas no Apêndice 6.

Tabela 4.14 – Temperatura de decomposição a 10% de perda de massa do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA, BP e MA-BP.

Amostras	T_{D10%} (°C)
PET Puro	427
PET/ANOMA	436
PET/APOMA	427
PET/MMTOMA	424
PET/ANOBP	433
PET/APOBP	433
PET/MMTOBP	437
PET/ANOMA:BP	434
PET/APOMA:BP	441
PET/MMTOMA:BP	431

T_{D10%} - temperatura de decomposição a 10% perda de massa.

4.2.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial

Os resultados das transições térmicas, grau de cristalinidade e temperatura de cristalização do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA, BP e a mistura 1:1 dos sais MA-BP, determinadas sob aquecimento e resfriamento estão mostrados na Tabela 4.15.

Observa-se que a adição de argila organofílica ao PET, praticamente não alterou as transições térmicas como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de cristalização (T_{ch} e T_{cc}) sob aquecimento e resfriamento. Da mesma forma que a variação (2 a 6°C) nos graus de cristalinidade (X_c) dos híbridos de PET, não pode ser considerada devido aos valores de T_{cc} não terem sido alterados com a incorporação de diferentes tipos de argilas organofílicas, sugerindo a não atuação da argila como agente de nucleação heterogênea.

TABELA 4.15 – Dados de DSC do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, determinadas sob aquecimento e resfriamento.

Amostras	Transições Térmicas					
	1º Aquecimento		1º Resfriamento	2º Aquecimento		
	T _g (°C)	T _{ch} (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PET Puro	77	127	192	249	24,57	18,03
PET/ANOMA	78	127	187	249	28,30	20,78
PET/APOMA	77	125	193	251	33,56	24,64
PET/MMTOMA	78	126	190	251	28,48	20,91
PET/ANOBP	78	130	181	250	31,05	22,80
PET/APOBP	78	130	187	250	31,13	22,85
PET/MMTOBP	78	127	182	249	34,29	25,17
PET/ANOMA:BP	78	125	188	249	34,93	25,64
PET/APOMA:BP	77	127	191	249	31,05	22,80
PET/MMTOMA:BP	82	127	192	250	27,31	20,05

T_g – Temperatura de transição vítrea; T_{ch} – temperatura de cristalização sob aquecimento; T_{cc} – temperatura de cristalização sob resfriamento; ΔH_m – entalpia de fusão; X_c – grau de cristalinidade sob aquecimento.

4.2.2. Caracterização dos Híbridos de PET com 1% em Massa de Argila Purificada Modificada com a Mistura dos Surfactantes MA-BP Contendo Teores Variados de MA e BP

Neste estudo, dentre os diferentes híbridos analisados, observou-se que o híbrido PET/argila AP modificada com o sal MA-BP numa razão em massa de 1:1, apresentou as melhores propriedades morfológicas e térmicas, resultante da mistura promissora dos sais MA-BP quando comparados aos híbridos contendo 100% do sal MA e 100% do sal BP. Isto porque o sal MA proporciona afinidade argila/polímero e, o sal BP favorece maior estabilidade térmica, condições essenciais para a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Assim, objetivou-se avaliar o efeito da incorporação da

argila AP modificada com diferentes teores dos sais MA-BP ao polímero PET nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos híbridos de PET. Os resultados destas análises são reportados a seguir.

4.2.2.1. Difratometria de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os difratogramas dos híbridos de PET com 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos surfactantes MA-BP contendo teores variados de MA e BP, estão apresentados na Figura 4.22. A incorporação das argilas organofílicas APOMA:BP e APO3MA:BP ao PET resultou na obtenção de nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada ordenada conforme presença de reflexões basais (001) de elevada intensidade nos difratogramas dos híbridos (Figura 4.22a e b). O espaçamento basal (d_{001}) aumentou de 2,32 nm para 2,86 nm quando a argila APOMA:BP foi incorporada ao PET e de 1,87 nm para 2,94 nm quando da incorporação da argila APO3MA:BP ao referido polímero. Observa-se ainda nos difratogramas das amostras PET/APOMA:BP e PET/APO3MA:BP a presença de um discreto ombro de baixa intensidade em torno de $2\theta \sim 6^\circ$, correspondendo a um espaçamento basal de 1,56 nm. Este ombro está possivelmente relacionado com uma pequena parte das camadas de argila organofílica que não foi intercalada pelas cadeias do PET. Comportamento semelhante tem sido reportado por Zanetti *et al.* (2004).

Quando as argilas organofílicas APO9MA:BP e APO19MA:BP foram incorporadas ao PET, os picos característicos do d_{001} das argilas não foram registrados nos difratogramas (Figura 4.22c e d), sugerindo a obtenção de nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada. Com base nestes resultados fica evidenciado que a argila AP organofilizada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores elevados do sal MA contribuiu para a maior penetração das cadeias de PET entre as camadas da argila. Por outro lado, quando o teor de MA na mistura dos surfactantes MA-BP foi muito elevado, a argila obtida (APO49MA:BP) não favoreceu a obtenção de nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada e, sim intercalada desordenada, conforme presença de reflexões basais (001) de baixa intensidade no difratograma do híbrido PET/APO49MA:BP (Figura 4.22e).

Com base nestes resultados fica evidenciado que a argila AP organofilizada com a mistura dos surfactantes MA-BP contendo teores elevados do surfactante MA contribuiu para a maior penetração de cadeias de PET entre as camadas da argila.

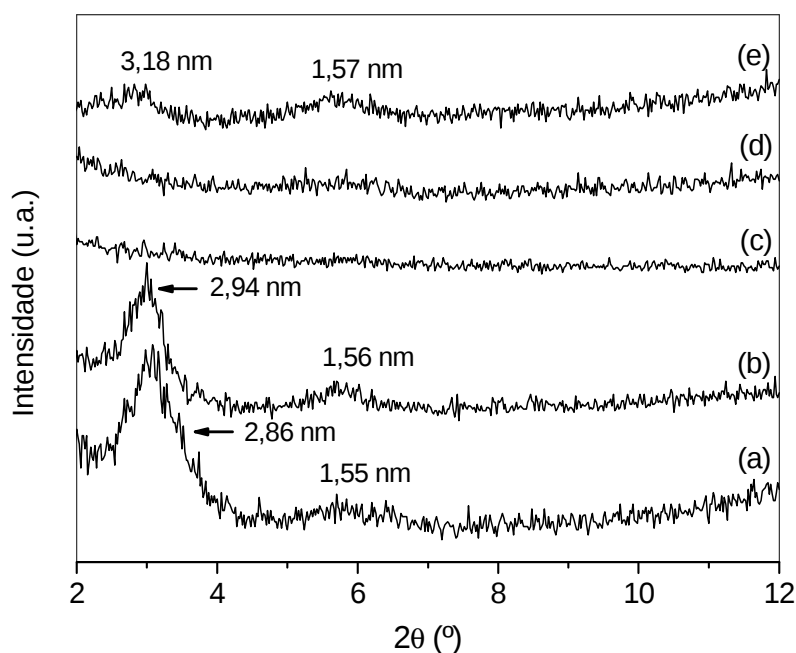


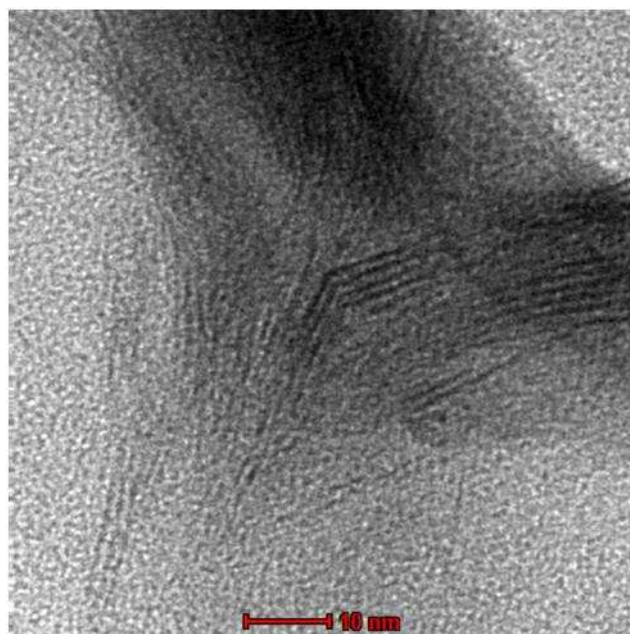
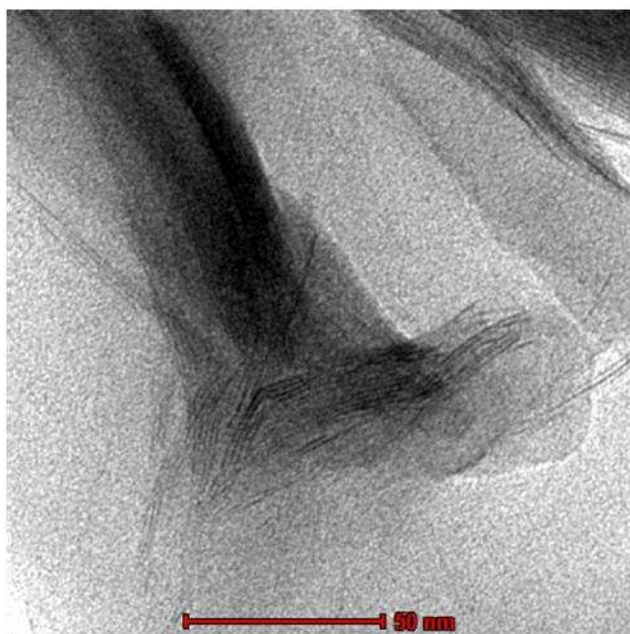
FIGURA 4.22 – Difratogramas dos híbridos de PET com 1% em massa de argila AP modificada com a mistura dos surfactantes MA-BP contendo teores variados de MA e BP: PET/APOMA:BP (a), PET/APO3MA:BP (b), PET/APO9MA:BP (c), PET/APO19MA:BP (d) e PET/APO49MA:BP (e).

Visando investigar as variações morfológicas sugeridas pelas observações de DRX discutidas acima, microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada e as micrografias dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP estão mostradas nas Figuras 4.23a, b e c, respectivamente. Todas as micrografias foram realizadas a partir dos híbridos de PET/argila organofílica moldadas por compressão na forma de discos e está na mesma resolução para fins de comparação.

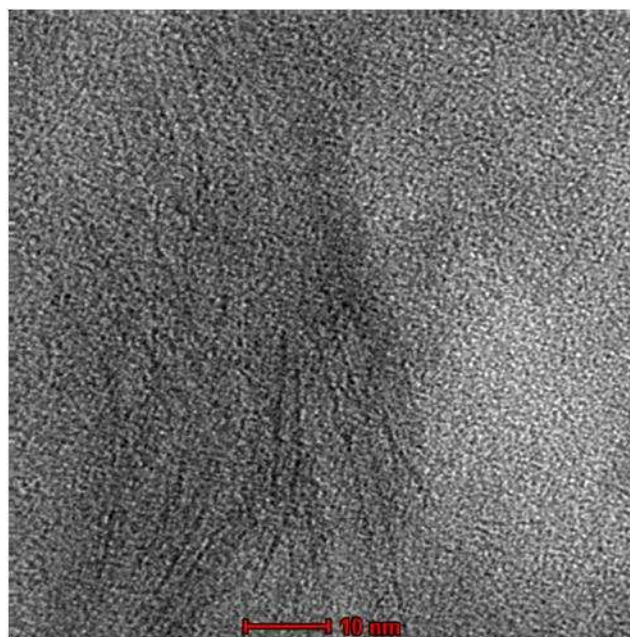
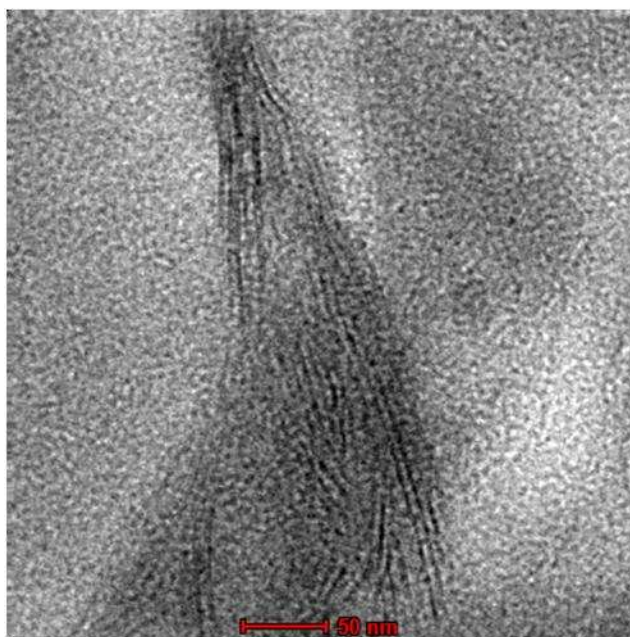
Para cada híbrido são apresentadas duas micrografias pertencentes à mesma região em análise, uma em menor magnitude e outra em maior. As áreas claras representam a matriz PET e as áreas escuras à argila. As micrografias do híbrido PET/APO9MA:BP (Figura 4.23a) exibem uma morfologia parcialmente

esfoliada composta de lamelas de argila bem distribuídas na matriz polimérica, com áreas contendo lamelas esfoliadas e algumas áreas com estruturas intercaladas. Este resultado confirma o desaparecimento da reflexão basal (001) no difratograma da Figura 4.22c, evidenciando esfoliação parcial para esta composição. Já as micrografias do híbrido PET/APO19MA:BP (Figura 4.23b) mostram uma morfologia predominantemente esfoliada, consistindo de diversas lamelas de argilas bem dispersas no polímero PET. Este resultado está de acordo com o difratograma mostrado na Figura 4.22d. As micrografias da Figura 4.23c, correspondentes ao híbrido PET/APO49MA:BP, mostram que as camadas de argila mantêm-se bem ordenadas depois da intercalação do polímero, apresentando espaçamentos entre as lamelas que variam de 2,49 a 2,87 nm, sem destruir seu empilhamento natural, mantido por forças de van der Waals, evidenciando a obtenção de nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada. Esta observação é coerente com a presença da reflexão basal (001) no difratograma da Figura 4.22e.

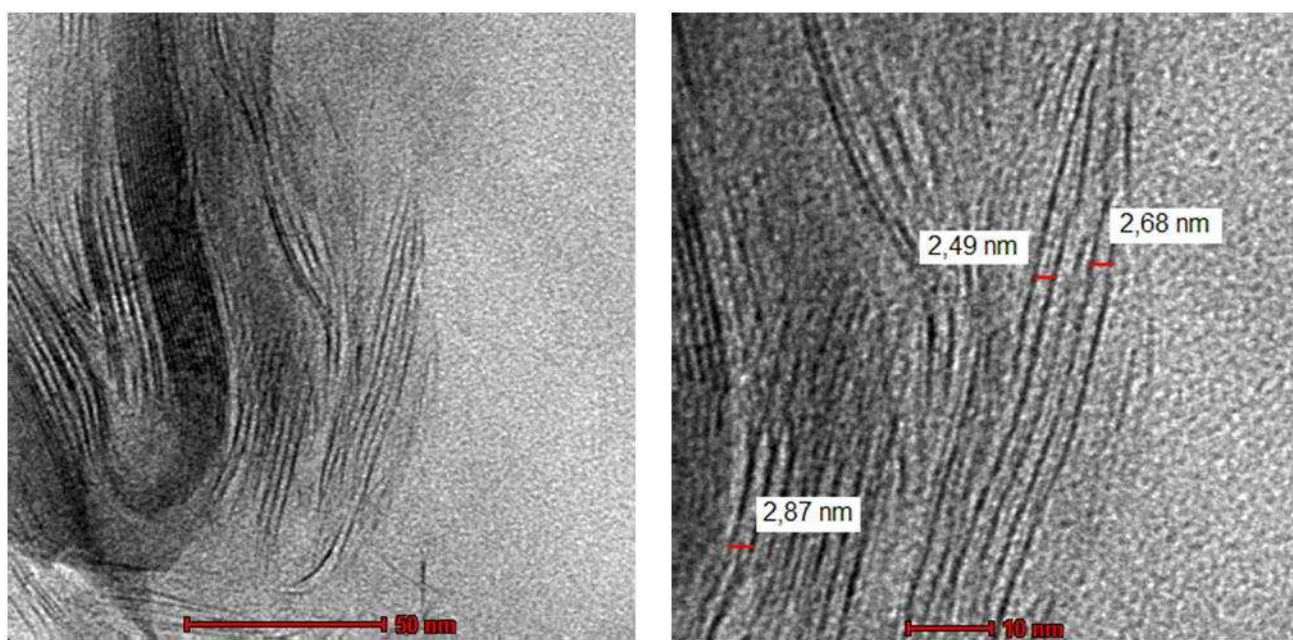
Dentre os diferentes tipos de morfologias obtidas para os nanocompósitos aqui reportados, pode-se inferir que a composição da argila organofílica APO19MA:BP foi a que resultou em maior afinidade química com o polímero PET, e que apresentou um elevado grau de esfoliação. Segundo a literatura (Chavarria & Paul, 2006), a afinidade entre o polímero e a organofílica é essencial para promover favoráveis interações entre ambos os componentes e, assim, obter altos níveis de esfoliação, promovendo melhorias nas propriedades mecânicas. Esta afinidade é determinada pela polaridade do polímero e pelo tipo de surfactante usado para formar a organofílica. Vale ressaltar que as investigações morfológicas para os híbridos de PET analisadas através das imagens de MET confirmaram as previsões observadas inicialmente por DRX.



PET/APO9MA:BP (a)



PET/APO19MA:BP (b)



PET/APO49MA:BP (c)

FIGURA 4.23 – Imagens de MET dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APO9MA:BP (a), APO19MA:BP (b) e APO49MA:BP (c), respectivamente, em menor e maior magnitude da esquerda para a direita.

4.2.2.2. Análise Termogravimétrica

A estabilidade termo-oxidativa do PET puro e dos nanocompósitos de PET contendo 1% em massa de argila AP modificada organicamente com a mistura dos surfactantes MA-BP contendo teores variados de MA e BP foi avaliada sob atmosfera de ar. As curvas de TG e DTG assim como os dados de perdas de massa do PET puro e dos nanocompósitos de PET estão apresentados na Figura 4.24 e Tabela 4.16, respectivamente.

As temperaturas de decomposição máxima (T_{max}) para os nanocompósitos de PET não revelaram melhorias na estabilidade termo-oxidativa do poliéster quando argilas organofílicas foram introduzidas na matriz PET, exceto para a composição de argila organofílica APO19MA:BP. Aumento em torno de 10°C foi registrado para a amostra PET/APO19MA:BP quando comparado com o polímero puro. Este comportamento pode estar associado ao tipo de morfologia com predominância de um maior número de regiões esfoliadas de camadas de argila no nanocompósito, como observado nas micrografias acima (Figura 4.24b). Melhorias na

estabilidade térmica de nanocompósitos poliméricos em atmosfera oxidativa são geralmente atribuídas à criação de um caminho tortuoso, resultante da dispersão da argila e da lenta difusão de substâncias oxidativas pelo material (Morawiec *et al.*, 2005). Segundo a literatura (Bhartolmai & Schartel, 2004; Stoeffler *et al.*, 2008) o aumento na estabilidade térmica depende não somente da quantidade de argila, mas também da qualidade da dispersão da argila e do tipo de estrutura formada no nanocompósito.

O percentual de resíduos carbonáceos a 600°C cresceu na faixa de 2 a 4% para todos os híbridos quando comparado com o do PET puro. Estes resíduos formam uma camada termicamente isolante que protege a matriz polimérica e, ainda pelo efeito de barreira impede a liberação dos produtos voláteis gerados durante a decomposição (Ray & Okamoto, 2003; Bhartolmai & Schartel, 2004; Modesti *et al.*, 2006). Embora os valores de T_{max1} só tenha apresentado melhoria para o nanocompósito PET/AP19MA:BP, observa-se que a temperatura de decomposição a 10% de perda de massa registrou aumentos entre 1 e 7°C para todos os híbridos de PET, especialmente, para as amostras PET/APOMA:BP e PET/APO3MA:BP, que em virtude dos elevados teores de BP nas misturas 1:1 e 3:1 dos sais MA-BP intercalados nas argilas, resultaram em maiores valores de temperatura de decomposição, favorecendo maior estabilidade termo-oxidativa.

De uma forma geral, observou-se que as morfologias intercaladas exibidas pelos nanocompósitos PET/APOMA:BP e PET/APO3MA:BP promoveram maiores valores de estabilidades termo-oxidativas. Por outro lado, foi verificado que os demais nanocompósitos com morfologias parcialmente esfoliada PET/APO9MA:BP e predominantemente esfoliada (PET/APO19MA:BP) e intercalada desordenada (PET/APO49MA:BP) não conduziram a melhoria na estabilidade termo-oxidativa em relação a do PET puro. Isto pode ter sido promovida pela degradação do sal alquil amônio (MA) que se procede geralmente por eliminação de Hoffman, presente em maior quantidade (MA) nestas amostras. Comportamento semelhante envolvendo a degradação do sal alquil amônio também é reportado na literatura (Xie *et al.*, 2001; Xie *et al.*, 2002; Fornes *et al.*, 2003; Ramos Filho *et al.*, 2005; Kiliaris *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2009; Leite *et al.*, 2009).

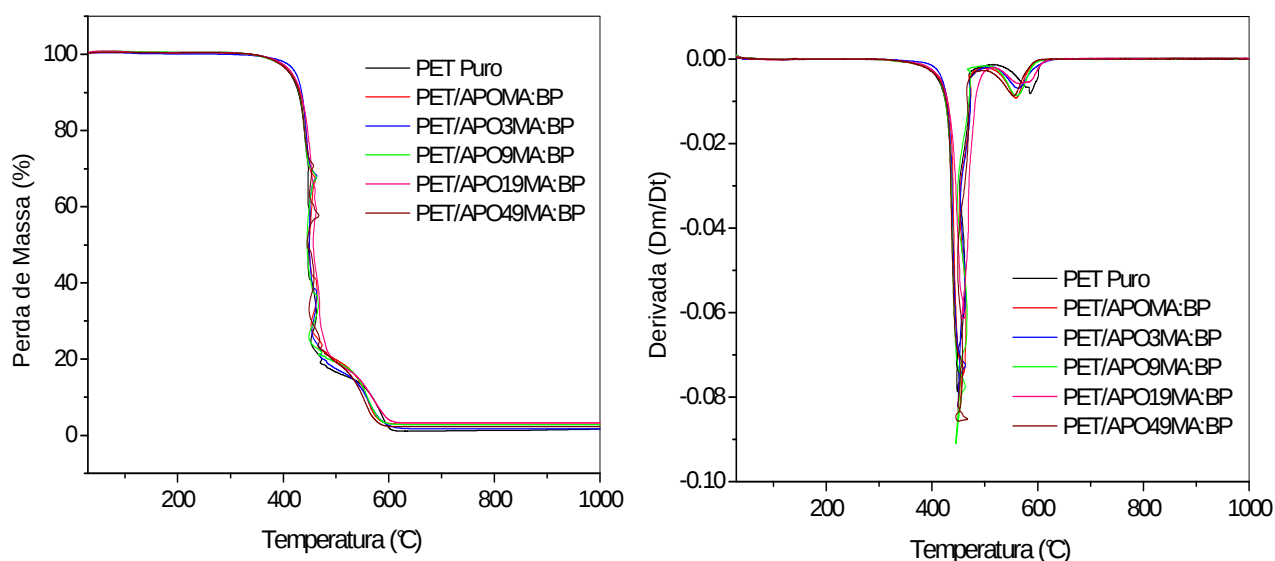


FIGURA 4.24 – Curvas de TG e DTG do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

TABELA 4.16 – Perdas de massa do PET puro e dos híbridos de PET com 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

PET/APOxMA:yBP	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	T _{D10%} (°C)	Resíduos a 600°C (%)
PET Puro	448	585	428	1,86
1MA:BP	450	558	432	3,17
3MA:BP	449	564	435	2,73
9MA:BP	445	559	429	3,17
19MA:BP	458	564	430	4,05
49MA:BP	450	554	429	2,30

T_{max1} e 2 – temperatura de decomposição máxima pertencente ao primeiro e segundo estágio de perda de massa, respectivamente; T_{D10%} - temperatura de decomposição a 10% de perda de massa.

4.2.2.3. Medidas Viscosimétricas

Medidas de viscosidade e determinação de massas molares do polímero PET foram realizadas como meio de avaliar o efeito da incorporação de

diferentes tipos de argilas organofílicas na degradação dos híbridos de PET. Os dados de viscosidade intrínseca $[\eta]$, massas molares, numérica média ($\overline{M}_n$) e ponderal média ($\overline{M}_w$), do polímero puro e dos híbridos de PET/argila organofílica, provenientes de amostras moldadas por compressão, trituradas e usadas sob a forma de pó estão reportados na Tabela 4.17.

Fica evidenciado que a incorporação de diferentes tipos de argilas organofílicas ao polímero PET resultou na diminuição da viscosidade intrínseca e, portanto, das massas molares, numérica média e ponderal média. Mudanças nessas propriedades dão evidência direta de degradação (Xu *et al.*, 2009). Independente do tipo de argila organofílica empregada na preparação dos diferentes híbridos percebe-se que a argila atuou cataliticamente na degradação da matriz PET. Tal efeito também foi observado por Quin *et al.* (2005) em seus estudos de degradação foto-oxidativa em nanocompósitos de PP/montmorilonita.

Correlacionando os híbridos de PET contendo argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP, verifica-se que a amostra PET/APO49MA:BP apresenta valores de $[\eta]$ e massas molares $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ levemente superiores aos apresentados pelos híbridos PET/APO9MA:BP e PET/APO19MA:BP. Isto se deve possivelmente à morfologia do nanocompósito PET/APO49MA:BP ser predominantemente intercalada desordenada, enquanto que os nanocompósitos PET/APO9MA:BP e PET/APO19MA:BP apresentaram morfologias parcialmente e predominantemente esfoliadas, respectivamente. Segundo Yoon *et al.* (2003) o melhor estado de dispersão da argila no polímero conduz à maior redução da massa molar do polímero devido à maior exposição da área superficial da argila. Fornes *et al.* (2003) reportaram que o melhor estado de dispersão da argila no polímero causou maior decomposição no polímero nylon-6. Tendência similar foi reportada por Matayabas & Turner (2000) para nanocompósitos de PET/argila, onde o nível de degradação do PET aumentou com o aumento na concentração de argila. Esta pode ser a razão pela qual as morfologias parcialmente e predominantemente esfoliadas apresentadas pelos híbridos PET/APO9MA:BP e PET/APO19MA:BP, respectivamente, tenham resultado em menores valores de viscosidade intrínseca e massas molares quando comparado com os do híbrido PET/APO49MA:BP.

No processo de preparação dos nanocompósitos de PET moldados por injeção, observa-se que a matriz polimérica PET apresenta degradação térmica e formação de cor com a incorporação de diferentes tipos de argilas organofílicas. O aspecto visual destes híbridos PET/argila organofílica está apresentado na Figura 4.25. Verifica-se que o híbrido PET/APO19MA:BP apresenta coloração levemente mais clara que os demais híbridos. Acredita-se que a coloração mais clara apresentada pelo referido híbrido possa estar relacionada tanto à presença da morfologia esfoliada quanto ao menor tamanho das partículas dispersas na matriz polimérica conforme evidenciado por MET. Partículas menores evitam o espalhamento da luz visível e tornam o produto menos opaco (Kornmann, 1999). A coloração mais escura dos outros híbridos de PET pode ser atribuída à maior decomposição do sal orgânico durante as etapas de processamento. Comportamentos semelhantes sobre a geração de cor em nanocompósitos de PET foram reportados na literatura (Chang *et al.*, 2001; Ammala *et al.*, 2008; Stoeffler *et al.*, 2008). Fornes e colaboradores (2003) reportaram que o tipo de polímero bem como a estrutura química dos surfactantes afeta fortemente a extensão da degradação do polímero, apresentando redução na massa molar e geração de cor. Além desses fatores, Shah & Paul (2006) avaliaram que a causa da degradação é resultado da combinação tanto da temperatura quanto das condições de processamento. Estas observações corroboram os dados apresentados acima.

Em geral, observa-se que a incorporação de diferentes tipos de argilas organofílicas ao polímero PET resultou numa redução da viscosidade e massas molares, sendo, portanto, susceptíveis à degradação termo-oxidativa. Melhorias nestas propriedades podem ser conseguidas com o uso de estabilizantes (aditivos).

TABELA 4.17 – Dados de viscosidades e massas molares, numérica média e ponderal média, do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP.

Amostras	Após Processamento			
	η_r	$[\eta]$ (dL/g)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)
PET puro	1,7375±2,56E-3	1,1974±2,56E-3	63835±137	102±220
PET/APO9MA:BP	1,2956±8,33E-3	0,5362±3,44E-3	21237±137	31±202
PET/APO19MA:BP	1,2949±2,06E-3	0,5351±0,85E-3	21177±33	31±50
PET/APO49MA:BP	1,3257±0,87E-3	0,5857±0,38E-3	23968±15	35±23

η_r - viscosidade relativa; $[\eta]$ – viscosidade intrínseca; $\overline{M}_n$ – massa molar numérica média; $\overline{M}_w$ – massa molar ponderal média.

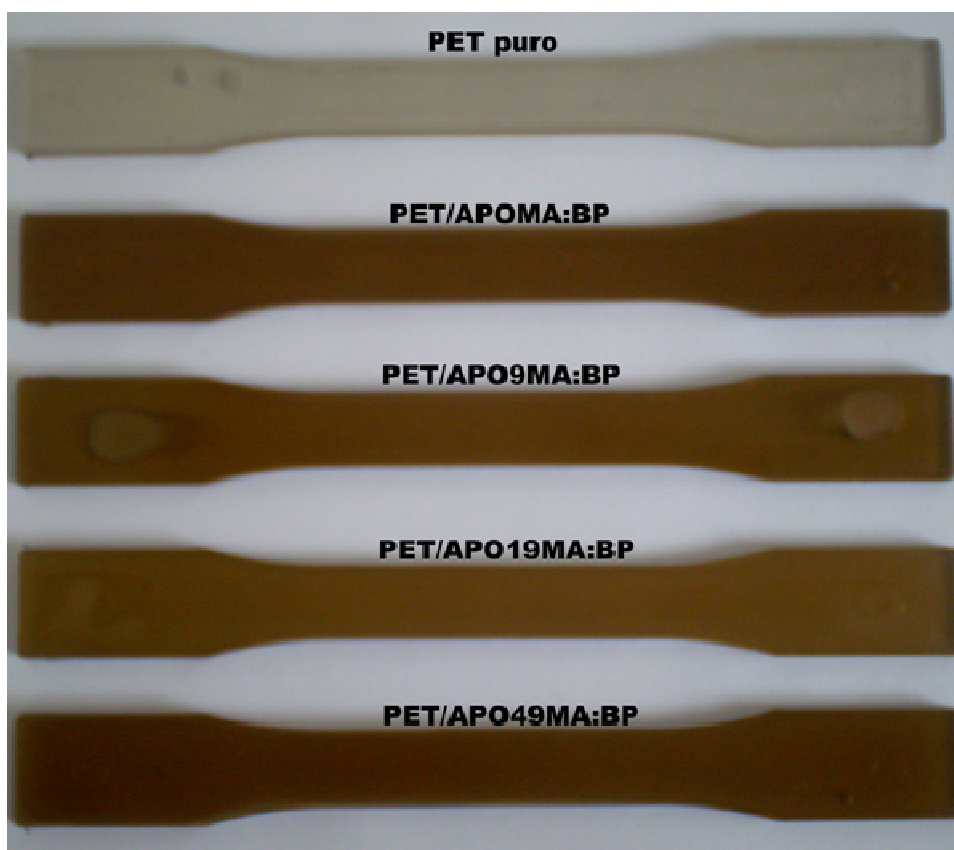


FIGURA 4.25 – Imagens dos corpos de prova de tração do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APOMA:BP, APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP moldadas por injeção.

4.2.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial

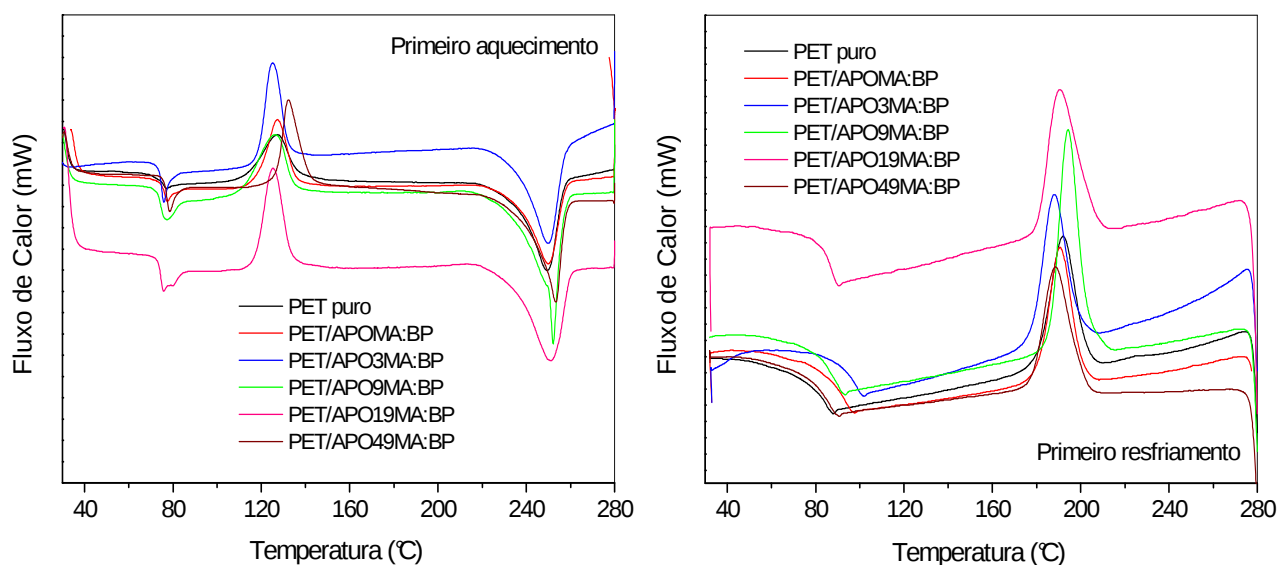
As curvas e os resultados de DSC do PET puro e dos híbridos de PET com 1% da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP sob aquecimento e resfriamento estão apresentados na Figura 4.26 e Tabela 4.18, respectivamente. Esta análise permite avaliar o efeito da carga inorgânica sob as transições térmicas quando intercalada no polímero.

Analisando os resultados da referida tabela, nota-se que a incorporação de diferentes composições de argila purificada (AP) ao polímero PET praticamente não alterou as transições térmicas como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização sob aquecimento (T_{ch}) e temperatura de fusão cristalina (T_m) das amostras. Da mesma forma, que a temperatura de cristalização sob resfriamento (T_{cc}) dos híbridos de PET permaneceu praticamente inalterada com a intercalação de diferentes argilas organofílicas, exceto para o híbrido PET/APO9MA:BP que se cristalizou a uma temperatura de 194°C, levemente superior a do PET puro (192°C) como indicativo de um discreto aumento da taxa de cristalização uma vez que a argila pode atuar como agente de nucleação heterogênea conforme observado por Wang *et al.* (2006). Comportamento semelhante também tem sido observado por Calcagno *et al.* (2007). Verifica-se ainda que o nanocompósito PET/APO19MA:BP com morfologia predominantemente esfoliada como evidenciado por DRX e MET, não resultou em melhoria na taxa de cristalização. Segundo Barber e colaboradores (2005) o aumento na dispersão das camadas de argila no polímero PET (estado esfoliado) diminui a eficiência da taxa de cristalização do polímero.

Quanto ao grau de cristalinidade (X_c), verifica-se aumento de 2 a 12% para todas as amostras, especialmente para os híbridos PET/APO9MA:BP e PET/APO19MA:BP quando correlacionados ao do PET puro. Os diferentes valores nos graus de cristalinidade (Tabela 4.18) podem estar associados à heterogeneidade da dispersão da argila no PET, resultando em diferentes efeitos nucleantes. Este resultado está de acordo com os estudos de cristalização reportado por Calcagno e colaboradores (2007).

Quando nanocompósitos polímero/argila são formados, um forte efeito nucleante da argila é geralmente esperado devido à dispersão da argila em escala

nanométrica, favorecendo uma maior área interfacial susceptível de promover cristalização heterogênea (Stoeffler *et al.*, 2008). Recentemente, Calcagno *et al.* (2007) reportou um aumento na taxa de cristalização não isotérmica para os compósitos de PET/Cloisite Na⁺. Neste estudo, um efeito nucleante foi também observado para a referida amostra, mas esta formulação foi claramente demonstrada como sendo de um microcompósito convencional. Portanto, a dispersão da argila em escala nanométrica pode não somente ser o fator que influencia a cristalização nos compósitos polímero/argila. Os resultados obtidos nesta Tese sugerem que a interface polímero/argila afeta a formação de estruturas cristalinas assim como a natureza dos surfactantes nas argilas organofílicas podem também afetar o grau de dispersão da argila e, conseqüentemente, as propriedades interfaciais entre ambos os componentes.



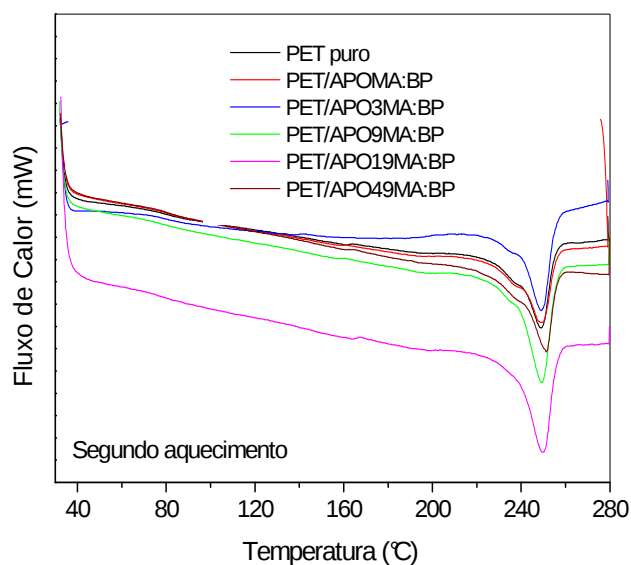


FIGURA 4.26 – Curvas de DSC do PET puro e dos híbridos de PET com 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

TABELA 4.18 – Dados de DSC do PET puro e dos híbridos de PET com 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP, determinadas sob aquecimento e resfriamento.

Amostras	1º Aquecimento		1º Resfriamento	2º Aquecimento		
	T_g (°C)	T_{ch} (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PET puro	77	127	192	249	24,57	18,03
PET/APOMA:BP	77	127	191	249	31,05	22,80
PET/APO3MA:BP	76	125	188	249	7,56	25,55
PET/APO9MA:BP	77	126	194	249	41,27	30,30
PET/APO19MA:BP	76	125	190	250	41,94	30,79
PET/APO49MA:BP	78	132	188	251	27,74	20,37

T_g – Temperatura de transição vítrea; T_{ch} – temperatura de cristalização sob aquecimento; T_{cc} – temperatura de cristalização sob resfriamento; T_m – temperatura de fusão cristalina; ΔH_m – entalpia de fusão; X_c – grau de cristalinidade.

4.2.2.5. Propriedades Mecânicas

A Figura 4.27 e a Tabela 4.19 mostram as curvas e os resultados obtidos por testes de tração para o PET puro e para os híbridos de PET contendo 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

Geralmente, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos são significativamente melhoradas quando as camadas de argilas são totalmente esfoliadas e quando uma boa afinidade entre as fases polímero/argila é atingida. Porém, não é necessário obter uma completa esfoliação de partículas de argilas para se ter melhorias nas propriedades mecânicas (Sánchez-Solís *et al.*, 2003).

A incorporação de diferentes composições de argilas organofílicas na matriz PET aumentou gradativamente a rigidez dos nanocompósitos. Com relação à resistência à tração (Figura 4.27b) nota-se que não houve alterações significativas para esta propriedade, independente do tipo de composição de argila AP incorporada ao PET. Acredita-se que estas propriedades poderão ser melhoradas desde que os nanocompósitos sejam estabilizados (aditivos) durante o processamento. Chang & Park (2001) observaram que o aumento na propriedade tênsil depende das interações entre as moléculas do poliéster e a argila bem como da natureza rígida da mesma. Além do mais, a argila é muito mais rígida do que as moléculas do poliéster e não se deforma, nem relaxa como as moléculas do polímero.

De acordo com Chang *et al.* (2003) dois fatores são essenciais para se alcançar melhores propriedades mecânicas nos nanocompósitos poliméricos são eles: um melhor grau de dispersão da argila no polímero e forte interação entre ambos os componentes polímero/argila.

De uma forma geral, as propriedades mecânicas foram afetadas pela degradação desses híbridos (Item 4.2.2.3), exibindo apenas discreto aumento nestas propriedades. Para reduzir tal efeito, o uso de estabilizantes (aditivos) é altamente recomendado durante o processamento.

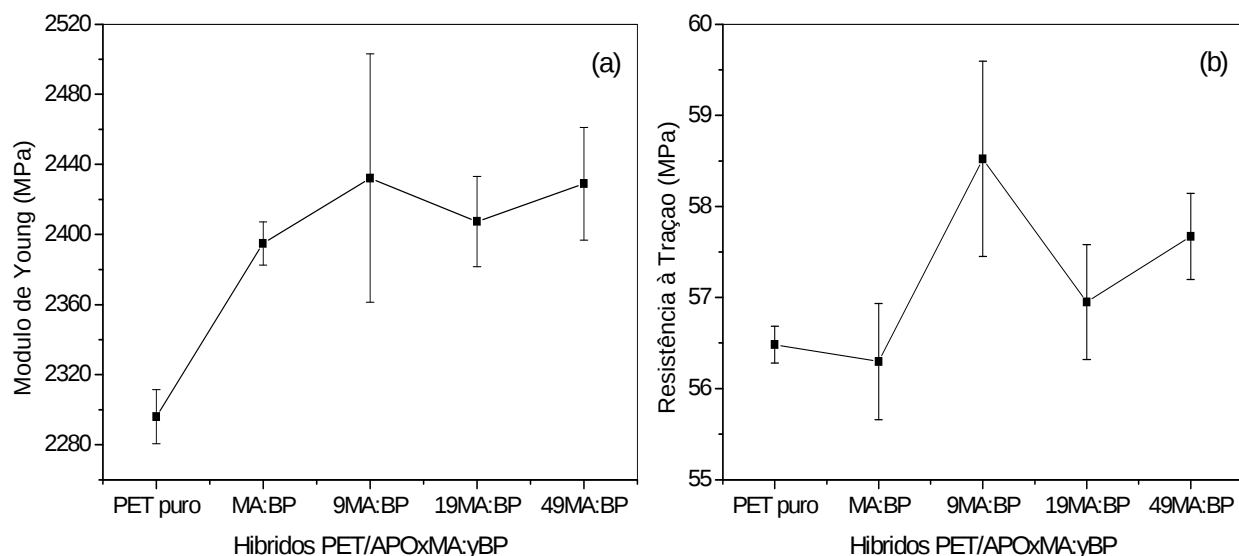


FIGURA 4.27 – Curvas de módulo de Young (a) e de resistência à tração (b) do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APOMA:BP, APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP.

TABELA 4.19 – Propriedades mecânicas do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APOMA:BP, APO9MA:BP, APO19MA:BP e APO49MA:BP.

Amostras	Módulo de Young (MPa)	Resistência à Tração (MPa)
PET puro	2296,20±15,48	56,48±0,20
PET/APOMA:BP	2394,86±12,30	56,29±0,63
PET/APO9MA:BP	2432,22±70,84	58,52±1,07
PET/APO19MA:BP	2407,00±25,78	56,95±0,63
PET/APO49MA:BP	2428,95±32,13	57,67±0,47

4.3. Modelagem Molecular Aplicada às Argilas Organofílicas

A aplicação da Modelagem Molecular em nosso trabalho surgiu como uma necessidade de se entender os diferentes comportamentos de intercalação de sais orgânicos em argilas, assim como as diferenças nas morfologias dos híbridos de PET, além de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos experimentalmente. Entretanto, análises conformacionais para quatro sais orgânicos foram realizados, pelo método Monte Carlo, usando o campo de força MMFF94 (Halgen *et al.*, 1996) da mecânica molecular e o método semi-empírico AM1 (Dewar *et al.*, 1985), implementados no programa SPARTAN'04. A escolha destes métodos no estudo de análise conformacional partiu da finalidade de se avaliar a descrição das propriedades físico-químicas determinadas para os diferentes sais orgânicos em estudo, bem como seu comportamento em relação aos dados experimentais, baseados em conceitos clássicos e quânticos. E assim avaliar a diferença existente ou não em cada método na determinação de tais propriedades. Vale lembrar, que o tempo de cálculo é outro fator determinante na escolha de um método. O uso da Modelagem Molecular é de grande importância no entendimento e previsão de comportamentos em sistemas reais, podendo ser realizado em materiais não existentes visando seu futuro desenvolvimento, bem como naqueles já existentes, objetivando entender e comprovar as propriedades determinadas através de um estudo experimental.

Primeiramente, foi realizada a análise conformacional em dois sais orgânicos analisados experimentalmente, o brometo de cetil trimetil amônio (MA) e o brometo de tributil hexadecil fosfônio (BP). Contudo, através desse estudo observou-se que o sal MA apresentava tendência a conformações do tipo linear ou estendida, enquanto que o sal BP apresentava forte tendência ao enovelamento. Então, mediante tal análise, surgiu a dúvida, se a tendência a linearidade ou enovelamento dos sais orgânicos era provocado pelo heteroátomo (amônio ou fosfônio) ou pela cabeça iônica (trimetil ou tributil) dos respectivos sais. A partir daí, surgiu a necessidade de estudar sais orgânicos similares a estes MA e BP, visando esclarecer tais questionamentos. Então, os sais usados como parâmetro de comparação foi o brometo de cetil trimetil fosfônio (MP) e o brometo de tributil hexadecil amônio (BA), não disponíveis comercialmente. Análises conformacionais

semelhantes foram realizadas nestes sais, cujos resultados são reportados em detalhes a seguir. Os resultados do estudo teórico de modelagem molecular foram correlacionados com os dados experimentais obtidos por FTIR, DRX e TG. Vale lembrar, que a inspeção visual dos sais orgânicos obtidos através do estudo de análise conformacional, usando o método semi-empírico AM1, não será exposta neste trabalho, uma vez que apresentou comportamentos semelhantes aos obtidos, usando o campo de força MMFF94. Porém, os dados quantitativos obtidos a partir do método AM1 foram exibidos na Tabela 4.20, mostrada mais adiante.

Análises conformacionais baseada em 95% da distribuição de Boltzmann foram realizadas para os sais orgânicos MA e BP analisados experimentalmente, BA e MP estudados apenas teoricamente, cujos números de confôrmeros mais estáveis, graus de enovelamentos e volume molecular estão mostrados na Tabela 4.20.

Através da mecânica molecular usando o campo de força MMFF94, foram encontrados para o sal MA 14 confôrmeros estáveis, somando um total de 95,2% de distribuição de Boltzmann em 298 K. Destes, dois confôrmeros somam 80,5% de contribuição como ilustrado na Figura 4.28a. Comportamento semelhante foi encontrado para o sal MP, em que, 7 confôrmeros bastam para atingir uma distribuição térmica de 95,2% (Figura 4.28b). Destes, apenas dois confôrmeros contribuem com 85% na população térmica. Estes resultados indicam que grande parte das moléculas dos sais MA e MP intercaladas nas galerias da argila adotam conformações lineares ou estendidas (*anti*) independente da natureza do heteroátomo. Esta observação corrobora as interpretações exibidas pelos espectros de FTIR (Item 4.1.3 e Figura 4.5a), mostrando que as posições dos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH₂ pertencentes ao sal orgânico (MA) permanecem praticamente inalteradas quando incorporada na argila. Este comportamento está de acordo com os dados de FTIR reportados na literatura (Lee *et al.*, 2000; He *et al.*, 2004; Zhu *et al.*, 2005; Vasquez *et al.*, 2008).

TABELA 4.20 – Propriedades calculadas para os sais MA, MP, BA e BP, usando os métodos MMFF94 e AM1.

Modelagem Molecular								
Métodos	MMFF94				AM1			
Sais Orgânicos	MA	MP	BA	BP	MA	MP	BA	BP
Confôrmeros mais Relevantes	14	7	9	12	20	20	25	13
Grau de Enovelamento (%)	22,5	15,5	53,5	37,4	37,7	29,5	51,6	45,4
Volume Molecular (Å ³)	379,7	389,9	543,6	554,5	379,0	384,7	542,9	546,9

MMFF94 – campo de força da mecânica molecular e AM1 – método semi-empírico derivado da mecânica-quântica.

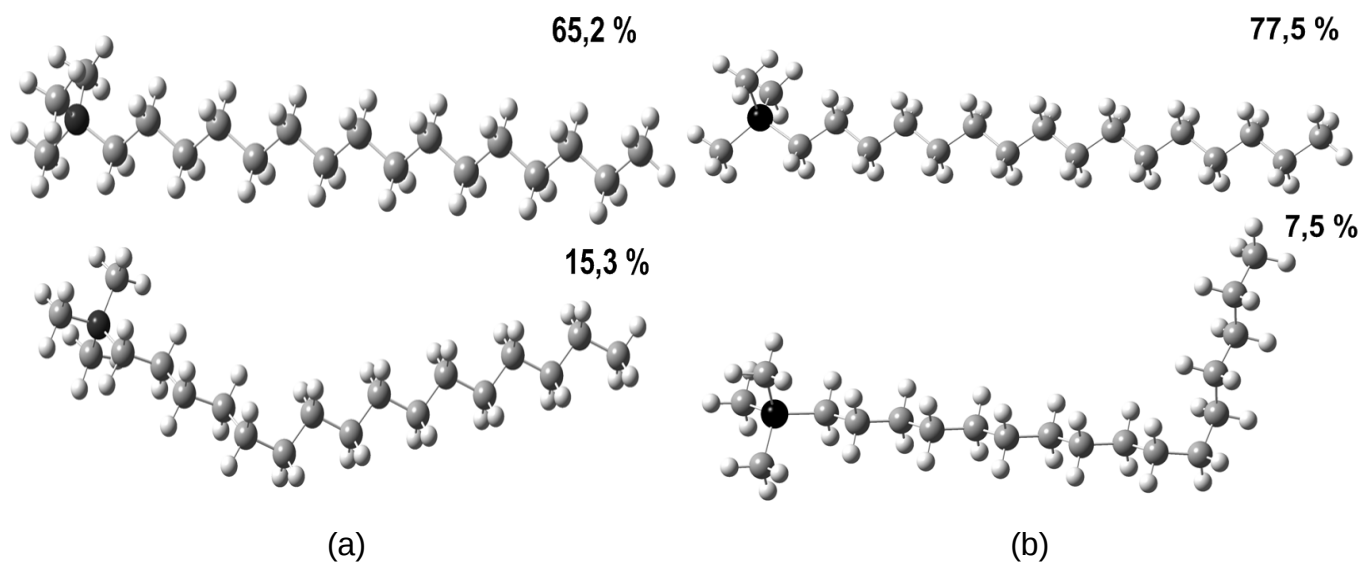


FIGURA 4.28 - Confôrmeros dos sais MA (a) e MP (b) mais estáveis, segundo a busca conformacional realizada com o método Monte Carlo/MMFF94. Os números referem-se à quantidade de confôrmeros na distribuição térmica. A esfera cinza escura representa o nitrogênio, a preta o fósforo, a cinza clara o carbono e a branca o hidrogênio.

Análises conformacionais semelhantes foram realizadas para os sais BA e BP, e estão ilustradas nas Figuras 4.30 e 4.31, respectivamente. Para o sal BA foram encontrados 9 confôrmeros mais estáveis, totalizando 95,9% de contribuição na distribuição térmica. Quatro deles são mais relevantes e contribuem com 83,1%. Para o sal BP, 12 confôrmeros com as menores energias foram necessários para atingir 95,1% na distribuição térmica, sendo apenas 5 mais representativos, somando 80,1% de contribuição. Comportamentos semelhantes são exibidos para ambos os sais BA e BP e forte tendência ao enovelamento.

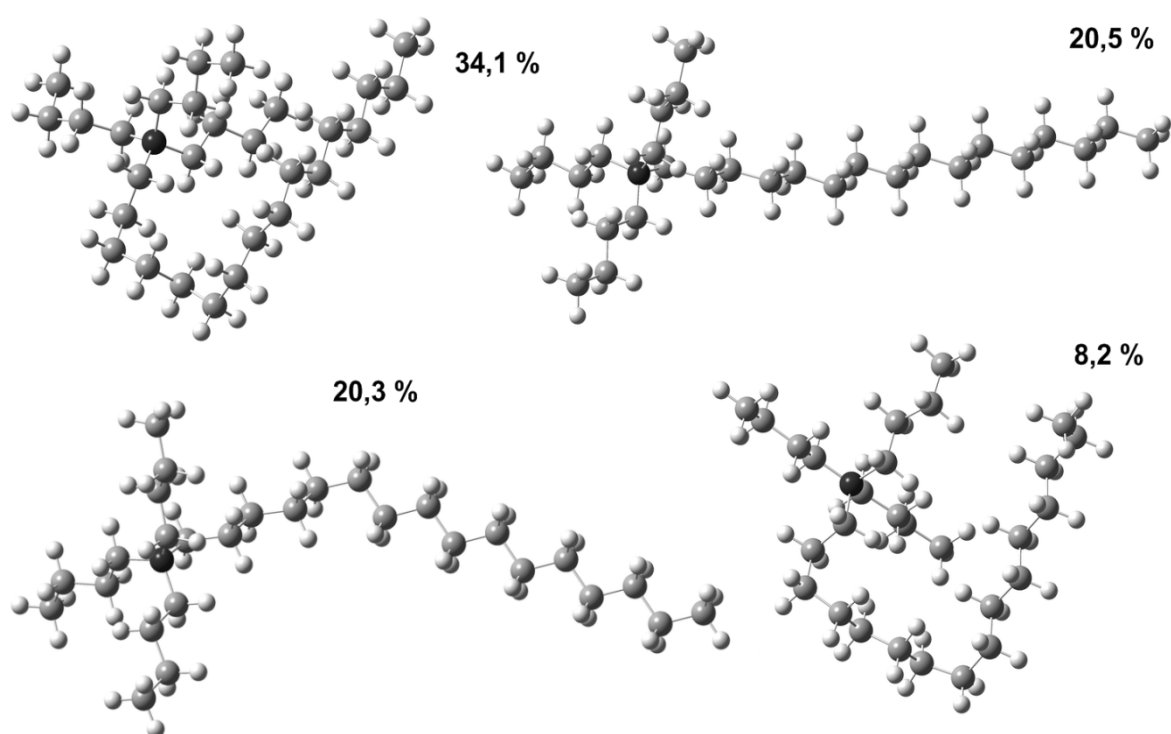


FIGURA 4.29 - Confôrmeros dos sais BA mais estáveis, segundo a busca conformacional realizada com o método Monte Carlo/MMFF94. A esfera cinza escura representa o nitrogênio, a cinza clara o carbono e a branca o hidrogênio.

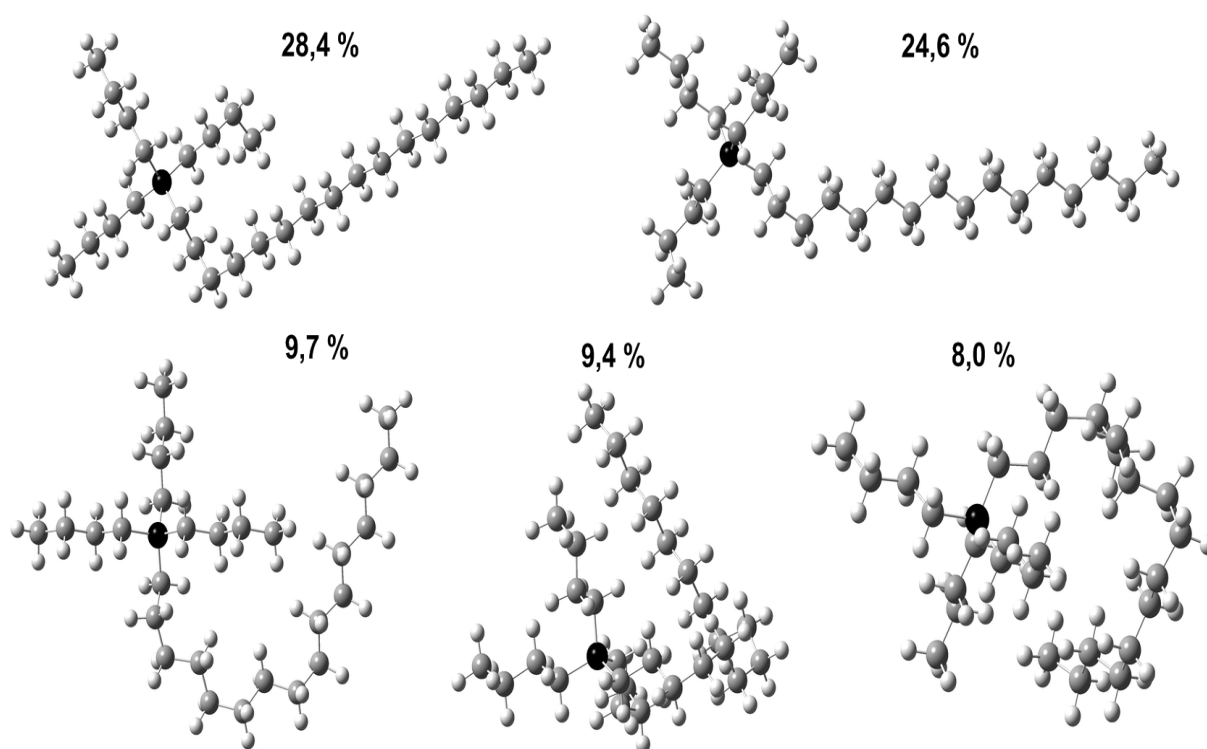


FIGURA 4.30 - Confôrmeros dos sais BP mais estáveis, segundo a busca conformacional realizada com o método Monte Carlo/MMFF94. A esfera preta representa o fósforo, a cinza clara o carbono e a branca o hidrogênio.

Comparando os resultados e as ilustrações apresentadas nas Figuras 4.29 a 4.31 fica evidenciado que o menor tamanho das cadeias alquílicas tem profundo impacto nas conformações das cadeias dos respectivos surfactantes e, este comportamento é independente do heteroátomo (nitrogênio ou fósforo). Os sais com cabeça trimetil, independente do heteroátomo, apresenta conformações predominantemente estendida ou linear (*anti*), enquanto que os sais com cabeça tributil, também independente do heteroátomo, revelam conformações do tipo *gauche* ou enoveladas com significativas contribuições (Tabela 4.20). Estes resultados comprovam o comportamento verificado por FTIR para ambos os sais MA e BP testados experimentalmente. Tendência similar foi observada para os sais MP e BA, previstos apenas pela modelagem molecular. Observa-se ainda para os sais com cabeça tributil que o número de confôrmeros que contribuem na distribuição térmica é maior do que o dos sais com cabeça trimetil.

Através das imagens dos confôrmeros nas Figuras 4.29, 4.30 e 4.31, numa inspeção visual, observam-se que o enovelamento pode ser ocasionado pelas

forças de van der Waals presentes entre as menores cadeias alquílicas, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ($n = 0$ e 3), da cabeça iônica, e a maior cadeia alquílica (cauda apolar), em que, para $n = 3$ estas interações são favorecidas e para $n = 0$ as interações são praticamente inexistentes.

Os resultados quantitativos do grau de enovelamento para todos os sais orgânicos estão exibidos na Tabela 4.20. Em análise comparativa, percebe-se que os sais à base de amônio têm maior tendência ao enovelamento do que os sais à base de fosfônio, independente do tamanho da cabeça iônica do sal. Esses valores são 53,5% (BA) versus 37,4% (BP) para os sais de maior cabeça e 22,5% (MA) versus 15,5% (MP) para sais de menor cabeça iônica. Esses resultados estão de acordo com a inspeção visual mostradas nas Figuras 4.29 a 4.31. Esta tendência ao enovelamento e outros resultados obtidos com o método MMFF94 são consistentes com os resultados conseguidos com o método AM1, lembrando do erro intrínseco da aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*) usada nos métodos AM1, RM1, PM3, etc., nas análises conformacionais e nas determinações das energias relativas dos confôrmeros.

A principal tendência dos grupos tributil na cabeça iônica dos sais é induzir o enovelamento da maior cadeia alquílica (cauda apolar), ficando evidente em todas as análises que a menor intercalação do PET na argila organofílica ANOBP (PET/APOBP) é provavelmente devido ao fato do sal BP apresentar-se muito enovelado, impedindo assim a inserção do polímero entre as camadas da argila (Item 4.2.1, Figura 4.21b), caracterizando a formação apenas de um microcompósito. Por outro lado, o sal MA apresenta conformação predominantemente linear ou estendida (*anti*), facilitando a intercalação de mais moléculas do polímero nas galerias da argila (PET/ANOMA), devido ao menor efeito estérico causado pelo surfactante, conforme mostrado na Figura 4.21a. Este comportamento favorece a obtenção de nanocompósitos.

Outra razão para a formação de nanocompósitos pode ser atribuída à cabeça iônica do sal MA ser mais exposta e menos protegida pelos grupos alquil, permitindo assim interagir mais fortemente com os grupos polares do PET, bem como aumento nas interações de van der Waals entre a maior cadeia alquílica da conformação estendida do sal MA com as cadeias apolares do PET. Esta observação é relevante do ponto de vista afinidade carga/matriz necessária para

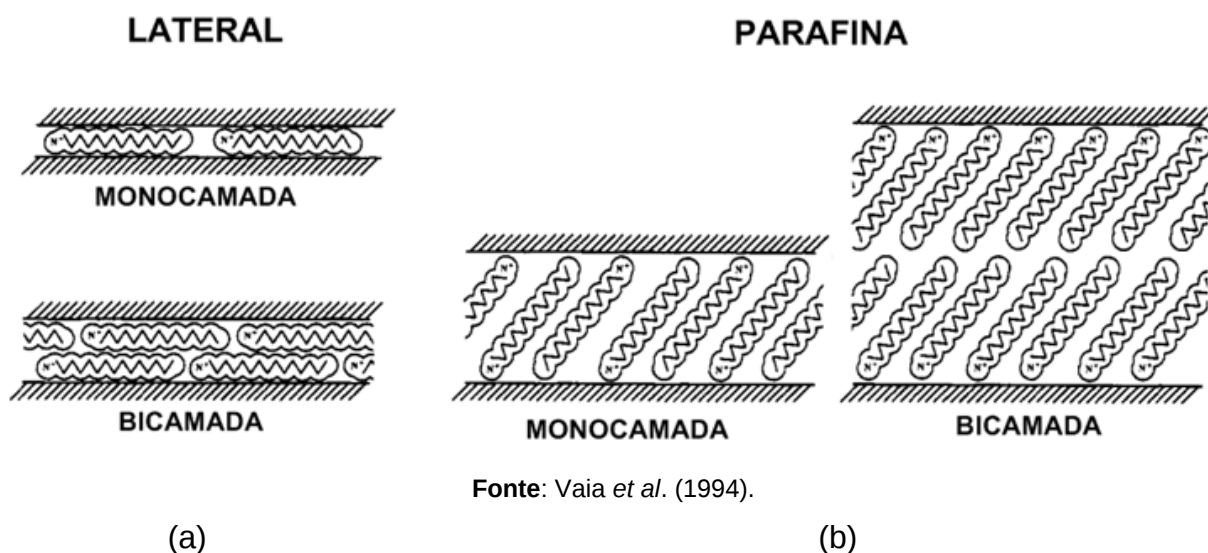
obtenção de nanocompósitos. Similar tendência tem sido observada experimentalmente nos nanocompósitos de poliuretano/organofílica, usando vários tipos de surfactantes alquil amônio (Chavarria & Paul, 2006). As interações eletrostáticas da cabeça iônica pelos grupos tributil pode também ser responsável pela menor temperatura de volatilização da água (46°C) apresentada pela argila ANOBP conforme dados de TG (Item 4.1.6 e Tabela 4.7), obtidos experimentalmente.

Outro ponto a ser considerado é o volume dos sais BA e BP que apresentam conformações enoveladas e são, portanto, maiores que os volumes dos sais MA e MP com conformações estendidas, que promovem uma maior abertura no espaçamento basal (d_{001}) da argila quando correlacionada com as conformações lineares. Os resultados desta explicação estão apresentados nos difratogramas das argilas organofílicas ANOMA (1,92 nm) e ANOBP (2,47 nm) (Item 4.1.5 e Figura 4.13a e b), em que o sal BP induz maior separação interlamelar do que o MA. Estes resultados justificam o fato da argila ANOMA, embora apresentando menor d_{001} , apresenta um grande percentual do sal MA intercalado nas galerias da argila (~100%) quando comparado com os valores de d_{001} e o percentual do sal BP incorporado na argila ANOBP (~41%).

De acordo com a literatura (LeBaron *et al.*, 1999; Alexandre & Dubois, 2000; Klapyta *et al.*, 2001; Yui *et al.*, 2002; Calderon *et al.*, 2008), dependendo da densidade de carga da argila e do íon do surfactante, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica. Os sais orgânicos podem ter orientações paralelas à superfície das camadas de argila como monocamadas ou bicamadas (Figura 4.31a), ou dependendo da densidade de empacotamento dos sais podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda, ficarem inclinados como estrutura parafínica, podendo ser monocamada ou bicamada conforme o esquema na Figura 4.31b. Estas orientações são deduzidas a partir dos difratogramas de raios X (Marras *et al.*, 2008). Contudo, através do nosso estudo de modelagem molecular foi possível sugerir um novo modelo de uma possível orientação do sal nas galerias da argila, denominado arranjo de conformações enoveladas nos sistemas mono ou bicamada, como ilustrado na Figura 4.31c. Este modelo é indicado para sais orgânicos com grande cabeça iônica (BA e BP) ou até mesmo outros sais que apresentem forte tendência ao enovelamento. Esta sugestão mostra que os sais

com maior cabeça iônica (BA e BP) se orientam entre as camadas da argila em conformações do tipo enovelada e não pseudo-tricamada, como sugerido pelo estudo experimental (Item 4.1.5). Este estudo teórico pode ainda dar indícios dos possíveis tipos de conformações existentes em argilas modificadas com a mistura de dois sais MA e BP (MA-BP). Estas argilas talvez apresentem uma mistura de conformações estendidas proporcionadas pelo sal MA e enoveladas favorecidas pelo sal BP ao invés de arranjos do tipo pseudo-tricamada, como sugerido pelo estudo experimental (Item 4.1.2.3). Vale lembrar mais uma vez, que o espaçamento basal da argila é fortemente influenciado pela presença de conformações enoveladas. Estudo teórico de modelagem molecular aplicada à mistura de dois sais orgânicos é de grande importância na confirmação de tal predição mencionada acima.

Ainda, baseado no estudo de modelagem molecular sugere-se sintetizar o sal brometo de tributil hexadecil amônio (BA) e, verificar se o comportamento previsto teoricamente é confirmado pelos experimentos. Vale ressaltar que este sal está em processo de síntese.



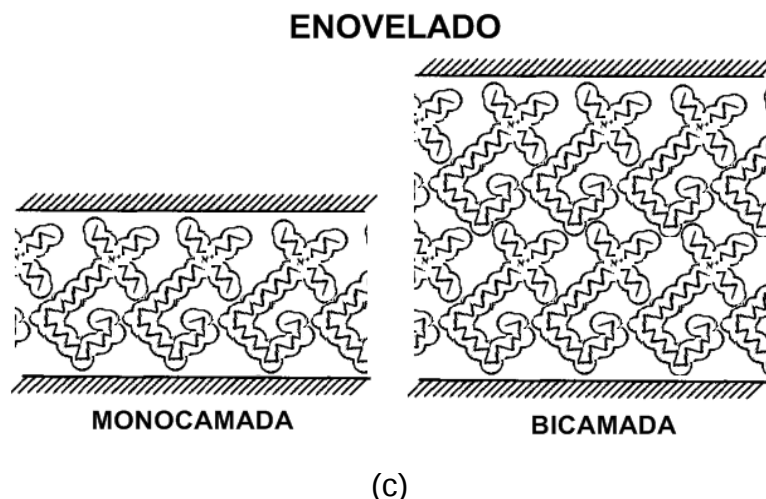


FIGURA 4.31 – Representação esquemática dos modelos de intercalação dos sais orgânicos dentro das galerias da argila. Modelos (a) e (b) são disponíveis na literatura e o modelo (c) foi proposto baseado nos nossos resultados de modelagem molecular.

Com base nos resultados experimentais e nas análises de modelagem molecular, pode-se concluir que o grau de enovelamento da cadeia alquílica calculada para o sal BP, $(C_{16}H_{33}P(C_4H_9)_3)^+$, é o responsável pelo aumento do espaçamento basal da argila organofílica (ANOBP) quando comparada com o sal MA $(C_{16}H_{33}N(CH_3)_3)^+$ na argila ANOMA. Este aumento no espaçamento basal da argila organofílica ANOBP apresenta menor capacidade para reter o polímero PET do que a argila ANOMA. Esta última, favorecendo a obtenção de nanocompósitos intercalados, conforme dados de DRX. Este comportamento foi explicado pelo efeito estérico causado pela conformação enovelada do sal BP para intercalação do polímero, assim como a menor afinidade (proteção das ligações eletrostáticas e diminuição das interações de van der Waals) destas conformações enoveladas para com os grupos polares do PET e cadeias alquílicas apolares do mesmo. Estes resultados e análises conformacionais sugerem um novo modelo de intercalação para os sais BP e BA, $(C_{16}H_{33}N(C_4H_9)_3)^+$, em que, as conformações do tipo enovelada são consideradas significantes. Dos resultados computacionais de modelagem molecular, foi possível prever que a argila modificada organicamente com o sal BA tenderia a uma conformação enovelada e, conseqüentemente, dificultaria a entrada de mais moléculas do polímero PET nas galerias da argila, favorecendo apenas a formação de um nanocompósito com morfologia intercalada. Esta predição só poderá ser

comprovada mediante análises experimentais. Através destes resultados, observou-se que a utilização de dois diferentes métodos MMFF94 (conceitos clássicos) e AM1 (conceitos quânticos) no estudo de análise conformacional resultaram em comportamentos semelhantes na descrição das propriedades de quatro sais orgânicos aqui analisados. Por fim, concluímos que os resultados da modelagem molecular estão de acordo com os dados experimentais abordados nesta seção.

5. PRINCIPAIS RESULTADOS

O efeito do tipo de argila organofílica na morfologia e propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos à base de PET, preparados pelo método de intercalação por fusão, foi avaliado experimentalmente. Visando entender e prever o comportamento de intercalação de distintos sais orgânicos em bentonitas, assim como as diferentes morfologias apresentadas pelos híbridos de PET, estudo teórico baseado em modelagem molecular foi realizado e os principais resultados estão apresentados a seguir:

- O tratamento químico de purificação utilizado neste estudo foi eficiente na remoção de matéria orgânica e caulinita da bentonita AN. Este tratamento promoveu também a redução de sítios catalíticos da argila AP, tornando-a menos susceptível a degradação.
- A modificação orgânica das argilas AN, AP e MMT com os sais orgânicos (MA, BP e MA-BP) resultaram na obtenção de argilas organofílicas. Melhoria na estabilidade termo-oxidativa foi registrada, especialmente, para as amostras organofilizadas com os surfactantes BP e MA-BP.
- O tempo de até 10 minutos de envelhecimento térmico simulado para as argilas organofílicas se mostrou ideal para o processamento por fusão dos nanocompósitos de PET.
- Das três argilas em estudo, a bentonita AP apresentou melhores propriedades morfológicas e térmicas, sendo, portanto, a mais indicada para preparação de argilas organofílicas e também para obtenção de nanocompósitos de PET.
- Todas as composições de bentonita AP modificada com variados teores dos sais MA e BP na mistura MA-BP apresentaram estabilidade termo-oxidativa superior a 260°C, adequada para o processamento do PET .

- A incorporação das bentonitas APO9MA:BP e APO19MA:BP ao PET favoreceram na formação de nanocompósitos com morfologias parcialmente e predominantemente esfoliadas, respectivamente. As demais composições formaram nanocompósitos intercalados.
- As argilas provenientes de empresa local (Bentonit União Nordeste/Campina Grande/Paraíba) mostraram-se potencialmente úteis na preparação de nanocompósitos à base de PET, possibilitando a produção de nanocompósitos a um custo consideravelmente inferior aos obtidos com bentonitas organofílicas comerciais.
- Baseado nos resultados computacionais de modelagem molecular, os sais com cabeça trimetil (MA e MP) apresentaram conformações predominantemente estendida ou linear (*anti*), enquanto que os sais com cabeça tributil (BA e BP) apresentaram conformações *gauche* ou enoveladas, corroborando o comportamento dos sais MA e BP testados experimentalmente e analisados por FTIR, DRX e TG.
- O tipo de conformação estendida (*anti*) apresentada pelo sal MA assim como à maior exposição e menor proteção dos grupos alquilas na cabeça catiônica do surfactante favoreceu a obtenção de nanocompósitos de PET com morfologia intercalada.
- Quanto aos sais analisados apenas teoricamente, pode-se prever que o sal MP tenderia a conformações estendidas ou lineares, menor abertura no espaçamento basal da argila e elevada incorporação de sal nas suas galerias, formando possivelmente nanocompósitos de PET. Por outro lado, o sal BA tenderia ao elevado grau de enovelamento, aumento considerável no espaçamento basal da argila, porém o teor de sal incorporado nas suas galerias seria reduzido, dificultando talvez a obtenção de nanocompósitos. Para confirmar tal predição seria necessário testá-los experimentalmente.
- Através deste estudo foi possível sugerir um novo modelo de uma possível orientação do sal nas galerias da argila, denominado arranjo de conformações enoveladas nos sistemas mono ou bicamada, sendo indicado para sais de

grande cabeça iônica (BA e BP) ou quaisquer outros sais com forte tendência ao enovelamento.

- Dos métodos empregados na modelagem molecular, observou-se que o método AM1 e o campo de força MMFF94 usados na análise conformacional mostraram comportamentos semelhantes na descrição das propriedades dos sais orgânicos.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo experimental e teórico de modelagem molecular, cujos principais resultados são mostrados em seguida.

No estudo experimental, o tratamento de purificação empregado neste trabalho foi eficiente na remoção de matéria orgânica da bentonita AN, assim como na redução considerável da impureza caulinita. Este tratamento favoreceu ainda a redução de sítios catalíticos da referida argila, tornando-a menos susceptível a degradação do que as demais argilas AN e MMT. Ao se modificar organicamente as argilas AN, AP e MMT com os sais brometo de cetil trimetil amônio (MA), brometo de tributil hexadecil fosfônio (BP) e a mistura de ambos os sais MA e BP (MA-BP) verificou-se dentre os três tipos de argilas, que a argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP exibiu maior espaçamento basal e, principalmente maior estabilidade térmica, ideal para o processamento em elevadas temperaturas. Nanocompósitos intercalados com melhores propriedades termo-oxidativas foram obtidos, especialmente para a amostra PET/APOMA:BP. A mistura dos sais MA-BP foi bastante promissora na obtenção de nanocompósitos termicamente estáveis. Dessa forma, a argila purificada AP mostrou-se potencialmente útil na preparação de nanocompósitos, sendo então a escolhida para ser utilizada com composições otimizadas. Todas as composições de argila AP modificada com diferentes teores dos sais MA-BP a uma razão em massa de 1:1, 3:1, 9:1, 19:1 e 49:1, respectivamente, resultaram em estabilidade termo-oxidativa superior a 260°C. Depois de incorporadas ao PET observou-se a formação de nanocompósitos tanto intercalados quanto esfoliados, independente da composição empregada. Sendo que somente os nanocompósitos com morfologia intercalada exibiram melhores propriedades térmicas.

Em geral, pode-se concluir que a bentonita proveniente do estado da Paraíba utilizada neste trabalho, mostrou-se potencialmente útil na obtenção de nanocompósitos à base de PET termicamente estáveis, o que possibilitará um futuro desenvolvimento de produtos à base de nanocompósitos poliméricos a um custo consideravelmente inferior aos produzidos com argilas organofílicas comerciais. Outro ponto revelante neste trabalho foi à mistura dos sais MA-BP como alternativa

inovadora de se obter afinidade química e estabilidade térmica, essenciais para a obtenção de nanocompósitos.

Estudo teórico de modelagem molecular foi também realizado neste trabalho. Através do estudo de análise conformacional usando dois diferentes métodos MMFF94 e AM1, os sais MA e brometo de cetil trimetil fosfônio (MP) apresentaram conformações essencialmente estendidas ou lineares, estado ordenado (*anti*), confirmando o resultado obtido experimentalmente por FTIR para o sal MA. Devido à presença deste tipo de conformação, o sal MA apresentou pouca abertura no espaçamento basal da argila, embora grande quantidade de sal tenha sido incorporada nas galerias da mesma, em concordância com os resultados observados por DRX e TG. Análises conformacionais semelhantes foram realizadas para os sais BP e brometo de tributil hexadecil amônio (BA). Foi observada forte tendência a conformações enoveladas, estado desordenado (*gauche*), característico da maior cabeça iônica, corroborando o resultado experimental obtido por FTIR para o sal BP. Esta tendência ao enovelamento resultou em maior espaçamento basal, não implicando em maior teor de sal BP nas suas galerias, conforme observado por DRX e TG. Através deste estudo pode-se evidenciar a razão pela qual o sal MA favoreceu a obtenção de nanocompósitos de PET com morfologia intercalada. Um novo modelo de orientação de sais orgânicos nas galerias da argila foi também sugerido neste estudo, denominado enovelado nos sistemas mono ou bicamada, atribuído aos sais BA e BP, aqui analisados ou qualquer outro sal que apresente forte tendência ao enovelamento. Por fim, a utilização de dois diferentes métodos AM1 e o campo de força MMFF94 na análise conformacional mostrou-se semelhantes na descrição das propriedades dos sais orgânicos. Com base neste comportamento, na escolha de um dos métodos, o campo de força MMFF94 seria mais indicado, devido ao tempo de cálculo ser menor além da facilidade na interpretação dos resultados baseados em conceitos clássicos.

Em linhas gerais, pode-se inferir que o estudo computacional de modelagem molecular foi empregado neste trabalho como ferramenta fundamental no entendimento e previsão de sistemas reais, sendo de grande importância na elucidação de problemas experimentais assim como na predição de comportamentos de moléculas orgânicas para futuro desenvolvimento. Baseado no exposto acima conclui-se que o estudo teórico corroborou os resultados experimentais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Sintetizar o sal brometo de tributil hexadecil amônio (BA) sugerido no estudo computacional de modelagem molecular.
- ❖ Processar híbridos de PET com 1% de argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP utilizando estabilizantes para inibir ou reduzir a velocidade de degradação do polímero.
- ❖ Realizar testes de retardância de chama e de barreira a gases para os híbridos PET/APO9MA:BP e PET/APO19MA:BP que apresentaram morfologias esfoliadas.
- ❖ Realizar cálculos computacionais de potencial eletrostático nos híbridos de PET/ANOMA e PET/ANOBP, empregando diferentes métodos.
- ❖ Estudar outros sais orgânicos teoricamente através da modelagem molecular, visando prever suas propriedades e realizar estudos experimentais baseados em modificação orgânica e intercalação por fusão em matrizes poliméricas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, J. M. Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts – A Review, **Applied Clay Science**, v. 2, p. 309-342, 1987.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência de Polímeros**. Editora Manole Ltda, 1ª Edição, Barueri-SP, 2007.

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.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **D638–87b**: standard test method for tensile properties of plastics: Philadelphia, 1988, p. 155-166.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **D4603-03**: standard test method for determining inherent viscosity of poly(ethylene terephthalate) (PET) by glass capillary viscometer, 1986, p. 1-4.

AMMALA, A.; BELL, C.; DEAN, K. Poly(ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer, **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1328-1337, 2008.

ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. 2003. 96f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

ARAÚJO, S. S. **Nanocompósitos PP/Argila. Influência do Tipo e do Teor de Silicato em Camadas**. 2008. 100f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

ARROYO, M.; SUAREZ, R.; LÓPEZ-MANCHADO, M.; FERNÁNDEZ, J.; Relevant features of bentonite modification with a phosphonium salt, **Journal Nanoscience Nanotechnology**, v. 7, p. 2151-2154, 2006.

AVALOS, F.; ORTIZ, J. C.; ZITZUMBO, R.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; VERDEJO, R.; ARROYO, M. Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber, **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3108-3115, 2008.

AVALOS, F.; ORTIZ, J. C.; ZITZUMBO, R.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; VERDEJO, R.; ARROYO, M. Phosphonium salt intercalated montmorillonites, **Applied Clay Science**, v. 43(1), p. 27-32, 2009.

AVENA, M. J.; DE PAULI, C. P. Proton adsorption and electrokinetics of na argentinean montmorillonite, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 202, p. 195-204, 1998.

AVENA, M. J.; MARISCAL, M. M.; DE PAULI, C. P. Proton binding at clay surface in waster, **Applied Clay Science**, v. 24, p. 3-9, 2003.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. LTC Editora, Sétima Edição, Volume 2, 2004.

AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, 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.

BALABANOVICH, A. I.; POSPIECH, D.; KORWITZ, A.; HÄUßLER; HARNISCH, C. Pyrolysis study of a phosphorus-containing aliphatic-aromatic polyester and its nanocomposites with layered silicates, **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 355-364, 2009.

BALAZS, A. C.; SINGH, C.; ZHULINA, E. Modeling the interactions between polymers and cay surfaces through self-consistent field theory, **Macromolecules**, v. 31, p. 8370-8381, 1998.

BARAÚNA, O. S. Argilas esmetctíticas do nordeste brasileiro, IN II CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE MINAS, 1993, **Anais**, v. 2, p. 667-698, 1993.

BARBER, G. D.; CALHOUN, B. H.; MOORE, R. B. Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion. **Polymer**, v. 46, p. 6706-6714, 2005.

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**. 2005. 101f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

BARREIRO, E. J.; RODRIGUES, C. R. *et al.* Modelagem Molecular: Uma Ferramenta para o Planejamento Racional de Fármacos em Química Medicinal. **Química Nova**, v. 20, p. 300-310, 1997.

BARTHOLMAI, M.; SCHARTEL, B. Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system, **Polymers for Advanced Technologies**, v. 15, p. 355-364, 2004.

BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite, **Applied Clay Science**, v. 27, p. 179-186, 2004.

BERKOWITZ, S. Viscosity-molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol-pentafluorophenol using SEC-LALLS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29(12), p. 4353-4361, 1984.

BERTI, C.; FIORINI, M.; SISTI, L. Synthesis of poly(butylene terephthalate) nanocomposites using anionic clays, **European Polymer Journal**, v. 45, p. 70-78, 2009.

BOESEL, L. F. **Nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e argila**. 2001. 88f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

BOYD, S. A.; MORTLAND, M. M.; CHIOU, C. T. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite, **Soil Science Society**, v. 54, p. 652-657, 1988.

BOYD, R. H. Method for calculation of the conformation of minimum potential-energy and thermodynamic functions of molecules from empirical Valence-force potentials – application to the cyclophanes, **Journal of Chemical Physics**, v. 49(6), p. 2574-2583, 1968.

BORA, M.; GANGULI, J. N.; DUTTA, D. K. Thermal and spectroscopic studies on the decomposition of [Ni{di(2-aminoethyl)amine}₂]- and [Ni(2,2':6',2''-terpyridine)₂]-Montmorillonite intercalated composites, **Thermochimica Acta**, v. 346, p. 169-175, 2000.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *In Situ* para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**. 2006. 81f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRASKEM. <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso: 13 jan. 2008.

BREAKWELL, I. K.; 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, **Pergamon**, v. 14, p. 2511-2518, 1995.

BRINDLEY, G. W. **Íons Exchange in Clay Minerals**. Kingery - Ceramic Fabrication Processes, John Wiley, 1958.

CALCAGNO, C. I. W.; MARIANI, C. M.; TEIXEIRA, S. R.; MAULER, R. S. The effect of organic modified of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. **Polymer**, v. 48, p. 966-974, 2007.

CALDERON, J. U.; LENNOX, B.; KAMAL, M. R. Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays, **Applied Clay Science**, v. 40, p. 90-98, 2008.

CAMARGO, A. O.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, **Mineralógica e Física de Solos**, Instituto Agrônomo, p. 44-47, 1986.

CAO, E.; BRYANT, R.; WILLIAMS, D. J. A. Electrochemical Properties of Na-Attapulgite, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, p. 143-150, 1996.

ČAPKOVÁ P.; POSPÍŠIL, M.; MIEHÉ-BRENDLÉ, J.; TRCHOVÁ, M.; ZDENEK, W.; DRED, R. L. Montmorillonite and beidellite intercalated with tetramethylammonium cations, **Journal of Molecular Modeling**, v. 6, p. 600-607, 2000.

ČAPKOVÁ P.; POSPÍŠIL, M.; VALÁŠKOVÁ, M.; MĚŘÍNSKA, D.; TRCHOVÁ, M.; SEDLÁKOVÁ, Z.; WEISS, Z.; ŠIMONÍK, J. Structure of montmorillonite cointercalated with steric acid and octadecylamine: Modeling, diffraction, IR spectroscopy, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 264-269, 2006.

CASAL, H. L.; MANTSCH, H. H.; CAMERON, D. G. Interchain vibrational coupling in phase II(hexagonal) n-alkanes, **Journal Chemical and Physics**, v. 77(6), p. 2825-2830, 1982.

CERVANTES, J. M.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V.; VÁSQUEZ-TORRES, H.; GARFIAS-MESÍAS, L. F.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR, **Thermochimica Acta**, v. 457, p. 92-102, 2007.

CHANG, J.; KIM, S. J.; JOO, Y. L.; IM, S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers, **Polymer**, v. 45, p. 919-926, 2004.

CHANG, J.; PARK, D. Nanocomposites of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate) with organoclay, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 39, p. 2581-2588, 2001.

CHAVARRIA, F.; PAUL, D. R. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effects of organoclay structure, **Polymer**, v. 47, p. 7760-7773, 2006.

CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas, **Cerâmica**, v. 20, n. 79, 305-327, 1974.

CHIU, S. J.; CHENG, W. H. Thermal degradation and catalytic cracking of poly(ethylene terephthalate), **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 407-412, 1999.

CHO, J.; Paul, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by melt compounding, **Polymer**, v. 42, p.1083-1094, 2001.

CLOISITE Na⁺. Southern Clay Products/Product Bulletin/Cloisite® <www.scprod.com> Acesso:15 Abr. 2008.

COELHO, L; W.; JUNQUEIRA, G. M. A.; HERRERA, J. O. M.; MACHADO, S. P. Aplicação de mecânica molecular em química inorgânica, **Química Nova**, v. 22(3), p. 396-404, 1999.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão, **Química Nova**, v. 30(5), 1282-1294, 2007.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLAY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, Third Edition, Printed in the United States of America, Academic Press, 1990.

COSTACHE, M. C.; HEIDECKER, M. J.; MANIAS, E.; WILKIE, C. A. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants, **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p. 764-771, 2006.

DAVIS, C. H.; MATHIAS, L. J.; GILMAN, J. W.; SCHIRALDI, D. A.; SHIELDS, J. R.; TRULOVE, P.; SUTTO, T. E.; DELONG, H. C. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 2661-2666, 2002.

DENNIS, H. R. ; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S., WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extend of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

DEWAR, M.; ZOEBISCH, E.; HEALY, E.; STEWART, J. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal American Chemical Society**, v. 107(13), p.3902-3909,1985.

DÍAZ, F. R. V. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectítica e do sal quaternário de amônio ARQUAD 2HT-75. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999. p. 43201-43213.

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

DUC, M; GABORIAUD, F.; THOMAS, F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 1. Literature review, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 139-147, 2005.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber Editora, São Paulo/SP, 2006.

FABRI, G. T. P. **Caracterização da Fração Fina de Solos Tropicais Através da Adsorção de Azul de Metileno**. 1994. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERREIRA, H. S. **Obtenção de argilas organofílicas para uso em fluidos de perfuração base óleo**. 2005. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, **Polymer**, v. 43, p. 5915-5933, 2002.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites, **Polymer**, v. 44(24), p. 7545-7556, 2003.

FREIRE, R. O. **Modelo Sparkle: Novos Avanços para o Estudo Químico-Quântico de Complexos de Lantanídeos**. 2007. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

FU, X. A.; QUTUBUDDIN, S. Polymer-clay nanocomposite: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene, **Polymer**, v. 42, p. 807-813, 2001.

GANGULI, S.; DEAN, D.; JORDAN, K.; PRICE, G.; VAIA, R. Mechanical properties of intercalated cyanate ester-layered silicate nanocomposites, **Polymer**, v. 44, p. 1315-1319, 2003.

GE, X.; WANG, D.; WANG, C.; QU, M.; WANG, J.; ZHAO, C.; JING, X.; WANG, Y. A novel phosphorous-containing copolyester/montmorillonite nanocomposites with improved flame retardancy, **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2882-2890, 2007.

GILMAN, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicates (clay) nanocomposites, **Applied Clay Science**, v. 15, p. 31-49, 1999.

GILMAN, J. W.; AWAD, W. H.; DAVIS, R. D.; SHIELDS, J.; HARRIS Jr., R. H. H.; DAVIS, C.; MORGAN, A. M.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite, **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 3776-3785, 2002.

GROßMANN, J.; "New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers" Süd-Chemie AG, Moosburg, Germany, 2004. Disponível em: <http://www.sud-chemie.com>. Acesso em: dez. 2006.

GUAN, G.; Li, C.; ZHANG, D. Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/organomontmorillonite nanocomposite fibers, **Applied Polymer Science**, v. 95, p. 1443-1447, 2005.

GUAN, G.; LI, C.; ZHANG, D.; JIN, Y. The effects of metallic derivatives released from montmorillonite on the thermal stability of poly(ethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites, **Applied Polymer Science**, v. 101, p. 1692-1699, 2006.

HACKETT, E.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P.; Molecular dynamics simulations of organically modified silicates, **Journal of Chemical and Physics**, v. 108, p. 7410-7415, 1998.

HALGREN, T. A. Merck Molecular Force Field. I. basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. **Journal of Computational Chemistry**, v. 17(5-6), p.490-519, 1996.

HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 87-92, 1998.

HE, H.; FROST, R. L.; BOSTROM, T.; YUAN, P.; DUONG, L.; YANG, D.; XI, Y.; KLOPROGGE, J. T. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading, **Applied Clay Science**, v. 31, p. 262-271, 2006.

HE, H.; FROST, R. L.; XI, Y.; ZHU, J. Raman spectroscopic study of organo-montmorillonites, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 316-323, 2004.

HE, H.; ZHOU, Q.; FROST, R. L.; WOOD, B. J.; DUONG, L. V.; KLOPROGGE, T. A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, p. 1180-1188, 2007.

HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. K. G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, **Applied Clay Science**, v. 35, p. 180-188, 2007.

HYUN, Y. H.; LIM, S. T.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites, **Macromolecules**, v. 34, p. 8084-8093, 2001.

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

HOTTA, S.; PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays, **Polymer**, v. 45, p. 7639-7654, 2004.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An Overview, **Journal of Composite Materials**, v. 40, p. 1511-1575, 2006.

IMAI, Y.; INUKAI, Y.; TATEYAMA, H. Properties of poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites prepared by two-step polymerization procedure, **Polymer Journal**, v. 35(3), p. 230-235, 2003.

JACOB, E. J.; THOMPSON, H. B.; BARTELL, L. S. Influence of nonbonded interactions on molecular geometry and energy: calculations for hydrocarbons based on ury-brandley field, **Journal of Chemical Physics**, v. 47(10), p. 3736-3753, 1967.

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

KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids, **Macromolecules**, v. 30, p. 6333-6338, 1997.

KE, Y.; LONG, C.; QI, Z. Crystallization, Properties and Crystal and Nanoscale Morphology of PET/Clay Nanocomposite, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1139-1146, 1999.

KE, Z.; YONGPING, B. Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization, **Materials Letters**, 2005, *In Press*.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D.; PFAENDNER, R. Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6, **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 389-396, 2009.

KIM, S.; PARK, S. Interlayer spacing effect of alkylammonium-modified montmorillonite on conducting and mechanical behaviors of polymer composite electrolytes, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 145-150, 2009.

KLAPYTA, Z.; FUJITA, T.; IYI, N., Adsorption of dodecyl and octadecyltrimethylammonium ions on smectite and synthetic micas, **Applied Clay Science**, v. 19, p. 5-10, 2001.

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

KOJIMA, Y.; USUKI A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6/clay hybrid, **Journal Materials Research**, v. 8, p. 1185-1189, 1993.

KORNMAN, X. Synthesis of epoxi-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, **Polymer**, v. 42, p. 1303-1310, 2001.

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

LAACHACHI, A.; LEROY, E.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M.; CUESTA, J. M. L. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 344-352, 2005.

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials, **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 1-7, 2004.

LEAR, P. R.; STUCKI, J. W. Effects of iron oxidation state on the specific surface area of nontronite, **Clays and Clay Minerals**, v. 37(6), p. 547-552, 1989.

LEE, S. Y.; KIM, S. J. Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants, **Journal Colloid and Interface Science**, v. 248, p. 231-238, 2002.

LEE, J. W.; LIM, Y. T.; PARK, O. O. Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites, **Polymer Bulletin**, v. 45, p. 191-198, 2000.

LEE, S.; MA, Y. T.; RHEE, H.; KIM, J. Exfoliation of layered silicate facilitated by ring-opening reaction of cyclic oligomers in PET-clay nanocomposites, **Polymer**, v. 43, p. 2201-2210, 2005.

LEE, W. D.; IM, S. S.; LIM, H.; KIM, K. Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by direct melt compounding, **Polymer**, v. 47, p. 1364-1371, 2006.

LEITE, I. F. **Preparação de nanocompósitos de poli(terefatalato de etileno)/bentonita**. 2006. 86f. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

LEITE, I. F. **Efeito do tipo de argila organofílica na morfologia e propriedades térmicas dos nanocompósitos à base de poli(tereftalato de etileno)**. 2008. 112f. Exame de Qualificação – Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife/Pernambuco.

LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.100 (2), p. 563-569, 2010.

LEITE, S. Q. M; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato, **Química Nova**, v. 23 (3), p. 297-302, 2000.

LESZCZYNSKA, A.; NJUGUNA J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement, **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007.

LESZCZYNSKA, A.; NJUGUNA J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes, **Thermochimica Acta**, v. 454, p. 1-22, 2007.

LI, Y.; ISHIDA, H. Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: hexadecylamine in the silicate galleries, **Langmuir**, v. 19, p. 2479-2484, 2003.

LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z.; HSIAO, B. S. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites, **Polymer**, v. 42, p. 9975-9985, 2001.

LIU, T.; LIM, K. P.; CHAUHARI, T.; PRAMODA, K. P.; CHEN, Z. Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites, **Polymer**, v. 44, p. 3529-3535, 2003.

LUCCIULLI, A.; PALANO, F. Nanocompositi polímero/silicato laellare, **Apostila**, Università Degli Studi di Lecce, 2003.

MELESHYN, A.; BUNNENBERG C. Swelling of Na/Mg-montmorillonite and hydration of interlayer cations: A Monte Carlo study, **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, p.074706-1, 2005.

MA, H.; TONG, L.; XU, Z.; FANG, Z. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in abs nanocomposites, **Applied Clay Science**, v. 42, p. 238-245, 2008.

MARTYNKOVÁ, G. S.; VALÁSKOVÁ, M.; CAPKOVÁ, P.; VLASTIMIL, M. Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 281-287, 2007.

MAJDAN, M.; MARYUK, O.; PLASKA, A.; PIKUS, S.; KWIATKOWSKI, R. Spectral characteristics of the bentonite loaded with benzyldimethyloctadecylammonium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide and dimethyldioctadecylammonium bromide, **Journal of Molecular Structure**, v. 874(1-3), p. 101-107, 2008.

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

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H. J.; MOOG, H. C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, **Applied Clay Science**, v. 20, p. 255-271, 2002.

MAGUY, J.; JOCELYNE, M.; LUC, D.; RONAN, L. D. Formation organoclays by a one step synthesis, **Solid State Science**, v. 7, p. 610-615, 2005.

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

MARRAS, S. I.; TSIMPLIARAKI, A.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: the role of amphiphilic organic cation concentration, **Journal of Colloid Interface Science**, v. 315, p. 520-527, 2007.

MATAYABAS, J. J.; TURNER, S. **Polymer-clay nanocomposites**. New York, John Wiley & Sons Ltda, 2000.

MAZUMDAR, S. K.; “**Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering**”, New York, 2002.

MELESHYN, A.; BUNNENBERG, C. Swelling of Na/Mg-montmorillonites and hydration of interlayer cations: a Monte Carlo study, **Journal of Chemical Physics**, v. 123, 074706, 2005.

MELLO, J. W. V.; BARRON, V.; TORRENT, J. Phosphorus and iron mobilization in flooded soils from Brazil, **Soil Science**, v. 163 (2), p. 122-132, 1998.

MENDIOROZ, S.; PAJARES, J. A.; BENITO, J.; PESQUERA, C.; GONZÁLES, F.; BLANCO, C. Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 para H2 type of hysteresis, **Langmuir**, v. 3(5), p. 676-681, 1987.

MENÉNDEZ, A.; BÀRCENA, M.; JAIMEZ, E.; GARCÍA, J. R.; RODRÍGUEZ, J. Intercalation of n-alkylamines by γ -titanium phosphate. Synthesis of new materials by thermal treatment of the intercalation compounds, **Chemistry of Materials**, v. 5, 1078-1084, 1993.

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

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. **Journal of Computational Chemistry**, v.44(247), p.335-341, 1949.

MINISINI, B.; TSOBNANG, F. Molecular dynamics study of specific interactions in grafted polypropylene organomodified clay nanocomposite, **Composites: Part A**, v. 36, p. 539-544, 2005.

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

MONTICELLI, O.; MUSINA, Z.; FRACHE, A.; BELLUCCI, F.; CAMINO, G.; RUSSO, S. Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 370-378, 2007.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**, Editora Livraria da Física, São Paulo, 1ª Edição, 2007.

MOORE, D. M., REYNOLDS, R. C.. **X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2nd Edition Oxford New York. Oxford University Press, 1997.

NANOCLAY. Disponível em: <<http://www.nanoclay.com/data/30B.htm>>. Acesso: 16 abr. 2008.

NOVAK, B. Hybrid nanocomposites materials – between inorganic glasses and organic polymers, **Advanced Mater Polymer**, v. 5, p. 422-432, 1993.

OLIVEIRA, M. L. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). BENTONITA. **Sumário Mineral Brasileiro**, p.41, 2005.

ONAL, M.; SARIKAYA, Y. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders, **Powder technology**, v. 172, p. 14-18, 2007.

OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SUTER, U. W. Surface treatment of clay minerals – thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage, **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2359-2366, 2003.

OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SKRABAL, P. Structure and properties of alkylammonium monolayers self-assembled on montmorillonite platelets, **Journal of Physics and Chemical B**, v. 108, p. 2580-2588, 2004.

OU, C. F.; HO, M. T.; LIN, J. R. The nucleating effect of montmorillonite on crystallization of PET/montmorillonite nanocomposite, **Journal of Polymer Research**, v. 10, p. 127-132, 2003.

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

PARK, C.; PARK, O.; LIM, J.; Kim, H. The Fabrication of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites and Their Properties, **Polymer**, v. 42, p. 7465–7475, 2001.

PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; 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.

PEGORETTI, A.; KOLARIK, J.; PERONI, C.; MIGLIARESI, C. Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties, **Polymer**, v. 45, p. 2751-2759, 2004.

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

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo de argilas esmectíticas provenientes do estado da Paraíba**. 2003. 92f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

PHANG, I. Y.; PRAMODA, K. P.; LIU, T.; HE C. Crystallization and melting behavior of polyester/clay nanocomposites, **Polymer International**, v. 53, p. 1282-1289, 2004.

PILLATI, F.; TOSELLI, M.; MESSORI, M.; MANZONI, C.; TURTURRO, A.; GATTIGLIA, E. G. On specific factors affecting the crystallization of PET: the role of carboxyl terminal groups and residual catalysts on the crystallization rate, **Polymer**, v. 38, p. 4469-4476, 1997.

POSPÍSIL, M.; CAPKOVÁ, P.; MERÍNSKA, D.; MALÁC, Z.; SIMONÍK J. Structure analysis of montmorillonite intercalated with cetylpyridinium and cetyltrimethylammonium: molecular simulations and XRD analysis, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 236, p. 127-131, 2001.

POSPÍSIL, M.; CAPKOVÁ, P.; WEISS, Z.; MALÁC, Z.; SIMONÍK J. Intercalation of Octadecylamine into montmorillonite: molecular simulations and XRD analysis, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 245, p. 126-132, 2002.

QIN, H.; ZHANG, S.; LIU, H.; XIE, S.; YANG, M.; SHEN, D. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46(9), p. 3149-3156, 2005.

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

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

RAO, Y. Q.; POCHAN, J. M. Mechanics of Polymer-Clay Nanocomposites, **Macromolecules**, v. 40, p. 290-296, 2007.

ROCHA, G.; FREIRE, R.; SIMAS, A.; STEWART, J. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, v.27(10), p.1101-1111, 2006.

ROCHA, G. B. **Uma metodologia semiempírica para cálculos de moléculas orgânicas**. Exame de Qualificação – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

RODRIGUES, A. W. B. **Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizantes polares no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno**. 2006. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, nº 3, p. 219-227, 2007.

RODRÍGUEZ-SARMIENTO; D. C.; PINZÓN-BELLO; J. A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, **Applied Clay Science**, v. 18, p. 173-181, 2001.

RUEDA, E. H.; BALLESTEROS, M. C.; GRASSI, R. L. Dithionite as a dissolving reagent for goethite in the presence of EDTA and citrate. Application to soil analysis, **Clays and Clay Minerals**, v. 40 (5), p. 575-585, 1992.

SALMAN, M.; EL-ESWED, B.; KHALILI, F. Adsorption of humic on bentonite, **Applied Clay Science**, v. 31, p. 51-56, 2007.

SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; GARCIA-REJON, A.; MANERO, O. Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process, **Macromolecular Symposia**, v. 192, p. 281-292, 2003.

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

SANT'ANNA, C. M. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma Introdução, **Revista Virtual de Química**, v. 1 (1), p. 49-57, 2009.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução, **Cerâmica**, v. 48, p. 178-182, 2002.

SANTOS, H. L. **Influência da concentração de fosfito de trifenila e das condições de processamento na extensão de cadeia do poli(tereftalato de etileno)**. 2002. 88f. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

SHAH, R. K.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Nanocomposites from poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers: effect of surfactant structure on morphology and properties, **Polymer**, v. 46, p. 2646-2662, 2005.

SHAH, R.; PAUL, D. R. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites, **Polymer**, v. 47, p. 4075-4084, 2006.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymerorganoclay nanocomposites. **Chemistry of Material**, v. 8, p. 1584-1587, 1996.

SHIA, D.; HUI, C. Y.; BURNSIDE, S. D.; GIANNELIS, E. P. An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites, **Polymer Compound**, v. 19, p. 608-617, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Porto Alegre-RS, Editora Bookman, Reimpressão 2006.

SILVA, S. M. L. **Processamento reativo de misturas de PET/Poliamida-6 na presença de fosfito orgânico**. 2000. 200f. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Macromoléculas - Instituto de Macromolécula Professora Eloísa Mano, Rio de Janeiro.

SILVA, S.; ARAÚJO, P. E.; FERREIRA, K. M.; CANEDO, E.; CARVALHO, L.; RAPOSO, C. M. Effect of Clay/water ratio during bentonite Clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites, **Polymer Engineering and Science**, *In Press*, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª Edição. Traduzido por Ricardo Bicca de Alencastro, PhD, Instituto de Química da UFRJ. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 257-262, 2006.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989. v. 1.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1992. v. 2.

SPRATT, H. J.; PALMER, S. J.; FROST, R. L. Thermal decomposition of synthesized layered double hydroxide based upon Mg/(Fe,Cr) and carbonate, **Thermochimica Acta**, v. 479, p. 1-6, 2008.

STADLER, M.; SCHINDLER, P. W. Modeling of H⁺ and Cu²⁺ adsorption on calcium-montmorillonite, **Clays and Clay Minerals**, v. 41(3), p. 288-296, 1993.

STEVEN, M. B. **Computational Organic Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc., 2007.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method **Journal of Computational Chemistry**, v. 10(2), p.209-220, 1989.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal Molecular Modeling**, v. 13, p. 1173-1213, 2007.

STOEFFLER, K.; LAFLEUR, P. G.; DENAULT, J. Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties, **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1332-1350, 2008.

STRAWHECKER, K. E.; MANIAS, E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites, **Chemistry of Material**, v. 12, p. 2943-2949, 2000.

STUCKI, J. W.; BAILEY, G. W.; GAN, H. Oxidation-reduction mechanisms in iron-bearing phyllosilicates, **Applied Clay Science**, v. 10, p. 417-430, 1996.

STUCKI, J. W.; TESSIER, D. Effects of iron oxidation state on the texture and structural order of Na-nontronite gels, **Clays and Clay Minerals**, v. 39 (2), p. 137-143, 1991.

SUE, H. J.; GAM, K. T.; BESTAOU, N.; CLEARFIELD, A.; MIYAMOTO, M.; MIYATAKE, N. Fracture behavior of α -zirconium phosphate-based epoxy nanocomposites, **Acta Materialia**, v. 52, p. 2239-2250, 2004.

TIDJANI, A. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: II – fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen and in air, **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 43-49, 2005.

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

TOROK, B.; BARTOK, M.; DEKANY, I. The structure of chiral phenyl-ethylammonium MMT in ethanol-toluene mixture, **Colloid Polymer Science**, v. 277, p. 340-346, 1999.

TORRES, R.; BLES, M. A.; MATIJEVIC, E. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 134 (2), p. 475-485, 1990.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. 1st Edition. Rapra Technology Limited. United Kingdom. 2004. v. 1.

VAIA, R. A.; RACHEL, K. T.; GIANNELIS, E. P. Interlayer and molecular environment of alkylammonium layered silicates, **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1017-1022, 1994.

VAIA, R. A.; VASUDEVAN, S.; KRAWIEC, W.; SCANION, L. G.; GIANNELIS, E. P. New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates, **Advanced of Materials**, v. 7(2), p. 154-156, 1995.

VANDERHART, D. L.; ASANO, A.; GILMAN, J. W. NMR Measurement related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites, **Macromolecules**, v. 34 (12), p. 3819-3822, 2001.

VASQUEZ A.; LÓPEZ M.; KORTABERRIA, G.; MARTIN, L.; MONDRAGON, I. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination, **Applied Clay Science**, v. 41, p. 24-36, 2008.

VELASCO, J. I.; ARDANUY, M.; MIRALLES, L.; ORTIZ, S.; MASPOCH, M. L.; SÁNCHEZ-SOTO, M.; SANTANA, O. Poly(propylene)/PET/undecyl ammonium montmorillonite nanocomposites. Synthesis and characterization, **Macromolecular Symposia**, v. 221, p. 63-73, 2005.

VENKATARAMAN, N. V.; VASUDEVAN, S. Conformation of methylene chains in na intercalated surfactant bilayer, **Journal of Physics and Chemical B**, v. 105, p. 1805-1812, 2001.

VIDOTTI, S. E.; CHINELLATO, A. C.; HU, G.; PESSAN, L. A. Preparation of poly(ethylene terephthalate)/organoclay nanocomposites using a polyester ionommer as a compatibilizer, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 45, p. 3084-3091, 2007.

VASILIEV, V. V., MOROZOV, E. V.; “**Mechanics and analysis of composite Materials**”, Amsterdam, 2001.

WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 22, p. 453-461, 2003.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clays nanocomposites, **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.

WANG, Y.; GAO, J.; MA, Y.; AGARWAL, U. S. Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites, **Composites: Part B**, v. 37, p. 399-407, 2006.

WANG, D.; WANG, Y.; WANG, J.; CHEN, D.; ZHOU, Q.; YANG, B.; LI, W. Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 171-176, 2005.

WU, J. H.; LERNER, M. M. Structural, thermal and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Na-montmorillonite and polyethers, **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 835-838, 1993.

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.; FROST, R. L.; HE, H. Modification of the surface of organoclays of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides, **Journal Colloid Interface Science**, v. 305, p. 150-158, 2007.

XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally

stable organic-modified montmorillonite, **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1030-1035, 2005.

XIE, W.; GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, v. 367-368, p. 339-340, 2001.

XIE, W.; XIE, R.; PAN, W.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L., VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites, **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4837-4845, 2002.

XU, X.; DING, Y.; QIAN, Z.; WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H.; ZHANG, S.; YANG, M. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension, **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 113-123, 2009.

XUE, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonites complexes, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 67, p. 1030-1036, 2007.

YALCIN, B.; CAKMAK, M. Superstructural Hierarchy Developed in Coupled High Shear/High Thermal Gradient Conditions of Injection Molding in Nylon 6 Nanocomposites, **Polymer**, v. 45, p. 2691, 2004.

YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation, **Polymer**, v. 44(18), p. 5341-5354, 2003.

YUAN, X.; LI, C.; GUAN, G.; XIAO, Y.; ZHANG, D. Thermal degradation investigation of poly(ethylene terephthalate)/fibrous silicate nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, v. 93(2), p. 466-475, 2008.

YUI, T.; YOSHIDA, H.; TACHIBANA, H.; TRYK, D. A.; INOUE, H. Intercalation of polyfluorinated surfactants into clay minerals and the characterization of the organoclay compounds, **Lagmuir**, v. 18, p. 891-896, 2002.

ZANETTI, M.; CARMINO, G.; CANAVESE, D.; MORGAN, A. B.; LAMELAS, F. J.; WILKIE, C. A. Fire retardant halogen-antimony – clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites, **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 189-193, 2002.

ZANETTI, M.; PIERANGIOLA, B.; COSTA, L. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, p. 657-665, 2004.

ZHANG, G.; SHICHI, T.; TAKAGI, K. PET-clay hybrids with improved tensile strength, **Materials Letters**, v. 57, p. 1858-1862, 2003.

ZHONG, Y.; ZHU, Z.; WANG, S. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite, **Polymer**, v. 46, p. 3006-3013, 2005.

ZHU, J.; HE, H.; ZHU, L.; WEN, X.; DENG, F. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ^{13}C NMR, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 239-244, 2005.

ZHU, J. ; UHL, F. M. ; MORGAN, A. B. ; WILKIE, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability, **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4649-4654, 2001.

APÊNDICES

Apêndice 1

Argila deve claramente ser distinguida de argilomineral, mas a literatura, por questão de conveniência, refere-se à argilominerais frequentemente como sendo argilas. A Associação Internacional para Estudos de Argilas (AIPEA) define **argilas** como sendo materiais de ocorrência natural, compostas de minerais de granulometria fina que adquirem plasticidade quando umedecidas com água e endurecem quando secas ou queimadas. Argilominerais ou filossilicatos (silicatos em camadas) hidratados são frações de granulometria fina de rochas sedimentares ou do solo. Mais precisamente são definidos como componentes de argilas que adquirem plasticidade na presença de água e enrijece quando seca ou queimada. Ao contrário das argilas que são apenas naturais, alguns materiais inorgânicos sintéticos e também materiais que não apresentam estrutura de filossilicatos podem ser considerados como argilominerais se eles apresentarem as propriedades citadas anteriormente (Annabi-Bargaya, 2008). Por conveniência, neste estudo, bentonita e montmorilonita são referidas como argilas.

Apêndice 2

Modificação Orgânica da Argila Baseada na Capacidade de Troca Catiônica da Argila (CTC)

- Cálculo do teor de surfactante para 100% da CTC:

100 g de argila → CTC da argila em miliequivalente (meq)

Quantidade de argila (g) usada para modificação orgânica → X em meq

- Cálculo do teor de sal em meq:

$$\text{Teor do sal (meq)} = \frac{\text{meq} \times \text{MM}_{\text{sal}}}{h}$$

Onde: h – carga do cátion

MM_{sal} – massa molar do sal orgânico

Transformar o teor de sal, de (meq) para (g), dividindo-o por 1000.

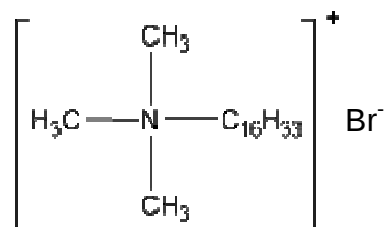
Apêndice 3

Cálculo do teor de sal orgânico incorporado na argila determinado por termogravimetria:

A realização deste cálculo recomenda-se seguir o procedimento como mostrado abaixo:

1. Sal Orgânico

Cálculos para o caso onde o sal brometo de cetil trimetil amônio (MA) foi usado na modificação orgânica, cuja fórmula química está mostrada abaixo:



Massa molar do sal MA = 364 g/mol

Dessa massa total, tem-se:

- 284 g/mol correspondente ao cátion do sal MA [$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$].
- 80 g/mol correspondente ao ânion brometo (Br^-) do sal MA.

2. Argila não modificada organicamente

Agora serão exibidos os dados pertencentes à argila que será usada para a modificação orgânica com o sal MA.

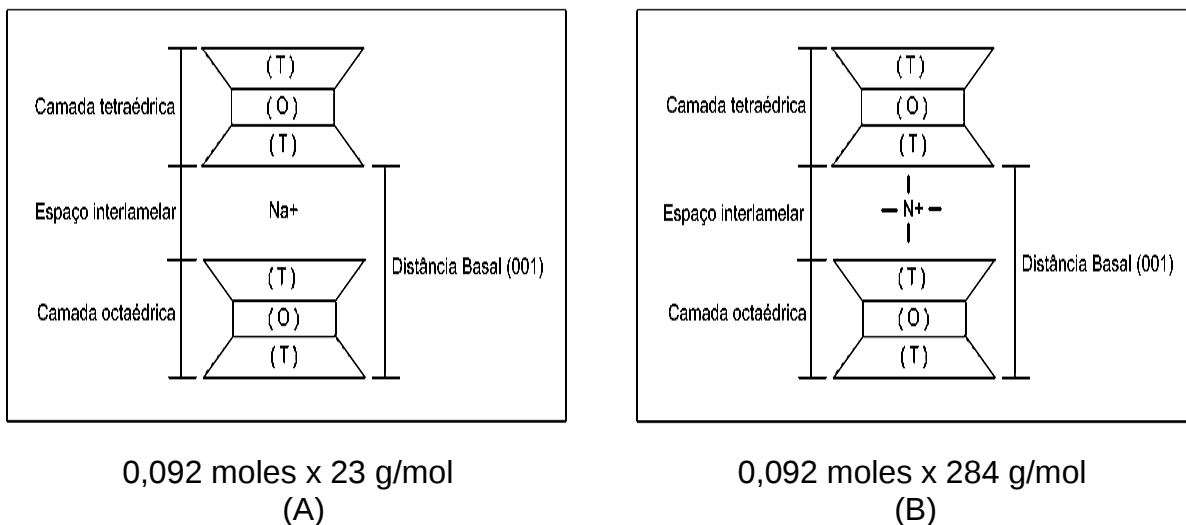
- A argila Argel 35 (AN) apresenta CTC de 92 meq/100 g de argila, tendo como cátion trocável principal o sódio (Na^+).
- Massa molar do Na^+ = 23 g/mol.

Como o cátion N^+ do sal MA e do sódio são univalentes então, equivalentes é igual a moles.

- Uma troca total dos cátions trocáveis por moléculas do sal orgânico, ou seja, 100% da CTC envolvem a troca de:

$$92 \times 10^{-3} \text{ equivalentes} = 0,092 \text{ equivalentes ou moles de } \text{Na}^+$$

Assim, quando os cátions Na^+ são trocados por $\text{—N}^+\text{—}$, tem-se:



Massa do sal MA = (B) – (A) = 26,128 g – 2,116 g = 24,012 g

Então, para saber de fato a quantidade de matéria inorgânica é necessário fazer:

Massa da argila sem o Na^+ = massa da argila seca – massa do cátion trocável (Na^+):

Massa da argila organofílica = quantidade de argila seca + quantidade de sal orgânico:

Portanto, a fração de sal orgânico na argila organofilizada é:

Isto corresponde a 21 g de sal orgânico para cada 100 g de argila organofilizada.

Se a troca dos cátions trocáveis por moléculas do sal orgânico não é completa, isto é, se só uma fração (f) da CTC é efetivamente realizada é necessário utilizar **0,092 x f** nos cálculos precedentes.

A fração de sal orgânico na argila organofílica é:

Cálculo do percentual de sal incorporado na argila com a modificação orgânica

Aqui será apresentado, um exemplo do cálculo do teor de sal orgânico incorporado na argila AN, objeto de estudo da referida Tese. Vale lembrar que a modificação da AN, empregando o sal MA foi baseado em 100% da CTC da argila, ou seja, a pretensão é intercalar 100% do sal nas galerias da argila, só que devido a fatores estéricos, volume molecular e outros. Este processo muitas vezes não é favorecido.

Este cálculo baseia-se no percentual de perda de sal orgânico na argila organofílica, conforme evento registrado na curva termogravimétrica mostrada no Apêndice 4.

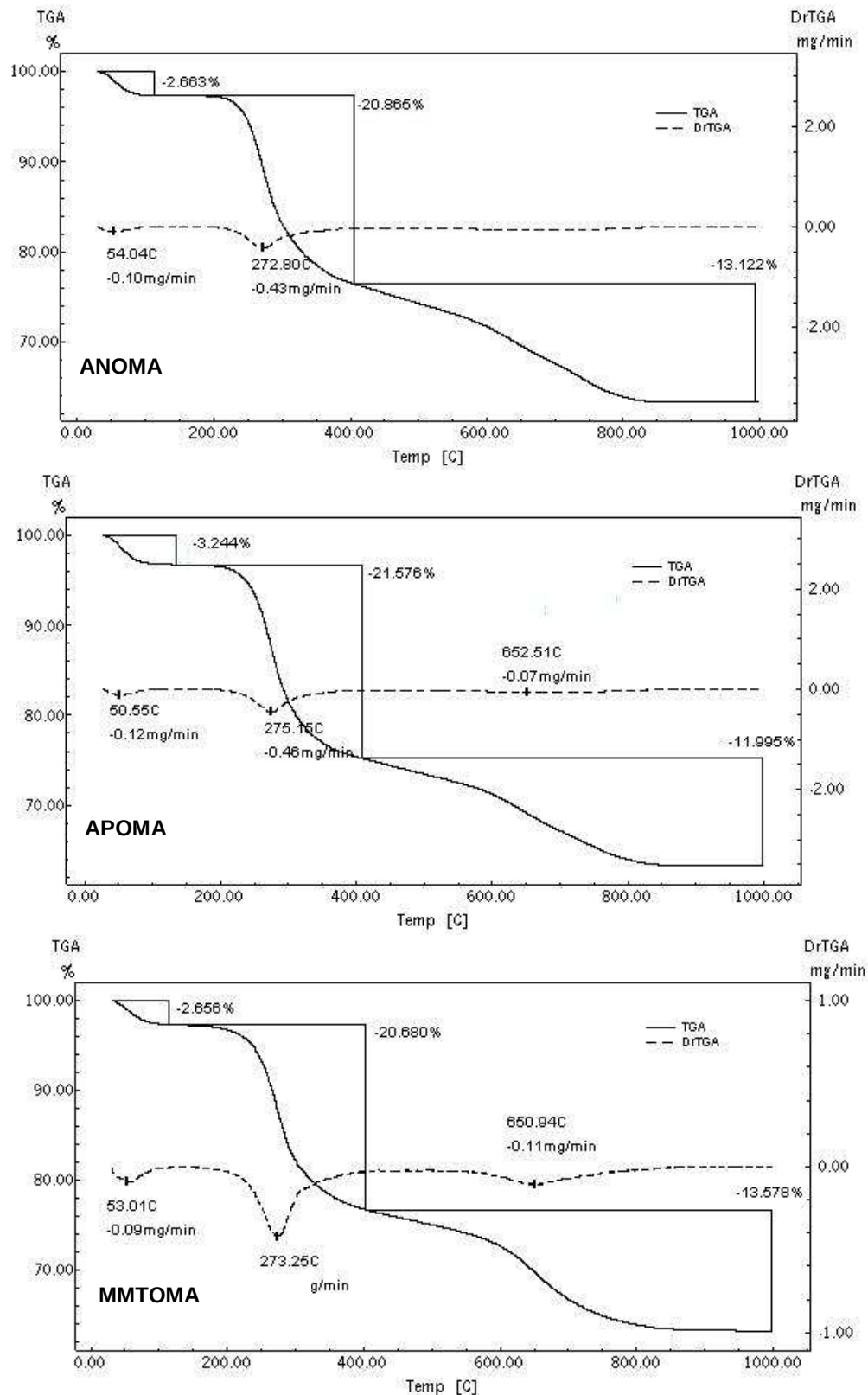
ANOMA –20,86%:

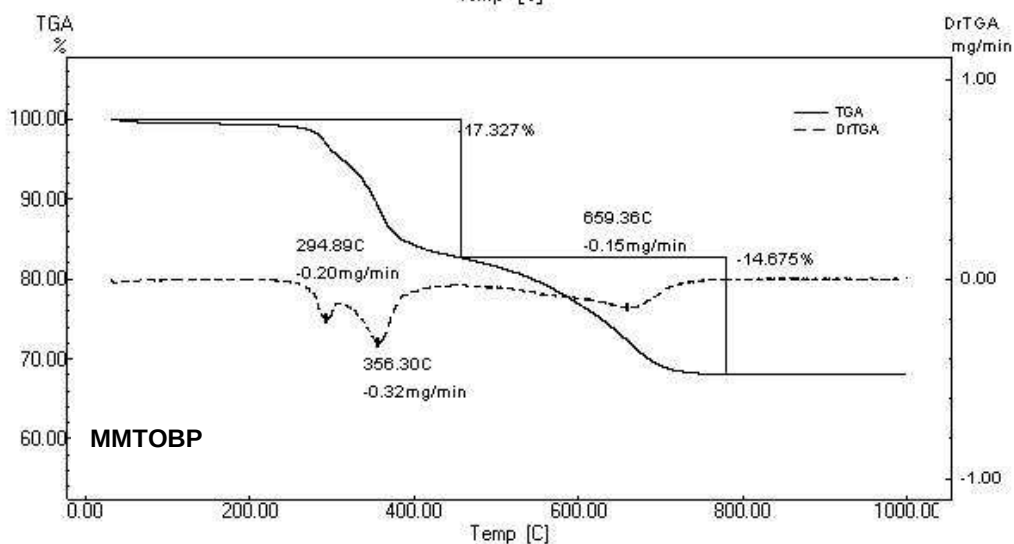
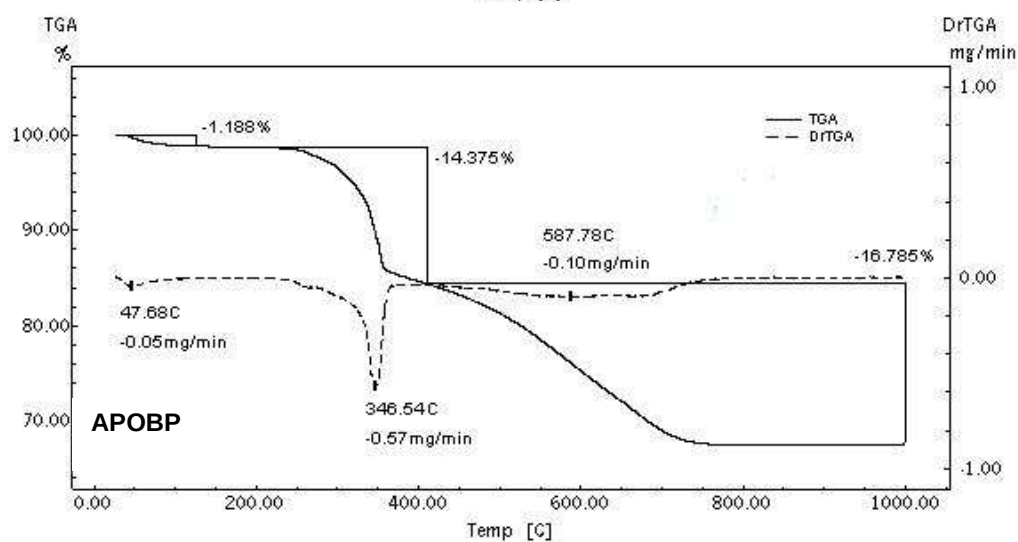
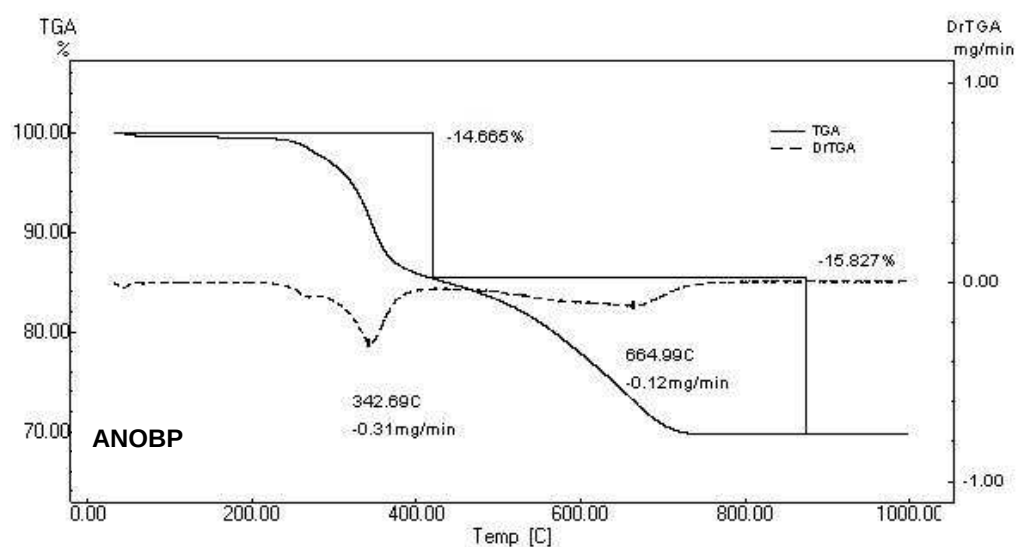
$$x (\%) = \frac{26,128f}{100 + 24,012f} = 0,2086 = \frac{26,128f}{100 + 24,012f} = f = 98,77\%$$

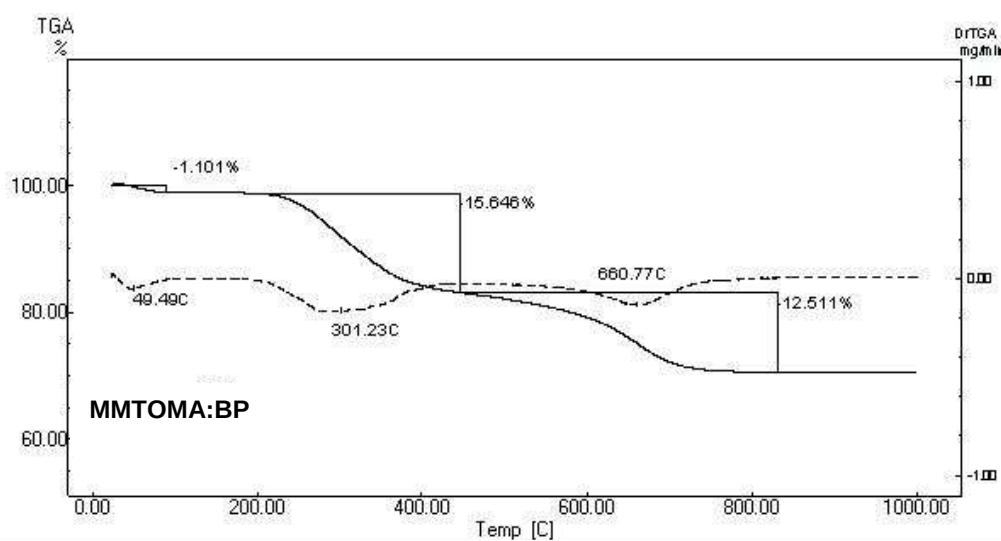
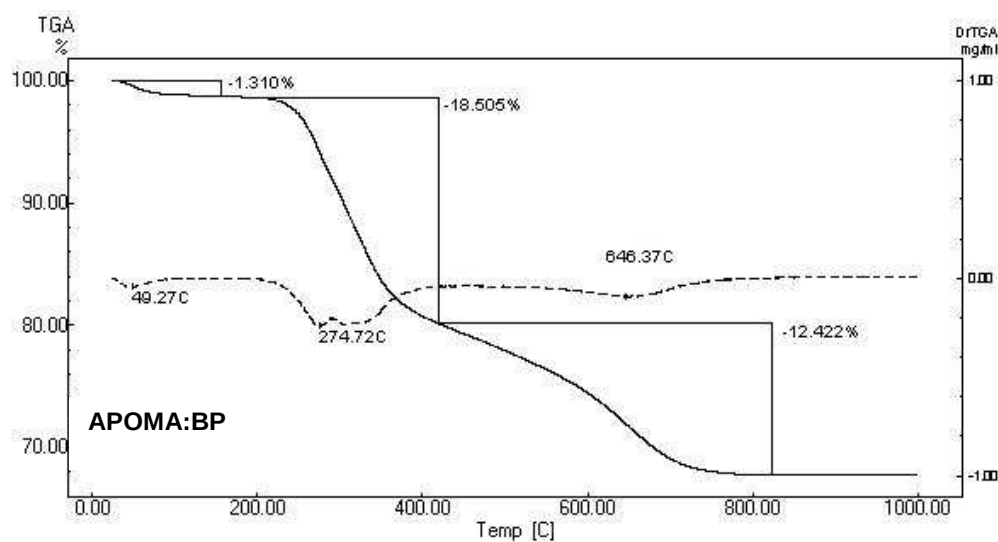
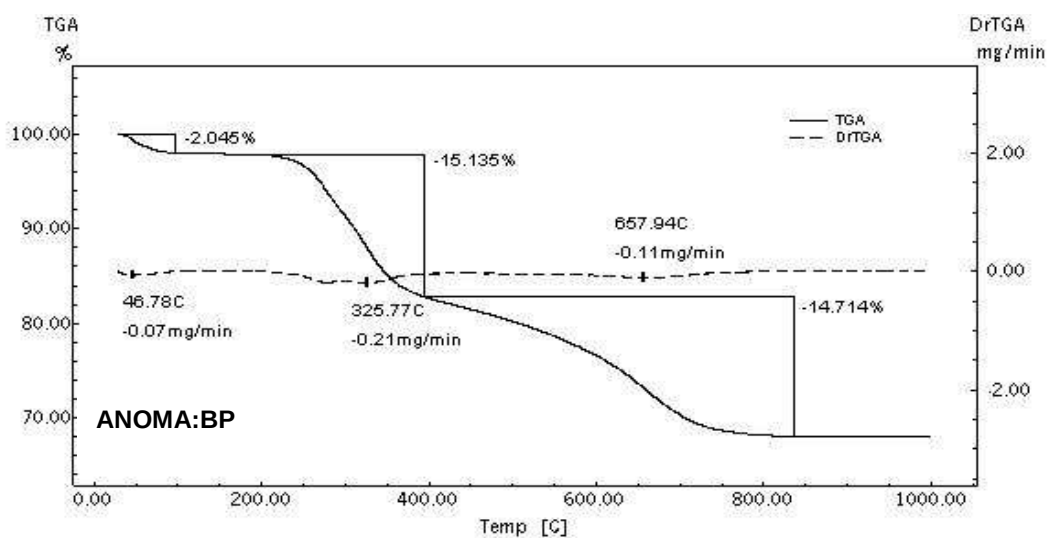
Este valor significa a incorporação de 98,77% do sal MA nas galerias da argila AN referente a 100% da CTC da argila.

Apêndice 4

Curvas de TG e DTG das argilas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP.

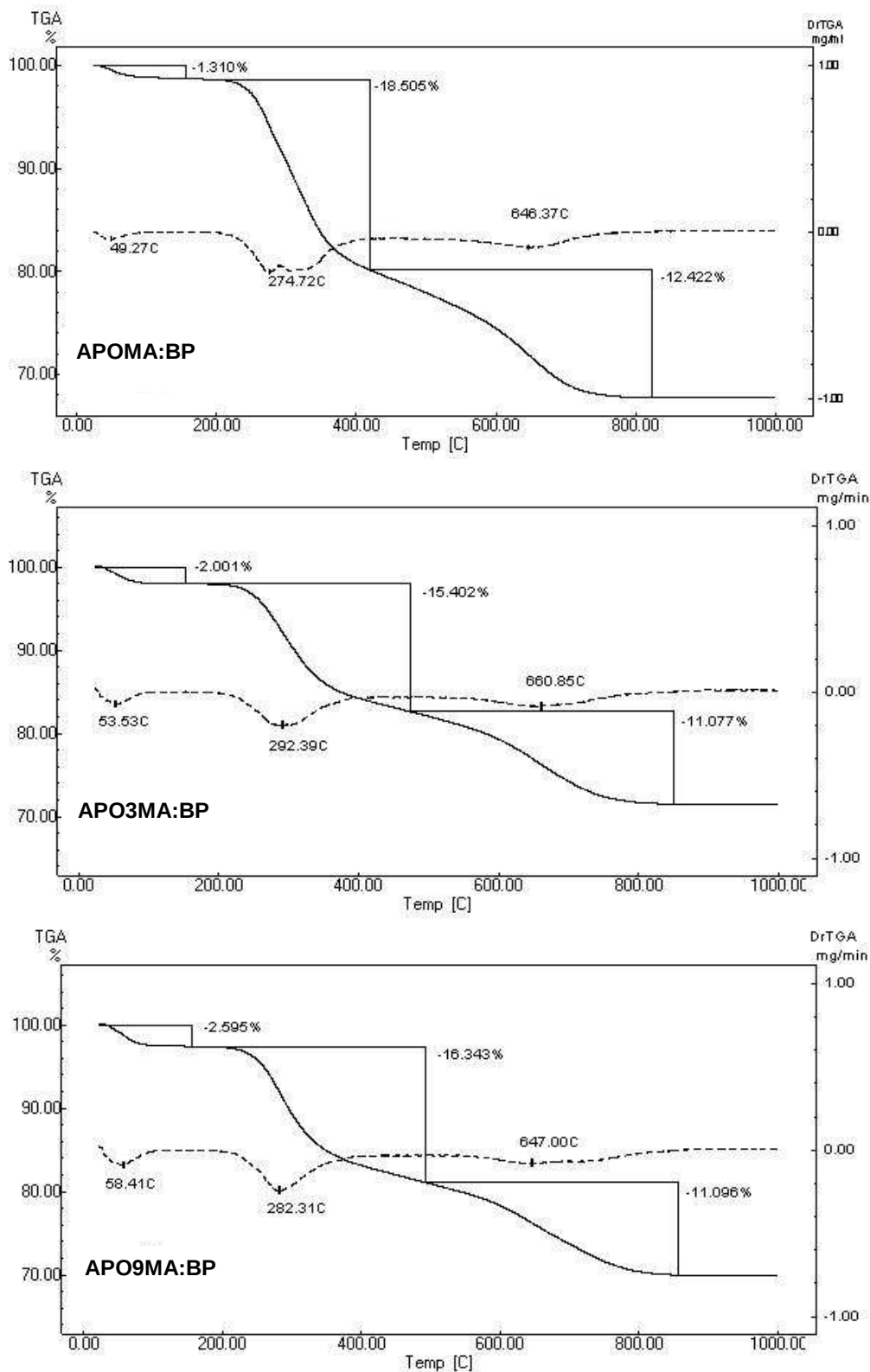


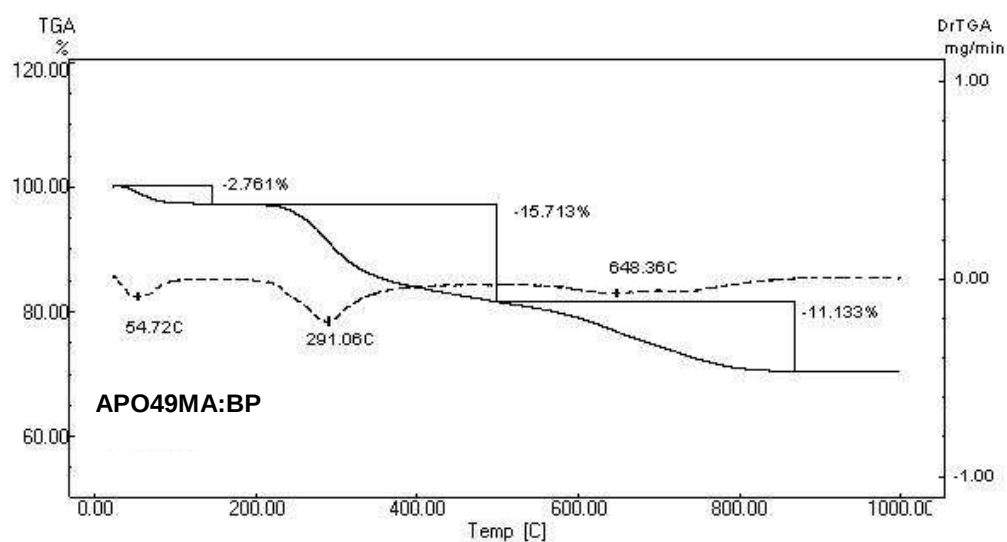
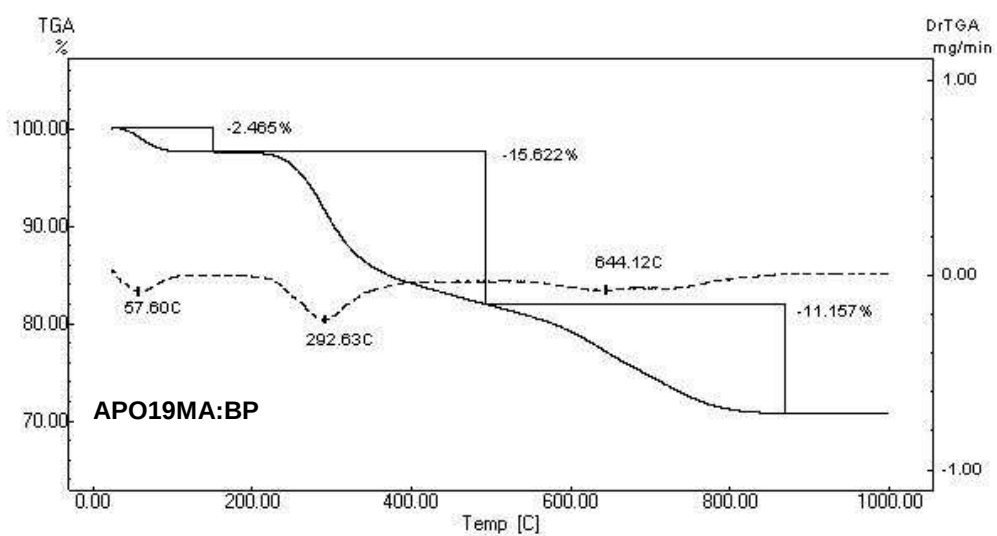




Apêndice 5

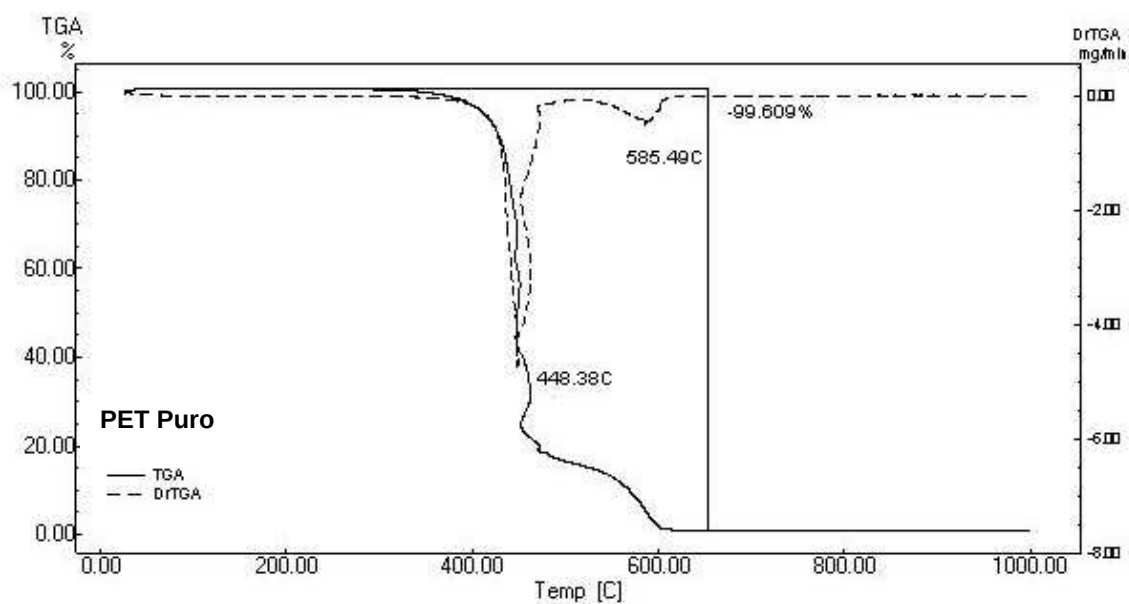
Curvas de TG e DTG da argila AP modificada com a mistura dos sais MA-BP contendo teores variados de MA e BP.

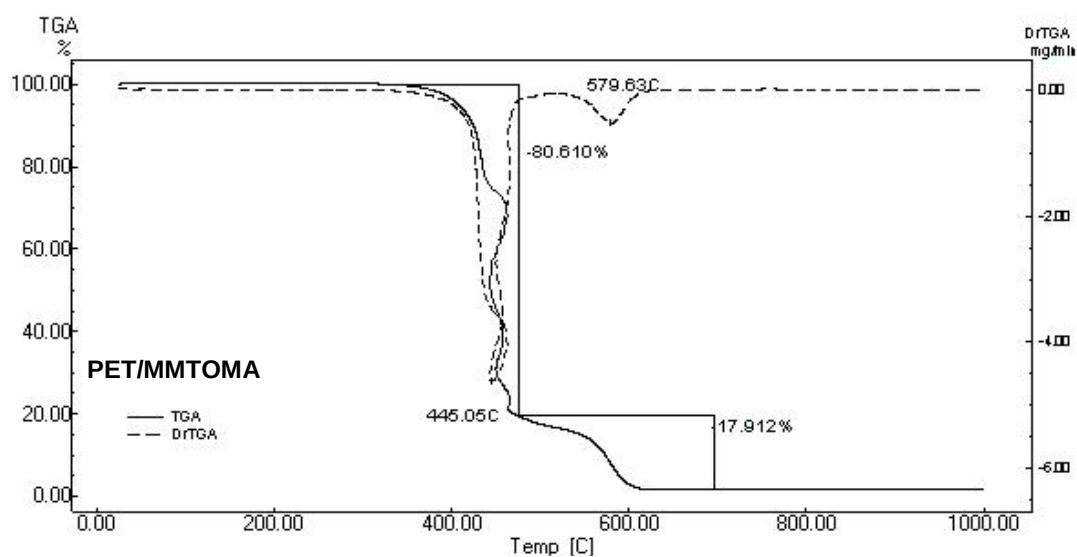
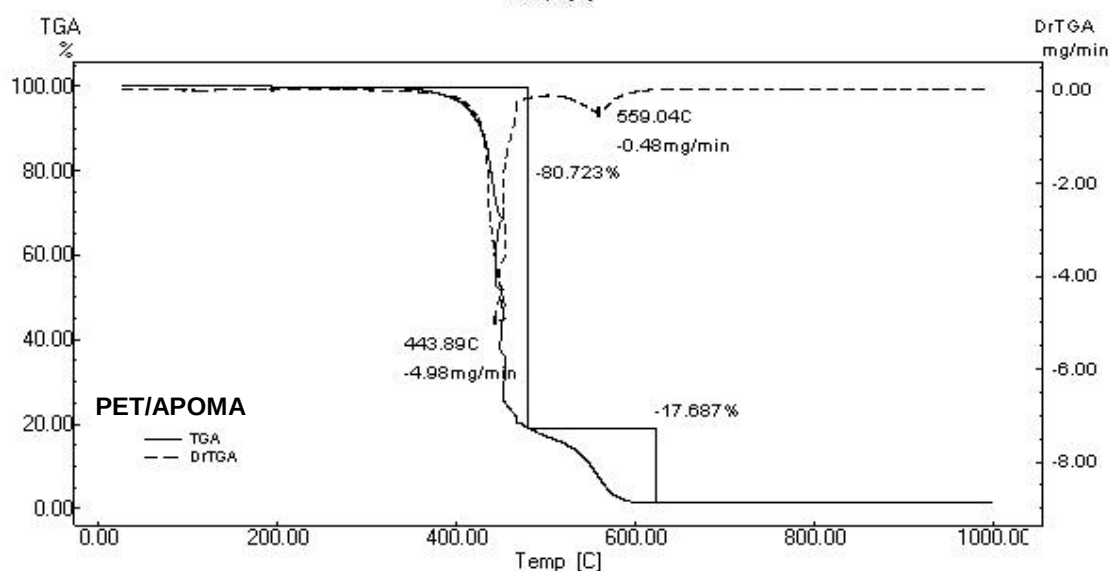
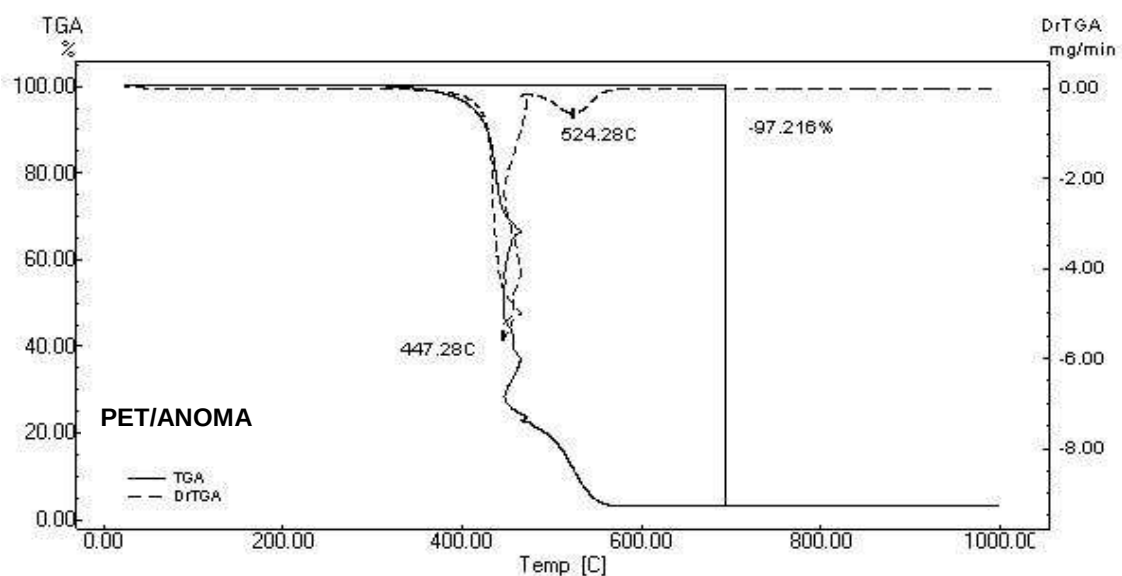


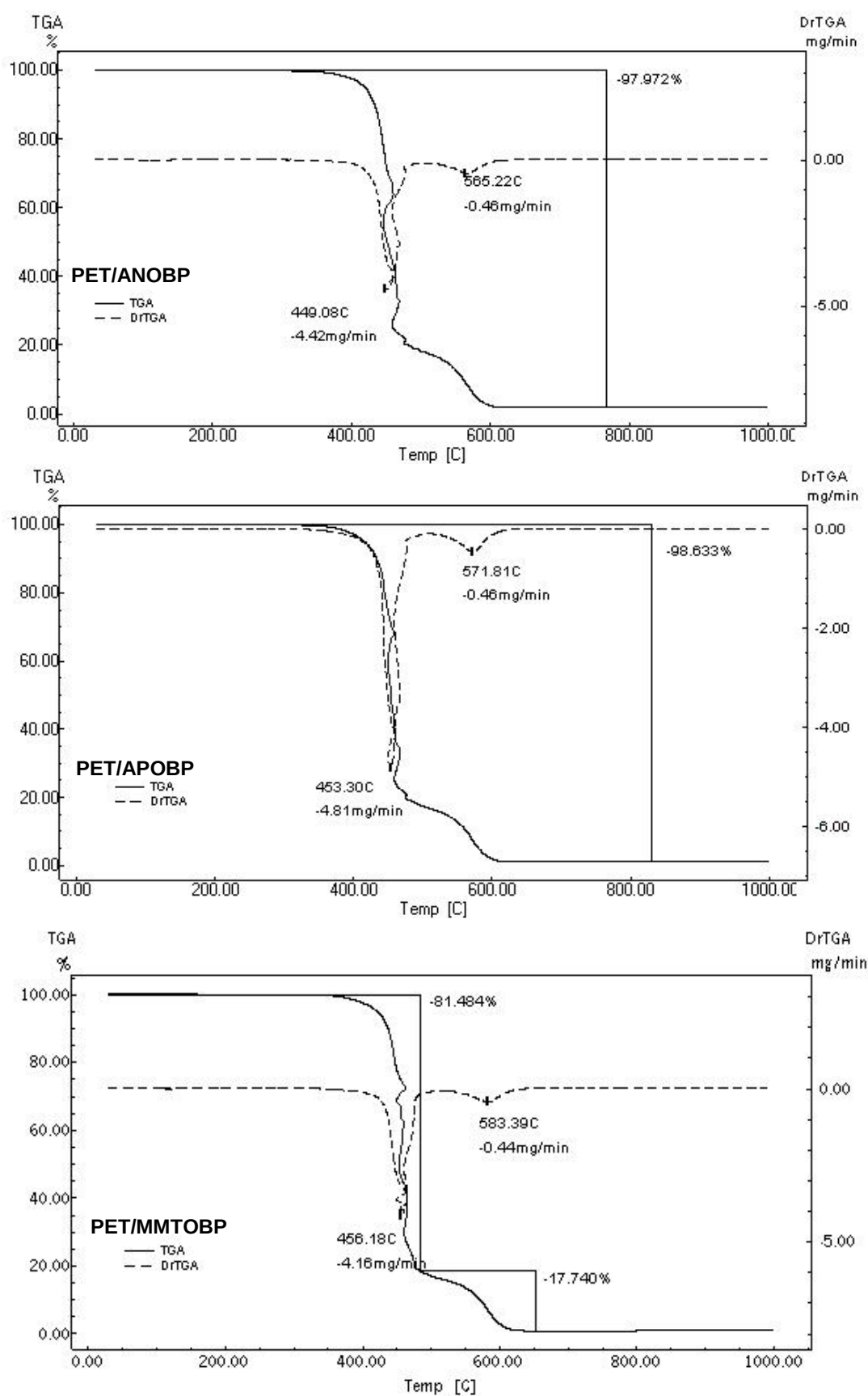


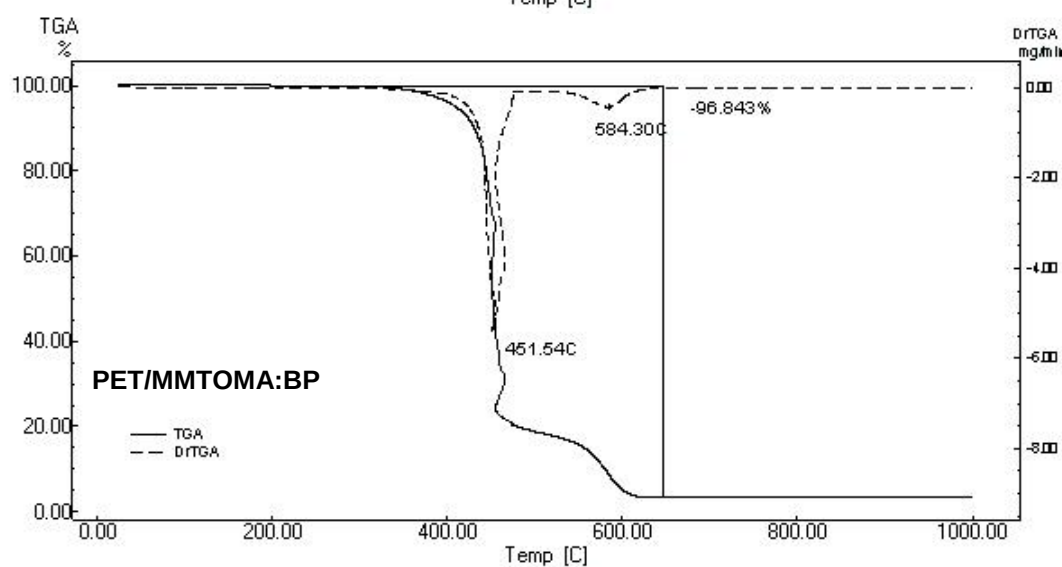
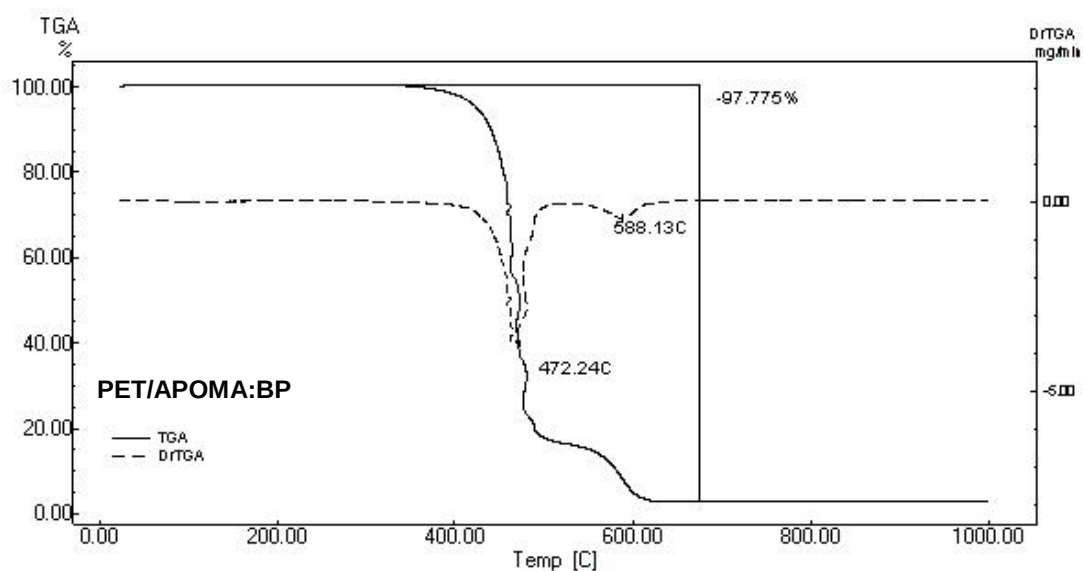
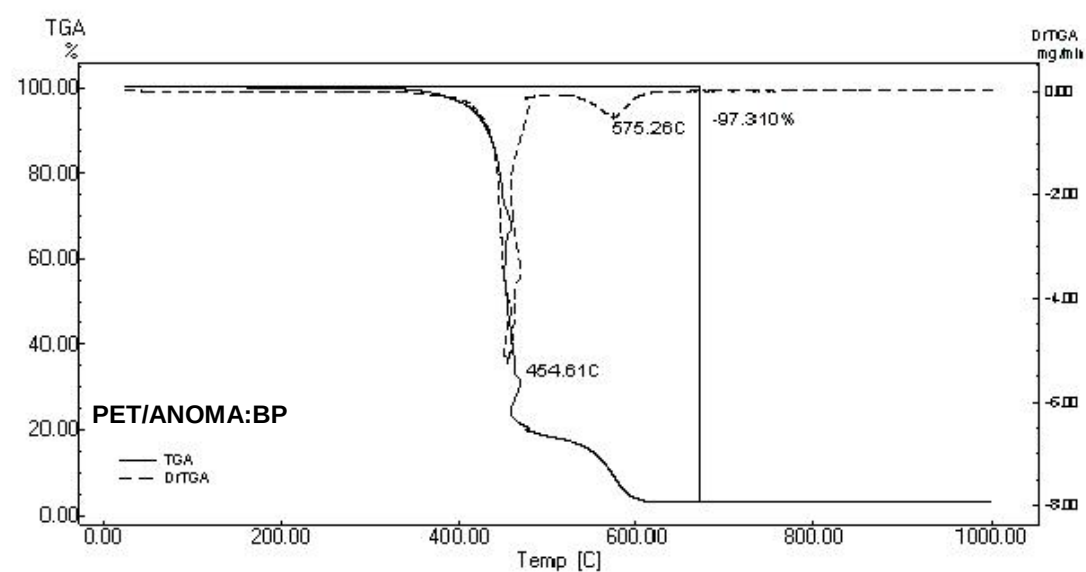
Apêndice 6

Curvas de TG e DTG do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa de argila modificada com os sais MA, BP e MA-BP.









Produção Científica Durante o Doutorado

Trabalho publicado em periódico

1. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Carvalho, L. H.; Raposo, C. M. O.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 100 (2), p. 563-569, 2010.

Trabalhos submetidos à publicação

1. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Carvalho, L. H.; Raposo, C. M. O.; Malta, O. L.; Silva, S. M. L. Quaternary ammonium and phosphonium surfactants as clay modifiers for PET nanocomposites preparation. **Composites Part A**, 2009.
2. Leite, I. F.; Santos, M. V. P.; Silva, S. M. L.; Malta, O. L.; Longo, R. L. Organically modified layered silicates: experiments and molecular modeling. **Journal of Materials Science**, 2009.
3. Leite, I. F.; Raposo, C. M. O.; Malta, O. L.; Silva, S. M. L. Efeito da incorporação de argilas organofílicas nas propriedades térmicas dos compósitos de PET. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, 2009.
4. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Carvalho, L. H.; Malta, O. L.; Silva, S. M. L. Efeito de diferentes tipos de argilas e modificadores orgânicos na morfologia e propriedades térmicas dos nanocompósitos de PET. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2010.

Trabalho a ser submetido à publicação

1. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Raposo, C. M. O.; Malta, O. L.; Silva, S. M. L. The role of different quaternary ammonium and phosphonium surfactant concentrations in the thermal and structural behavior on PET nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, 2010.

Trabalhos publicados em congressos

1. Soares, A. P. S.; Leite, I. F.; Malta, O. M. L.; Carvalho, L. H.; Raposo, C. M. O.; Silva, S. M. L. **Nanocompósitos PET/argila organofílica. Influência do tipo de argila na morfologia dos nanocompósitos.** In: Feira e Congresso de Plásticos - PlastShow, realizado no período de 6 a 8 de Maio de 2008, São Paulo-SP.
2. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. **Preparação e caracterização de bentonita modificada com intercalantes orgânicos a base de amônio e fosfônio.** In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC), realizado no período de 08 a 11 de Junho de 2008, São Paulo-SP.
3. Soares, A. P. S.; Leite, I. F.; Malta, O. M. L.; Carvalho, L. H.; Raposo, C. M. O.; Silva, S. M. L. **The effect of thermal decomposition of the organic intercalant on morphology and properties of PET/organoclay nanocomposites.** In: The Polymer Processing Society (PPS), 24th Annual Meeting, realizado no período de 15 a 19 de Junho de 2008, Salerno-Itália.
4. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Carvalho, L. H.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. **Purification procedure in the national bentonite.** In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC), realizado no período de 31 a 4 de Setembro de 2008, Foz de Iguaçu-PR.
5. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. **Avaliação e comparação das propriedades de bentonitas nacional e importada na obtenção de nanocompósitos.** In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat), realizado no período de 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas-PE.
6. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. **Preparação de argilas organofílicas estáveis termicamente para ser empregadas como cargas em nanocompósitos de PET.** In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC), realizado no período de 07 a 10 de Junho de 2009, Guarujá-SP.

7. Oliveira, N. M. S.; Reis, R. P. B.; Leite, I. F.; Moraes, C. R. S.; Siva, S. M. L. **Efeito da incorporação de argila organofílica na morfologia de resina odontológica.** In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), realizado no período de 13 a 17 de Outubro de 2009, Foz de Iguaçu-PR.
8. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Carvalho, L. H.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. **Influência do tipo de argila no comportamento térmico de nanocompósitos de PET.** In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), realizado no período de 13 a 17 de Outubro de 2009, Foz de Iguaçu-PR.
9. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Carvalho, L. H.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. **Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of PET nanocomposites.** In: 16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), no período de 5 a 9 de Julho de 2009, Beijing-China.
10. Leite, I. F.; Santos, M. V. P.; Silva, S. M. L.; Malta, O. M. L.; Longo, R. L. **Molecular modeling of organically modified layered silicates.** In: 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), realizado no período de 20 a 25 de Setembro de 2009, Rio de Janeiro-RJ.
11. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Raposo, C. M. O.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. **Effect of Surfactant type on the morphology and thermal properties of polyethylene terephthalate nanocomposites.** In: 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, realizado no período de 28 a 30 de Abril de 2010, Madri-Espanha.

Trabalhos submetidos à publicação em congressos

1. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. **Comportamento térmico das argilas modificadas com os surfactantes MA, BP e MA-BP.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC), a ser realizado no período de 30 de Maio a 02 de Junho de 2010, Foz de Iguaçu-PR.

12. Leite, I. F.; Santos, M. V. P.; Silva, S. M. L.; Malta, O. M. L.; Longo, R. L. **Molecular Modeling of Surfactants Intercalated into Brazilian Clay.** In: 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), a ser realizado no período de 5 a 9 de Julho de 2010, Zurich-Suíça.

Characterization of pristine and purified organobentonites

Itamara F. Leite · Anna Priscilla S. Soares ·
Laura H. Carvalho · Claudia M. O. Raposo ·
Oscar M. L. Malta · Suédina M. L. Silva

Received: 21 March 2009 / Accepted: 17 June 2009 / Published online: 7 August 2009
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2009

Abstract Pristine and purified Argel sodium bentonites were organically modified with quaternary ammonium and phosphonium surfactants by ion exchange reaction in order to investigate the effect of the chemical identity of the surfactant and of the clay purification procedure in the intercalation process, final structure and thermal stability of organobentonites. The bentonites were characterized by X-ray diffraction analysis, thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The bentonite purification treatment and, especially, the chemical structure of surfactant affected the thermal behavior of the organobentonites. The phosphonium modified bentonites were thermally more stable than those modified with ammonium, particularly the purified bentonite. These results seem to be promising regarding to the potential application of phosphonium modified Argel bentonites for the melt processing preparation of nanocomposites with polymeric matrices requiring high processing temperatures.

Keywords Ammonium · Organoclay · Phosphonium · Thermal characterization

Introduction

Smectite clays such as montmorillonite (main constituent of the bentonite) are valuable minerals widely used in many industrial applications. Their natural abundance, low cost, high cation exchange capacity (CEC), swelling behavior, adsorption properties and large surface area are the driving force behind their widespread use [1–4]. Smectites are aluminum silicate materials composed of an aluminium or magnesium hydroxide octahedral sheet sandwiched between two silicon oxide tetrahedral sheets. The layer thickness of each platelet is around 1 nm, and their lateral dimensions may vary from 30 nm to several microns. The layers are located on top of each other like the pages of a book. Van der Waals gaps are created between the layers, called galleries. The isomorphic substitution of the tetrahedral or octahedral cations, e.g. the substitution of Al^{3+} with Mg^{2+} or Fe^{2+} with Li^{1+} , generates negative charges that are counterbalanced by alkali and alkaline earth cations located inside the galleries [5]. The inorganic cations present between the clay layers exchanged for organic ones, rendering the silicate surface organophilic and more compatible with organic liquids or polymers [5, 6]. Only then can a high degree of exfoliation be achieved once these clays are added to hydrophobic polymer matrices.

Modified montmorillonite (organoclays) can be used in a wide range of applications which include adsorbents, rheological control agents, paints, greases, cosmetics, personal care products, oil well drilling fluids, etc. [7–9]. More recently the performance-enhancing properties of

I. F. Leite
Materials Science Graduate Program, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

A. P. S. Soares · L. H. Carvalho · S. M. L. Silva (✉)
Materials Engineering Department, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Campina Grande, PB 58429-900, Brazil
e-mail: suedina@dema.ufcg.edu.br

C. M. O. Raposo
Mining and Geology Department, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brazil

O. M. L. Malta
Fundamental Chemistry Department – CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

these modified clays, used as a nanoscale additive in plastics to generate polymer nanocomposites has been widely celebrated. Nowadays nearly 70% of the organoclays produced are used for this kind of application [10–15].

Proper bentonite organic modification procedure is a key step for successful preparation of nanocomposites [6]. Quaternary ammonium cations of the general formula $[(CH_3)_3NR]^+$ or $[(CH_3)_2NRR']^+$ where R and R' are hydrocarbon groups have been traditionally employed for the organophilic modification of montmorillonite by cation exchange [16–19]. However, the low thermal stability of these surfactants limits their use in polymer nanocomposites based on polymer matrices requiring high processing temperatures. The surfactant thermal degradation during processing could not only initiate/catalyze polymer degradation but also cause a variety of undesirable effects during processing as well as in the final product [20]. In order to overcome this limitation, thermally stable surfactants such as alkyl pyridinium [21], alkyl quinolinium [22], alkyl phosphonium [23–26], alkyl stibonium [27] or alkyl imidazolium [28–30] surfactants have been proposed as alternative routes to alkyl ammonium modifiers.

Although a great number of studies on montmorillonite modification with different organic surfactants have been published, results are highly dependent on clay geological localization, composition and purity. As yet, no reports on the thermal behavior of Argel bentonite clays modified with quaternary ammonium and phosphonium surfactants were published. Thus, the main goal of the present study is to analyze the effect of the chemical identity of the surfactant and of the clay purification procedure in the intercalation process, final structure and thermal stability of organobentonites.

Experimental

Materials

Pristine Argel sodium bentonite (AN) with CEC of 92 meq/100 g, as determined by Phelps and Harris method [31], was provided by Bentonit União Nordeste (BUN-Campina Grande, Brazil). This clay was purified with the purpose of removing organic matter, according to the procedure reported previously [32] and coded as AP. Since in this study our goal was also to study the influence of the surfactant chemical structure in the thermal properties of pristine and purified organobentonites, both pristine and purified bentonites were modified with cetyl trimethyl ammonium bromide ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$) and hexadecyl tributyl phosphonium bromide ($C_{16}H_{33}(C_4H_9)_3PBr$), supplied by Vetec and Aldrich, respectively.

Bentonite organic modification

Both pristine (AN) and purified (AP) bentonites were organically modified by cation exchange reaction with the quaternary ammonium (A) and phosphonium (P) surfactants following a previously described procedure [33] in which the individual organic surfactants were slowly added to a vigorously stirred aqueous bentonite dispersion kept at 70 ± 5 °C. The content of surfactant added was equivalent to the clay CEC. After 30 min under stirring the aqueous bentonite dispersion was allowed to stand at room temperature for 24 h, filtered and washed free of bromide anions, dried at 60 °C for 48 h and ground in an agate mortar to pass through a 325 mesh sieve. The AN and AP bentonites organically modified with alkyl ammonium (A) and alkyl phosphonium (P) were coded ANOA, APOA, ANOP and APOP, respectively. Pristine, purified and modified bentonites were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Characterization of the bentonites

X-ray diffraction

X-ray diffraction patterns were obtained using a Shimadzu XRD-6000 diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm, 40 kV, 30 mA) at room temperature. XRD scans were performed in pristine, purified and modified bentonites powder with a 2θ range between 1.5° and 30.0° at a scanning rate of 2° min^{-1} and a scanning step of 0.02° .

Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric characterization of bentonites was performed on a Shimadzu TG apparatus, SIHA model, with samples of about 15 mg of material. The samples were heated at $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ under an atmosphere of air, 50 mL min^{-1} . TG and derivative thermogravimetry (DTG) curves were recorded from 30 to 900 °C.

Infrared spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy characterization was conducted using a Nicolet Avatar TM 360 Fourier transform infrared spectrometer operating in the $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ range. KBr/clay pressed disks were used for bentonites characterization.

Results and discussion

X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction patterns of pristine (AN) and purified (AP) bentonites (Fig. 1) confirm the major presence of montmorillonite (M) with reflections relative to the plans (001), (002) and (005) and also the presence of minerals such as kaolinite (K) and quartz (Q), designated as impurities [34]. Figure 1 also shows that clay purification favored the removal of kaolinite present in the AN bentonite without promoting the structure collapse.

Figure 2 shows XRD patterns of pristine (AN), purified (AP) and organically modified (ANOA, APOA, ANOP, and APOP) bentonites with a 2θ range between 1.5° and 10.5° . The data indicate that ammonium and phosphonium surfactants did intercalate within both AN and AP galleries as the d -spacing (d_{001}) of ANOA, APOA, ANOP and APOP were higher than that of AN (1.34 nm) and AP (1.37 nm). Although intercalation was successful with both ammonium

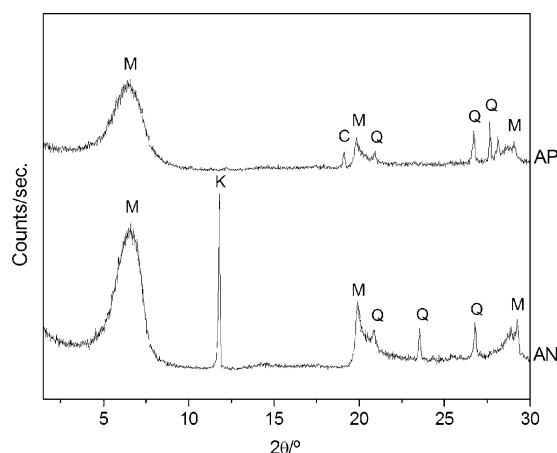


Fig. 1 XRD patterns for pristine (AN) and purified (AP) bentonites

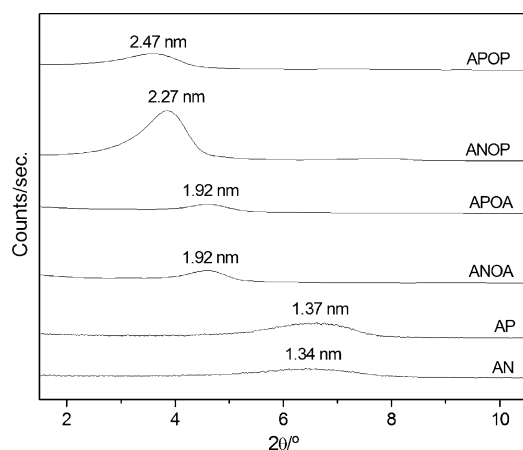


Fig. 2 XRD patterns for pristine (AN), purified (AP) and organically modified bentonites (ANOA, APOA, ANOP and APOP)

and phosphonium surfactants, a comparison of the d_{001} spacing obtained for ANOA and APOA regarding to those of ANOP and APOP show that the peaks of phosphonium modified bentonites shifted to lower angles, i.e., displayed a larger increase of d -spacing for ANOP and particularly for APOP. This can be related either to the lower packing density of the alkyl phosphonium surfactant or to a higher conformational disorder of the alkyl phosphonium chains within the bentonite layers [35]. It is believed that the higher basal spacing obtained with phosphonium modified bentonites could facilitate the intercalation or even the exfoliation of the organoclay in a polymer nanocomposite.

Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric (Mass) and derivative thermogravimetry curves of the pristine (AN) and purified (AP) bentonites are shown in Fig. 3. Decomposition steps for these samples are presented in Table 1. Two thermal degradation transitions were observed for the AN clay. The first one (T_{H_2O}) occurred at 74°C and is attributed to the volatilization of both free water (i.e., the water sorbed on the external surfaces of crystals) and water inside the interlayer space which forms hydration spheres around the exchangeable cations. The second transition (T_{OH}) took place at 720°C and is

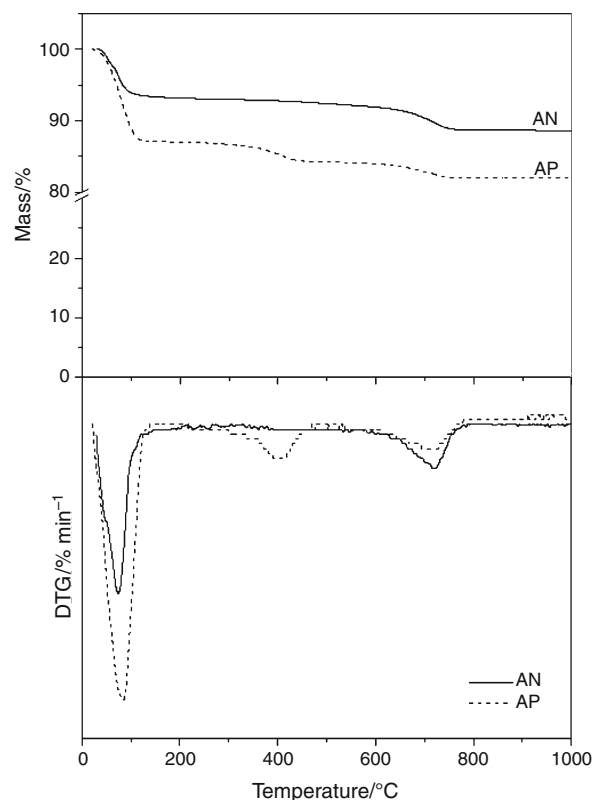


Fig. 3 TG and DTG curves of pristine (AN) and purified (AP) bentonites

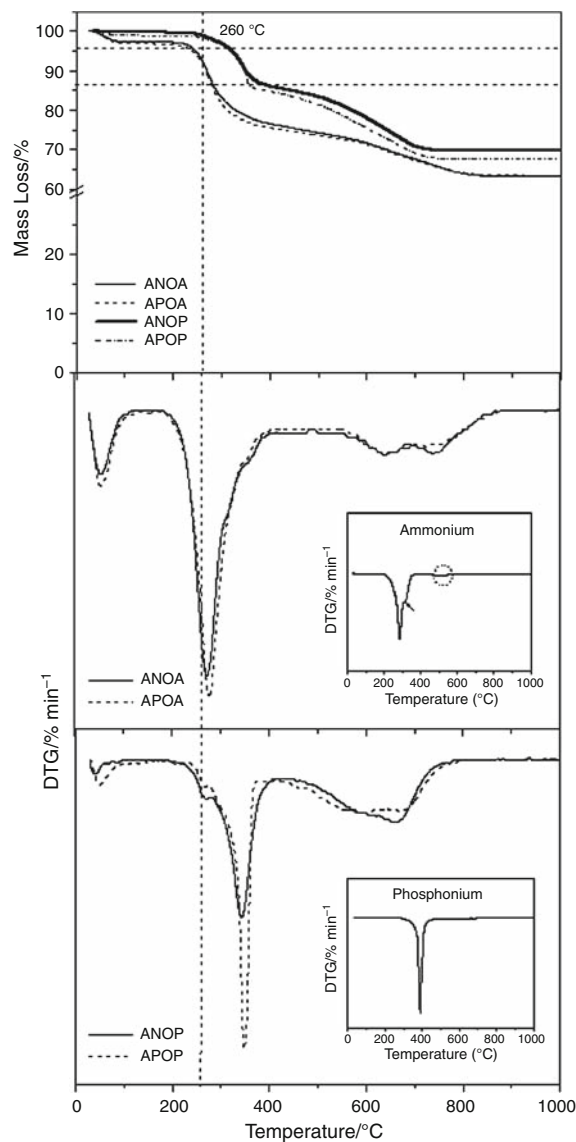
Table 1 Decomposition steps for the neat surfactants and for pristine, purified and organically modified bentonites

Sample	$T_{H_2O}/^{\circ}C$	Water/wt%	$T_0/^{\circ}C$	$T_{max}/^{\circ}C$	Intercalating agent fraction/wt%	$T_{OH}/^{\circ}C$
A Surfactant	–	–	193	283	93.6	–
P Surfactant	–	–	230	393	98.5	–
AN	74	6.6	–	–	–	720
AP	82	10.2	–	–	–	730
ANOA	54	2.6	183	272	20.8	689
APOA	50	3.2	186	275	21.6	652
ANOP	46	0.7	193	343	13.9	665
APOP	47	1.1	232	346	14.4	588

attributed to the loss of structural water resulting from clay dehydroxylation [17, 36]. The purified clay (AP) displays T_{H_2O} at 82 °C, T_{OH} at 730 °C and an additional mass loss step at 420 °C (Fig. 3). This last step can be associated to residues from the purification process as evinced by FTIR (as shown below Fig. 6) where absorption band at 1558 cm^{-1} attributed to carbonate residues is observed [37, 38]. The absence of this band in the spectrum of purified organobentonites (APOA and APOP) (Fig. 6) suggests that this residue is removed during the bentonite organic modification, possibly during the washing step. The X-ray diffractogram of purified bentonite (AP) in Fig. 1 shows a peak at 2θ equal to 19° also attributed the carbonate residue (C) [34] corroborating FTIR data.

Figure 4 shows TG and DTG curves for organobentonites and Table 1 presents the decomposition steps for these samples. The amount of free water and interlayer water (T_{H_2O}) is reduced in the organobentonites (ANOA, APOA, ANOP, and APOP) compared as unmodified bentonites (AN and AP) reflecting the weaker hydration of organic cations [39]. The type of surfactant used in bentonite organophilization affected both the volatilization temperature values (T_{H_2O}) and the amount of water adsorbed (Table 1). Alkyl phosphonium modified bentonites (ANOP and APOP) showed smaller T_{H_2O} values and water content than alkyl ammonium modified bentonites (ANOA and APOA), which is consistent with the more hydrophobic nature of alkyl phosphonium ions [25].

The decomposition of ammonium surfactant (A surfactant) takes place in three steps at temperatures ranging between 193 and 554 °C. The maximum mass loss occurs at 283 °C and two small additional losses occur at 314 and 518 °C as shown in the DTG curve (Fig. 4). The alkyl ammonium intercalated within bentonite galleries displays the same thermal decomposition profile of the pure surfactant. Alkyl ammonium modified bentonites (ANOA and APOA) presented onsets surfactant decomposition temperatures (T_0) of about 183 and 186 °C and maximum surfactant decomposition temperatures (T_{max}) around 272 and 275 °C, respectively. The organic fraction in the

**Fig. 4** TG and DTG curves of organically modified bentonites (ANOA, APOA, ANOP and APOP) and ammonium and phosphonium surfactants

organobentonites as determined by the total mass loss from 200 to 500 °C was 20.8% and 21.6%, corresponding to ca. 98.4% and 100.0% of the clay CEC, respectively (Table 1).

On the other hand, the decomposition of phosphonium surfactant (P surfactant) takes place in one step, between 230 and 478 °C, with a maximum mass loss at 393 °C. Phosphonium modified bentonites (ANOP and APOP), displayed a second DTG peak, observed at lower temperatures (Fig. 4), which is absent in the TG curve of the surfactant alone. This second peak is associated with the surfactant adsorbed on the external surfaces of the clay [2, 39].

The adsorption of cationic amphiphilic substances at the clay/liquid interface is mainly ruled by two types of reactions, the cation exchange reaction and the surfactant adsorption reaction at sites that are nonexchangeable [39, 40]. The latter involves interactions between the hydrocarbon chains of these cations as well as interactions between the chains and the clay surface. It is believed that the phosphonium surfactant chains, unlike those of the ammonium surfactant, are arranged in a predominantly gauche conformation within the galleries of the clay [41–43]. This arrangement hinders the total exchange of organic cations with the Na^+ ions and free surfactant is adsorbed on the external surface of the clay. This hypothesis is confirmed by the data in Table 1, which shows that a smaller amount of phosphonium surfactant intercalated in the clays (ANOP and APOP) if compared to the amount of ammonium surfactant intercalated in these same clays (ANOA and APOA). The onset (T_0) and maximum surfactant decomposition temperature (T_{max}) is also presented in Table 1.

As expected, organoclays display a lower dehydroxylation temperature (T_{OH}) than unmodified clays. This can be attributed to the lower relative amount of inorganic material in the organobentonites. The data also shows that the type of surfactant employed practically did not affect this transition [17, 38].

In summary, the thermal behavior of organobentonites is affected by bentonite purification and, especially, by the chemical structure of the surfactant employed for organophilization. The thermal stability of purified bentonite modified with alkyl phosphonium surfactant was higher than that of alkyl ammonium modified clays. Although the surfactant decomposition maximum temperatures (T_{max}) for bentonites modified with the ammonium surfactant (ANOA and APOA) are higher than some polymer processing temperatures, these bentonites presented higher mass lost ($\sim 8.2\%$) than those modified with the phosphonium surfactant ($\sim 1.3\%$) at 260 °C (Fig. 4). The alkyl ammonium cations are reported to decompose following Hofmann elimination to produce α -olefins, amines or intermediates, leaving acidic protons on the silicate surfaces caused by β -carbon scission (Fig. 5). These protons can act as Brønsted acidic sites and thus promote polymer degradation [44–46]. Thus, phosphonium surfactant modified bentonites, especially the purified clay, seem to be best suited for the preparation of polymer nanocomposites

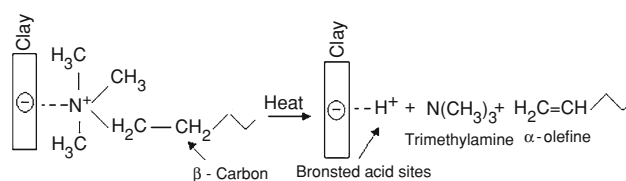


Fig. 5 Reaction scheme for the Hofmann elimination of organobentonite based on the general mechanism proposed by Fornes et al. [44]

by melt processing whenever polymeric matrices requiring high processing temperatures are to be employed.

Infrared spectroscopy

Thermogravimetric and derivative thermogravimetry data showed that the AP bentonite is more stable than the AN bentonite modified with the same surfactant. This suggests that the purification led to a lower amount of acidic sites as indicated in the FTIR data.

Figure 6 shows the typical spectrum of pristine (AN), purified (AP) and organically modified bentonites (ANOA, APOA, ANOP), and of ammonium (A) and phosphonium (P) surfactants.

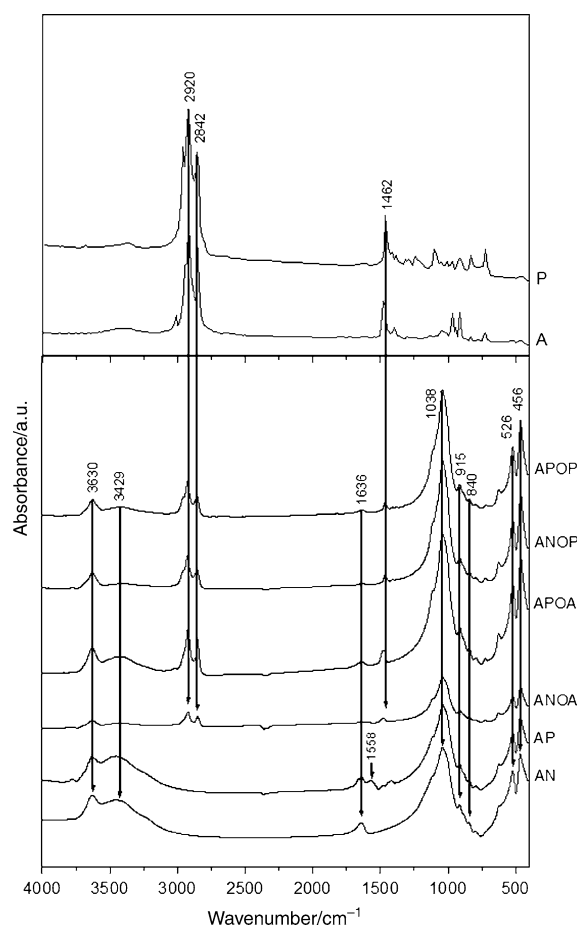


Fig. 6 FTIR spectra of pristine (AN), purified (AP) and organically modified bentonites (ANOA, APOA, ANOP) and of ammonium (A) and phosphonium (P) surfactants

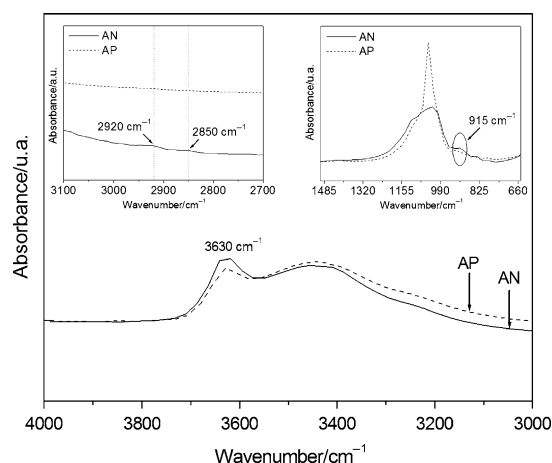


Fig. 7 FTIR spectra of pristine (AN) and purified (AP) bentonites in the regions of 4000–3000, 3100–2700 and 1485–660 cm^{-1}

APOA, ANOP and APOP) as well as of the ammonium and phosphonium surfactants (A and P) employed in this study. The major bands observed could be assigned to stretching vibrations of Al–OH (absorption near 3630 cm^{-1}) corresponding to inner hydroxyl groups, lying between the tetrahedral and octahedral sheets and are typical for smectites with a high amount of Al in the octahedral layer. The broad band near 3429 cm^{-1} is attributed to hydroxyl stretching vibrations (free and interlayer water molecules) and the band near 1636 cm^{-1} is related to the (H–O–H) bending vibrations of water molecules adsorbed on montmorillonite [47]. The band at 1038 cm^{-1} is attributed to the Si–O stretching vibrations, and those at 915 and 840 cm^{-1} are assigned to the bending vibrations of Al–Al–OH and Al–Mg–OH hydroxyl groups on the edges of the clay platelets. The peaks at 525 and 456 cm^{-1} are associated with Si–O–Al (octahedral Al) and Si–O–Si bending vibrations, respectively [47, 48]. The position of the band at 3429 cm^{-1} and of the peaks at 3630, 915, 840 and 526 cm^{-1} did not shift after purification and organophilization which is taken as an indication that these procedures did not modify the bentonite structure.

At a first glance it may seem that the surface acidity of both bentonites (AN and AP) is equivalent and that organic matter as impurities are absent from both clays. However, upon a scale expansion (Fig. 7) it is possible to see that the intensities of the FTIR bands at 3630 cm^{-1} (stretching vibrations Al–OH) and at 915 cm^{-1} (bending vibrations Al–Al–OH) are lower in the AP bentonite. This indicates that the purified clay (AP) has a smaller amount of aluminum and a lower concentration of hydroxyl groups (acidic sites) [48] than the pristine clay (AN). Figure 7 also shows that absorption bands at 2920 and 2850 cm^{-1} , which were assigned to organic matter [49], are present in the spectrum of pristine bentonite (AN) and absent in that of

the purified bentonite (AP) indicating that the purification procedure was capable of effectively removing organic contaminants from the AN bentonite.

All organically modified bentonites (ANOA, APOA, ANOP and APOP) display two FTIR absorption bands at 2920 and 2842 cm^{-1} , which are attributed to, respectively, CH_2 asymmetric and symmetric stretching modes. These absorption bands are within the same spectral range for ammonium and phosphonium surfactants (Fig. 6) and indicate that both alkyl-ammonium and alkyl-phosphonium ions were incorporated within the galleries of the bentonites [23].

Conclusions

The thermal behavior of the organobentonites investigated was affected by bentonite purification and, especially, by the chemical structure of surfactant employed for clay organophilization. Although all organobentonites obtained might be used for the preparation of polymer nanocomposites by melt processing with polymeric matrices requiring high processing temperatures, those modified with phosphonium surfactant, particularly the purified bentonite, seem most appropriate for this application due their higher thermal stability.

Acknowledgements The authors are indebted to Bentonit União Nordeste (BUN) for donating the Argel bentonite clay and to CNPq and RENAMI for the financial support through grants # 478451/2006-7; PRONEX FAPESQ/MCT/CNPq 03/04 term #8 and RENAMI # 555212/2005-0. CNPq fellowships on behalf of Itamara Farias Leite (D), Laura H. de Carvalho (PQ), Oscar M. Loureiro Malta (PQ) and Suédina M. L. Silva (PQ) are gratefully acknowledged.

References

1. Grim RE, Güven N. Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses, development in sedimentology, vol. 24. Amsterdam: Elsevier; 1978.
2. Xi YF, Zhou Q, Frost RL, He HP. Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. *J Colloid Interface Sci.* 2007;311:347–53.
3. Zidelkheir B, Abdelgoad M. Effect of surfactant agent upon the structure of montmorillonite X-ray diffraction and thermal analysis. *J Therm Anal Cal.* 2008;94:181–7.
4. Chen D, Zhu JX, Yuan P, Yang SJ, Chen T-H, He HP. Preparation and characterization of anion–cation surfactants modified montmorillonite. *J Therm Anal Cal.* 2008;94:841–8.
5. Utracki LA. Clay-containing polymeric nanocomposites, vol. 1. UK: Rapra; 2004.
6. Bottino FA, Di Pasquale G, Fabbri E, Orestano A, Pollicino A. Influence of montmorillonite nano-dispersion on polystyrene photo-oxidation. *Polym Degrad Stab.* 2009;94:369–74.
7. Olson CG, Thompson ML, Wilson MA. Phyllosilicates. In: Summer ME, editor. *Handbook of soil science*. New York: CRC Press; 1993.
8. Xi Y, Ding Z, Hongping H, Frost RL. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant

- octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochim Acta A*. 2005;61:515–25.
9. Tabak A, Afsin B, Aygun SF, Koksall E. Structural characteristics of organo-modified bentonites of different origin. *J Therm Anal Cal*. 2007;87:377–82.
 10. Markarian J. Mineral modifiers take on new roles. *Plast Addit Compound*. 2005;7:18.
 11. Paiva LB, Morales AR, Valenzuela-Díaz FR. Organoclays: properties, preparation and applications. *Appl Clay Sci*. 2008; 42:8–24.
 12. Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci*. 2003;28: 1539–1641.
 13. Kurose T, Yudin VE, Otaigbe JU, Svetlichnyi VM. Compatibilized polyimide (R-BAPS)/BAPS-modified clay nanocomposites with improved dispersion and properties. *Polymer*. 2007;48:7130–8.
 14. Costache MC, Heidecker MJ, Manias E, Gupta RK, Wilkie CA. Benzimidazolium surfactants for modification of clays for use with styrenic polymers. *Polym Degrad Stab*. 2007;92:1753–62.
 15. Önal M, Sarkaya Y. Thermal characterization of methyltributylammonium-smectites. *J Therm Anal Cal*. 2008;91:835–9.
 16. Huskić M, Žagar E, Žigon M, Brnardić I, Macan J, Ivanković M. Modification of montmorillonite by cationic polyesters. *Appl Clay Sci*. 2009;43:420–4.
 17. Xie W, Gao Z, Liu K, Pan W, Vaia R, Hunter D, et al. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochim Acta*. 2001;367:339–50.
 18. Fethi K. Thermal stability investigation of organo-acid-activated clays by TG-MS and in situ XRD techniques. *Thermochim Acta*. 2009;486:71–6.
 19. Ramos Vianna MMG, Dweck J, Kozievitch VFJ, Valenzuela-Díaz FR, Büchler PM. Characterization and study of sorptive properties of differently prepared organoclays from a Brazilian natural bentonite. *J Therm Anal Cal*. 2005;82:595–602.
 20. Shah RK, Paul DR. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer*. 2006;47:4075–84.
 21. Chigwada G, Wang D, Wilkie CA. Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants. *Polym Degrad Stab*. 2006;91:848–55.
 22. Costache MC, Heidecker MJ, Manias E, Wilkie CA. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants. *Polym Adv Technol*. 2006;17:764–71.
 23. Xie W, Xie R, Pan WP, Hunter D, Koene B, Tan LS, et al. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. *Chem Mater*. 2002;14:4837–45.
 24. Patel HA, Somani RS, Bajaj HC, Jasra RV. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Appl Clay Sci*. 2007;35:194–200.
 25. Hedley CB, Yuan G, Theng BKG. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Appl Clay Sci*. 2007;35:180–8.
 26. Avalos F, Ortiz JC, Zitzumbo R, López-Manchado MA, Verdejo R, Arroyo M. Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber. *Appl Clay Sci*. 2008;43: 27–32.
 27. Wang D, Wilkie CA. A stibonium-modified clay and its polystyrene nanocomposite. *Polym Degrad Stab*. 2003;82:309–15.
 28. Davis CH, Mathias LJ, Gilman JW, Schiraldi DA, Shields JR, Trulove P, et al. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites. *J Polym Sci B*. 2002;40:2661–6.
 29. Gilman JW, Awad WH, Davis RD, Shields J Jr, Harris RH, Morgan AB, et al. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite. *Chem Mater*. 2002;14:3776–85.
 30. Wang M, Chung TC, Gilman JW, Manias E. Melt-processable syndiotactic polystyrene/montmorillonite nanocomposites. *J Polym Sci B*. 2003;41:3173–87.
 31. Phelps GW, Harris Amer DL. Methylene blue surface area method to correlate with specific soil properties. *Ceram Soc Bull*. 1968;47:1146–50.
 32. Araujo PER, Araújo SS, Raposo CMO, Silva SML. Poly(ethylene terephthalate)(PET)/layered silicate nanocomposites. Effect of bentonite purification on morphology/behaviour relationship. The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, 2007.
 33. Silva SML, Araujo PER, Ferreira KRM, Canedo EL, Carvalho LH, Raposo CMO. Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites. *Polym Eng Sci*. 2009. doi:10.1002/pen.21399
 34. Moore DM, Reynolds RC. Clay minerals. New York: Oxford University Press; 1997.
 35. Lee SY, Kim SJ. Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants. *J Colloid Interface Sci*. 2002; 248:231–8.
 36. Bray HJ, Redfern SAT. Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite. *Phys Chem Miner*. 1999;26:591–600.
 37. Colthup NB, Daly LH, Wiberley SE. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 3rd ed. New York: Academic Press; 1990.
 38. Spratt HJ, Palmer SJ, Frost RL. Thermal decomposition of synthesised layered double hydroxides based upon Mg/(Fe,Cr) and carbonate. *Thermochim Acta*. 2008;479:1–6.
 39. Marras SI, Tsimliaraki A, Zuburtikudis I, Panayiotou C. Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: the role of amphiphilic organic cation concentration. *J Colloid Interface Sci*. 2007;315:520–7.
 40. Xi YF, Ding Z, He HP, Frost RL. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J Colloid Interface Sci*. 2004;277:116–20.
 41. Xi Y, Frost RL, He H. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. *J Colloid Interface Sci*. 2007;305:150–8.
 42. Venkataraman NV, Vasudevan S. Conformation of methylene chains in an intercalated surfactant bilayer. *J Phys Chem B*. 2001;105:1805–12.
 43. Zhu JX, He HP, Zhu LZ, Wen XY. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR. *J Colloid Interface Sci*. 2005;292:239–44.
 44. Fornes T, Yoon P, Paul D. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*. 2003;44:7545–56.
 45. Kiliaris P, Papaspyrides CD, Pfaendner R. Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6. *Polym Degrad Stab*. 2009;94:389–96.
 46. Ramos Filho FG, Melo TJA, Rabello MS, Silva SML. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polym Degrad Stab*. 2005;89:383–92.
 47. Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib Spectrosc*. 2003;31:1–10.
 48. Xu X, Ding Y, Qian Z, Wang F, Wen B, Zhou H, et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: effect of clay catalysis and chain extension. *Polym Degrad Stab*. 2009;94:113–23.
 49. Zhong Y, Zhu Z, Wang S. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite. *Polymer*. 2005;46: 3006–13.