



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



**PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)/BENTONITA**

**ITAMARA FARIA LEITE**

CAMPINA GRANDE - PB  
2006

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

PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(TEREFALATO DE  
ETILENO)/BENTONITA

ITAMARA FARIAS LEITE

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

Área de Concentração: Estrutura, Processamento e Propriedades de Materiais.

Orientadora: Suédina Maria de Lima Silva  
Co-orientadora: Claudia Maria de Oliveira Raposo

CAMPINA GRANDE - PB  
2006



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L533p Leite, Itamara Farias  
2006      Preparação de nanocompósitos de poli (tereftalato de etileno) –  
                bentonita/Itamara Farias Leite. — Campina Grande, 2006.  
                86f. il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade  
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
Orientadores: Suédina Maria de Lima Silva e Claudia Maria de Oliveira Raposo.

1— PET 2— Bentonita 3- Microcompósitos – Propriedades Térmicas e  
Mecânicas I— Título

CDU 661.725.822:666.322

**PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)/BENTONITA**

**Itamara Farias Leite**

Dissertação defendida e aprovada em 22/02/2006, pela banca  
examinadora constituída dos seguintes professores.

---

*Claudia maria de O. Raposo*

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Claudia Maria de Oliveira Raposo  
Co-Orientadora  
DMG – UFCG



---

Prof. PhD. Oscar Manoel Loureiro Malta  
Examinador Externo  
CCEN – UFPE

---

*Edeleide Araújo*

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Edeleide Maria Araújo  
Examinador Interno  
DEMA – UFCG

Campina Grande – PB  
Fevereiro de 2006

***A Deus***  
***Aos meus pais***  
***Aos meus irmãos***  
***Ao meu namorado***  
***Aos meus amigos***

*"Seja perseverante nas boas obras. Nada conseguiremos na vida sem perseverança. Para aprender piano, há necessidade de horas seguidas de estudo diário. O que é o estudo para o pianista, é a perseverança para qualquer outra atividade. Não se deixe arrastar pelo esmorecimento. Reaja com todas as forças que encontrar em seu coração, e terá a beleza da vida em redor de si mesmo. Saiba viver eternamente, buscando estudar e aprender coisas úteis e proveitosas a você e ao próximo. Quando paramos para aprender e de progredir, começamos a morrer realmente. Aprenda o mais que puder, em todos os ramos do saber, para iluminar ao máximo o espírito. Aproveite todos os seus minutos, para aprender, para aumentar seus conhecimentos".*

## AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus, primeiramente, pela força, perseverança, vitalidade para realização de mais uma etapa da minha vida e por se fazer sempre presente no meu viver. Por ajudar-me a romper obstáculos e construir degraus nas minhas caminhadas.
- ❖ Aos meus pais Manoel Ismael e Maria Nazaré pela dedicação, força, confiança e por sempre acreditarem em meu potencial.
- ❖ Ao meu namorado, Márcio Araújo, pelas significativas contribuições de credibilidade, apoio, segurança, confiança e acima de tudo por estar sempre presente embora nos encontrando distantes.
- ❖ Aos meus irmãos Iracilene, Iumara, Ismael e Isabella pela companhia, carisma e dedicação depositada em mim por todos estes anos.
- ❖ Aos meus sobrinhos Natália, Anderson, David e Edwirges pela felicidade em tê-los presentes na minha vida.
- ❖ À minha querida, avó, Francisca Soares por apoiar-me e sempre torcer por mim.
- ❖ Às professoras, Suédina Silva e Claudia Raposo pela valiosa contribuição, participação, dedicação e orientação para a concretização desta pesquisa.
- ❖ À professora, Laura Hecker pela colaboração prestada a este trabalho.
- ❖ Aos professores, Marcelo Rabello e Héber Carlos pelo esclarecimento de dúvidas.
- ❖ Aos colegas Walber, Renata, Jadeilson, Rômulo, Paolo, Thiago, Artur pela colaboração no andamento das atividades.
- ❖ À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais na pessoa de Tomás Jeferson Alves de Melo pelo apoio e incentivo na execução da pesquisa.
- ❖ A todos do Laboratório de Materiais, funcionários, graduando e pós-graduando pelo companheirismo.
- ❖ A Bentonit União Nordeste/PB pela doação das bentonitas.
- ❖ A Braskem/BA pelo fornecimento da matriz polimérica, PET.
- ❖ À Renami e à CAPES pelo suporte financeiro para realização deste trabalho.
- ❖ Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização desta pesquisa.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo Geral.....	4
1.2. Objetivos Específicos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Argilas Bentoníticas.....	5
2.2. Classificação das Argilas Bentoníticas.....	8
2.3. Argilas Bentoníticas Brasileiras.....	10
2.4. Estrutura e Propriedades de Bentonitas Organofílicas.....	12
2.5. Nanocompósitos Polímero/Argila.....	18
2.6. Tipos de Nanocompósitos.....	20
2.7. Propriedades dos Nanocompósitos.....	22
2.8. Nanocompósitos Obtidos por Intercalação por Fusão.....	24
2.9. O Uso do PET em Nanocompósitos Poliméricos.....	28
2.10 Técnicas Usadas para Caracterização de Nanocompósitos.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1. Materiais.....	37
3.2. Métodos.....	38
3.2.1. Organofilização da Carga.....	38
3.2.2. Preparação de Nanocompósitos PET/Bentonita.....	39

3.2.3. Técnicas de Caracterização.....	41
3.2.3.1. Análise Química.....	41
3.2.3.2. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions.....	41
3.2.3.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	42
3.2.3.4. Difração de Raios X.....	42
3.2.3.5. Análise Termogravimétrica.....	42
3.2.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	43
3.2.3.7. Propriedades Mecânicas.....	43
3.2.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. Caracterização das Cargas.....	45
4.1.1. Análise Química.....	45
4.1.2. Capacidade de Troca de Cátions.....	46
4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	47
4.1.4. Difração de Raios X.....	49
4.1.5. Analise Termogravimétrica.....	52
4.2. Caracterização dos Compostos de PET/Bentonita.....	54
4.2.1. Difração de Raios X.....	54
4.2.2. Aspecto Visual dos Compostos PET/Bentonita e Envelhecimento Térmico das organofílicas.....	57
4.2.3. Análise Termogravimétrica.....	61
4.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	64
4.2.5. Propriedades Mecânicas.....	67
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
5. CONCLUSÕES.....	74
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76

6. REFERÊNCIAS.....	77
---------------------	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABDMA – Cloreto de Alquil Benzil Dimetil Amônio
- $\text{Al}^{3+}$  - Íon Alumínio (III)
- ASCN - Bentonita Não Modificada Organicamente
- ASCM - Bentonita ASCN Modificada com Sal Cetremide
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- BA - Bahia
- BHET – Bis-Hidroxi Etil Tereftalato
- BRG – Bentonita Brasgel PA
- BUN – Bentonit União Nordeste
- C - Caulinita
- $\text{Ca}^{2+}$  - Íon Cálcio (II)
- CaMMT – Montmorilonita Cálcica
- CCT – Centro de Ciências e Tecnologia
- CEI – União dos Estados Independentes
- Cetremide – Brometo de Cetil Trimetil Amônio
- CG – Campina Grande
- CMC – Cloreto de Cetil Trimetil Amônio
- CN – Argila Organofílica Produzida com a Argila Sódica “Argel CN-35” e o sal quaternário de Amônio “Armosoft E”
- CPC – Cloreto de Cetil Piridínio
- $\text{C}_{12}\text{Phh-MMT}$  – Montmorilonita Modificada Com o Sal Cloreto de Dodecil Trifenil Fosfônio
- $\text{Cs}^+$  - Íon Césio (I)
- CTC – Capacidade de Troca de Cátions
- CTGás - Centro de Tecnologias do Gás
- CTMA – Cloreto de Cetil Trimetil Amônio
- $d_{(001)}$  – Distância Interlamelar Basal
- DEDMA - Cloreto de Diestearil Dimetil Amônio

- DDP – 9,10-Dihidroxi-10[2,3-di(hidroxi carbonil) propil] 10-fosfafenantreno-10-óxido
- DMT - Tereftalato de Dimetila
- DRX – Difração de Raios X
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- E – Módulo de Young
- EG – Etíleno Glicol
- ETCs – Oligômeros Cíclicos de Tereftalato de Etíleno
- EUA – Estados Unidos da América do Norte
- $\text{Fe}^{3+}$  - Íon Ferro (III)
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Óxido de Ferro (III)
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- HDA – 1-Hexadecil Amina
- $\text{H}_3\text{O}^+$  - Íon Hidroxônio
- HPTA – Hidroxi Pentil Trimetil Amônio
- ICDD – International Center for Diffraction Data
- IP10TP – Brometo de 10-[3,5-bis(metoxi carbonil) fenoxy] decil trifenil fosfônio
- $\text{K}^+$  - Íon Potássio (I)
- KBr – Brometo de Potássio
- LAM - Laboratório de Análises Minerais
- $\text{Li}^+$  - Íon Lítio (I)
- MBRG – Bentonita Brasgel PA Modificada com Sal Cetremide
- $\text{Mg}^{2+}$  - Íon Magnésio (II)
- ME – Mica Fluorinada Expansível
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MMT – Montmorilonita
- MMT-O – Montmorilonita Modificada Organicamente
- MT2EtOH – Cloreto de Bis-2-Hidroxietil Metil Estearina
- MVDL – Bentonita Verde Lodo Modificada com Sal Cetremide
- $\text{Na}^+$  - Íon Sódio (I)
- NaMMT – Montmorilonita Sódica
- ODA – 1-Octadecil Amina

- ODTMA – Brometo de Octadecil Trietil Amônio
- PA-6 – Poliamida-6
- PBT – Poli(tereftalato de butileno)
- PE – Polietileno
- PEO – Poli(óxido etileno)
- PET – Poli(tereftalato de etileno)
- PET/ASCN1 – Compostos de PET/1 % de Bentonita Não Modificada
- PET/ASCN2 - Compostos de PET/2 % de Bentonita Não Modificada
- PET/ASCN3 - Compostos de PET/3% de Bentonita Não Modificada
- PET/ASCM1 – Compostos de PET/1% de Bentonita Organofílica Modificada com Sal Cetremide
- PET/ASCM2 – Compostos de PET/2% de Bentonita Organofílica Modificada com Sal Cetremide
- PET/ASCM3 – Compostos de PET/3% de Bentonita Organofílica Modificada com Sal Cetremide
- PET/CL1 – Compostos de PET/1% de bentonita organofílica comercial, Cloisite 30B
- PET/CL2 – Compostos de PET/2 % de bentonita organofílica comercial, Cloisite 30B
- PET/CL3 – Compostos de PET/3% de bentonita organofílica comercial, Cloisite 30B
- PMMA - Poli(metacrilato de metila)
- PP – Polipropileno
- PS – Poliestireno
- PR - Perda ao Rubro
- PTT – Poli(tereftalato de trimetila)
- PU -- Poliuretano
- Q - Quartzo
- Rb<sup>+</sup> - Íon Rubídio (I)
- RI – Resistência ao Impacto
- Sr<sup>2+</sup> - Íon Estrôncio (II)
- SVC – Esmectita Brasileira Verde Clara
- Swy – Argila Norte Americana

- $\sigma$  - Resistência a Tração
- $T_c$  – Temperatura de Cristalização
- $T_g$  – Temperatura de Transição Vítreia
- TG – Termogravimetria
- $T_m$  – Temperatura de Fusão Cristalina
- TPA – Ácido Tereftálico
- UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
- VLD – Bentonita Verde Lodo Não Modificada
- VM – Argila Organofílica Vermiculita
- VG – Argila Organofílica Viscogel
- WAXD - Difração de Raios X em Largos Ângulos
- $X_c$  – Grau de Cristalinidade

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita.....	7
Figura 2.2 – Imagens de uma argila bentonítica.....	8
Figura 2.3 – Hidratação da montmorilonita cárlica e sódica.....	10
Figura 2.4 – Esquema de substituição do cátion trocável, $\text{Na}^+$ pelo sal orgânico.....	14
Figura 2.5 - Possíveis arranjos para as cadeias orgânicas do cátion orgânico (a) lateral em camadas simples, (b) lateral em camada dupla, (c) estendido em camada simples e (d) estendido em camada dupla.....	15
Figura 2.6 – Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de polimerização <i>in situ</i> .....	19
Figura 2.7 – Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação por solução.....	19
Figura 2.8 - Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão.....	20
Figura 2.9 – Representação esquemática dos quatro diferentes tipos de compostos polímero/argila.....	21
Figura 2.10 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do microcompósito (a) e do nanocompósito (b).....	23
Figura 2.11 - Mecanismo da intercalação e/ou esfoliação das camadas de argila organofílica durante a obtenção de nanocompósito pelo método de intercalação por fusão: (a) orientação das partículas de argila, (b) quebra das partículas de argila em tamanhos menores e (c) intercalação e/ou esfoliação das camadas do silicato.....	26
Figura 2.12 - Difratogramas (1): argila organofílica (a), intercalada (b), intercalada/floculada (c) e esfoliada (d); micrografias (2) obtidas para os três tipos de morfologia de nanocompósitos.....	36
Figura 3.1 - Estrutura química do sal quaternário de amônio, Cetremide.....	38
Figura 3.2 – Estrutura química do sal quaternário de amônio, MT2EtOH.....	39
Figura 3.3 – Fluxograma da organofilização da bentonita.....	40
Figura 4.1 - Espectros no infravermelho dos sólidos ASCN (a), sal Cetremide (b), ASCM (c) e Cloisite 30B (d).....	48
Figura 4.2 – Difratogramas das bentonitas ASCN (a), ASCM (b) e Cloisite 30B (c).....	51

Figura 4.3 - Curvas de análise termogravimétrica das bentonitas ASCN (a), ASCM (b) e Cloisite 30B.....	53
Figura 4.4 – Difratogramas do PET puro e dos compostos PET/ASCN (a), PET/ASCM (b) e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila.....	56
Figura 4.5 – Imagens do PET puro e dos compostos moldados por injeção PET/ASCN (a), PET/ASCM (b) e PET/CL (c) contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila respectivamente.....	59
Figura 4.6 – Espectros no infravermelho da argila ASCM (a), Cloisite 30B (b) mantidas a 260 °C em intervalo de 0 a 30 minutos. Linhas tracejadas – destaque.....	60
Figura 4.7 – Influência do tempo de envelhecimento térmico nos difratogramas das bentonitas organofílicas envelhecidas a 260 °C. ASCM por 20 e 30 min (a) e (b); Cloisite 30B por 20 e 30 min (c) e (d) respectivamente.....	61
Figura 4.8 - Análises termogravimétricas do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila.....	63
Figura 4.9 – Transições térmicas do PET puro e dos compostos PET/ASCN (a), PET/ASCM (b) e PET/CL (c) contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila.....	66
Figura 4.10 –Propriedades mecânicas de resistência à tração (a), módulo de Young (b) e resistência ao impacto (c) do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de bentonita.....	70
Figura 4.11 – Micrografias obtidas através de MEV para os compostos PET/ASCN1 (a), PET/ASCN3 (b), PET/ASCM1 (c), PET/ASCM3 (d), PET/CL1 (e) e PET/CL3 (f).....	73

## LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

Tabela 3.1 – Propriedades do PET–BG 1180W.....	37
Tabela 4.1 – Análise química das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.....	46
Tabela 4.2 – Capacidade de troca iônica das bentonitas não modificadas.....	46
Tabela 4.3 – Bandas de absorção das argilas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.....	49
Tabela 4.4 – Dados de DRX das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.....	51
Tabela 4.5 – Temperaturas inicial e final de perdas de água e sal orgânico das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.....	53
Tabela 4.6 – Valores das temperaturas de decomposição do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila.....	64
Tabela 4.7 – Valores de transições térmicas dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) sob aquecimento e resfriamento....	67
Tabela 4.8 – Valores das propriedades mecânicas do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de bentonita.....	71
Equação 1 – Cálculo do grau de cristalinidade dos compostos PET/bentonita.....	43
Equação 2 – Cálculo da resistência ao impacto dos compostos PET/bentonita.....	44

# PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)/BENTONITA

## RESUMO

Este trabalho trata da obtenção de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)/bentonita preparados pelo método de intercalação por fusão. Para a obtenção dos nanocompósitos, a argila, ASCN foi modificada quimicamente através de reação química com o sal quaternário de amônio de nome comercial, Cetremide e designada por ASCM. Como parâmetro de comparação utilizou-se uma bentonita organofílica comercial denominada Cloisite 30B. Estas argilas foram caracterizadas através da capacidade de troca catiônica (CTC), análise química, espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e termogravimetria (TG). Os resultados destas análises mostraram que o sal orgânico foi incorporado entre as camadas da argila, obtendo assim, argilas organofílicas. Concentrados (1:1) de PET/bentonita não modificada, PET/ASCN, modificada organicamente, PET/ASCM, e organofílica comercial, PET/Cloisite 30B, PET/CL, foram preparados usando o misturador interno do reômetro de torque Haake. Os concentrados foram misturados com o PET de modo que nanocompósitos com 1 - 3 % em massa de argila fossem obtidos e processados em extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake e então, injetados em Injetora Fluidmec. Os compostos obtidos foram codificados por PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL contendo de 1 a 3 % em massa de argila. As amostras foram testadas mecanicamente e caracterizadas por DRX, TG, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX conjuntamente com as micrografias para os três compostos indicaram a não incorporação das moléculas do polímero entre as camadas da argila e portanto, a obtenção de materiais com estrutura de microcompósito. Os valores de TG mostraram que as propriedades térmicas dos compostos foram afetadas pelo percentual e organofiliação da argila, apresentando resultados mais estáveis termicamente para o composto, PET/ASCM. Os dados de DSC apresentaram transições térmicas inalteradas tanto para os compostos contendo argila não modificada, PET/ASCN como para as amostras com argilas organofílicas, PET/ASCM e PET/CL. Melhores valores de resistência ao impacto foram obtidos para o composto PET/CL, especialmente contendo 3 % em massa de bentonita.

## PREPARATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/BENTONITE NANOCOMPOSITES

### ABSTRACT

This work deal with the obtaining of nanocomposites of poly(ethylene terephthalate) (PET)/bentonite prepared by melt intercalation. To obtaining the nanocomposites, bentonite clay (ASCN) was modified chemically through chemical reaction with quaternary ammonium salt of commercial name, Cetremide and designated by ASCM. As comparison parameter it was used a commercial organophilic bentonite clay, Cloisite 30B. These clays were characterized by chemical analysis, cation-exchange capacity (CEC), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG). The results of these analyzes showed that the organic salt was incorporated between the layers of clay producing an organophilic clay. Masterbatches (1:1) PET/unmodified bentonite, PET/ASCN, organically modified bentonite, PET/ASCM and commercial organoclay, PET/Cloisite 30B, PET/CL, were prepared using the internal mixer of a Haake torque rheometer operating at 260 °C and 60 rpm for 10 min. The masterbatch was then mixed with PET in appropriate amounts to obtain composites contents of 1 – 3 wt% clay. These were processing in a counter-rotating twin-screw extruder connected to the Haake rheometer and operating at 275 °C and 60 rpm and then injection molded on a Fluidmec injection machine. The compounds obtained were coded by PET/ASCN, PET/ASCM and PET/CL with 1 – 3 wt% clay. The samples were mechanically tested and characterized by XRD, TG, differential scanning calorimeter (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results from XRD and SEM for the three compounds indicated a non insertion of the polymer molecules between clay lamella and therefore, the obtaining of materials with microcomposite structure. The values of TG showed that the thermal properties of the compounds were affected by the content and organophilization of the clay, showing higher thermal stability for the compound, PET/ASCM. The results from DSC presented thermal transitions unaffected for the compositions containing unmodified clay, PET/ASCN, as for the samples with organoclays, PET/ASCM and PET/CL. Best values of impact strength was obtained for the compound, PET/CL, especially containing 3 wt% of clay.

## 1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas em uma matriz polimérica (WANG et al., 2001). Um dos sistemas mais promissor é o híbrido baseado em polímero orgânico e argilomineral inorgânico constituído de silicato em camadas (TIDJANI et al., 2001). Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois estes usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros e compósitos convencionais, pois apresentam melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento, tipicamente 1-5 % em massa (GILMAN et al., 1999; AWAD et al., 2004; CHANG et al., 2004; XIAO et al., 2005; SONG et al., 2005). 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).

Dentre os vários silicatos em camadas, as bentonitas têm sido uma das mais empregadas nos últimos anos como carga para a preparação de nanocompósitos poliméricos. Isto porque, além de serem naturalmente abundantes e de baixo custo, podem ser esfoliadas e mesmo intercaladas por cátions orgânicos sob condições apropriadas (KOH, DIXON, 2001; SAUJANYA et al., 2001). A Paraíba destaca-se como principal produtor dessa matéria-prima e, atualmente, nove empresas de mineração atuam no estado, concentradas no município de Boa Vista (OLIVEIRA, 2004).

A bentonita tem como argilomineral predominante a montmorilonita que, por sua vez, pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas e tem uma estrutura em camadas 2:1. Cada camada tem um comprimento de aproximadamente 200 nm, uma espessura de 1 nm e o espaçamento entre elas em torno de 1 nm (WAN et al., 2003). Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente  $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{Ca}^{2+}$ , que balanceiam a deficiência de carga

resultante da substituição isomórfica parcial de  $\text{Al}^{3+}$  por íons metálicos de menor valência, como por exemplo, o  $\text{Fe}^{2+}$ . A troca iônica destes por cátions orgânicos, particularmente íons alquilâmônio, permite a modificação das superfícies diminuindo a energia superficial e aumentando o espaçamento intercamada para intercalação do polímero (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; QIN et al., 2003). Este tipo de troca iônica se faz necessário para os casos onde a argila vai ser incorporada em polímeros hidrofóbicos, apolares, tais como poliolefinas. Para o caso de polímeros polares como poli(tereftalato de etileno) (PET), pode ser possível se obter nanocompósitos polímero/silicato em camadas empregando bentonita não modificada devido à presença de grupos hidroxílicos nas camadas da argila os quais são compatíveis com os grupos polares do polímero (SÁNCHEZ-SÓLIS et al., 2004; SCHONFELD, LECHNER, 2004).

Para a preparação de nanocompósitos polímero/argila, vários tipos de matrizes poliméricas têm sido empregadas destacando-se: poli(metacrilato de metila) (PMMA) (JASH, WILKIE, 2005), poliamida (Nylon-6) (RODRIGUEZ et al., 2001; LINCOLN et al., 2001; FORNES et al., 2001), polipropileno (PP) (DING et al., 2005; TIDJANI, 2005; DIAGNE et al., 2005), polietileno (ZANETTI et al., 2004); poliestireno (PS) (ZHU et al., 2001; CHIGWADA et al., 2005), poliuretano (PU) (SONG et al., 2005) além do poli(tereftalato de etileno) (PET), (SAUJANYA et al., 2002; ZHANG et al., 2003; LEE et al., 2004; WANG et al., 2005; BARBER et al., 2005).

Os métodos de preparação comumente empregados são: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão. A dispersão de partículas de argila na matriz polimérica resulta na formação de três tipos de compósitos: compósitos convencionais, nanocompósitos intercalado, esfoliado ou delaminado (LIU et al., 2003).

Os estudos reportados na literatura sobre nanocompósitos a partir de PET utilizam não somente como nanocarga a argila, mas também a mica (SAUJANYA et al., 2002), óxido de alumínio (BHIMARAJ et al., 2005), óxido de titânio (FRAY et al., 2005) e sulfato de bário (QU et al., 2005). As pesquisas atuais dão ênfase à preparação de misturas PET/argila organofílica pelo processo de polimerização *in situ*. No entanto, devido à praticidade da intercalação por fusão,

nanocompósitos de PET/bentonita têm sido preparados (ZHANG et al., 2003; CHANG et al., 2004; BARBER et al., 2005; KE et al., 2005; LEE et al., 2005; WANG et al., 2005). Estudos sobre compostos PET/argila estão sendo realizados visando melhorar as propriedades térmicas e mecânicas da matriz polimérica PET.

## 1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar nanocompósitos de PET/bentonita através da técnica de intercalação por fusão assim como, investigar os efeitos do tipo e do teor de argila na formação dos compostos de forma a correlacionar a estrutura dos mesmos com suas propriedades térmicas e mecânicas.

## 1.2. Objetivos Específicos

- Modificar organicamente a bentonita ASCN utilizando o sal brometo de cetil trimetil amônio, Cetremide.
- Caracterizar a bentonita não modificada, ASCN, a bentonita modificada organicamente com Cetremide, ASCM e a bentonita importada Cloisite 30B pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho, FTIR, difração de raios X, DRX e análise termogravimétrica, TG para verificar a eficiência da intercalação do sal na referida argila.
- Avaliar a influência do teor e modificação orgânica da argila nacional e do teor de argila importada organofílica, nas propriedades mecânicas e térmicas dos compostos PET/bentonita por ensaios mecânicos em tração, resistência à tração, módulo de Young e impacto, difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial, DSC, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura, MEV.
- Determinar sob as condições de processamento adotadas, qual a argila e percentual que favorecem a obtenção de nanocompósitos PET/bentonita.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Argilas Bentoníticas

O nome "bentonita" foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA). Esta argila apresenta a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2 %, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área superficial, até 800 m<sup>2</sup>/g e capacidade de troca catiônica na faixa de 60 a 170 meq/100 g. Estas características conferem à bentonita propriedades específicas justificando assim uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos, dentre eles a preparação de nanocompósitos poliméricos (SOUZA SANTOS, 1989; ANDRADE, 2003; OLIVEIRA, 2004; RAMOS FILHO, 2004; BARBOSA, 2005).

Conforme citado por PEREIRA (2003), Hewitt estabeleceu que a bentonita era 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 consequência da alteração de um material ígeo vítreo, usualmente cinzas vulcânicas". Entretanto, segundo SOUZA SANTOS (1989), "uma argila esmectítica que tenha ou que nela possa ser desenvolvidas propriedades, que as permita ter aplicações tecnológicas análogas às bentonitas tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas". Portanto, define-se bentonita como sendo uma argila composta predominantemente de 55 - 70 % pelo argilomineral montmorilonita do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência (OLIVEIRA, 2004).

O grupo da esmectita é formado por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, duas folhas tetraédricas envolvendo uma folha octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas para formar uma camada. As camadas são empilhadas

umas sobre outras como cartas de baralho e unidas por fracas forças de Van Der Waals, podendo ser facilmente cisalhadas. Cada lâmina mede 1 nm, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas. Nas posições tetraédricas pode haver substituição isomórfica em percentagem moderada, cerca de 15 %, do  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , e nas posições octaédricas o cátion pode ser  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ . Quaisquer que sejam os cátions trocados as camadas ficarão eletricamente desequilibradas com uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga positiva por célula unitária. Esta deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às superfícies laterais das camadas e aos espaços interlamelares mantendo assim o equilíbrio elétrico (QIN et al., 2003; AWAD et al., 2004).

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 freqüência como cátions trocáveis, o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A ocorrência mais comum é de bentonitas policationicas com um teor mais significativo do cátion  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  nas bentonitas de Wyoming (EUA) e do Mississipi (EUA) respectivamente (SOUZA SANTOS, 1992).

Uma das principais propriedades das bentonitas é a capacidade de troca de cátions, CTC. Esta propriedade é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica porque montmorilonitas de diferentes origens apresentam diferentes CTC's (KORNMAN et al., 2001). A Figura 2.1 apresenta a estrutura típica de argilominerais cuja distância basal,  $d_{(001)}$ , pode ser de 1,0 e 1,4 nm para os silicatos em camadas nas formas anidra e hidratada respectivamente.

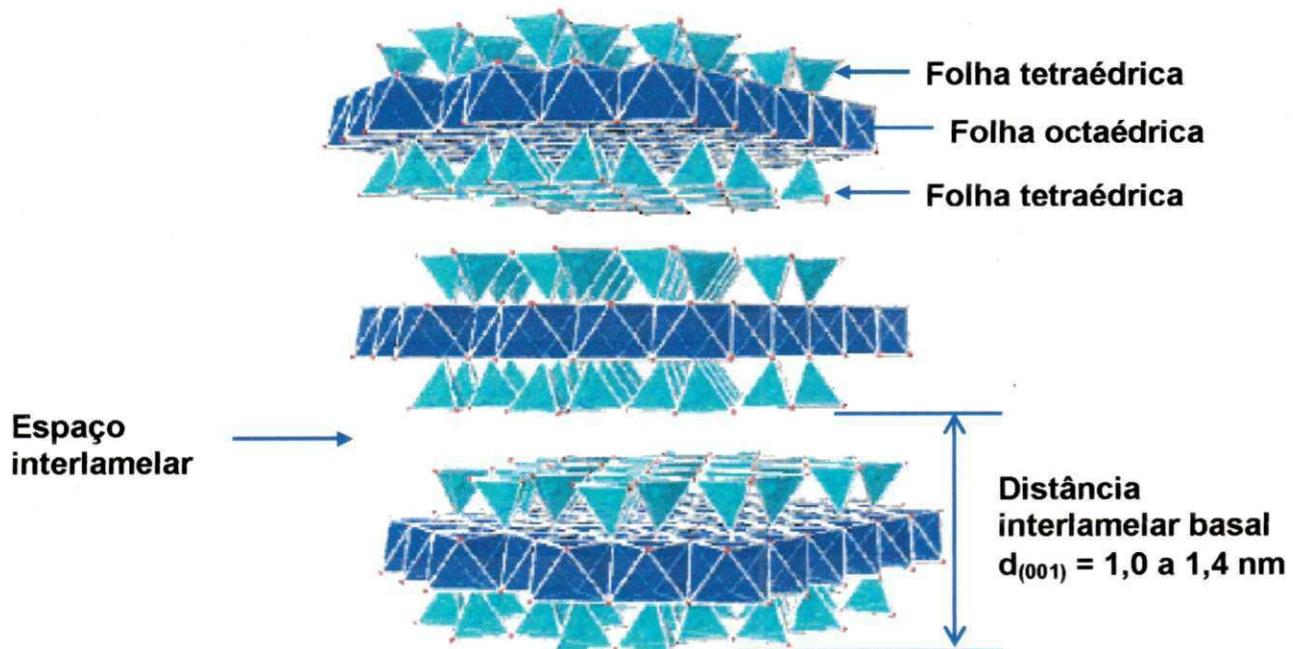


FIGURA 2.1. Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita. Fonte: WEBMINERAL (2005).

Os cátions trocáveis nas bentonitas podem estar fixados nas superfícies laterais, provenientes das cargas resultantes da ruptura de ligações entre o Si - O e Al – OH, e entre as camadas devido às substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédricas. Em dispersão aquosa ou em meio úmido os argilominerais possuem a capacidade de trocar estes cátions através de reações químicas sem que isto promova modificação na estrutura cristalina. Nem todos os cátions são trocados com a mesma energia. Os cátions podem ser agrupados seguindo uma série de parâmetros que favorecem a substituição segundo a seqüência decrescente:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A facilidade de troca varia ainda com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, as dimensões destes, sua hidratação e com a natureza do ânion (SOUZA SANTOS, 1992). A Figura 2.2 apresenta imagens de uma argila bentonítica.

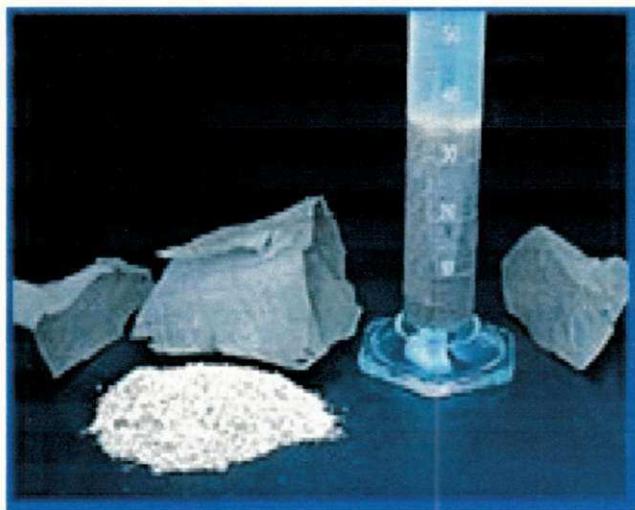


FIGURA 2.2. Imagens de uma argila bentonítica. Fonte: WWW.BENTONIT.COM.BR (2005).

## 2.2. Classificação das Argilas Bentoníticas

A capacidade de troca de cátions é muito útil como método de identificação ou de pesquisa de argilominerais no caso de montmorilonitas e vermiculitas. Em outros grupos de argilominerais, isolados ou de mistura com minerais inertes, a determinação da CTC não tem valor elucidativo porque não permite identificar o tipo de argilomineral presente.<sup>1</sup> No caso das propriedades tecnológicas das bentonitas a espécie de cátions trocáveis é de extrema importância porque não se encontram montmorilonitas monoíônicas na natureza (SOUZA SANTOS, 1989).<sup>2</sup>

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 predominância de cátions trocáveis como sódio, cálcio e potássio.

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar indefinidamente entre elas, até

separá-las completamente,  $d_{(001)} > 4,0$  nm, permitindo a algumas bentonitas a capacidade de aumentar de volume quando imersas em água. Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em:

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

A Figura 2.3 mostra esquematicamente o processo de hidratação e aumento da distância basal para os casos onde o sódio e o cálcio estão presentes predominantemente.

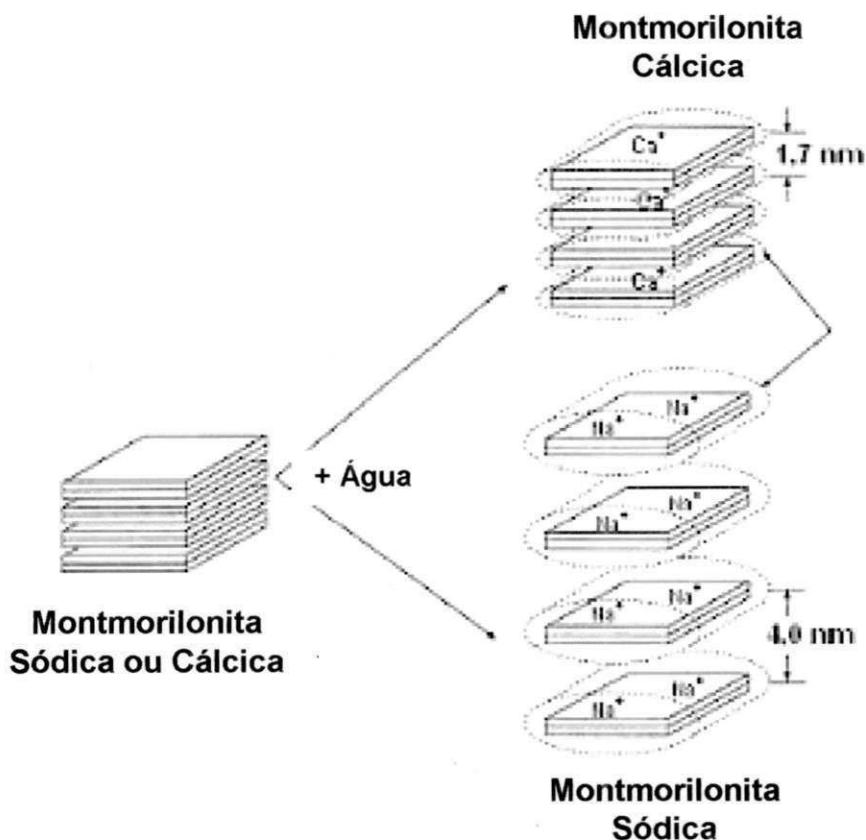


FIGURA 2.3. Hidratação da montmorilonita cálcica e sódica. Fonte: Lummus, Azar, 1986.

### 2.3. Argilas Bentoníticas Brasileiras

No Brasil não se tem conhecimento até o presente da existência de bentonitas completamente sódicas. Na maioria dos casos, as bentonitas são policationicas e contém teores variados de argilominerais, inclusive camadas mistas de ilita-montmorilonita. Porém, dado o interesse tecnológico, as bentonitas policationicas podem ser modificadas por troca de cátions 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). As únicas bentonitas brasileiras contendo teor aceitável de sódio como cátion trocável estão localizadas a 60 km do município de Campina Grande no Estado da Paraíba nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista (BARAÚNA, 1993).

No Brasil, as reservas de bentonita totalizaram aproximadamente 83 milhões de toneladas, das quais 51,4 % são relativas às reservas medidas distribuídas no estado do Paraná, município de Quatro Barras, representando 39,0 % das reservas lavráveis nacionais; no estado de São Paulo, nos municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé com 23,4 %, no estado da Paraíba, no município de Boa Vista com 22,0 % e no estado do Piauí, no município Guadalupe com 15,6 % (OLIVEIRA, 2004).

Em 2003, a produção brasileira de bentonita bruta registrou expressivo acréscimo de 38,1 %, passando de 319.302 t em 2002 para 420.995 t em 2003. Em contrapartida, a produção de bentonita beneficiada apresentou um crescimento mais discreto, de 7,7 % em relação ao ano de 2002, passando de 184.909 t em 2002 para 199.212 t em 2003. A Paraíba apresenta-se como o principal estado produtor da bentonita, concentrada no município de Boa Vista tendo produzido cerca de 178.200 toneladas de bentonita ativada no ano de 2003. O estado de São Paulo, segundo maior produtor nacional gerou um total de 20.774 toneladas de argila moída seca durante o exercício de 2003 (OLIVEIRA, 2004).

As importações de bentonita realizadas pelo Brasil em 2003 apresentaram um modesto crescimento quantitativo de 1,0 % aumentando de 95.515 t em 2002 para 96.471 t em 2003. As exportações brasileiras de argila bentonítica apresentaram um impressionante crescimento de 358,4 % na quantidade e de 545,0 % no valor. Esse expressivo acréscimo foi ocasionado pelo substancial incremento das vendas externas da *commodity* bentonita (OLIVEIRA, 2004).

Segundo informações fornecidas pela SECEX-MDIC em 2003, os principais países destino das exportações brasileiras de bentonita foram: Bens primários – África do Sul, 65,6 %; Chile, 12,3 % e Argentina, 9,1 %; Manufaturados – Polônia, 65,4 %; Chile, 32,5 % e Paraguai, 2,1 % (OLIVEIRA, 2004).

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

- a) indústria petrolífera - agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo;
- b) indústria siderúrgica - na pelotização de minério de ferro;
- c) indústria de fundição – como aglomerante em sistemas de areia verde, demonstrando ser o melhor aglomerante utilizado pelas indústrias de fundição em processos de moldagens de peças de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas;
- d) indústrias de tintas e vernizes - como espessante;
- e) indústria vinícola como elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos;
- f) indústria da construção civil - impermeabilizante de barragens, metrôs, aterros sanitários, perfuração de poços artesianos, estabilizador de solos (OLIVEIRA, 2004);
- g) indústria farmacêutica – como espessador, aglomerante de remédios, em pomadas para proteção do corpo;
- h) em 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; ANDRADE, 2003; RAMOS FILHO, 2004; BARBOSA, 2005).

## 2.4. Estrutura e Propriedades de Bentonitas Organofílicas

Muitos compósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas e térmicas insatisfatórias devido à fraca interação entre as fases orgânica e inorgânica. Porém, a compatibilidade entre uma argila organofílica e uma matriz polimérica é um fator chave para determinar a estrutura dos compósitos como sendo um microcompósito convencional ou um nanocompósito. Dessa forma, quando há formação de nanocompósitos estes exibem propriedades únicas não observadas em compósitos convencionais (MORGAN, HARRIS, 2003; FU, QUTUBUDDIN, 2005). A densidade de energia coesiva ou parâmetro de solubilidade pode ser efetivo para

correlacionar a compatibilidade e interações físicas entre uma organofílica e um monômero ou polímero. Segundo Hildebrand, citado por FU, QUTUBUDDIN (2005) os parâmetros de solubilidade das organofílicas não são reportados e são difíceis de serem determinar experimentalmente.

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 dos argilominerais com cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário. 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 cadeias longas de hidrocarbonetos alquila (BOYD et al., 1988; JOSÉ et al., 2002). A inserção destes cátions diminui a energia superficial das bentonitas e melhora seu molhamento pela matriz polimérica. Além disso, cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais capazes de reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica (FU, QUTUBUDDIN, 2001).

Bentonitas organofílicas podem ser obtidas através da adição de um sal orgânico a uma dispersão aquosa de argila expandida. Desta forma a troca iônica e a introdução dos cátions orgânicos no espaço interlamelar da argila é facilitada. Este processo está ilustrado na Figura 2.4. A parte catiônica 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 2.4 (DÍAZ, 1999).

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 2.4 (DÍAZ, 1999).

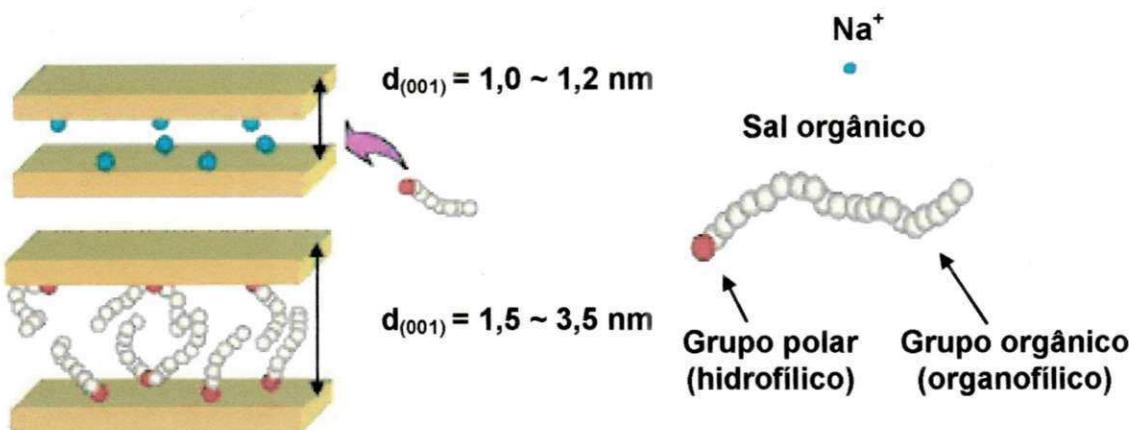


FIGURA 2.4. Esquema de substituição do cátion trocável,  $\text{Na}^+$  pelo cátion orgânico.  
Fonte: LUCCIULLI, PALANO (2003).

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 pode ser visto na Figura 2.5. O espaçamento interlamelar depende do tipo de estrutura formada e do ângulo entre o eixo longitudinal da cadeia e a normal à superfície da lamela, para as cadeias em arranjos estendidos (VAIA et al., 1994).

→ 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 quaternário de amônio e ao processo de obtenção da argila organofílica (DÍAZ, 1999).

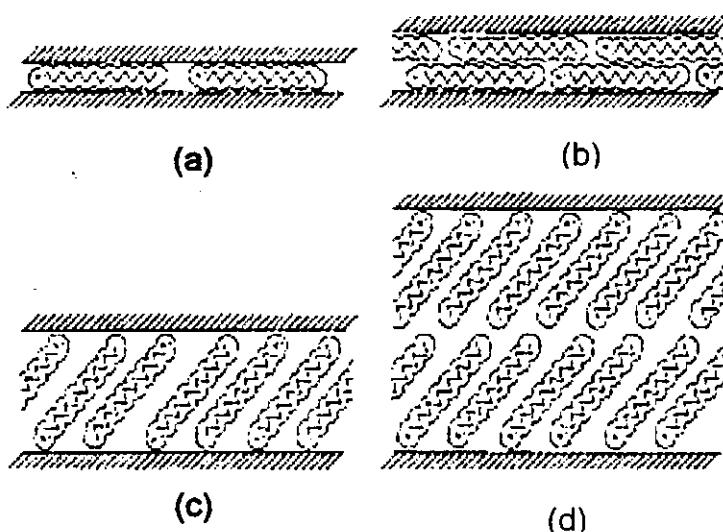


FIGURA 2.5. Possíveis arranjos para as cadeias orgânicas do cátion orgânico (a) lateral em camada simples, (b) lateral em camada dupla, (c) estendido em camada simples e (d) estendido em camada dupla. Fonte: VAIA et al. (1994).

Apesar dos sais de amônio serem 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 pelo 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 alta capacidade de expansão em presença de solventes tornando as reações de intercalação rápidas, podendo atingir trocas de até 100 % (SOUZA SANTOS, 1992). Análise por DRX indica que bentonitas organofílicas apresentam aumento na distância interlamelar, cujos valores iniciais de 1,2 e 1,6 nm são alterados para valores situados entre 2,0 e 4,0 nm respectivamente (VAIA et al., 1994; DÍAZ, 1999).

<sup>1</sup> As bentonitas organofílicas possuem diversas aplicações industriais e científicas como ligantes para areias de moldagem para fundição sem água, agentes tixotrópicos em fluidos de perfuração não-aquosos, dispersantes e estabilizantes de tintas com veículo, solvente orgânico, massas para vedação, colas e adesivos, além de produtos derivados de ceras naturais e sintéticas como lápis-de-cera, agente dispersante para emulsões aquosas de monômeros e polímeros e atualmente como

reforço de polímero em nanocompósitos (SOUZA SANTOS, 1992; LEE, KIM, 2002; ANDRADE, 2003, RAMOS FILHO, 2004; BARBOSA, 2005).

Vários estudos têm sido realizados na obtenção de argilas organofílicas. Alguns deles mostram o potencial das bentonitas provenientes do estado da Paraíba.

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

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

VIANNA et al. (2002) estudaram a obtenção de argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. Os autores preparam duas argilas organofílicas partindo de uma argila esmectítica brasileira, Verde Clara, SVC, e uma norte-americana, Swy, utilizando o sal cloreto de alquil dimetil benzil amônio, ABDMA. Os espectros no FTIR mostraram bandas em 2869 cm<sup>-1</sup> e 2937 cm<sup>-1</sup> características das vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo

CH<sub>2</sub>. As argilas não modificadas e modificadas organicamente foram pré-tratadas a 60 °C, 110 °C e 350 °C e analisadas por DRX mostrando que o espaçamento basal,  $d_{001}$ , das argilas SVC, Swy e das organofílicas tratadas com ABDMA na temperatura de 60 °C foram de 15,20 Å, 13,00 Å, 22,15 Å, 17,65 Å respectivamente e de 15,20 Å, 13,00 Å, 18,58 Å e 17,37 Å para a temperatura de 110 °C respectivamente superiores ao  $d_{001}$  das bentonitas naturais. Os ensaios de inchamentos de Foster mostraram que a argila organofílica obtida a partir da bentonita nacional apresentou melhores resultados de inchamento comparados à da bentonita norte-americana mostrando potencial para ser utilizada como sorvente de hidrocarbonetos.

KOZAK, DOMKA (2004) modificaram organicamente uma argila sódica comercial com o sal orgânico cloreto de alquilogoximelil dodecil dimetil amônio. O espaçamento basal  $d_{(001)}$ , aumentou de 1,22 nm para 1,56 nm após a modificação. Verificou-se o aparecimento de bandas correspondentes ao estiramento de ligações C-C em 1468 cm<sup>-1</sup> e vibrações de ligações C-H em 2930 cm<sup>-1</sup> e 2856 cm<sup>-1</sup> pertencentes ao sal orgânico. Os resultados de MEV revelaram a tendência de formação de aglomerados quando a argila foi modificada organicamente.

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

## 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).

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 serem atingidas com os componentes individuais. Polímeros reforçados com baixos percentuais em massa de argila de 1 - 3 % têm atraído bastante atenção de investigadores acadêmicos e industriais devido às melhorias apresentadas em suas propriedades físicas e mecânicas, além de permitirem o processamento com as técnicas convencionais, extrusão e/ou injeção (LINCOLN et al., 2001; XIE et al., 2001; WAN et al., 2003; SUE et al., 2004).

Os silicatos em camadas utilizados para obtenção de nanocompósitos são as esmectitas organofílicas. Quanto à matriz, muitos polímeros são utilizados para preparação de nanocompósitos resinas epóxi, resinas de poliéster insaturado, poliuretano (PU), poli(óxido etílico) (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 formas: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão (LIU et al., 2003).

A polimerização *in situ*, Figura 2.6, 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).

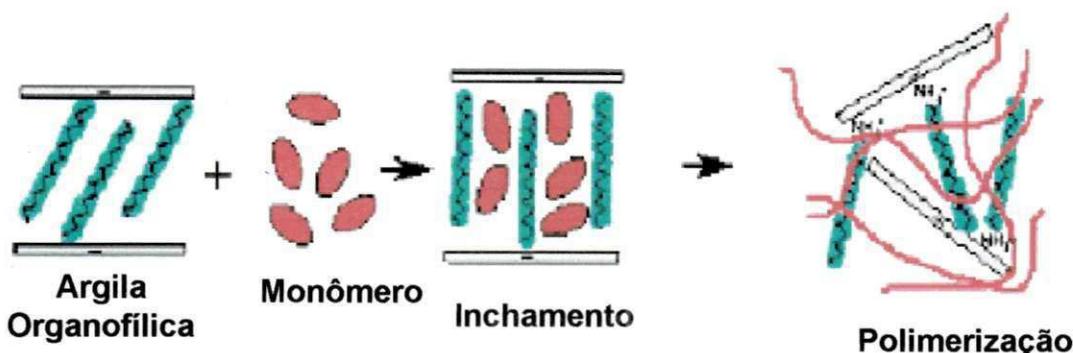


FIGURA 2.6. Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de polimerização *in situ*. Fonte: KORNMANN (1999).

A intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes. Inicialmente a argila organofílica é dispersa e expandida no solvente, em seguida uma solução do polímero neste solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação deste na argila. O solvente é então eliminado por evaporação. Do ponto de vista comercial, a intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico. No entanto, este tipo de preparação permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade. A Figura 2.7 mostra o esquema da preparação de nanocompósitos por solução (MESSERSMITH, GIANNELIS, 1995).

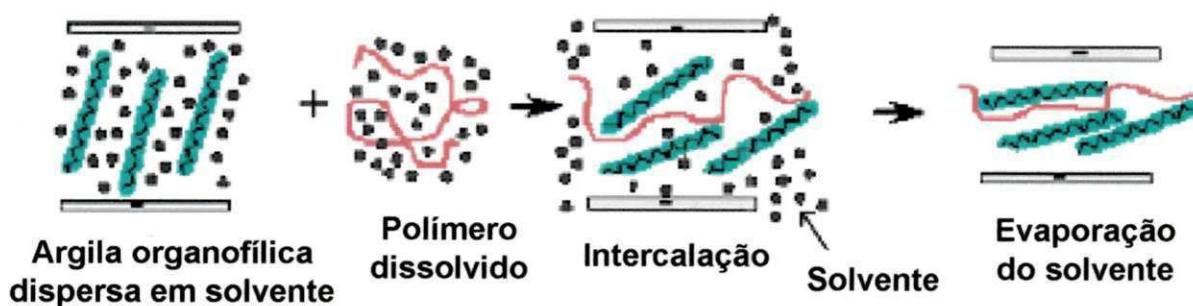


FIGURA 2.7. Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação por solução. Fonte: KORNMANN (1999).

A intercalação por fusão cuja representação esquemática está apresentada na Figura 2.8, tem se tornado o método mais atrativo desde que foi introduzido em 1990 por Giannelis. Neste método o polímero é misturado com a argila organofílica e em seguida processado em temperaturas suficientemente

elevadas para fundir ou amolecer o material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas da argila. Vários polímeros tais como poli(óxido etílico), poliestireno e uma série de polímeros derivados de estireno, copolímeros de estireno-butadieno, poliamida 6 e copolímero dibloco de polietileno-polietileno glicol) têm sido intercalados por fusão entre as camadas de silicatos modificados organicamente. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem sobre os demais métodos citados, pois é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos e é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos usando equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (MESSERSMITH, GIANNELIS, 1995).

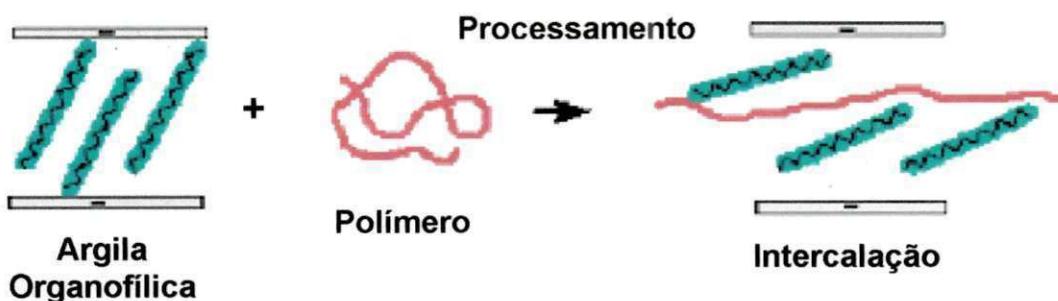


FIGURA 2.8. Esquema da preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão. Fonte: KORNMAN (1999).

## 2.6. Tipos de Nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes utilizados, do método de preparação e da intensidade da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila não modificada ou organofílica quatro diferentes compostos polímero/argila podem ser obtidos conforme apresentados na Figura 2.9:

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

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

A permeabilidade de moléculas de baixa massa molar em um material polimérico é governada por diversos fatores entre os quais se incluem rigidez da cadeia, empacotamento molecular, forças moleculares, temperatura de transição vítreia, mobilidade molecular e polaridade. A cristalinidade exerce forte influência nas propriedades de transporte uma vez que os cristalitos se comparados com a fase amorfã são impermeáveis. Conseqüentemente, aumentam a tortuosidade do caminho a ser percorrido pela molécula que difunde 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, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo tornando a difusão um processo mais lento, Figura 2.11 (CRANK, PARK, 1968).

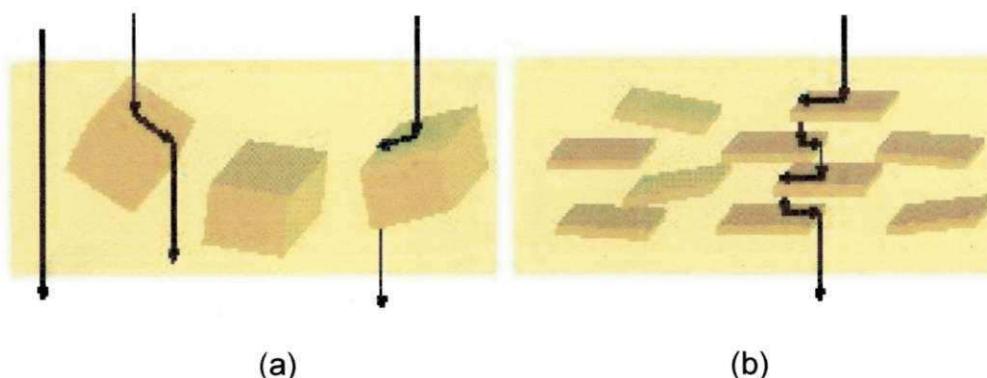


Figura 2.10. Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do microcompósito (a) e do nanocompósito (b). Fonte: adaptado por LEBARON et al. (1999).

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

- melhor rigidez sem perda da tenacidade;
- elevada temperatura de distorção térmica;
- melhor resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- significativa melhoria na resistência à tração;
- melhor brilho superficial;
- aumento da rigidez sem desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos são relativamente flexíveis e macios;
- melhoria das propriedades de barreira a gases e líquidos como em embalagens, particularmente em termos de permeação de oxigênio e vapor (AWAD et al., 2004; ZHONG et al., 2005; GUAN et al., 2005).

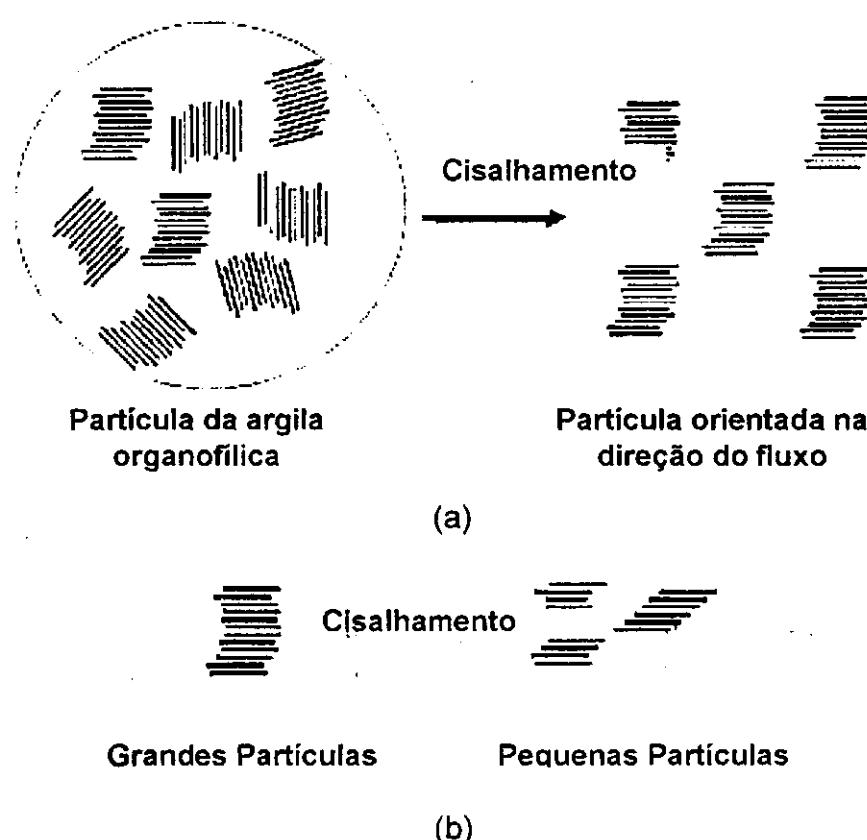
## 2.8. Nanocompósitos Obtidos por Intercalação por Fusão

O processo de intercalação por fusão é o método mais atrativo para obtenção de nanocompósitos polímero/argila em relação às questões ambientais, à facilidade de fabricação, às suas aplicações comerciais promissoras e efetividade de custo (LIU et al., 2003). Muitos polímeros como poli(óxido etílico) (PEO), poliestireno (PS) e uma série de polímeros derivados de estirenos e poliamida-6 (PA-6) têm sido empregados na preparação de nanocompósitos polímero/argila intercalados por fusão, utilizando predominantemente silicatos em camadas modificados organicamente (SHEN et al., 2002).

Segundo LEBARON et al. (1999) a formação de nanocompósitos verdadeiros só ocorre quando as nanopartículas de argila estão uniformemente dispersas, esfoliadas na matriz polimérica e não apenas intercaladas. Nesse caso o número de elementos reforçantes capazes de suportar a carga aplicada e desviar trincas é otimizado e, devido à afinidade entre a elevada área superficial da argila e a matriz polimérica a dispersão da carga é facilitada permitindo o aumento da resistência à tração e tenacidade. A dispersão homogênea aliada à

impermeabilidade das argilas cria um caminho mais tortuoso para o penetrante favorecendo a melhoria das propriedades de barreira, resistência química, retardância à chama e diminuição da sorção de solventes.

Segundo FORNES et al. (2001), o processo de obtenção de nanocompósito esfoliado pode ser descrito da seguinte forma. O cisalhamento exercido no processo de intercalação por fusão inicialmente orienta as partículas de argila na direção do fluxo, Figura 2.9a; em seguida, obtém-se partículas de tamanho menor devido à transferência da tensão de cisalhamento exercida pelo polímero para as camadas do silicato, Figura 2.9b, e, posteriormente, a combinação do cisalhamento com a afinidade entre as macromoléculas do polímero e a argila organofílica promovem a difusão destas moléculas para o espaço interlamelar da argila, levando a formação de nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada conforme Figura 2.9c.



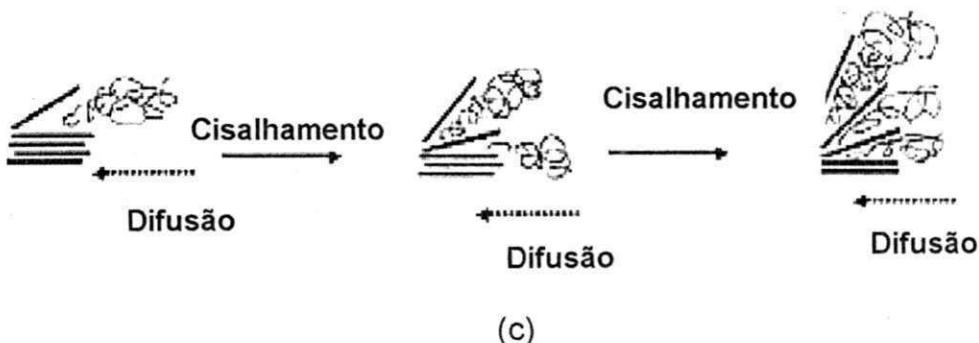


FIGURA 2.11. Mecanismo da intercalação e/ou esfoliação das camadas de argila organofílica durante a obtenção de nanocompósito pelo método de intercalação por fusão: (a) orientação das partículas de argila, (b) quebra das partículas de argila em tamanhos menores e (c) intercalação e/ou esfoliação das camadas do silicato. Fonte: FORNES et al. (2001).

DENNIS et al. (2001) em estudos sobre a influência das condições de processamento na obtenção de nanocompósitos esfoliados de argila organofílica com as matrizes poliamida-6 e polipropileno, sugeriram mecanismos de delaminação e dispersão para nanocompósitos obtidos através do método de intercalação por fusão. A primeira proposta considera a compatibilidade entre a argila organofílica e a matriz polimérica onde quaisquer condições de processamento utilizadas, exceto em extrusora mono-rosca, podem conduzir à formação de um nanocompósito esfoliado. Uma segunda proposta considera a argila organofílica e a matriz polimérica como sendo parcialmente compatíveis. Neste caso, as condições de processamento podem ser variadas para otimizar a obtenção de nanocompósito com estrutura esfoliada. Finalmente, quando não há nenhuma compatibilidade aparente entre a argila organofílica e o polímero as condições de processamento podem ser otimizadas para se obter nanocompósito com estrutura esfoliada. Quando o polipropileno enxertado ou outro agente de acoplamento é incorporado ao PP, a compatibilidade com argila organofílica aumenta e o mecanismo de formação do nanocompósito seria adequado à segunda proposta. Ainda segundo os autores, o aumento da taxa de cisalhamento não é por si só parâmetro suficiente para a obtenção de uma estrutura esfoliada sendo necessário que haja difusão das moléculas do polímero para as galerias da argila por afinidade física e/ou química assim como, um tempo de residência suficiente na extrusora.

LIU et al. (2003) estudaram a preparação e caracterização de nanocompósitos de nylon-11/organofílica via intercalação por fusão. Os resultados indicaram a formação de uma estrutura esfoliada para baixos percentuais de argila, < 4 % em massa, e uma mistura de nanocompósitos intercalado e esfoliado para um maior percentual de argila. Análises termogravimétrica e dinâmico-mecânica bem como testes em tração mostraram que o grau de dispersão da nanocarga dentro da matriz polimérica é de vital importância na melhoria das propriedades do nanocompósito. A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de nylon-11/argila esfoliados, contendo menor concentração de argila, foram superiores às dos nanocompósitos intercalados com maior teor de argila devido à boa dispersão da argila organofílica na matriz.

LIU et al. (2004) estudaram três diferentes argilas organofílicas, 12C-MMT, montmorilonita modificada por dodecil amina, 18C-MMT, montmorilonita modificada por octadecil amina, e DK2-MMT, montmorilonita modificada pelo bis-2-hidroxietil metil estearina, que têm sido usadas para preparar nanocompósitos de poli(tereftalato de trimetila) (PTT)/argilas organofílicas via intercalação por fusão usando uma extrusora dupla rosca contra-rotativa. O efeito das diferentes argilas organofílicas na morfologia, estabilidade térmica, propriedades dinâmico-mecânica e estática foram avaliadas. Os resultados de difração de raios X em grandes ângulos, WAXD, e microscopia eletrônica de transmissão, MET, sugeriram que as interações entre diferentes tipos de argilas organofílicas e a matriz PTT conduziram a nanocompósitos com diferentes morfologias, intercaladas ou esfoliadas. Análises termogravimétricas mostraram que os nanocompósitos foram mais estáveis termicamente que o PTT puro. As propriedades mecânicas foram melhoradas para todos os nanocompósitos PTT/organofílicas e a análise dinâmico-mecânica mostrou que as nanopartículas de argila organofílica dispersa na matriz polimérica PTT aumentaram o módulo de armazenamento, causando mudanças na relaxação α do polímero.

RAMOS FILHO (2004) investigou a obtenção de nanocompósitos de polipropileno (PP)/bentonita sódica comercial - Brasgel, BRG e uma parcialmente sódica – Verde Lodo, VLD, e modificadas organicamente com sal Cetremide, MBRG e MVDL preparados pelo método de intercalação por fusão. Foram analisados dois

métodos para incorporação do PP na argila: extrusão direta da mistura a frio e extrusão do concentrado PP/bentonita em concentração de 1:1, preparado em misturador interno, Rheomix 600, acoplado ao reômetro de torque Haake. Este último método contribuiu para a melhor dispersão da argila no PP. Investigou-se também o efeito das temperaturas de processamento a 210 °C e 180 °C nas propriedades dos compostos PP/bentonita e foi observado que os compostos PP/BRG de 1 - 3 % em massa de argila, processados a 210 °C apresentaram melhores propriedades mecânicas. Os compostos PP/bentonitas organofílicas apresentaram estabilidade térmica consideravelmente superior a dos compostos contendo bentonita não modificada. Tal resultado foi atribuído à formação de nanocompósito.

XIAO et al. (2005) estudaram nanocompósitos de poli(tereftalato de butileno), PBT, utilizando montmorilonita modificada com cloretos de cetil piridina, CPC e hexadecil trimetil amônio preparados por intercalação por fusão. A análise termogravimétrica mostrou que a argila modificada organicamente com CPC apresentou maior estabilidade térmica do que a montmorilonita modificada com o cloreto de hexadecil trimetil amônio. Os resultados de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de alta resolução mostraram a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada-esfoliada. A estabilidade térmica de nanocompósitos não diminuiu, mas os resíduos a 600 °C aumentaram notavelmente se comparados ao do PBT puro. Resultados de calorimetria exploratória diferencial indicaram que a incorporação da argila aumentou a temperatura de fusão, a taxa de cristalização e a cristalinidade das moléculas do PBT nos nanocompósitos. Foi também evidenciado neste estudo a não formação de nanocompósito PBT/argila não modificada.

## 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). Na obtenção de PET a partir do ácido tereftálico forma-se o bis-hidroxi etil tereftalato, BHET, pela

reação do TPA com o EG em geral sem uso de catalisadores (SILVA, 2000; SANTOS, 2002). 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 anos 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 a seu baixo custo e alto desempenho em aplicações como fibras sintéticas, filmes, na área de higiene e limpeza com uma produção mundial de mais de 16 milhões de toneladas (ZHANG et al., 2003).

O PET apresenta baixo peso molecular cerca de 20.000 g/mol, densidade entre 1,29 e 1,40 g/cm<sup>3</sup>, temperatura de fusão entre 250 e 270 °C, temperatura de transição vítreia 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).

A baixa velocidade de cristalização do PET é uma vantagem na fabricação de garrafas transparentes, mas quando se deseja produtos injetados cristalinos é necessário efetuar a injeção em moldes quentes e esperar um tempo razoavelmente longo para a cristalização. Outra alternativa é fazer a injeção em moldes frios e realizar a chamada cristalização a frio. Ambas possibilidades são antieconômicas. No primeiro caso, formam-se esferulitos muito grandes que fragilizam o material e no segundo caso, uma etapa adicional é inserida com implicações em logística, equipamentos e tempo onerando o processo. Estes problemas podem ser evitados pelo uso de agentes nucleantes tais como talco, mica, carbonatos de sódio, carbonatos de cálcio, pigmentos, negro de fumo, sais de ácidos carboxílicos, álcoois, aminas aromáticas obtendo-se produtos com boas propriedades mecânicas em ciclos de produção aceitáveis economicamente (RABELLO, 2000).

Entre as principais vantagens do PET estão as boas propriedades mecânicas, ópticas, tenacidade, alta resistência ao impacto, 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, termoformagem. Uma de suas principais desvantagens é a barreira ao oxigênio, apenas moderada, quando comparada a outros materiais como alumínio ou vidro (BOESEL, 2001).

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. Para tanto, estudos sobre nanocompósitos PET/argilas expansivas têm sido desenvolvidos. A obtenção de nanocompósitos tem atraído atenção de pesquisadores e industriais devido às possíveis aplicações comerciais e tecnológicas (LEE, KIM, 2002).

KE et al. (1999) estudaram o processo de cristalização e a morfologia de cristais de nanocompósitos de PET/argila preparados por polimerização *in situ*. A argila montmorilonítica foi inicialmente expandida com a intercalação de um reagente orgânico. Em seguida esta argila foi colocada em uma autoclave com os monômeros para gerar o PET. O objetivo era promover a polimerização dos monômeros dentro das galerias da argila. Verificaram que 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 a ação da argila como agente nucleante. A temperatura de fusão do nanocompósito diminuiu ligeiramente com o aumento da fração de argila devido à redução no tamanho dos cristalitos. Também foi encontrado que à distância interlamelar aumentou com uma melhor interação entre as cadeias do PET e as camadas da argila.

BOESEL (2001) estudou a obtenção de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) com diversas argilas organofílicas identificadas como CN, VG e VM utilizando a técnica de intercalação por fusão. Os sistemas PET/argilas organofílicas em diversas proporções foram processados em reômetro de torque e prensados na forma de filmes para permitir a caracterização morfológica, termo-

mecânica e de propriedades de transporte. O sistema contendo a argila CN apresentou morfologia típica de compósitos convencionais, não ocorrendo praticamente nenhuma intercalação de polímero nas galerias da argila. Com a argila VG o sistema apresentou lamelas esfoliadas e intercaladas, fato verificado pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. A análise das propriedades termo-mecânica mostrou que os módulos sub-Tg do sistema com VG, assim como do sistema com VM e diferentemente daquele com CN, aumentaram levemente com a incorporação das argilas organofílicas. A permeabilidade ao vapor de água sofreu reduções significativas no sistema com VG até 25 % menor que a do PET puro, o que não é observado para os outros dois sistemas. Os resultados mostraram a importância do cátion orgânico permitindo a intercalação do polímero entre as camadas da argila. O sistema contendo CN com estrutura mais empacotada deu origem a um compósito convencional.

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 da argila.

OU et al. (2003) estudaram o efeito nucleante da montmorilonita na cristalização dos nanocompósitos de PET/montmorilonita preparados pelo método de intercalação por solução. As argilas foram modificadas organicamente com o sal cloreto de cetil trimetil amônio, CMC. Os resultados de DRX mostraram que as camadas da montmorilonita foram intercaladas por CMC. Quatro nanocompósitos contendo 1, 5, 10 e 15 % em massa de organofílica foram preparados por solução. O efeito nucleante da argila modificada foi investigado pela análise de DSC. Os resultados indicaram que as argilas se comportaram como agente nucleante e aumentaram a taxa de cristalização do PET. Aumento máximo em grau de cristalização foi observado em nanocompósitos contendo 10 % em massa de argila. De acordo com as micrografias eletrônicas de transmissão foram observadas partículas de argila bem dispersas na matriz PET para baixo percentual de argila

organofílica, 5 % em massa. Por outro lado, para maiores concentrações de argila modificada, 15 % em massa, foi observado aglomerados ao longo da matriz PET.

ZHANG et al. (2003) investigaram uma nova rota sintética para obtenção de nanocompósitos a base de PET/argila organofílica. Na etapa inicial, a montmorilonita sódica foi modificada quimicamente com iodeto de hidroxi pentil trimetil amônio, HPTA. Posteriormente, esta argila organofílica sofreu reação de transesterificação com bis hidroxi-etyl tereftalato, BHET, resultando no aumento da cadeia orgânica associada à argila e à esfoliação da argila organofílica. A argila esfoliada foi então processada com o PET e nanocompósitos foram obtidos por intercalação por fusão. Esta é uma nova estratégia capaz de dispersar homogeneamente a argila no PET e não usar apenas uma simples mistura de argila organofílica com o polímero. Os filmes de PET/montmorilonita copolimerizados com BHET exibiram, comparadas às do PET puro, melhores propriedades têñseis e de transparência ótica.

CHANG et al. (2004) mostraram que a preparação de nanocompósitos de PET pelo método de intercalação por fusão requer temperaturas na faixa de 280 °C. Se a temperatura de processamento for maior que a estabilidade térmica da argila organofílica ocorrerá a decomposição térmica do sal alterando a interface entre as camadas da argila e da matriz polimérica. A estabilidade térmica de argilas organofilizadas com sais alquil amônio tem sido um problema para o processamento em temperaturas em torno de 280 °C. Estes autores sintetizaram nanocompósitos de PET/C<sub>12</sub>PPh-MMT, montmorilonita modificada com o sal cloreto de dodecil trifenil fosfônio, C<sub>12</sub>PPh-Cl<sup>-</sup>, pelo método de polimerização *in situ*. Nanocompósitos monofilamentares de PET com diferentes teores de argilas organofílicas foram produzidos em diferentes taxas de estiramento. As propriedades termo-mecânicas e a morfologia dos nanocompósitos foram examinadas usando-se calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e testadas mecanicamente. Algumas partículas de argila apresentaram-se bem dispersas na matriz polimérica PET, enquanto outras formaram aglomerados com tamanhos médios superiores a 10 nm. A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas em tração dos nanocompósitos aumentaram com a concentração de argila para DR = 1. No

entanto, os valores de resistência à tração e módulo diminuíram notadamente com o aumento de DR entre 1 e 16.

WANG et al. (2005) sintetizaram por condensação nanocompósitos de copoliéster PET-co-DDP/montmorilonita organofílica, PET-co-DDP/MMT-O. O copoliéster, PET-co-DDP, é um copolímero com retardância de chama que possui grupo fosfórico na cadeia principal. A montmorilonita organofílica, MMT-O, foi obtida por modificação orgânica da MMT, montmorilonita com o sal cloreto de octadecil trimetil amônio através de troca catiônica. As energias de degradação termo-oxidativas dos compósitos PET-co-DDP/MMT-O foram determinadas usando os métodos Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa e Friedman e comparadas com o copoliéster PET-co-DDP. Os resultados mostraram que a adição da MMT ao copolímero PET-co-DDP aumentou a energia de ativação de decomposição e a quantidade de resíduos do PET-co-DDP em altas temperaturas, evidenciando a maior estabilidade térmica dos nanocompósitos.

LEE et al. (2005) investigaram a obtenção de poli(tereftalato de etileno) de elevado peso molecular através da polimerização por abertura do anel por meio de oligômeros ciclícicos de tereftalato de etileno, ETC's. Este processo utiliza com vantagem a baixa viscosidade dos oligômeros cílicos e a falta de emissões químicas durante a polimerização. Os autores modificaram organicamente a montmorilonita com ETC's e polimerizaram o sistema através de reações por abertura do anel. Durante a polimerização, o empilhamento natural dos silicatos em camadas foi destruído e um nanocompósito com estrutura esfoliada foi obtido conforme evidenciado por microscopia eletrônica de transmissão. Os autores reportaram que a obtenção de nanocompósitos de PET por intercalação por fusão foi limitada devido à alta viscosidade da matriz polimérica.

BARBER et al. (2005) preparam nanocompósitos de ionômeros de poli(tereftalato de etileno), PETI/montmorilonita modificada organicamente via extrusão. PET sulfonado contendo vários teores de comonômeros iônicos, 0 - 5,8 %, e dois tipos de argilas organofílicas comerciais, Cloisite 10A, argila modificada com o cloreto de estearina hidrogenada benzil dimetil, e Cloisite 15A, argila modificada com o cloreto de estearina dihidrogenada dimetil. A incorporação de grupos funcionais iônicos, ao acaso, ao longo do PET aumentaram as interações entre a matriz

polimérica e a argila montmorilonita resultando em nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada. A morfologia foi correlacionada com as propriedades mecânicas e o comportamento de cristalização. Os resultados indicaram que a incorporação de argilas nos ionômeros aleatórios melhorou as propriedades mecânicas dos sistemas e reduziu o grau de cristalização.

PHANG et al. (2005) avaliaram o comportamento de cristalização e fusão de nanocompósitos PET/argila. Estes nanocompósitos foram preparados pela técnica de intercalação por fusão com 0, 1, 2 e 5 % em massa de argila e investigados por DSC e DRX. Os autores concluíram que a nanocarga é um efetivo agente de nucleação heterogêneo para o poliéster como evidenciado pela diminuição na  $T_c$  a frio e aumento na temperatura de cristalização após fusão. O grau de cristalinidade aumentou com o percentual de argila, de 1 - 5 % em massa. Para amostras recozidas, múltiplos picos de fusão foram observados, tanto para os poliésteres puros, quanto para os nanocompósitos. A origem destes eventos foi discutida com base nos resultados de DSC e DRX. Os nanocompósitos recozidos apresentaram um pico endotérmico adicional, em torno de 260 °C, cuja magnitude aumentou com o percentual de argila. Segundo os autores, os cristais de poliéster formados no interior das plaquetas de argilas intercaladas foram responsáveis para este evento de fusão ter acontecido em temperaturas maiores devido ao efeito de confinamento.

## 2.10. Técnicas Usadas para Caracterização de Nanocompósitos

A estrutura dos nanocompósitos é analisada pela técnica de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão sendo o DRX mais comumente usado pela facilidade e disponibilidade. Por meio do monitoramento da posição, forma e intensidade da reflexão basal das camadas do aluminosilicato, a estrutura do nanocompósito, intercalada ou esfoliada, pode ser identificada. Em um nanocompósito esfoliado, a extensiva separação interlamelar associada com a delaminação das camadas do aluminosilicato em uma matriz polimérica resulta em eventual desaparecimento do pico correspondente à reflexão basal,  $d_{(001)}$ . Neste caso faz-se necessário o uso da microscopia eletrônica de transmissão para melhor

evidenciar a obtenção de uma estrutura com morfologia tipicamente esfoliada. Por outro lado, para nanocompósitos intercalados, a finita expansão associada à intercalação das moléculas poliméricas entre as camadas do aluminosilicato resultam no deslocamento do pico correspondente à reflexão basal para ângulos menores (RAY, OKAMOTO, 2003).

Embora o DRX seja um método conveniente para determinar a distância basal das camadas dos aluminosilicatos na argila no seu estado original e modificado, bem como o espaçamento basal dos aluminosilicatos no nanocompósito intercalado, com  $d_{(001)}$  variando entre 1 - 4 nm, pouco pode ser dito a respeito da distribuição espacial das nanopartículas do argilomineral ou a respeito da formação de uma estrutura não homogênea no nanocompósito. Além disto, alguns silicatos em camadas não exibem reflexões  $d_{(001)}$  bem definidas. Portanto, análises sobre a estrutura do nanocompósito baseadas somente em DRX não são conclusivas. Por outro lado, a microscopia eletrônica de transmissão permite um entendimento qualitativo da estrutura interna e distribuição espacial de várias fases através da visualização direta. Todavia, cuidados especiais devem ser tomados para garantir a análise, através destas técnicas (RAY, OKAMOTO, 2003).

Na Figura 2.12 observam-se difratogramas e micrografias correspondentes aos três tipos de morfologia de nanocompósitos obtidos com nylon-6. Quando um nanocompósito intercalado foi obtido o pico correspondente à reflexão do plano  $d_{(001)}$  da argila organofílica deslocou-se para ângulos menores e sofreu modificação na forma, tornando-se um ombro. Na MET, estes nanocompósitos apresentaram regiões mais escuras quando comparadas ao nanocompósito esfoliado, correspondentes à sobreposição de camadas do aluminosilicato. Quando um nanocompósito apresentou estrutura intercalada/floculada, o pico em  $d_{(001)}$  da argila organofílica sofreu deslocamento, porém, sua forma não foi alterada e regiões escuras mais extensas e intensas surgiram na micrografia. Por outro lado, quando o nanocompósito esfoliado foi formado, o pico  $d_{(001)}$  desapareceu, e a MET mostra a presença de pequenas linhas escuras isoladas e bem distribuídas. Estas linhas correspondem às arestas das camadas do aluminosilicato (RAY, OKAMOTO, 2003).

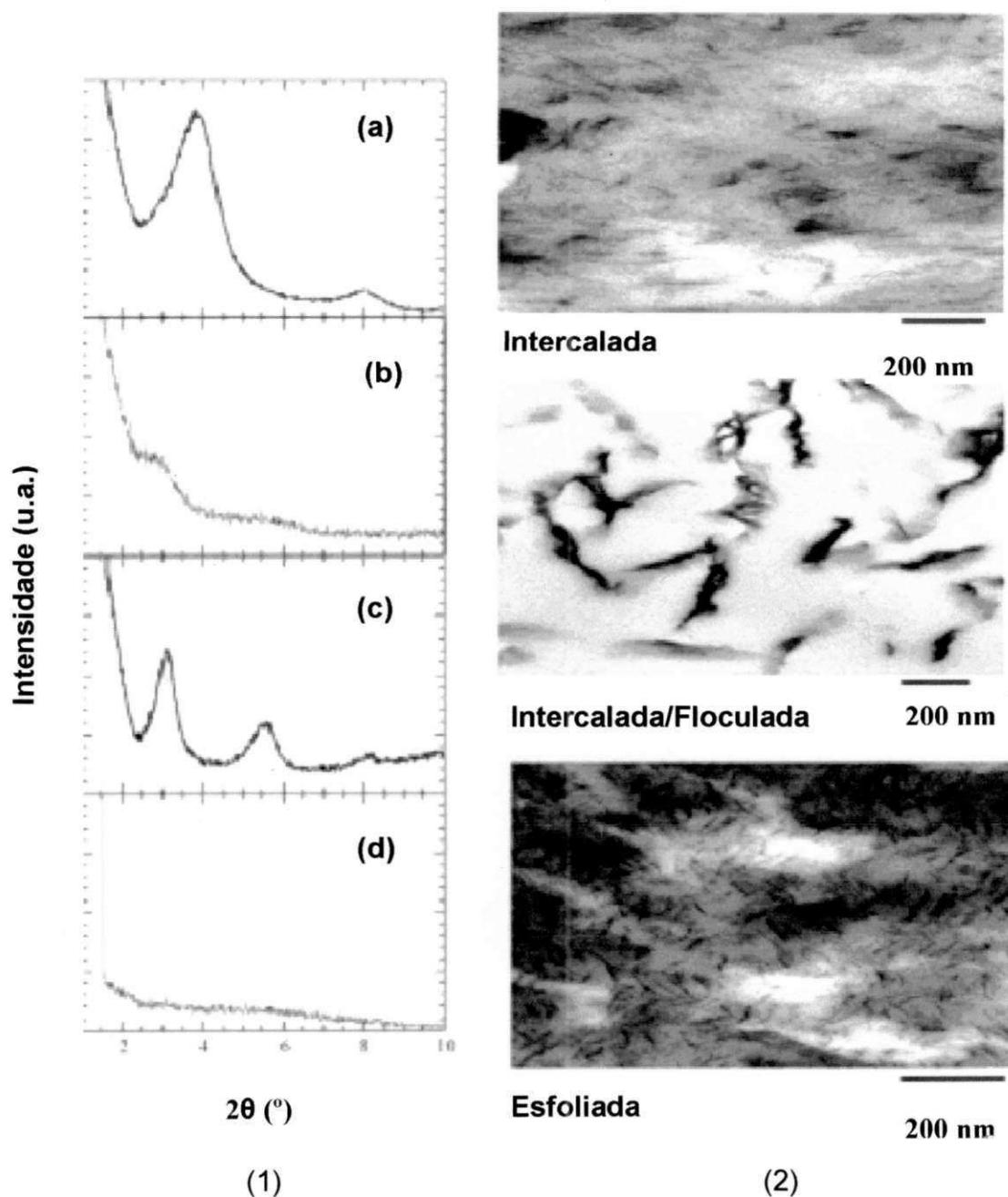


FIGURA 2.12. Difratogramas (1): argila organofílica (a), intercalada (b), intercalada/esfoliada (c) e esfoliada (d); micrografias (2) obtidas para os três tipos de morfologia de nanocompósito. Fonte: Ray, Okamoto (2003).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os materiais utilizados, os procedimentos experimentais para obtenção da argila organofílica e dos nanocompósitos assim como, as diversas técnicas empregadas para a caracterização dos mesmos.

#### 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 de 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](http://www.braskem.com.br)). Algumas propriedades deste polímero estão apresentadas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Propriedades do PET-BG1180-W.

Propriedade	Unidade	Valor Típico	Método ASTM
Viscosidade Intrínseca	dL/g	0,80 ± 0,02	D4603-03
Acetaldeído	ppm	1 máx.	D4509-96
Ponto de Fusão	°C	247 ± 3	-
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,39 mín.	-

Fonte: [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br).

Uma bentonita denominada ASCN, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) – Campina Grande/PB/Brasil, sob a forma de pó de granulometria inferior a 0,074 mm, foi empregada como nanocarga. Esta bentonita foi organofertilizada com o sal brometo de cetil trimetil amônio, Cetremide, fornecido pela Vetec onde R representa C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> cuja estrutura química está apresentada na Figura 3.1.

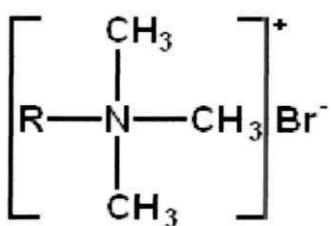


FIGURA 3.1 – Estrutura química do sal quaternário de amônio, Cetremide.

Para fins comparativos utilizou-se uma argila organofílica comercial denominada Cloisite 30B, fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA, apresentando uma CTC de 90 meq/100 g de argila. A Cloisite 30B trata-se de uma bentonita modificada com íon quaternário de amônio, cloreto de bis-2-hidroxietil metil estearina, MT2EtOH, onde T representa um grupo alquila com aproximadamente 65% de  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ , 30% de  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  e 5% de  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$  cuja estrutura química está apresentada na Figura 3.2 ([www.nanoclay.com/data/30B.htm](http://www.nanoclay.com/data/30B.htm)).

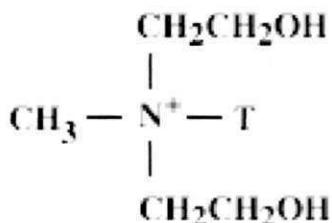


FIGURA 3.2 – Estrutura química do sal quaternário de amônio, MT2EtOH.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Organofiliação da Carga

Inicialmente, 1600 mL de água destilada foi aquecido a aproximadamente  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ . Em seguida, 32 g de argila, 9,8 g de sal orgânico foram adicionados à água sob agitação mecânica com aproximadamente 3500 rpm, sendo mantida por 30 minutos após a adição dos insumos. O sistema foi mantido em repouso por 24 h à temperatura ambiente, sendo então, filtrado em funil de Buchner e lavado com 2000 mL de água destilada, removendo assim todo o excesso de sal.

Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a  $60 \pm 5$  °C, por um período de 48 horas. Por fim, foram desagregados e passados em peneira ABNT nº 200 de diâmetro equivalente a 0,074 mm para em seguida serem caracterizados. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma da preparação da bentonita organofílica utilizando o sal brometo de cetil trimetil amônio, Cetremide.

### 3.2.2. Preparação de Nanocompósitos PET/bentonita

Os materiais, PET e bentonitas, foram previamente secos antes de cada etapa de mistura e processamento em estufa a 160 °C por 6 horas.

Para a obtenção dos compósitos, PET/bentonita, foram preparados concentrados (1:1) em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake System 90 operando a 260 °C, 60 rpm por 10 minutos designados de PET/bentonita natural, PET/ASCN, PET/bentonita organofílica, PET/ASCM e PET/bentonita organofílica comercial, PET/CL. Os concentrados obtidos foram adicionados à matriz polimérica, PET, em quantidades necessárias para obtenção de teores nominais de 1, 2 e 3 % em massa de bentonita. As misturas foram processadas em extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake utilizando temperatura de 275 °C em todas as zonas de aquecimento e velocidade das roscas de 60 rpm. Posteriormente, as misturas foram injetadas em injetora Fluidmec a 260 °C na forma de corpos de prova de tração. Durante a injeção dos compostos utilizou-se 7 barras de gelo de 5 Kg cada para auxiliar no processo de refrigeração do molde. Os compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de bentonita foram denominados de PET/ASCN1, PET/ASCN2, PET/ASCN3, PET/ASCM1, PET/ASCM2, PET/ASCM3, PET/CL1, PET/CL2 e PET/CL3, respectivamente.

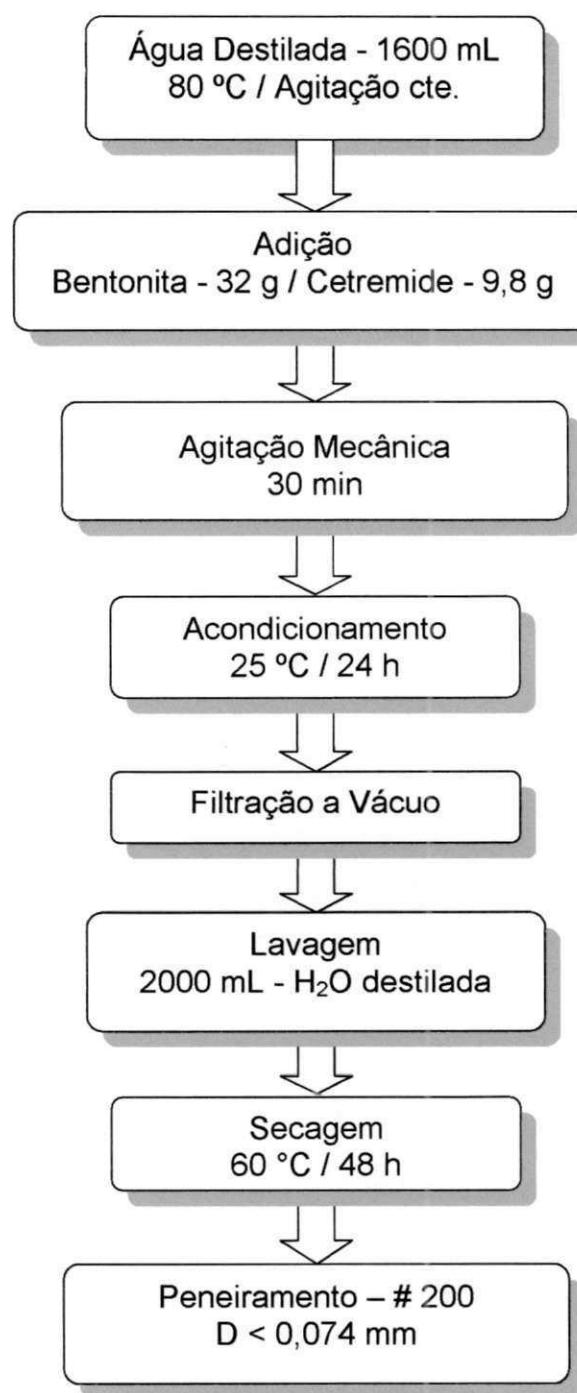


FIGURA 3.3 – Fluxograma da organofilização da bentonita.

### 3.2.3. Técnicas de Caracterização

As cargas ASCN, ASCM e Cloisite 30B foram caracterizadas por análise química, determinação da capacidade de troca de cátions, CTC, espectroscopia no infravermelho, FTIR, difração de raios X, DRX e análise termogravimétrica, TG. Os compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL foram caracterizados por DRX, TG, calorimetria exploratória diferencial, DSC, microscopia eletrônica de varredura, MEV e submetidas a ensaios mecânicos em tração e impacto.

#### 3.2.3.1. Análise Química

A análise química das bentonitas foi realizada segundo métodos clássicos os quais permitem se obter bons resultados. As determinações realizadas por estes métodos foram determinações gravimétricas e volumétricas (SOUZA SANTOS, 1989).

#### 3.2.3.2. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions

A determinação da capacidade de troca iônica (CTC) das bentonitas foi realizada pelo método de adsorção de azul de metíleno empregando uma suspensão aquosa com 5,000 g de bentonita e 300 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se gota a gota das soluções de  $\text{NaOH}^-$  e/ou  $\text{HCl}^-$  até atingir pH neutro. Titulou-se a suspensão com a solução padrão de 37 g/L de azul de metíleno contido numa bureta que foi adicionada inicialmente de 2,0 em 2,0 mL, sendo que após cada adição de azul de metíleno, 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, Nº 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, rápido e preciso a CTC de argilominerais (FABRI, 1994). Uma vez que a CTC das argilas é

de importância na preparação de nanocompósitos polímero/argila porque determina a quantidade de íons alquil amônio que podem ser intercalados entre as camadas da argila, expandindo-a. A separação entre as camadas da argila controla o espaço disponível para a difusão das moléculas do polímero quando misturada com a argila organofílica (KORNMANN et al., 2001).

### 3.2.3.3. Espectroscopia no Infravermelho

As análises no infravermelho das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. As amostras de bentonitas foram caracterizadas na forma de pastilha feita a partir de 7,00 mg de argila e 0,100 g de KBr prensado a 5 tonelada por 30 segundos.

### 3.2.3.4. Difração de Raios X

As medidas de DRX foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando-se radiação Cuk $\alpha$ , tensão de 40 KV e corrente de 30 mA com 2 $\theta$  variando de 1,5 a 30 ° e velocidade de varredura de 0,02 °/min. Para a análise de DRX foram utilizadas cargas, não modificada e modificadas organicamente sob a forma de pó com granulometria inferior a 0,074 mm e para os compostos PET/bentonita esta análise foi realizada em corpos de prova moldados por injeção. Com esta técnica é possível confirmar a intercalação pela expansão interlamelar basal da argila e investigar se um microcompósito ou um nanocompósito foi produzido (RAY, OKAMOTO, 2003; FU, QUTUBUDDIN, 2005).

### 3.2.3.5. Análise Termogravimétrica

As análises de TG foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando-se taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 25 a 900 °C sob atmosfera de nitrogênio. Para realização desta análise utilizou-se amostras como descritas no item 3.2.3.4.

### 3.2.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC para os compostos PET/bentonita foram realizadas sob aquecimento e resfriamento e conduzidas em aparelho Perkin Elmer-DSC7 operando a uma taxa de 10 °C/min, de 30 - 280 °C e de 280 - 50 °C sob atmosfera de nitrogênio. As transições térmicas foram obtidas na primeira e segunda corrida. Tomou-se de 7 a 10 mg de amostras, retiradas de corpos de prova moldados por injeção. A entalpia de fusão do PET 100 % cristalino é de 117 J/g usado para calcular o grau de cristalinidade dos compostos PET/bentonita (SÁNCHEZ-SOLÍS et al., 2003). O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras foi calculado usando a Equação 1.

$$\% X_c = (\Delta H_m / \Delta H^{\circ}_m) * 100$$

Equação (1)

Onde:  $\Delta H_m$  - entalpia teórica de fusão do PET cristalino em (J/g);

$\Delta H^{\circ}_m$  - entalpia da amostra em (J/g) (SÁNCHEZ-SOLÍS et al., 2003).

### 3.2.3.7. Propriedades Mecânicas

Os compostos de PET/bentonita foram caracterizados mecanicamente em tração segundo as normas ASTM D638. Estes ensaios foram realizados a temperatura ambiente usando-se uma máquina universal de ensaios Lloyd LR-10KN empregando-se uma taxa de deslocamento de 4 mm/min.

Para o ensaio de resistência ao impacto Izod dos compostos utilizou-se um equipamento CEAST Resil 5,5 operando com martelo de 2,75 J na temperatura ambiente e corpos de prova entalhados com profundidade de 1,5 mm, de acordo com as normas ASTM D256. Vale salientar que os compostos PET/bentonita utilizados para os respectivos ensaios foram moldados por injeção e acondicionados em sacos plásticos de polietileno por no mínimo 48 horas antes da realização dos testes mecânicos. Os dados de tração e impacto reportados foram resultados

médios de no mínimo 6 corpos de prova por composição. A resistência ao impacto foi calculada através da Equação 2 descrita abaixo.

$$R.I = \frac{E_{cp}(J) - E_{ar}(J)}{e(m)}$$

Equação (2)

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

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

$E_{ar}$  – energia de atrito (J);

e – espessura do corpo de prova (m) (ASTM D256, 1988).

### 3.2.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície de fratura dos corpos de prova de tração, fraturados em nitrogênio líquido foram recobertas com ouro e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta análise foi conduzida em um equipamento da Shimadzu modelo SSX-550 com detector de retroespalhamento, sistema de baixo vácuo e microanálise por EDX.

As análises de TG, DSC e MEV foram realizadas no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás – CTGás/Natal/RN, as análises química no Laboratório de Análises Minerais – LAM/UFCG e as demais no Laboratório de Engenharia de Materiais/DEMa/UFCG.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção consiste da apresentação e discussão dos resultados obtidos na caracterização das cargas e dos compostos PET/bentonita preparados por intercalação no estado fundido.

### 4.1. Caracterização das Cargas

#### 4.1.1. Análise Química

Os dados de análise química das bentonitas, ASCN, ASCM e Cloisite 30B são reportados na Tabela 4.1. Observa-se em análise comparativa, entre as bentonitas ASCN e ASCM uma diferença em todos os percentuais referidos. A diferença relativa à perda ao rubro, destas bentonitas, de aproximadamente 15 % deve-se à presença do sal de amônio,  $C_{16}H_{33}N^+C_3H_9Br^-$ , usado quando do processo de organofertilização bem como perdas de água intercalada, de coordenação, de hidróxidos, componentes voláteis e sulfetos (SOUZA SANTOS, 1989). A redução relativa nos teores de óxidos apresentados na tabela abaixo indica que a maioria dos íons metálicos é trocada pelo cátion orgânico (VELASCO et al., 2005). Quando correlacionados os percentuais da argila ASCM com os da Cloisite 30B, argila comercial, observam-se semelhanças em ambas análises. Os resultados da análise química indicam que a argila ASCN é do tipo policationônica.

TABELA 4.1 – Análise química das bentonitas, ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

Componentes	ASCN (%)	ASCM (%)	CLOISITE 30B (%)
Perda ao rubro	12,62	27,21	29,92
SiO <sub>2</sub>	57,40	47,66	45,02
Resíduos insolúveis	1,35	0,52	0,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,07	2,24	2,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,9	20,64	20,57
CaO	0,56	-	-
MgO	2,00	1,01	1,01
Na <sub>2</sub> O	0,80	0,20	0,36
K <sub>2</sub> O	0,11	0,14	0,03

#### 4.1.2: Capacidade de Troca de Cátions

A capacidade de troca catiônica (CTC) para as bentonitas não modificadas, ASCN e Cloisite Na<sup>+</sup>, são apresentadas na Tabela 4.2. A bentonita ASCN apresenta uma CTC maior do que a da bentonita comercial o que sugere que a bentonita ASCN quando modificada organicamente apresentará provavelmente um caráter mais organofílico do que a Cloisite Na<sup>+</sup>, uma vez que o processo de troca iônica favorece o aumento do espaço interlamelar basal da argila (OLPHEN, 1991).

TABELA 4.2 – Capacidade de troca iônica das bentonitas não modificadas.

Amostra	CTC (meq/100g)
ASCN	100
Cloisite Na <sup>+</sup>	90*

\*Fonte: [www.nanoclay.com/data/30B.htm](http://www.nanoclay.com/data/30B.htm).

#### 4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho dos sólidos, ASCN, sal Cetremide, ASCM e Cloisite 30B são apresentados na Figura 4.1 e Tabela 4.3. Observa-se para todas as amostras de bentonita uma banda próxima de  $3626\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxílico próprio da argila (BORA et al., 2000; MADEJOVÁ, 2003). Em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  observam-se vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida presente na esmectita (MADEJOVÁ, 2003; XI et al., 2005). O sal orgânico, Cetremide usado na organofiliação da bentonita ASCM apresenta uma banda de estiramento C-H em  $3020\text{ cm}^{-1}$  característica dos cátions alquil amônio. As bandas em  $2920$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$ , ASCM e em  $2920$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  Cloisite 30B, são correspondentes aos modos de vibração assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$  respectivamente (MADEJOVÁ, 2003; KOZAK, DOMKA, 2003; XI et al., 2005). Em  $1479$  e  $1464\text{ cm}^{-1}$  são caracterizadas as deformações assimétricas dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  indicando a presença do surfactante nas argilas ASCM e Cloisite 30B (KOZAK, DOMKA, 2003). As bandas próprias da montmorilonita são observadas para as amostras ASCN, ASCM e Cloisite 30B na região entre  $1025$ - $1045\text{ cm}^{-1}$  característica das ligações Si-O-Si e em  $915$ ,  $793$  e  $521\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato (MENDIOROZ et al., 1987; MADEJOVÁ, 2002). Os dados de FTIR mostram claramente a presença do cátion orgânico nas bentonitas. Os compostos obtidos são conhecidos como bentonita organofílica (RODRÍGUEZ-SARMIENTO, PINZÓN-BELLO, 2001).

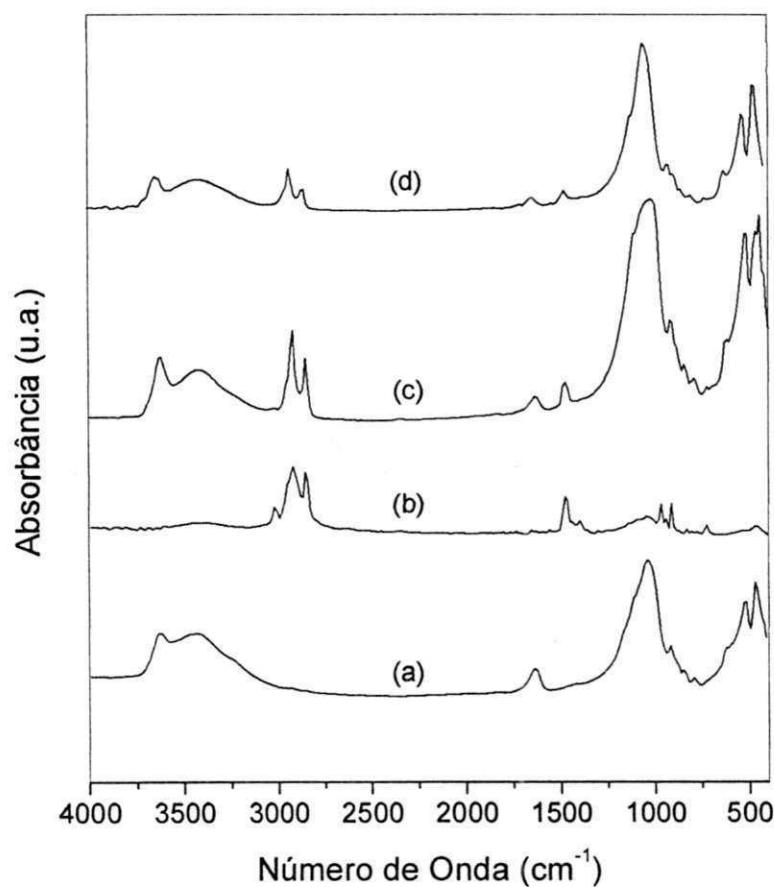


FIGURA 4.1 – Espectros no infravermelho dos sólidos ASCN (a), sal Cetremide (b), ASCM (c) e Cloisite 30B (d).

TABELA 4.3 – Bandas de absorção das argilas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

Amostra	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Modos Vibracionais
ASCN	3626	$\nu(\text{OH})$
ASCM	3626	$\nu(\text{OH})$
Cloisite 30B	3626	$\nu(\text{OH})$
Cetremide	3020	$\delta(\text{C-H})$
Cetremide	2919 e 2852	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
ASCM	2920 e 2853	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
Cloisite 30B	2920 e 2849	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
Cetremide	1478	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
ASCM	1479	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
Cloisite 30B	1464	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
ASCN	1045	Si-O-Si
ASCM	1025	Si-O-Si
Cloisite 30B	1041	Si-O-Si
ASCN	915 - 521	Si-O-Al
ASCM	915 - 521	Si-O-Al
Cloisite 30B	915 - 521	Si-O-Al

#### 4.1.4. Difração de Raios X

Os difratogramas das bentonitas não modificada, ASCN, modificada organicamente, ASCM e organofílica comercial, Cloisite 30B são apresentados na Figura 4.2 e Tabela 4.4. Os resultados mostram picos em  $2\theta$  de  $6,68^\circ$  e  $19,91^\circ$  para ASCN,  $4,81^\circ$  e  $19,70^\circ$  para ASCM e  $4,77^\circ$  e  $19,79^\circ$  para Cloisite 30B correspondentes aos planos (001) e (020) respectivamente, confirmando a presença predominante da montmorilonita (M) nas referidas amostras. Os dados também indicam a presença de impurezas como caulinita (C) em  $11,73^\circ$  e  $23,45^\circ$  e quartzo

(Q) em 20,87° e 26,67° nestas bentonitas (MOORE, REYNOLDS, 1997; KOH, DIXON, 2001; ICDD – PDF02, 2003). No entanto, observa-se uma redução destas impurezas quando da organofiliação da bentonita ASCN. Possivelmente, o meio aquoso empregado no processo de organofiliação pode ter ajudado a remover as impurezas não argilosas na bentonita natural (BREAKWEEEL, 1995).

O difratograma da argila ASCM mostra um deslocamento da posição do plano (001) para ângulos inferiores, 2 $\theta$  em 4,82°, refletindo um aumento na distância basal,  $d_{(001)}$ , de 1,3 nm (ASCN) para 1,8 nm (ASCM) (OLPHEN, 1991). Estes dados confirmam a troca iônica no espaço entre as camadas da argila e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas (KORNMAN et al., 2001; RODRÍGUEZ-SARMIENTO, PINZÓN-BELLO, 2001). O espaço interlamelar  $d_{(001)}$ , das argilas ASCM e Cloisite 30B são equivalentes, 1,8 nm. Dessa forma, observa-se que, mesmo tendo utilizado distintas argilas e diferentes surfactantes estas apresentam-se semelhantes em relação ao  $d_{(001)}$ . Tal fato sugere que o incremento do espaçamento interlamelar basal das argilas organofílicas baseia-se no modo como a mesma se orienta entre as lamelas do argilomineral (DÍAZ, 1999; FU, QUTUBUDDIN, 2005).

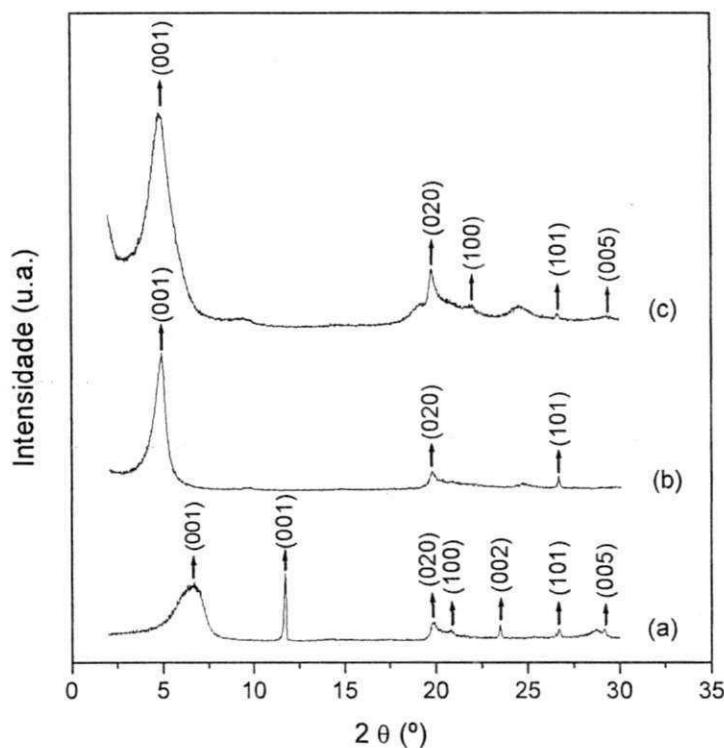


FIGURA 4.2 – Difratogramas das bentonitas ASCN (a), ASCM (b) e Cloisite 30B (c).

TABELA 4.4 – Dados de DRX das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

ASCN			ASCM			Cloisite 30B		
2θ (°)	(hkl)	Mineral	2θ (°)	(hkl)	Mineral	2θ (°)	(hkl)	Mineral
6,68	(001)	M	4,81	(001)	M	4,77	(001)	M
11,73	(001)	C	----	----	C	----	----	C
19,91	(020)	M	19,71	(020)	M	19,80	(020)	M
20,87	(100)	Q	----	(100)	Q	21,99	(100)	Q
23,45	(002)	C	----	(002)	C	----	----	C
26,67	(101)	Q	26,60	(101)	Q	26,66	(101)	Q
29,19	(005)	M	----	----	M	29,48	(005)	M

#### 4.1.5. Análise Termogravimétrica

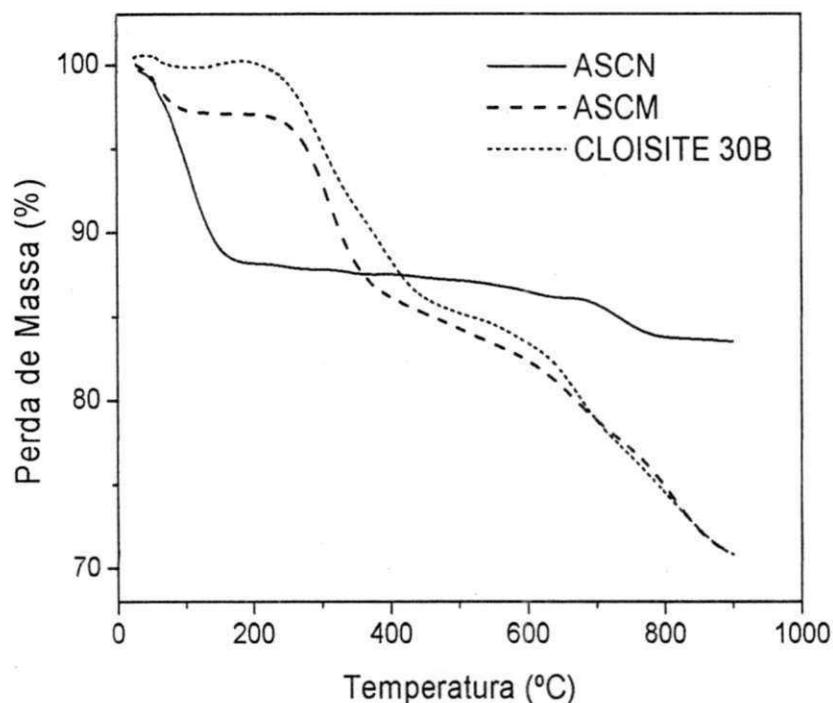
A Figura 4.3 mostra as curvas da análise termogravimétrica das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B. A Tabela 4.5 apresenta os resultados referentes às temperaturas inicial e final,  $T_{D_i}$  e  $T_{D_f}$ , e os percentuais de perdas de água e sal alquil amônio das bentonitas, nacional e importada.

A bentonita não modificada, ASCN, apresenta uma etapa de decomposição correspondente à perda de água residual de aproximadamente 12,28 % entre 30 e 210 °C com máximo em torno 105 °C. No intervalo em aproximadamente 650 - 810 °C ocorre à decomposição correspondente a desidroxilação do aluminossilicato (SOUZA SANTOS, 1992). Por outro lado, as perdas de água das bentonitas modificadas organicamente, correspondem a 2,72 %, ocorrendo na faixa entre 28 - 130 °C com o máximo em 58 °C, para a argila ASCM e em torno de 0,50 % para a Cloisite 30B na região entre 25 - 150 °C com o máximo do pico em 62 °C. Estes resultados mostram que a perda de água para a ASCN é superior às apresentadas pelas bentonitas, ASCM e Cloisite 30B, indicando que o caráter hidrofílico das argilas organofílicas foi sensivelmente reduzido (MADEJOVÁ, 2003). Observa-se ainda que o percentual de água perdido na bentonita ASCM comparado com a Cloisite 30B foi maior após a organofiliação o que pode ser atribuído à troca parcial dos cátions trocáveis por cátions orgânicos (XIE et al., 2001).

As perdas referentes à decomposição dos sais para as bentonitas organofílicas estudadas ocorreram em duas etapas. Na primeira etapa, as perdas foram de 11,86 e 14,67 % para as bentonitas ASCM e Cloisite 30B, ocorrendo entre 186 - 430 °C e em 170 - 350 °C respectivamente. Na segunda etapa, as perdas dos sais foram de 6,42 % para a ASCM nas temperaturas entre 730 - 900 °C e de 3,92 % para a Cloisite 30B em 600 - 740 °C.

A superfície básica do aluminossilicato presente na argila organofílica viabiliza a decomposição do surfactante via eliminação de Hoffmann ou reação nucleofílica ocorrendo dentro e fora do espaço interlamelar da argila em temperaturas igual ou inferior a temperatura de fusão do sal quaternário de amônio puro (XIE et al., 2001). Isto justifica o porquê das argilas organofílicas, ASCM e Cloisite 30B, se decomponrem em temperaturas inferiores às dos sais puros usados

no processo de organofiliação, 237 - 243 °C para o sal Cetremide e 200 °C para o sal MT2EtOH conforme catálogo do fabricante, VETEC Química Fina Ltda e Southern Clay Products respectivamente. A correlação destes dados mostra que a bentonita Cloisite 30B apresenta caráter mais organofílico que a ASCM. Estes resultados suportam os dados reportados na análise química.



FIGURAS 4.3 – Curvas de análise termogravimétrica das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

TABELA 4.5 – Temperaturas inicial e final de perdas de água e sal orgânico das bentonitas, ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

Eventos	Amostras					
	ASCN		ASCM		Cloisite 30B	
	(T <sub>Di</sub> -T <sub>Df</sub> ) °C	%	(T <sub>Di</sub> -T <sub>Df</sub> ) °C	%	(T <sub>Di</sub> -T <sub>Df</sub> ) °C	%
Perda de água residual	30 - 210	12,28	28 - 130	2,72	25 - 150	0,50
Perda do sal orgânico	-----	0,28	186 - 430	11,86	170 - 350	14,67
Perda restante de sal	-----	1,83	730 - 900	6,42	600 - 740	3,92

## 4.2. Caracterização dos Compostos PET/Bentonita

### 4.2.1. Difração de Raios X

Os difratogramas do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila são apresentados na Figura 4.4. Estes dados indicam que em todos os casos os espaçamentos interlamelares basais,  $d_{(001)}$ , das argilas nos compostos PET/bentonita apresentam-se reduzidos depois da incorporação do polímero.

A argila natural, ASCN, apresenta  $d_{(001)}$  de 1,3 nm, como reportado na seção 4.1.4 enquanto que para os compostos PET/ASCN, independente do percentual de argila adicionado, este valor mostra-se reduzido para 1,2 nm indicando que as cadeias poliméricas não estão incorporadas entre as lamelas da argila e que não se obteve um nanocompósito. Comportamento similar tem sido reportado por XIAO et al. (2005).

Para os compostos contendo 1, 2 e 3 % em massa de argilas organofílicas, ASCM e Cloisite 30B, observam-se resultados similares com  $d_{(001)}$  de 1,5 nm. Novamente pode-se sugerir que não há formação de um nanocompósito, uma vez que o espaçamento basal das organofílicas nos compostos PET/ASCM e PET/CL são inferiores ao  $d_{(001)}$  de ambas argilas, ASCM e Cloisite 30B, cujos espaçamentos interlamelares são semelhantes a 1,8 nm. Assim, pode-se dizer que os resultados de DRX, tanto para os compostos contendo argila não modificada, PET/ASCN, como para os compostos com argila organofílica, PET/ASCM e PET/CL, apresentam uma morfologia de microcompósito.

Alguns autores reportam que existem certos parâmetros que podem levar a não obtenção de nanocompósitos tais como a falta de afinidade carga/matriz, estabilidade térmica do sal orgânico em elevadas temperaturas e inadequadas condições de processamento (CHO et al., 2001; DENNIS et al., 2001; LEE et al., 2005; LEE, HAN, 2003a; LEE, HAN, 2003b; SÁNCHEZ-SOLÍS et al., 2003). Acredita-se que a não obtenção de nanocompósitos PET/bentonita neste estudo esteja associada à estabilidade térmica das organofílicas e as condições de processamento.

Observam-se ainda picos situados em torno de  $2\theta = 20^\circ$  correspondentes ao plano cristalográfico das camadas de argila, montmorilonita, (020) como reportado na seção 4.2.4. A presença deste pico é importante porque demonstra que a análise de DRX é suficientemente sensível para detectar a presença de pequenos percentuais de argila, 1 – 3 % em massa, nos compostos PET/ASCM e PET/CL (KORNMANN et al., 2001). A presença de mais um pico em aproximadamente  $2\theta = 26^\circ$  pode ser atribuído a cristalização dos compostos contendo bentonita organofílica, PET/ASCM e PET/CL durante o processo de injeção devido a uma refrigeração insuficiente do molde.

Acredita-se que a afinidade carga/matriz é essencial para se obter nanocompósitos intercalado e/ou esfoliado e que o aumento da polaridade da superfície da argila aumenta a compatibilidade com a matriz polimérica polar (CHO et al., 2001; DENNIS et al., 2001; LEE, HAN, 2003a; LEE, HAN, 2003b; SÁNCHEZ-SOLÍS et al., 2004). Este fato não se verifica em nossos estudos utilizando PET/CL, uma vez que tanto a argila quanto o polímero apresentam grupos polares. Pode-se dizer que as condições de processamento têm sido, possivelmente, um fator limitante para a obtenção de nanocompósito para o composto PET/CL.

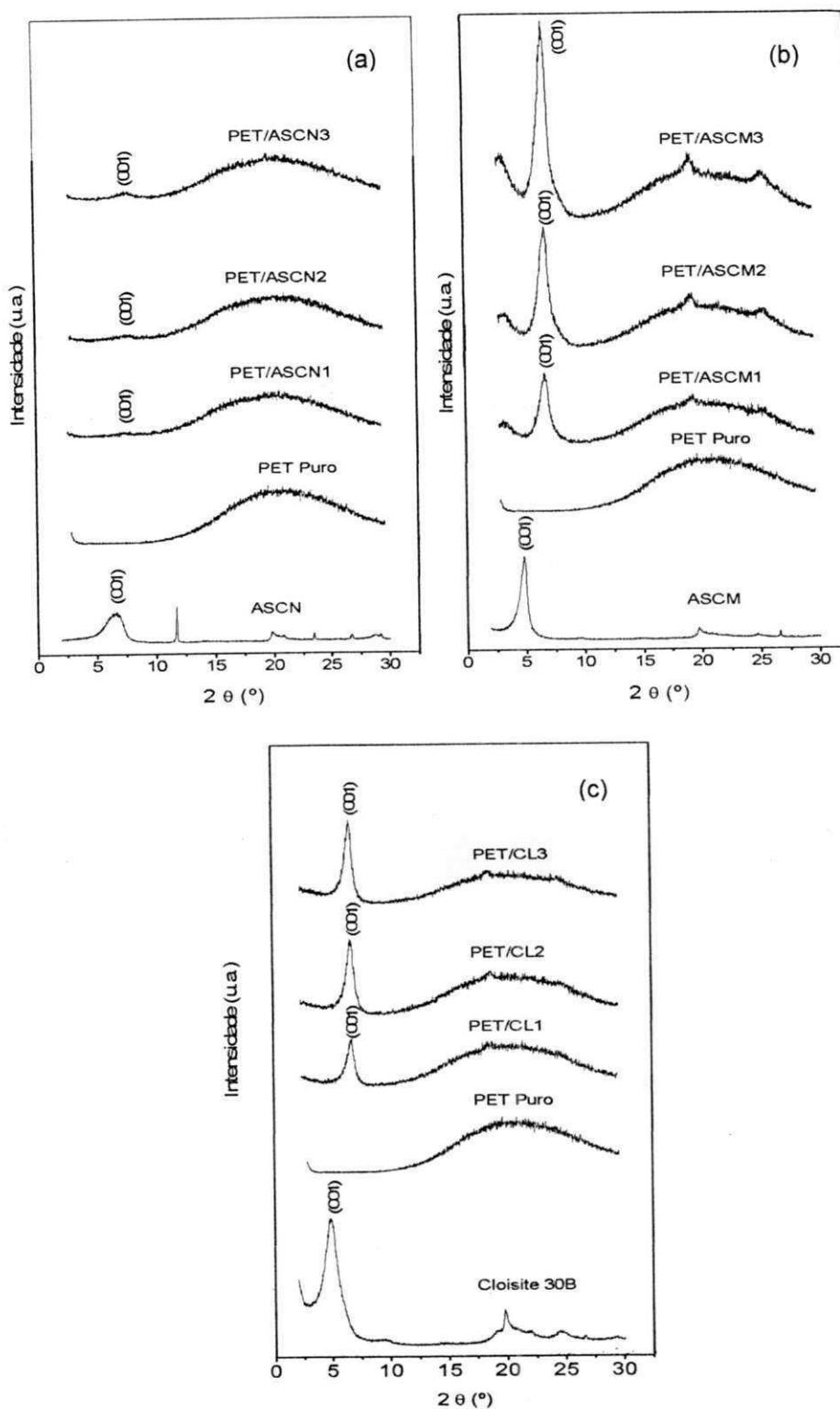


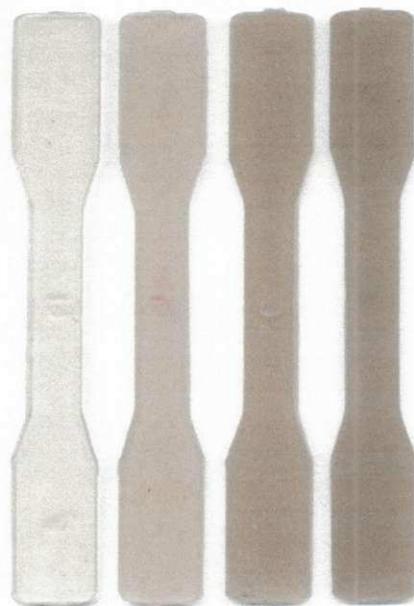
FIGURA 4.4 – Difratogramas do PET puro e dos compostos PET/ASCN (a), PET/ASCM (b) e PET/CL (c) contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila.

#### 4.2.2. Aspecto Visual dos Compostos PET/bentonita e Envelhecimento Térmico das Organofílicas

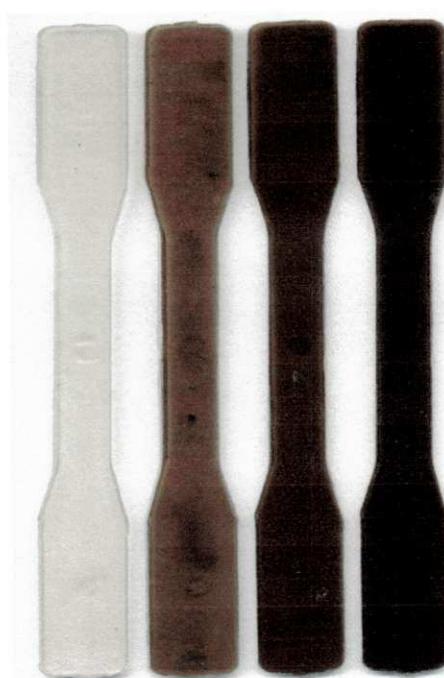
O aspecto visual dos compostos PET/bentonita é apresentado na Figura 4.5. Nota-se que os compostos contendo argila não modificada, PET/ASCN, apresentam coloração mais clara que os compostos contendo argila modificada organicamente, PET/ASCM e PET/CL. Acredita-se que a coloração mais clara dos compostos PET/ASCN possa ser atribuída tanto à não degradação da argila durante o processamento quanto ao menor tamanho das partículas dispersas na matriz polimérica conforme evidenciado por MEV, a ser apresentado mais adiante. Partículas menores evitam o espalhamento da luz visível e tornam o produto menos opaco (KORNMANN, 1999). A coloração mais escura dos compostos citados pode ser atribuída à decomposição do sal orgânico durante as etapas de processamento. A estabilidade do sal orgânico é importante, especialmente para o composto à base de PET, porque a síntese e a temperatura de processamento deste material ocorre em torno de 300 °C, onde os modificadores orgânicos mais largamente usados como alquil amônio tem-se decomposto a esta temperatura, causando efeitos negativos no produto final (GUAN et al., 2005). Para verificar se os sais empregados na modificação das bentonitas realmente sofrem degradação nestas temperaturas as organofílicas, ASCM e Cloisite 30B, são mantidas em estufa a 260 °C, temperatura de processamento dos materiais, em tempos de 0, 10, 15, 20 e 30 minutos e as amostras são analisadas por FTIR. Os espectros mostram que para um tempo de aquecimento de até 30 minutos as intensidades das bandas características do sal orgânico, em destaque na Figura 4.6 são reduzidas em função do tempo. Isto indica que nestas condições, parte do sal orgânico se decompõe, embora os espectros ainda mostrem a presença do mesmo nas respectivas amostras. O tempo de envelhecimento utilizado neste estudo é com base no tempo total de processamento dos compostos PET/bentonita que é a soma dos tempos de mistura do concentrado, de processamentos na extrusora e na injetora perfazendo aproximadamente 20 minutos.

A degradação do sal alquil amônio durante o processamento dos silicatos em camadas/polímero é tratada como um fator complicador para obtenção de nanocompósitos. Tal comportamento tem sido observado e avaliado utilizando-se argila com matriz polimérica (GILMAN et al., 2000; VANDERHART et al.a, 2001; VANDERHART et al.b, 2001; TIDJANI et al., 2003).

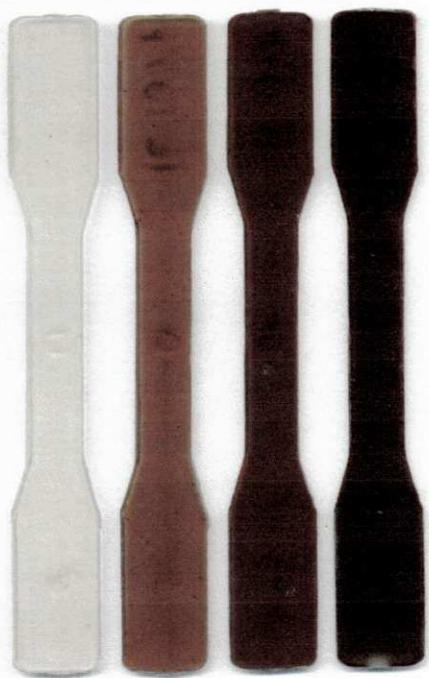
Outra consideração para a não formação de nanocompósitos é avaliada com base no DRX das bentonitas ASCM e Cloisite 30B após envelhecimento a 260 °C por 20 e 30 minutos como mostrado na Figura 4.7. Através destes difratogramas verificam-se que ambas bentonitas organofílicas apresentam  $d_{(001)}$  semelhantes a 1,4 nm, independente do tempo de envelhecimento. Esta diminuição pode ser atribuída ao colapso da estrutura devido às forças de torque envolvida na mistura e etapas de processamentos (DIAGNE et al., 2005). Este dado confirma a dificuldade que as cadeias poliméricas do PET têm para intercalar as camadas da argila, como mostrado anteriormente no DRX dos compostos PET/ASCM e PET/CL, seção 4.2.1, apresentando  $d_{(001)}$  similares a 1,5 nm.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5 – Imagens do PET puro e dos compostos moldados por injeção PET/ASCN (a), PET/ASCM (b) e PET/CL (c) contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila, respectivamente, da esquerda para a direita.

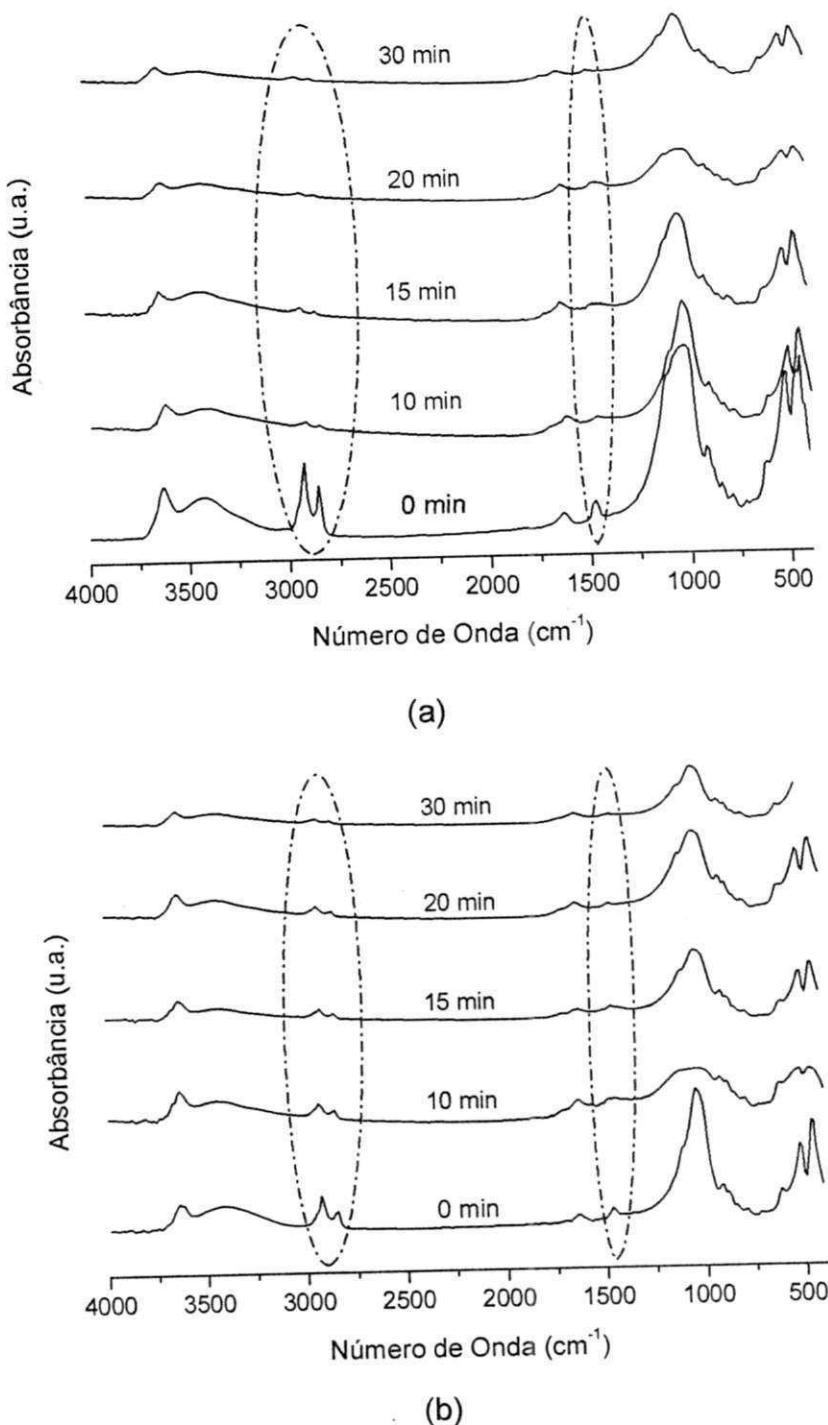


Figura 4.6 – Espectros no infravermelho da argila ASCM (a), Cloisite 30B (b) mantidas a 260 °C em intervalo de 0 a 30 minutos. Linhas tracejadas: destaque.

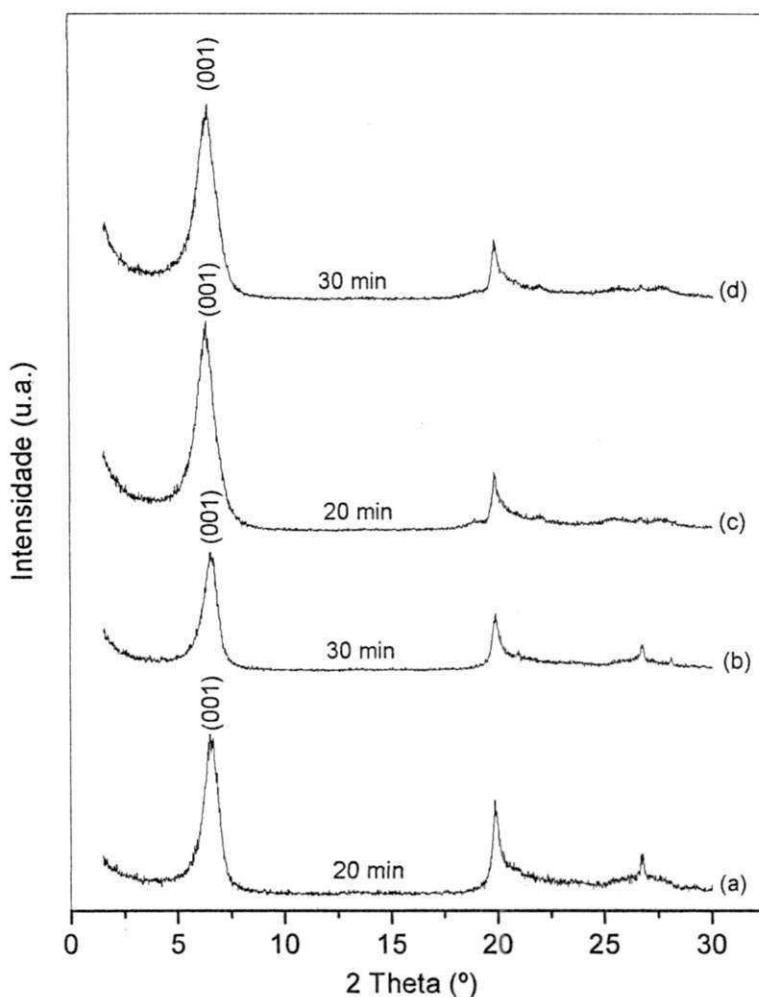


Figura 4.7 – Influência do tempo de envelhecimento térmico nos difratogramas das bentonitas organofílicas envelhecidas a 260 °C: ASCM por 20 e 30 min (a) e (b), Cloisite 30B por 20 e 30 min (c) e (d) respectivamente.

#### 4.2.3. Análise Termogravimétrica

A Figura 4.8 apresenta as curvas de análise termogravimétrica do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila, respectivamente. A Tabela 4.6 apresenta os resultados das temperaturas de decomposição inicial, máxima e final. Uma primeira etapa referente ao composto PET/ASCN e duas etapas subsequentes relativas ao restante do material orgânico nos compostos PET/ASCM e PET/CL.

A temperatura de início de decomposição,  $T_{D_i}$ , dos compostos PET/ASCN contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila natural são 385, 385 e 382 °C respectivamente sendo superiores ao do PET puro, 375 °C. A razão para tal comportamento pode ser atribuída ao fato de que as camadas de argila podem ter atuado como barreiras para o 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). Por outro lado, para os compostos contendo 1, 2 e 3 % em massa de argilas organofílicas, as temperaturas  $T_{D_i}$ s são de 375, 369, 358 °C para o PET/ASCM e 332, 352 e 326 °C para o PET/CL, também inferiores àquela apresentada pelo PET puro. Observa-se através destes dados que o composto PET/CL, apresenta-se menos estável à decomposição que o composto PET/ASCM. Isto pode ser devido à decomposição do sal MT2EtOH utilizado na organofiliação da argila Cloisite 30B durante as etapas de processamento. A temperatura de fusão do sal MT2EtOH é de 200 °C, ou seja, inferior a do sal Cetremide, em torno de 243 °C, o que pode ter acelerado a degradação do PET em elevadas temperaturas (GUAN et al., 2005). A preparação dos compostos de PET intercalados por fusão necessita de elevadas temperaturas podendo não apenas alterar a interface entre a carga e a matriz, mas também induzir a degradação do poliéster como descrito por XIAO et al. (2005). Dessa forma, faz-se necessário utilizar argilas organofílicas, mais estáveis termicamente em elevadas temperaturas (ZHU et al., 2001a; ZHU et al., 2001b; SAUJANYA et al., 2002).

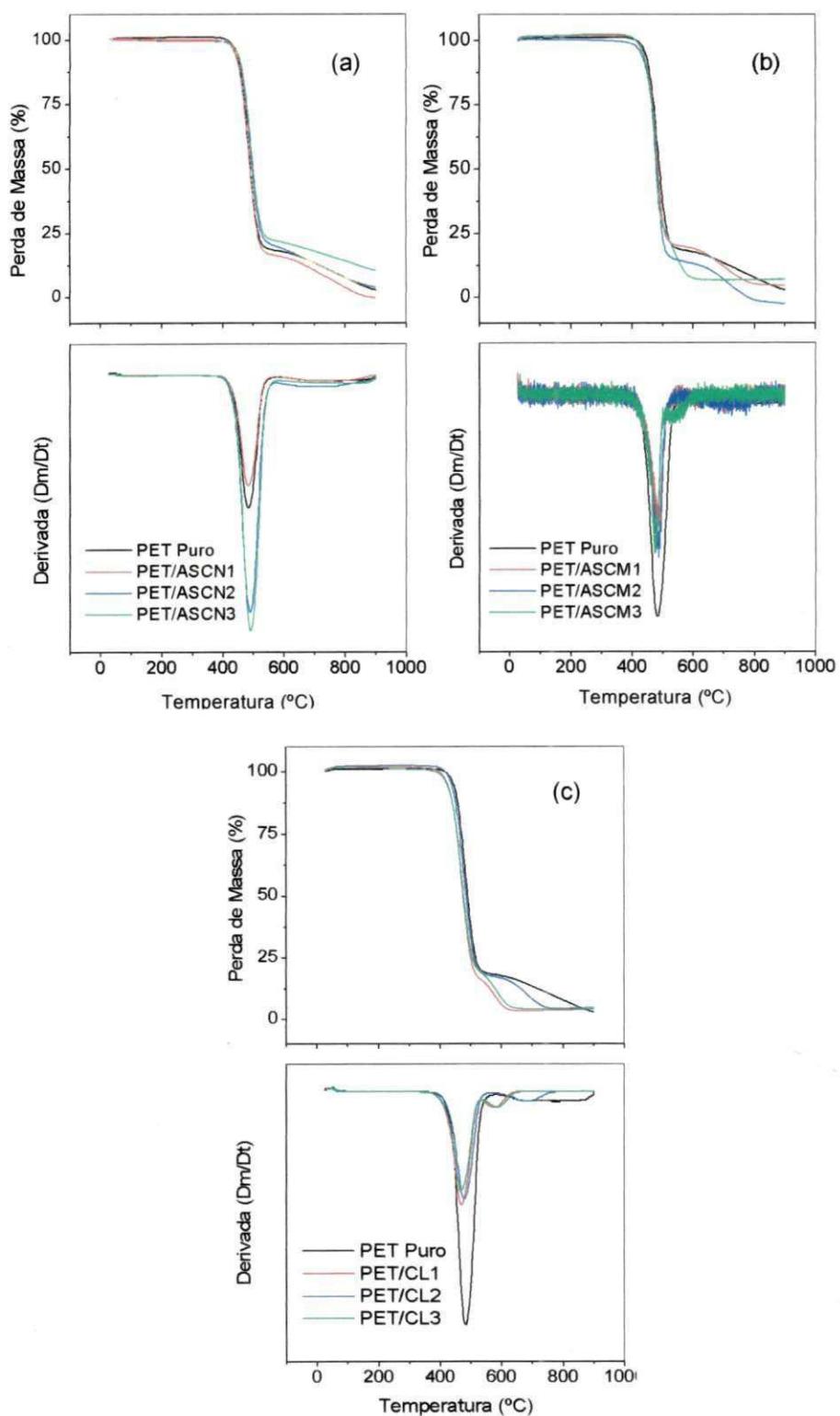


Figura 4.8 – Análises termogravimétricas do PET puro e dos compostos PET/ASCN (a) e PET/ASCM (b) e PET/CL (c) contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila.

TABELA 4.6 – Valores das temperaturas de decomposição do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila.

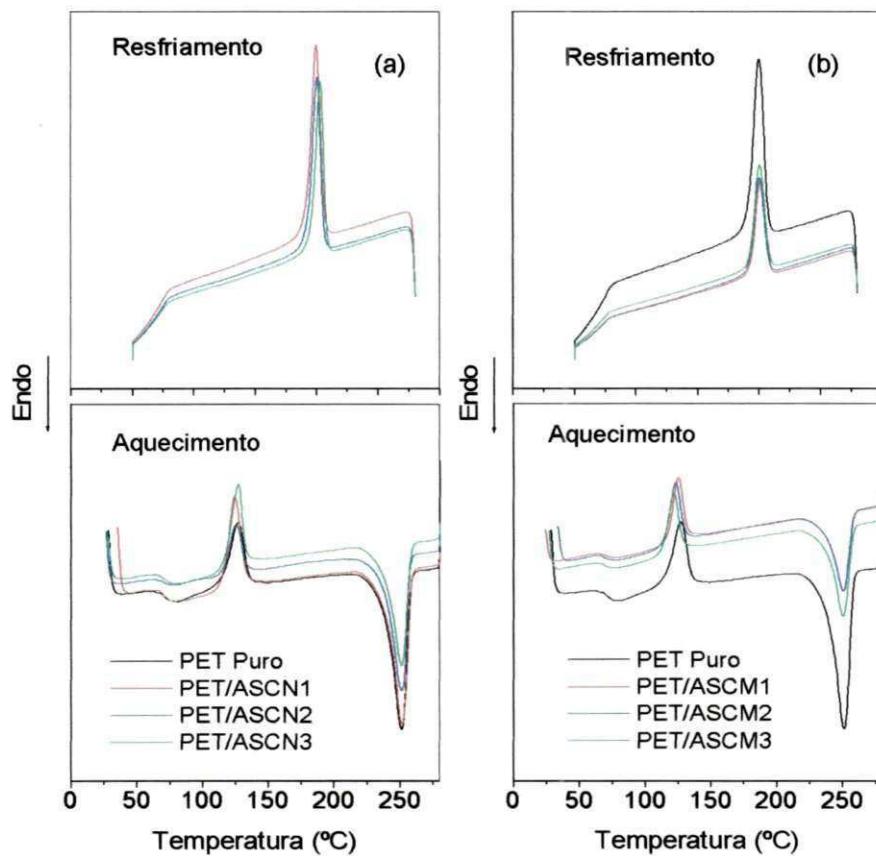
Compostos	1º Etapa Decomposição			2º Etapa Decomposição	
	T <sub>Di</sub> (°C)	T <sub>Max</sub> (°C)	T <sub>Df</sub> (°C)	T <sub>Di</sub> (°C)	T <sub>Df</sub> (°C)
PET Puro	374,74	482,77	576,99	-----	-----
PET/ASCN1	385,65	482,65	562,85	-----	-----
PET/ASCN2	385,61	489,15	590,79	-----	-----
PET/ASCN3	382,89	491,15	590,81	-----	-----
PET/ASCM1	375,06	486,87	554,35	588,09	827,14
PET/ASCM2	369,23	486,80	560,59	619,80	818,87
PET/ASCM3	358,92	475,93	511,92	511,92	616,64
PET/CL1	332,00	469,50	535,33	535,33	669,41
PET/CL2	352,48	477,79	569,46	569,46	798,62
PET/CL3	326,15	469,50	535,33	535,33	675,27

#### 4.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial

Os resultados de DSC do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL contendo de 1 – 3 % em massa de argila sob aquecimento e resfriamento estão apresentados na Figura 4.9 e Tabela 4.7.

Analizando os resultados da referida Tabela, nota-se que a adição da argila não modificada e modificada organicamente ao PET, praticamente não alterou as transições térmicas como: temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) além do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) destes compostos. As partículas de argila podem atuar como agentes nucleantes, mas em nosso estudo, a adição de cargas inorgânicas não alterou o valor de  $X_c$  com relação ao do PET puro. Resultados semelhantes foram

reportados por SÁNCHEZ-SOLÍS et al., (2003) e XIAO et al., (2005) em sistemas afins.



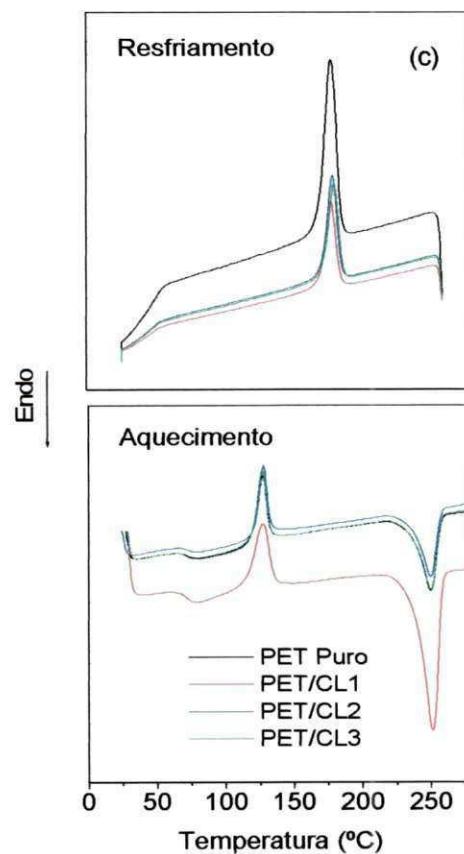


Figura 4.9 - Transições térmicas do PET puro e dos compostos PET/ASCN (a), PET/ASCM (b) e PET/CL (c) contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila.

**TABELA 4.7 - Valores das transições térmicas dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) sob aquecimento e resfriamento.**

<b>Amostras</b>	<b>Transições Térmicas</b>						
	<b>Aquecimento</b>				<b>Resfriamento</b>		
	<b>T<sub>g</sub></b> (°C)	<b>T<sub>c</sub></b> (°C)	<b>T<sub>m</sub></b> (°C)	<b>ΔH<sub>m</sub></b> (J/g)	<b>X<sub>c</sub></b> (%)	<b>T<sub>c</sub></b> (°C)	<b>ΔH<sub>c</sub></b> (J/g)
PET Puro	72,82	127,30	251,11	43,59	37,26	200,00	38,50
PET/ASCN1	69,49	124,49	251,44	42,55	36,37	199,41	37,09
PET/ASCN2	67,86	125,79	251,24	45,40	38,80	200,24	37,56
PET/ASCN3	70,39	127,17	251,05	43,60	37,26	202,76	37,82
PET/ASCM1	72,87	125,17	250,55	43,94	37,56	201,14	38,59
PET/ASCM2	70,95	123,19	250,48	43,89	37,51	200,40	38,22
PET/ASCM3	71,45	121,93	250,22	46,68	39,90	200,63	39,77
PET/CL1	73,55	127,63	249,59	37,97	32,45	200,08	34,20
PET/CL2	71,93	126,70	249,76	41,07	35,10	201,34	37,20
PET/CL3	72,32	126,98	249,81	41,35	35,34	202,50	38,33

#### 4.2.5. Propriedades Mecânicas

São apresentados na Figura 4.10 e Tabela 4.8 os resultados das propriedades mecânicas de resistência a tração ( $\sigma$ ), módulo de Young (E) e resistência ao impacto (RI) do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila.

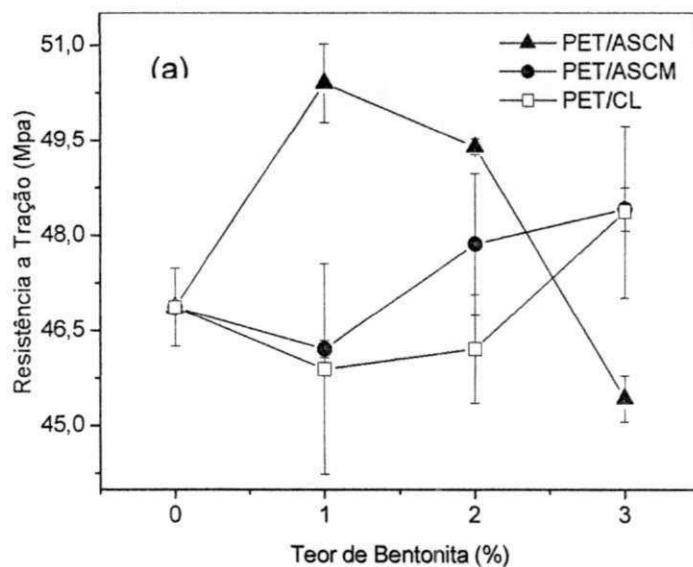
Em geral, observam-se que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos são significativamente melhoradas quando partículas de argila são totalmente esfoliadas e quando uma boa afinidade entre as fases é atingida. Porém, não é necessário obter uma completa esfoliação de partículas para se ter melhorias nas propriedades mecânicas (SÁNCHEZ-SOLÍS et al., 2003).

Analisando os valores de resistência a tração e módulo de Young do composto PET/ASCN observam-se melhores resultados para a incorporação de baixos teores de bentonita não modificada, ASCN, especialmente 1 % em massa onde aumentos de 7,56 % e 14,67 %, respectivamente são obtidos. Um aumento na resistência à tração e módulo de Young também tem sido alcançado para nanocompósitos de PET/montmorilonita com 1 % em massa de argila como reportado por SÁNCHEZ-SOLÍS et al. (2003). Por outro lado, a incorporação de 3 % em massa da argila em estudo leva a uma considerável redução das propriedades têseis. Resultados similares têm sido reportados por SÁNCHEZ-SOLÍS et al. (2004) e podem ser atribuídas as inevitáveis formações de aglomerados, refletindo o comportamento de materiais frágeis. Outra explicação é que a deformação plástica da matriz polimérica é geralmente restrita pelo aumento na fração de argila (PEGORETTI et al., 2004). Ou ainda, consequência de interações entre o poliéster e a argila, bem como da natureza rígida das camadas da mesma (CHANG et al., 2003).

Em se tratando de argilas organofílicas vale salientar que a compatibilidade da organofílica com a matriz polimérica é também de grande importância para formar um nanocompósito (GUAN et al., 2005). Analisando o composto PET/ASCM nota-se que os valores de  $\sigma$  apresentam-se similares aos obtidos pelo composto PET/CL e que o E apresenta discreto aumento para o composto contendo 3 % em massa de argila ASCM, PET/ASCM3. Este fato pode estar associado a uma discreta cristalização uma vez que os difratogramas do composto, PET/ASCM, exibem picos mais pronunciados do que para o composto PET/CL como mostrado na seção 4.2.1 (SÁNCHEZ-SOLÍS et al., 2004). Porém, quando se compara o composto PET/ASCM com o PET/ASCN verifica-se melhores propriedades têseis para o composto contendo argila não modificada. Isto pode ser devido ao fato de que modificadores orgânicos tendo longos grupos alquil conduzem usualmente a fraca compatibilidade com a matriz PET por causa de sua baixa polaridade. Portanto, sal alquil amônio funcionalizado pode ajudar a aumentar a combinação de resistência entre as camadas da montmorilonita e o PET por ligações covalentes, no entanto a baixa estabilidade térmica do sal orgânico não favorece termodinamicamente a difusão do PET entre as camadas da argila, como

visto anteriormente nos difratogramas para o composto PET/CL (Figura 4.4) (GUAN et al., 2005). Tais melhorias não se apresentam significativas em nossos estudos para o composto PET/CL.

Observa-se que a resistência ao impacto para o composto PET/ASCM mostra-se inferior ao apresentado pelo PET puro, 38,17 J/m, indicando possivelmente que este tipo de organofiliação com sal quaternário de amônio que não contém grupo polar em sua estrutura favorece a aglomeração e a menor interação polímero/carga. Por outro lado, notam-se melhores resultados de RI para o composto PET/CL mostrando que a modificação orgânica para a Cloisite 30B com sal contendo grupos polares em sua estrutura contribui provavelmente para uma melhor dispersão da carga no polímero, consequentemente uma melhor interação polímero/carga o que está de acordo com o reportado na literatura (PEGORETTI et al., 2004; LEE et al., 2005). Estas observações são suportadas por dois fatores: uma melhor dispersão da argila no polímero e uma forte interação entre o polímero e as camadas da argila são essenciais para alcançar maiores propriedades mecânicas em nanocompósitos poliméricos (CHANG et al., 2003).



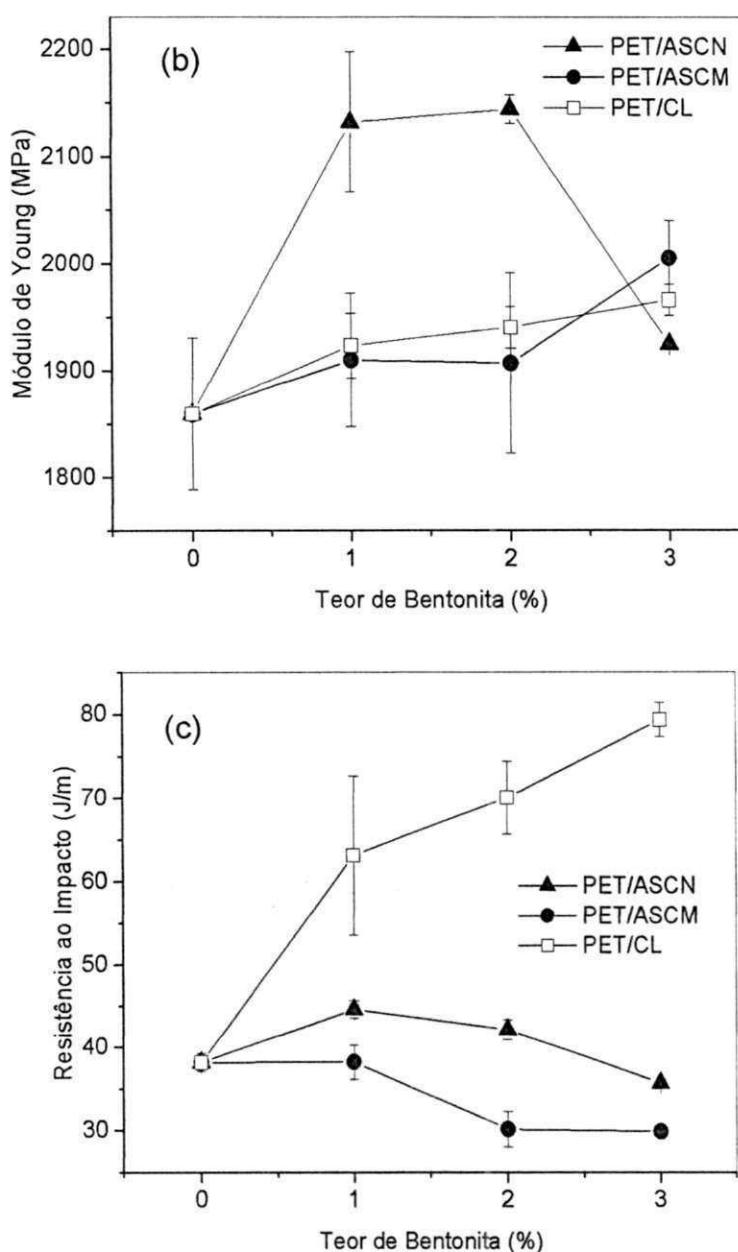


Figura 4.10 - Propriedades mecânicas de resistência à tração (a), módulo de Young (b) e resistência ao impacto (c) do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de bentonita.

**TABELA 4.8 – Valores das propriedades mecânicas do PET puro e dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila.**

Amostras	$\sigma$ (MPa)	$\Delta\%$	E (MPa)	$\Delta\%$	RI (J/m)	$\Delta\%$
PET Puro	46,86±0,61	-	1859,30±70,63	-	38,17±1,09	-
PET/ASCN1	50,41±0,61	7,56	2132,00±65,34	14,67	44,59±1,07	16,84
PET/ASCN2	49,39±0,12	5,41	2143,80±13,34	15,30	42,14±1,18	20,41
PET/ASCN3	45,42±0,36	3,07	1924,00±0,36	3,48	35,70±0,52	-6,47
PET/ASCM1	46,21±0,13	1,40	1909,60±62,73	2,70	30,21±2,08	-20,83
PET/ASCM2	47,86±1,11	2,12	1906,70±84,62	2,54	30,15±2,12	-20,99
PET/ASCM3	48,41±0,34	3,29	2004,70±35,26	7,82	29,88±0,71	-21,70
PET/CL1	45,89±1,66	2,07	1923,10±30,51	3,43	63,10±9,51	65,32
PET/CL2	46,21±0,86	1,39	1940,12±19,71	4,34	69,98±4,39	83,34
PET/CL3	48,37±1,36	3,21	1965,60±14,32	5,71	79,32±2,04	107,81

#### 4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.11 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compostos PET/ASCN1 (a), PET/ASCN3 (b), PET/ASCM1 (c), PET/ASCM3 (d), PET/CL1 (e) e PET/CL3 (f) com um aumento de 1500X. As áreas claras representam a argila e as áreas escuras a matriz polimérica PET.

Esta técnica não permite definir a morfologia do composto como sendo nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada. Porém, a dispersão dos aglomerados de partículas de bentonita no PET pode ser avaliada. Para os compostos com 1 e 3 % em massa de argila, verifica-se a formação de aglomerados de partículas de bentonita indicados pelas setas.

Visualiza-se em análise comparativa nas micrografias dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL contendo 1 % em massa de argila, Figuras 4.11

(a), (c) e (e), que o composto PET/ASCN1 apresenta poucos aglomerados de partículas de argila com o polímero, assim como, uma superfície mais uniforme quando correlacionada com a superfície apresentada pelos compostos, PET/ASCM1 e PET/CL1, o que possivelmente pode justificar a melhoria das propriedades tênsis com a utilização deste percentual em massa da carga como discutido na seção 4.2.5. Avaliando-se as MEV's dos compostos PET/bentonita contendo 3 % em massa de argila verifica-se na Figura 4.11 (b), PET/ASCN3, um aglomerado em destaque, na Figura 4.11 (d), PET/ASCM3, observam-se poucos aglomerados em tamanhos variados. Por outro lado, na Figura 4.11 (f), PET/CL3, observam-se aglomerados em tamanhos similares e relativamente bem distribuídos. Isto provavelmente explica a razão pela qual a propriedade de resistência ao impacto apresenta-se com discreto aumento para este composto, como mencionado na seção anterior e reportado por RABELLO (2001). As imagens de MEV conjuntamente com os difratogramas dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL, confirmam a formação de compostos com morfologia de microcompósito.

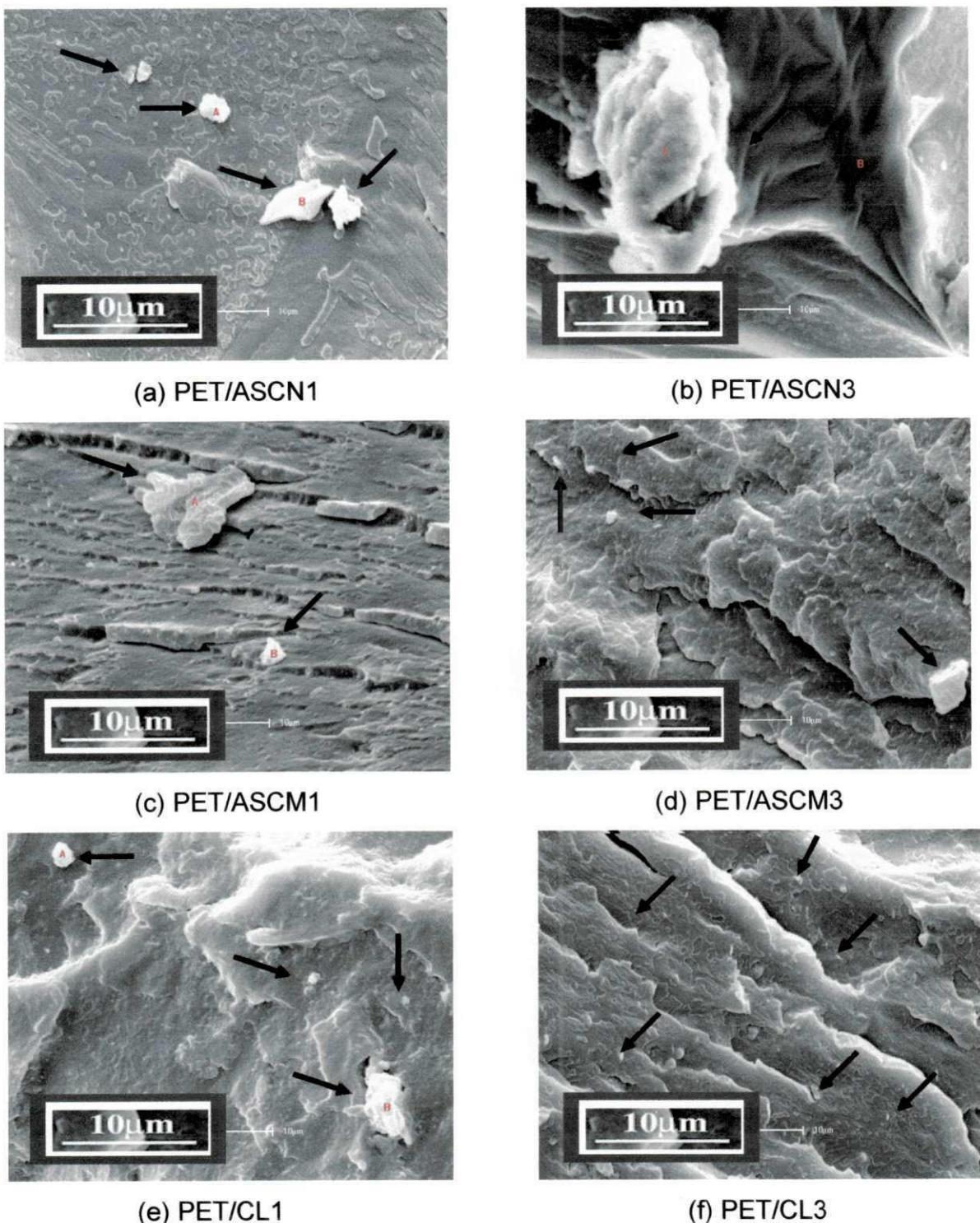


Figura 4.11 - Micrografias obtidas através de MEV para os compostos PET/ASCN1 (a), PET/ASCN3 (b), PET/ASCM1 (c), PET/ASCM3 (d), PET/CL1 (e) e PET/CL3 (f) respectivamente.

## 5. CONCLUSÕES

Esta pesquisa teve como objetivo preparar pelo método de intercalação por fusão, nanocompósitos PET/bentonita utilizando uma bentonita nacional, ASCN e modificada organicamente, ASCM. Como parâmetro de comparação foi empregada uma argila organofílica importada denominada Cloisite 30B. O efeito da incorporação de vários percentuais de argilas bem como a modificação orgânica da bentonita nacional e organofílica comercial foi comparada e avaliada com base nas propriedades térmicas e mecânicas do PET puro. Através dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A bentonita ASCN foi classificada como sendo policationica pela análise química e cuja CTC foi equivalente a 100 meq / 100 g de argila.
- Os dados de análise química e termogravimetria mostraram que o caráter hidrofílico da bentonita ASCN foi sensivelmente reduzido após modificação orgânica.
- Os dados de FTIR e DRX confirmaram a obtenção da bentonita organofílica, ASCM.
- Os resultados de DRX mostraram que os compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL apresentaram estrutura de microcompósito polimérico.
- Os termogramas apresentaram melhor estabilidade térmica para o composto PET/ASCN.
- As transições térmicas permaneceram inalteradas com a incorporação de 1-3 % em massa de bentonita não modificada e modificada quimicamente.
- Melhores valores de propriedades tênsis foram observados para 1 % em massa de bentonita não modificada, PET/ASCN1, sendo superior aqueles apresentados para os compostos contendo argilas organofílicas, PET/ASCM

e PET/CL. Por outro lado, a propriedade de resistência ao impacto surtiu em discreto aumento para o composto PET/CL.

- Nas micrografias das amostras contendo 1 % em massa de argila observaram-se para o composto, PET/ASCN1, poucos aglomerados de partículas da argila no polímero, assim como uma superfície mais uniforme quando correlacionada com a superfície dos demais compostos, PET/ASCM1 e PET/CL1. Por outro lado, para o composto PET/CL3 observou-se aglomerados em tamanhos similares e relativamente bem distribuídos.

Resumidamente, concluiu-se que a estabilidade térmica do sal orgânico e as condições de processamento utilizadas em nosso estudo possivelmente influenciaram a não obtenção de nanocompósitos PET/bentonita. Portanto, com base nas imagens de MEV conjuntamente com os difratogramas dos compostos PET/ASCN, PET/ASCM e PET/CL ficou evidenciada à formação de materiais com morfologia de microcompósito polimérico.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ❖ Utilizar sais orgânicos que sejam mais estáveis termicamente, ou seja, que resistam à temperatura de processamento do PET, aproximadamente 260°C.
- ❖ Processar compostos PET/bentonita utilizando diferentes configurações de rosca e diferentes tempos de mistura.
- ❖ Investigar a utilização de um agente compatibilizante nas propriedades dos compostos PET/bentonita.
- ❖ Avaliar os efeitos degradativos do PET durante as etapas de processamentos com a interação de bentonita não modificada e organofílica.
- ❖ Fazer um estudo comparativo das propriedades dos compostos PET/bentonita utilizando bentonita purificada e não purificada.

## 6. REFERÊNCIAS

- 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. D256 – 87b: standard test methods for impact resistance of plastics and electrical insulating materials: Philadelphia, 1988. p. 57-73.
- ANDRADE, D. L. A. C. S. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão. 2003. 96f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais Não Metálicos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- 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.
- 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 organofiliação de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD). 2005. 101f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais Não Metálicos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- BENTONIT UNIÃO NORDESTE S.A. Disponível em: <<http://www.bentonit.com.br>>. Acesso: 20 dez. 2005.
- BHIMARAJ, P.; BURRIS, D. L.; ACTION, J.; SAWYER, W. G.; TONEY, C. G.; SIEGEL, R. W.; SCHADLER, L. S. Effect of matrix morphology on the wear and friction behavior of alumina nanoparticle/poly(ethylene) terephthalate composites. **Wear**, v. 258, p. 1437-1443, 2005.
- BOESEL, L. F. Nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e argila. 2001. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

BOYDE, 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.

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

BREAKWELL, I. K.; HOMER, J.; LAWRENCE, M. A. M.; MCWHINNIE, W. R. Studies of oeganophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities, **Pergamon**, v. 14, p. 2511-2518, 1995.

BRASKEM. <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso: 06 dez. 2005.

BREEN, C.; CLEGG, F.; HUGHES, T. L.; YARWOOD, J. Thermal and spectroscopic characterization of N-methylformamide/Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup> and Na<sup>-</sup> exchanged montmorillonite intercalates. **Langmuir**, v. 16, p. 6648-6656, 2000.

BREEN, C.; WATSON, R.; MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P.; KLAPYTA, Z. Acid – Activated organoclays: preparation, characterization and catalytic of acid – treated tetraalkylammonium – exchanged smectites. **Langmuir**, v. 13, p. 6473-6479, 1997.

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., SEO, B., HWANG, D. Na exfoliation of organoclay in thermotropic liquid crystalline polyester nanocomposites, **Polymer**, v. 43, p. 2969-2974, 2002.

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 Metíleno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas, **Cerâmica**, v. 20, n. 79, 305-327, 1974.

CHIGWADA, G.; JASH, P.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Synergy between nanocomposites formation and low levels of bromine on fire retardancy in polystyrenes, **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 382-393, 2005.

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

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

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

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.

DIAGNE, M; GUÈYE, M.; VIDAL, L.; TIDJANI, A. Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay, **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 418-426, 2005. ✓

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. importânciam das argilas industriais brasileiras, **Química Industrial**, v. 42, p. 33-37, 1992.

DING, C.; JIA, D.; HE, H.; GUO, B.; HONG, H. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene, **Polymer Testing**, v. 24, p. 94-100, 2005.

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

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites the effect of matrix molecular weight, **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.

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.

FRAY, M. E.; BOCCACCINI, A. R. Novel hybrid PET/DFA-TiO<sub>2</sub> nanocomposites by in situ polycondensation, **Materials Letters**, v. 59, p. 2300-2304, 2005.

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

FU, X. A.; QUTUBUDDIN, S. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 373-379, 2005.

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.

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

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**, McGraw-Hill, New York, 1968.

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

International Center for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffraction File 02 (PDF-02), Release 2003.

JASH, P.; WILKIE, C. A. Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 401-406, 2005.

JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; DÍAZ, F. R. V.; BUCHLER, P. M. Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2002.

JÚNIOR, M. M. A.; NEVES, G. A.; DÍAZ, F. R. V.; PEREIRA, K. R. O.; LIRA, H. L. FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. Obtenção e caracterização de complexos "argilas-compostos orgânicos" a partir de uma argila bentonítica sódica e dois diferentes sais quaternários de amônio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre. Trabalho Completo... Paraná: UFCG, 2004.

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, Article in Press.

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 and characterization of thermoset-clay nanocomposites, Introduction, **Publicação Interna**, Lulea Tekniska Universite, 1999.

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 of Solids**, v. 65, p. 441-445, 2004.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-silicate nanocomposites, **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

LEE, J. Y.; LEE, H. L. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposite, **Materials Chemistry and Physics**, v. 15, p. 11-29, 1999.

LEE, K. M.; HAN, C. D. Rheology of organoclay nanocomposites, effects of polymer matrixorganoclay compatibility and the gallery distance of organoclay, **Macromolecules**, v. 36, p. 7165-7178, 2003.

LEE, K. M. ; HAN, C. D. Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate / organoclay nanocomposites, **Polymer**, v. 44, p. 4573-4588, 2003.

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, 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.

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, Z.; CHEN, K.; YAN, D. Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal properties, **Polymer Testing**, v. 23, p. 323-331, 2004.

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.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. L. **Drilling fluids optimization a practical field approach**, PennWell Publishing Copany, Tulsa, Oklahoma, 1986.

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 salinity salt solution systems, **Applied Clay Science**, v. 20, p. 255-271, 2002.

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

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.

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

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

NANOCLAY. Disponível em: <<http://www.nanoclay.com/data/30B.htm>>. Acesso: 18 jan. 2006.

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, 2004.

OLPHEN, H. V. **An introduction to clay colloid chemistry**, 2nd ed., Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.

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.

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.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo de argilas esmectíticas provenientes do estado da Paraíba**. 2003. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

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.

QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite, **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 497-500, 2003.

QU, M.; WANG, Y.; WANG, C.; GE, X.; WANG, D.; ZHOU, Q. A novel method for preparing poly(ethylene terephthalate)/BaSO<sub>4</sub> nanocomposites. **European Polymer Journal**, 2005, Article in Press.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 1 Ed. 2000. v. 1.

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. **Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica**. 2004. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

RODRIGUEZ, F. J. M.; BURGER, C.; HSIAO, B. S.; CHU, B.; VAIA, R.; PHILLIPS, S. Time-resolved shear behavior of end-tethered nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization, **Polymer**, v. 42, p. 9015-9023, 2001.

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.

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.

87 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.

SANTOS, H. L. **Influência da concentração de fosfato de trifenila e das condições de processamento na extensão de cadeia do poli(tereftalato de etileno)**. 2002. 88f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais Não Metálicos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SAUJANYA, C.; IMAI, Y.; TATEYAMA, H. Structure and thermal properties of compatibilized PET/expandable fluorine mica nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 49, p. 69-76, 2002.

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

SCHONFELD, S.; LECHNER, F. Processo aproveita equipamentos convencionais na formulação de nanocompósitos, **Revista Industrial**, v. 93, p. 104-114, 2004.

SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites, **Polymer**, v. 43, p. 4251-4260, 2002.

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.

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

SONG, L.; HU, Y.; TANG, Y.; ZHANG, R.; CHEN, Z.; FAN, W. Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite, **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 111-116, 2005.

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

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

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 Ed. Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda. 1992. v. 3.

SUE, H. J.; GAM, K. T.; BESTAOUI, N.; CLEARFIELD, A.; MIYAMOTO, M.; MIYATAKE, N. Fracture behavior of  $\alpha$ -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.; WALD, O.; POHL, M.; HENTSCHEL, M. P.; SCHARTEL, B. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I – Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air, **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, p. 133-140, 2003. ✓

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. ✓

VANDERHART, D. L.; ASANO, A.; GILMAN, J. W. Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon6/clay nanocomposites. 2. Measurement of clay dispersion, clay stratification, and stability of organic modifier, **Chemistry of Materials**, v. 13 (10), p. 3796-3809, 2001.

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

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: model predictions and experiment, **Macromolecules**, v. 30, p. 8000-8009, 1997.

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.

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.

VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BUCHLER, P. M.; DÍAZ, F. R. V. Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2002.

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

WEBMINERAL. Disponível em: <<http://www.webmineral.com.br>>. Acesso em: 20 abr. 2005.

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.

XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly(butylene 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.

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.; MORGAN, A. B.; LAMELAS, F. J.; WILKIE, C. A. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites, **Chemistry of Materials**, 13, p. 3774-3780, 2001.

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.