



PIBIC/CNPq/UFPG-2009

SÍNTESE DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA USO NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS A BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Suelene Silva Araújo¹, Suédina Maria Lima Silva²

RESUMO

Este estudo foi realizado visando aperfeiçoar a técnica de obtenção de argilas organofílicas. Portanto, fatores ainda não bem entendidos no que se refere às argilas organofílicas foram avaliados e elucidados neste trabalho. Assim, uma bentonita predominantemente sódica, proveniente da Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB foi submetida a um tratamento químico de purificação para remover impurezas orgânicas com o objetivo de melhorar o processo de intercalação com surfactantes orgânicos. As bentonitas, natural e purificada, foram modificadas com os surfactantes: brometo de cetil trimetil amônio (C) e brometo de hexadecil tributil fosfônio modificado (CF), empregando condições variadas de preparação (tempo, tipo e teor de surfactante). Para comparar os resultados obtidos neste estudo com os apresentados na literatura, foi utilizada também uma montmorilonita sódica comercial, Closite Na⁺, fornecida pela Southern Clay Products-Texas/EUA. As argilas organofílicas obtidas foram incorporadas ao PET pelo processo de intercalação por fusão. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). De acordo com os resultados fica evidenciado que o tratamento de purificação, o tipo de surfactante e as condições de preparação da argila organofílica influenciaram na morfologia e características das argilas bem como dos nanocompósitos preparados.

Palavras-chave: bentonita, surfactante catiônico, nanocompósitos de PET.

SYNTHESIS OF ORGANOCLEYS FOR USE AS FILLER IN POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) NANOCOMPOSITES PREPARATION

ABSTRACT

This study was conducted in order to improve the technique to obtain organoclays. Therefore, factors not yet well understood in regard to organoclays were evaluated and elucidated in this work. Thus, a predominantly sodium bentonite, from Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB, was purified to remove organic contaminants with the purpose of improving the process of intercalation with organic surfactants. The natural and purified bentonites were modified with cetyl trimethyl ammonium bromide (C) and modified hexadecyl tributyl fosfônio bromide (CF) using different conditions of preparation (time, type and content of surfactant). To compare the results obtained in this study with those reported in the literature, a commercial sodium montmorillonite, Closite Na⁺, supplied by Southern Clay Products-Texas/EUA was also used. The organoclays obtained were incorporated into PET by melt process. The prepared samples were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG). It is evidenced according to results that the purification treatment, the type of surfactant and the conditions of preparation of the organophilic clay influenced the morphology and characteristics of the clays and the nanocomposites prepared.

Keywords: bentonite, cationic surfactant, PET nanocomposites.

¹ Aluna de Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: suelene.araujo@terra.com.br

² Engenheira de Materiais, Prof. Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: suedina@dema.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

As argilas organofílicas têm sido sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, pela adição de sais quaternários de amônio a dispersões aquosas de bentonitas. Ao adicionar sais quaternários de amônio às dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita sódica e a mesma adquire um caráter hidrofóbico, ou seja, torna-se organofílica. A preferência do uso de bentonitas na preparação de argilas organofílicas deve-se a propriedade específica e peculiar de alta capacidade de expansão, ou intercalação ou ainda delaminação por moléculas orgânicas sob condições apropriadas; elevada área superficial, em torno de 800 m²/g, e capacidade de troca catiônica na faixa de 80 a 150 meq/100. Além destas propriedades, aspectos econômicos e ambientais estão entre as principais razões para o grande interesse no uso deste tipo de mineral para a preparação de argilas organofílicas (Souza Santos, 1989; Koh & Dixon, 2001; Saujanya & Radhakrishnan, 2001; Leite et al., 2009).

As argilas organofílicas são amplamente utilizadas nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos, cosméticos e como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços petróleo à base de óleo. Recentemente, as argilas organofílicas estão sendo utilizadas como carga na obtenção de nanocompósitos visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas (Leite, 2009).

Os nomes bentonitas, esmectitas e montmorilonita são freqüentemente usados como sinônimos, no entanto, industrialmente esses termos representam minerais distintos com diferentes graus de pureza. Bentonitas, materiais de baixo custo e largamente difundidas por todos os países, são rochas sedimentares constituídas de uma grande proporção de argilominerais (esmectitas) tais como montmorilonita (geralmente > 80%), beidelita, saponita, nontronita e hectorita. Bentonitas podem também conter outros argilominerais, minerais não argilosos e matéria orgânica como impurezas intrínsecas (Ultracki, 2004). A matéria orgânica encontrada nas argilas ocorre na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico. Sua remoção pode ser feita por três processos: combustão a seco, oxidação com peróxido de hidrogênio e oxidação com solução ácida de dicromato de potássio (Souza Santos, 1989).

Os contaminantes orgânicos presentes nas bentonitas podem agir como um colóide protetor, dificultando a troca de cátions dos argilominerais por cátions orgânicos. De acordo com a literatura (Souza Santos, 1989), isto se deve a elevada CTC, 300 meq/100 g, apresentada pela matéria orgânica. Conseqüentemente, os contaminantes orgânicos podem afetar a quantidade de modificador orgânico incorporado nas galerias do silicato, durante a organofilização da argila por troca catiônica. Portanto, purificação capaz de remover seletivamente matéria orgânica das bentonitas (sem modificar sua estrutura) antes da organofilização é fundamental. Além disso, as argilas organofílicas empregadas no desenvolvimento dos nanocompósitos poliméricos reportados na literatura são do tipo comerciais, freqüentemente provenientes da National Lead Industries, Sud-Chemie e Southern Clay Products, e, portanto, de custo muito elevado o que pode inviabilizar a aplicação comercial de nanocompósitos à base de PET em indústrias brasileiras (Kawasami et al., 1997; Coelho et al., 2007).

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um termoplástico com excelentes propriedades físicas, por isso tornou-se um dos polímeros mais usados nas indústrias. Entretanto, desvantagens tais como baixa taxa de cristalização, baixa temperatura de distorção térmica e baixo módulo têm limitado suas aplicações como um plástico de engenharia. Nesse caso, os nanocompósitos surgem como uma nova possibilidade para melhorar as propriedades desse material. Entretanto, a questão chave no desenvolvimento destes nanocompósitos reside em como obter a dispersão das argilas e como controlar o grau de esfoliação dos silicatos em camadas, já que estes são governados por vários fatores tais como características da argila, tipo e quantidade de surfactante orgânico presente na argila, condições de preparação das argilas organofílicas e condições de preparação dos nanocompósitos (Sánchez-Solís et al., 2004).

Visando aperfeiçoar a técnica de obtenção de argilas organofílicas, provenientes de indústria local, de forma que elas apresentem características semelhantes aquelas das argilas comerciais, mas de custo mais baixo, para então competir com sucesso no mercado brasileiro como carga para a preparação de nanocompósitos poliméricos de PET/bentonita, neste estudo, uma bentonita proveniente da Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB, foi submetida ao tratamento de purificação para remoção de contaminantes orgânicos e a bentonita purificada foi organofilizada com surfactantes orgânicos empregando condições variadas de preparação (tempo de mistura, tipo e teor de surfactante orgânico). As argilas organofílicas obtidas foram incorporadas ao PET pelo processo de intercalação por fusão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O poli(tereftalato de etileno) (PET) (BG1180-W), viscosidade intrínseca de $0,80 \pm 0,02$ dL/g (ASTM D4603), fornecido pela Braskem/BA, foi usado como matriz polimérica para a preparação dos nanocompósitos.

Dois tipos de silicatos em camadas foram utilizados na preparação dos nanocompósitos de PET. Uma bentonita predominantemente sódica, Argel (AN), fornecida pela Bentonit União Nordeste - Campina Grande/Paraíba e uma montmorilonita sódica comercial, Cloisite Na⁺ (CL), fornecida pela Southern Clay Products Texas/EUA.

Os reagentes químicos: peróxido de hidrogênio (Vetec), acetato de sódio e ácido acético (Vetec) foram utilizados como recebidos no tratamento químico de purificação da bentonita (AN).

Para a modificação orgânica dos silicatos foram utilizados os sais orgânicos brometo de cetil trimetil amônio (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr) (Cetremide) e brometo de hexadecil tributil fosfônio (C₁₆H₃₃(C₄H₉)₃PBr) (BTHF), fornecidos pela Vetec e Aldrich, respectivamente.

Métodos

Purificação da Bentonita

Na etapa de purificação da argila, foram preparadas dispersões da bentonita natural AN em uma solução tampão acética de pH aproximadamente 5, sendo mantidas sob agitação constante. Após homogeneização, foram adicionadas as dispersões uma solução de peróxido de hidrogênio 30 % que permaneceram sob agitação por mais 1 min. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 h a temperatura ambiente. Decorrido esse tempo, as dispersões foram aquecidas a aproximadamente 50°C e mantidas nesta temperatura por 72 h (Camargo et al., 1996). Terminada a reação às amostras foram lavadas com água destilada, centrifugadas, secas em estufa a 60 °C por aproximadamente 48h e peneiradas em malha 200. A bentonita purificada foi codificada como AP.

Preparação das Argilas Organofílicas

Para a obtenção das argilas organofílicas, a bentonita purificada AP e montmorilonita sódica comercial (CL) foram modificadas organicamente por uma reação de troca catiônica com o brometo de cetil trimetil amônio (C) e brometo de hexadecil tributil fosfônio modificado (CF). Dispersões aquosas com 1% de argila foram aquecidas a aproximadamente 70 ± 5 °C. Os surfactantes, em quantidades equivalentes a 100 % e 140 % da capacidade total de troca catiônica da argila, foram adicionados às dispersões que foram mantidas a 3000 rpm por períodos de 30 e 60 minutos (Silva et al., 2009). Terminado o tempo total de agitação o aquecimento foi interrompido, o recipiente fechado e o sistema deixado em repouso por 24h à temperatura ambiente. Em seguida, as argilas modificadas organicamente foram filtradas e lavadas com água destilada para remover o excesso dos íons brometo. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa com circulação de ar a uma temperatura de aproximada 60 °C por 48 horas e então, peneiradas em malha 200 para homogeneizar o tamanho de partículas. Ao final deste tratamento os silicatos obtidos foram codificados como: APOC30-100, APOC30-140, APOC60-140, CLOC30-100, CLOC30-140 e CLOC60-140. Neste caso os números 30 e 60 se referem ao tempo de dispersão e os números 100 e 140 se referem ao teor de surfactante adicionado. As argilas organofilizadas com brometo de hexadecil tributil fosfônio modificado foram codificadas como APOCF30-100 e CLOCF30-100.

Caracterização

Os silicatos em camadas não modificados e modificados organicamente foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

Os equipamentos utilizados e as condições de operação adotadas nas caracterizações estão descritos abaixo.

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR dos silicatos foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹. Discos prensados de KBr/argila foram usados para caracterização dos silicatos não modificados e modificados organicamente.

Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40kV e 30mA, com um comprimento de onda $\lambda = \text{CuK}\alpha$, onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As argilas, não modificadas organicamente e purificadas foram examinadas em um intervalo de 2θ entre $1,5$ e $60,0^\circ$. As argilas modificadas organicamente bem como os híbridos PET/argila organofílica foram examinadas em um intervalo de 2θ entre $1,5$ e 12° . As curvas de DRX foram usadas para determinar o espaçamento interlamelar médio do plano basal (d_{001}) das argilas não modificadas e modificadas organicamente em suas formas puras e incorporadas aos híbridos de PET.

Análise Termogravimétrica (TG)

A caracterização termogravimétrica das argilas e dos híbridos foi conduzida em aparelho TG Shimadzu, modelo S1H, empregando uma quantidade de material em torno de 15 mg. As amostras foram aquecidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de ar, 50mL/min. As curvas de perda de massa foram registradas de 30 a 900°C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência do procedimento de purificação na remoção de matéria orgânica da bentonita natural AN, foi avaliada por FTIR e DRX. Os espectros de FTIR das bentonitas natural AN e purificada AP estão mostrados na Figura 1. Os espectros mostraram a presença de discretas bandas de absorção em torno de $2915\text{-}2848 \text{ cm}^{-1}$, para a bentonita AN (Figura 1a) que foram atribuídas à matéria orgânica. A pouca intensidade destas bandas sugere que a quantidade de matéria orgânica presente na bentonita AN é muito pequena, conforme mostrado na (Figura 1b) (espectro ampliado da bentonita AN). Notavelmente, estas bandas estão ausentes na bentonita AP (Figura 1a), indicando que o procedimento de purificação foi capaz de remover efetivamente os contaminantes orgânicos da bentonita AN.

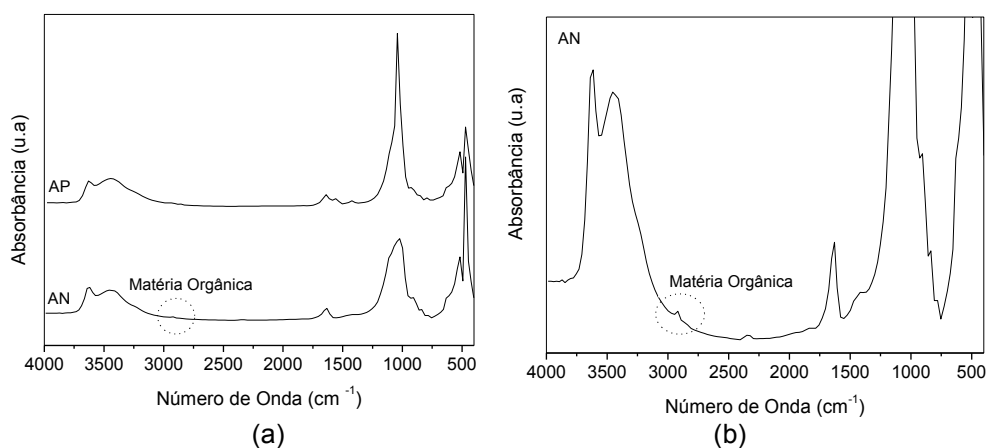


Figura 1 – Espectros no infravermelho: (a) bentonita natural AN e purificada AP, (b) ampliação da região da matéria orgânica para bentonita natural AN.

Os resultados de DRX das bentonitas natural AN e purificada AP apresentados na Figura 2 mostram que caulinita (C) e quartzo (Q) estão presentes na bentonita AN como minerais associados (Yermiyahu et al., 2005). Entretanto, os picos de caulinita estão ausentes na bentonita AP, indicando que a purificação da bentonita resultou não só na remoção de matéria orgânica, mas também na remoção de caulinita.

Os dados das perdas de massa das bentonitas AN, AP e CL estão mostrados na Tabela 1. Os valores percentuais das perdas de massa correspondente à perda de água residual foram de aproximadamente 6,67 % (74°C); 10,25 % (71°C) e 9,31 % (88°C) para as argilas AN, AP e CL, respectivamente. A perda de massa correspondente a desidroxilação do aluminossilicato foi de aproximadamente 3 % ($\sim 700^\circ\text{C}$) para as duas argilas (Souza Santos, 1992).

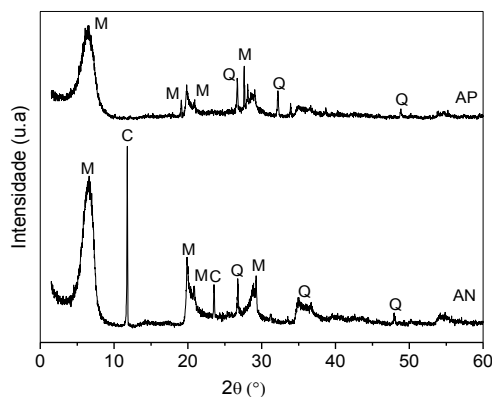


Figura 2 – Difratomogramas das bentonitas natural (AN) e purificada (AP).

Tabela 1 - Perdas de massa das das bentonitas natural (AN) e purificada (AP).

Amostras	1ª Etapa		2ª Etapa	
	Água residual		Deshidroxição	
	T _{Dmax} (°C)	Perda de Massa (%)	T _{Dmax} (°C)	Perda de Massa (%)
AN	74,02	6,67	720,25	3,63
AP	71,52	10,25	708,93	3,69
CL	88,52	9,31	708,29	3,38

Os espectros de FTIR dos sais orgânicos (C e CF) (Figura 3 (a) e (b)) e das argilas AP e CL modificadas com os referidos sais orgânicos, sob parâmetros diferentes de: tempo de mistura, tipo e teor de surfactante, estão apresentados na Figura 4 e 5, respectivamente.

As argilas AP e CL modificadas organicamente mostram bandas em aproximadamente 3720 cm⁻¹ atribuídas às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico próprio da argila e, em aproximadamente 3497 cm⁻¹, atribuídas às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida no silicato (Madejová, 2003; Cervantes-Uc et al., 2007). Nos espectros dos sais orgânicos (Figura 3 (a) e (b)) observa-se o surgimento de duas bandas em 2918 e 2849 cm⁻¹ e 2909 e 2839 cm⁻¹, correspondentes aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo CH₂ e a presença de uma banda na região de 1470 cm⁻¹ e 1473 cm⁻¹ correspondentes à deformação assimétrica dos grupos CH₃ e CH₂. (Madejová, 2003; Cervantes-Uc et al., 2007). Comparando os espectros das bentonitas modificadas com Cetremide (APOC) e com brometo de hexadecil tributil fosfônio modificado (APOCF), pode-se observar que os mesmos são muito semelhantes, evidenciado que o processo de organofilização adotado neste estudo foi eficiente na preparação de argilas organofílicas independente dos parâmetros estudados.

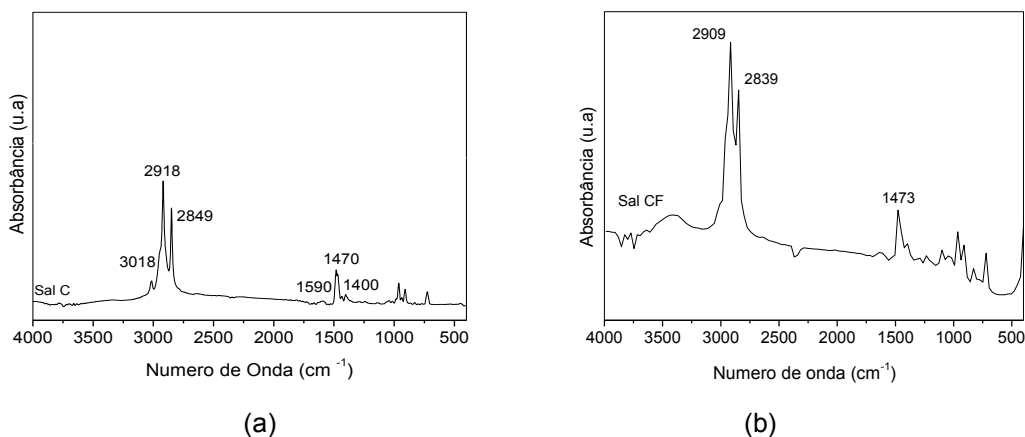
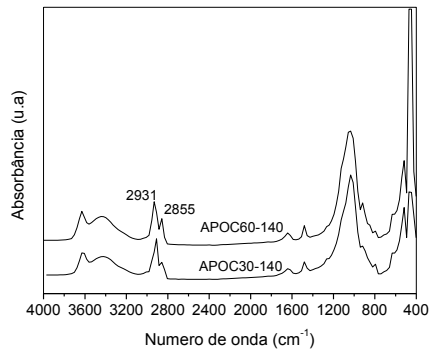
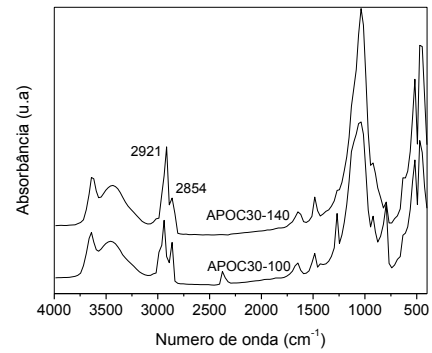


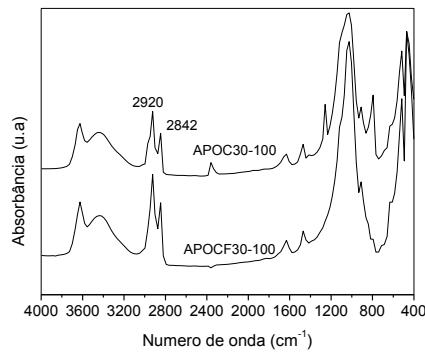
Figura 3 - Espectros no infravermelho dos sais orgânicos: (a) sal orgânico Cetremide (C); (b) sal orgânico brometo de hexadecil tributil fosfônio modificado (CF) utilizados no processo de organofilização das argilas AP e CL.



(a)

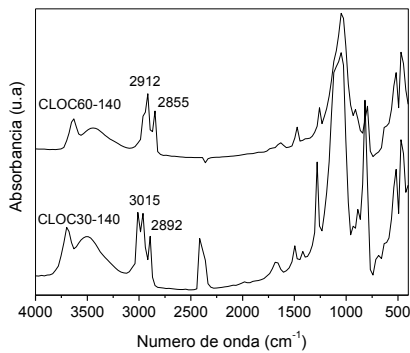


(b)

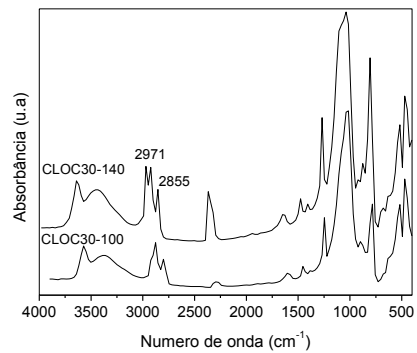


(c)

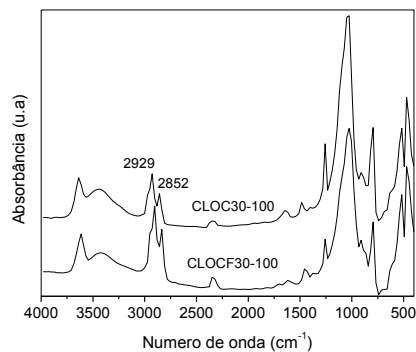
Figura 4 - Espectros no infravermelho da bentonita purificada e modificada empregando diferentes parâmetros de organofilização: (a) tempo de mistura (APOC 30-140, APOC 60-140); (b) teor de surfactante (APOC 30-100, APOC 30-140) e (c) tipo de surfactante (APOCF30-100, APOC 30-100).



(a)



(b)



(c)

Figura 5 - Espectros no infravermelho da argila comercial organofilizada em diferentes parâmetros de organofilização: (a) tempo de mistura (CLOC 30-140, CLOC 60-140); (b) teor de surfactante (CLOC 30-100, CLOC 30-140) e (c) tipo de surfactante (CLOCF 30-100, CLOC 30-100).

Os difratogramas das argilas AP e CL modificadas organicamente, empregando diferentes parâmetros de organofilização, estão apresentados nas Figuras 6-10. As argilas AP e CL apresentam valores de distância interplanar basal (d_{001}) correspondentes a 1,56 nm e 1,47 nm, respectivamente e após a modificação orgânica estes valores aumentaram. Isto confirma a obtenção (síntese) de argila organofílica.

As Figuras 6 e 7 mostram a influência do tempo de mistura na modificação orgânica das argilas AP e CL, respectivamente. De acordo com os difratogramas, fica evidenciado que o tempo de mistura teve pouca influência na morfologia dos silicatos. Observa-se também que a argila proveniente de indústria local apresenta características semelhantes à comercial quando submetida às mesmas condições de organofilização.

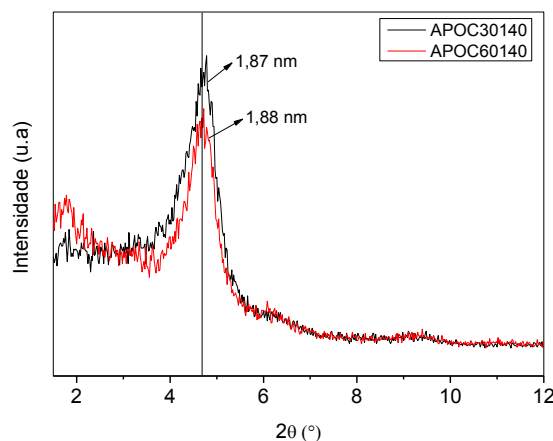


Figura 6 - Difratogramas da bentonita AP modificada organicamente com o surfactante Cetremide (C) empregando períodos de tempo de mistura equivalentes a 30 e 60 minutos e quantidade de surfactante correspondente a 140% da CTC da argila.

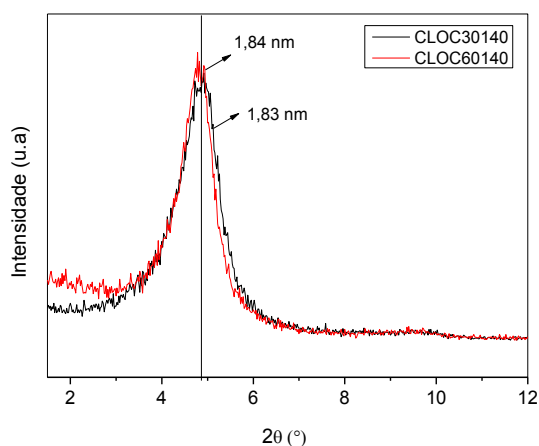


Figura 7 - Difratogramas da montmorilonita CL modificada organicamente com o surfactante Cetremide (C) empregando períodos de tempo de mistura equivalentes a 30 e 60 minutos e quantidade de surfactante correspondente a 140% da CTC da argila.

Outro parâmetro de organofilização avaliado neste estudo foi à quantidade de surfactante utilizado na modificação orgânica das argilas. Como o tempo de mistura praticamente não afetou no espaçamento interplanar basal das argilas, as dispersões das argilas foram preparadas e mantidas sob agitação mecânica por período de 30 minutos, adicionando-se quantidades de surfactante (Cetremide) equivalente a 100 e 140% da CTC da argila. De acordo com os dados apresentados nas Figuras 8 e 9 fica evidenciado que o teor de surfactante também teve pouca influência nas características da bentonita organofílica obtida.

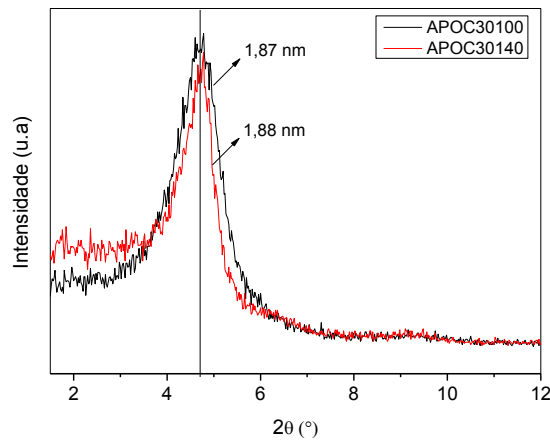


Figura 8 - Difratogramas da bentonita AP modificada organicamente com o surfactante Cetremide (C) empregando período de tempo de mistura equivalente a 30 e quantidades de surfactante correspondentes a 100 e 140% da CTC da argila.

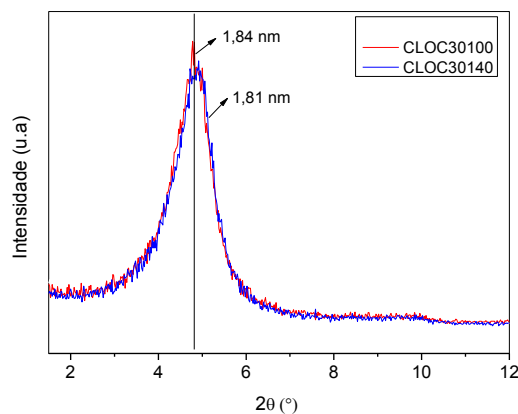


Figura 9 - Difratogramas da montmorilonita CL modificada organicamente com o surfactante Cetremide (C) empregando período de tempo de mistura equivalente a 30 e quantidades de surfactante correspondentes a 100 e 140% da CTC da argila.

Na Figura 10 está apresentada a influência do tipo de surfactante na modificação orgânica da bentonita AP. Os resultados mostram que a distância interplanar basal (espaçamento basal d_{001}), da bentonita AP aumentou depois que esta bentonita foi organofilizada com os sais orgânicos Cetremide (C) e Fosfônio modificado (CF). Os aumentos nos espaçamentos interlamelares foram de aproximadamente 39 e 64 % para bentonita purificada organofilizada com Cetremide (APOC30100) e com o Fosfônio modificado (APOCF30100), respectivamente, confirmando assim, a intercalação dos cátions orgânicos entre as galerias da AP e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas. A distância interplanar basal da bentonita purificada modificada com fosfônio modificado (APOCF30100) foi superior a da bentonita purificada modificada com o Cetremide (APOC30100). Isto pode ser atribuído ao maior volume das cadeias alquílicas no fosfônio.

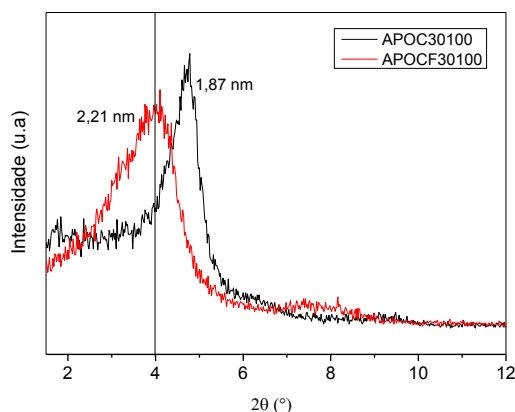


Figura 10 – Difratogramas da bentonita AP modificada organicamente com os surfactantes Cetremide (C) e fosfônio modificado (CF) empregando período de tempo de mistura equivalente a 30 e quantidade de surfactante correspondente a 100% da CTC da argila.

Embora os surfactantes amônio sejam comercialmente os sais orgânicos mais utilizados na preparação das argilas organofílicas, estes surfactantes geralmente apresentam baixa estabilidade térmica e podem ocasionar a degradação térmica do polímero quando temperaturas acima de 200 °C são empregadas na preparação de nanocompósitos poliméricos, como por exemplo, no caso dos nanocompósitos de PET/argila. Por esta razão surfactantes a base de fosfônio estão sendo usados em substituição aos a base de amônio por apresentarem maior estabilidade térmica (Maiti et al., 2002; Xie et al., 2002; Calderon et al., 2008).

As Figuras 11 mostram as curvas de TG para as argilas modificadas com os sais orgânicos C e CF. Estas curvas podem ser separadas em quatro regiões: (I) eliminação de água livre abaixo de 150 °C; (II) eliminação de substâncias orgânica entre 150 e 550 °C; (III) desidroxilação da montmorilonita entre 550 e 700 °C e eliminação de resíduos carbonáceos (Lezcsynska et al., 2007). De acordo esta figura e Tabela 2 fica evidenciada que os percentuais de água nas argilas organofílicas foram inferiores aos apresentados pelas argilas não modificadas (Tabela 1), indicando que o caráter hidrofílico das argilas foi sensivelmente reduzido com a modificação orgânica. De acordo com Madejová (2003), existem pelo menos duas razões porque as argilas organofílicas contem menos água livre do que os minerais inorgânicos puros – o grande tamanho dos cátions orgânicos ocupa fisicamente o espaço que a água poderia ocupar em um sistema inorgânico e a menor energia de hidratação dos cátions orgânicos. Observa-se também que, para as argilas organofílicas, as temperaturas em que ocorrem as perdas de água livre são inferiores às apresentadas pelas argilas não modificadas. Uma explicação para tal comportamento pode ser dada em termos da natureza hidrofóbica do surfactante. Uma vez que moléculas de água residual nas argilas organofílicas estão contidas nos espaços ('poros') entre os íons quaternários de amônio ou de fosfônio interlamelar (Lagaly et al., 2006), ao invés de estar diretamente associada com o surfactante, elas estão ligadas fracamente e, portanto, sua eliminação ocorre em temperaturas mais baixas.

As perdas de massa, atribuídas à degradação dos surfactantes (região II) estão também apresentadas nas Figuras 11 e Tabela 2. Os percentuais de surfactante nas argilas organofílicas com o sal Cetremide (C) foram superiores aos apresentados pelas argilas organofílicas com o fosfônio modificado (CF). Entretanto, a maior estabilidade termo-oxidativa foi apresentada pelas argilas organofílicas com os sais CF conforme indicado pelos maiores valores de temperatura de início de decomposição do surfactante (T_{ID}) para as argilas APOCF e CLOCF. Isto era esperado uma vez que o sal alquil fosfônio é mais estável termo-oxidativamente do que o sal amônio-Cetremide (C) (Tabela 2). De acordo com Xie et al., 2001, a estabilidade térmica de argilas organofílicas depende do tipo de cátion orgânico, comprimento e número de cadeias alquílicas. De uma forma geral, todas as argilas organofílicas neste estudo podem ser empregadas na preparação de nanocompósitos à base de PET, utilizando a técnica de intercalação por fusão, pois de acordo com a Tabela 2, as temperaturas de decomposição de todas elas são superiores a temperatura de processamento do PET (260 °C). Contudo, as argilas modificadas com os sais CF são mais indicadas para processamentos em elevadas temperaturas já que estas se decompõem em temperaturas superiores a 300 °C. A elevada estabilidade térmica de argilas organofílicas com sais a base de alquil fosfônio também foi reportada na literatura (Xie et al., 2002; Patel et al., 2007).

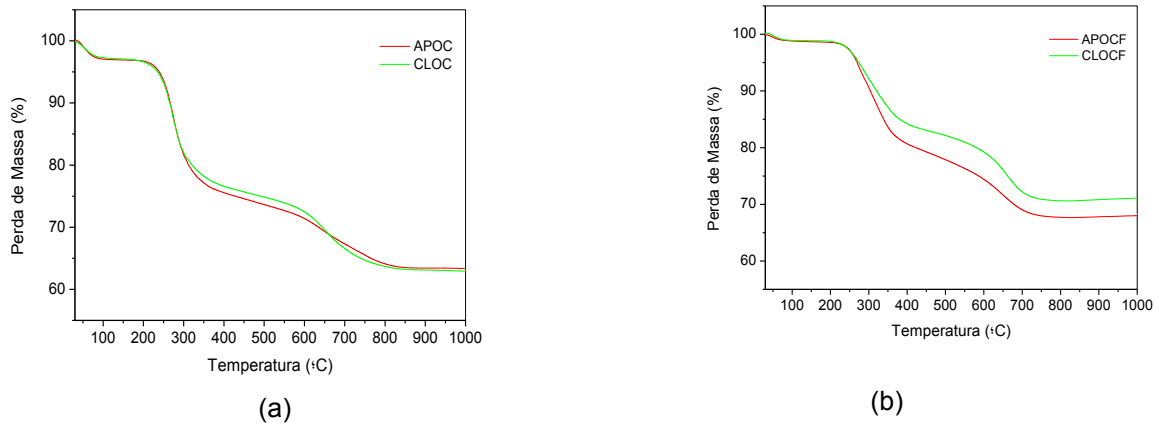


Figura 11- Curvas de análise termogravimétrica das argilas modificadas com o sal Cetremide C (a) e o sal fosfônio modificado (CF) (b).

Tabela 2 - Perdas de massa das argilas organofílicas.

Amostras	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	Perda de água residual		Perda de sal orgânico		Perdas de água de hidroxilas e resíduos carbonáceos	
	T _{Dmax} (°C)	%	T _{ID} (°C)	%	T _{Dmax} (°C)	%
Sal C	-	-	200	93,65	-	-
APOC	50,55	3,24	192	21,57	652,51	11,99
CLOC	53,01	2,66	176	20,68	650,94	13,58
Sal CF	-	-	344	49,12	-	-
APOCF	49,27	1,31	212	18,50	646,37	12,42
CLOCF	49,49	1,01	203	15,64	660,77	12,51

T_{ID} – temperatura de início da decomposição.

Os difratogramas dos híbridos PET/argilas organofílicas contendo 1 % em massa de argila estão apresentados nas Figuras 12. Verifica-se que os espaçamentos basais (d_{001}) de todas as argilas modificadas com o sal C aumentaram quando incorporadas na matriz PET. Os resultados obtidos destas análises evidenciam que os parâmetros de organofiliação estudados (tempo de mistura e teor de surfactante), bem como o tipo de argila incorporada na matriz influenciaram na morfologia dos nanocompósitos de PET. As Figuras 12 (a) e (b) mostram que nanocompósitos com morfologia intercalada foram obtidos para os híbridos PET/APOC60-140, PET/CLOC30-100, PET/CLOC30-140 e PET/CLOC60-140 e uma tendência a morfologia esfoliada para os híbridos para os sistemas PET/APOC30-100 e PET/APOC30-140. Segundo Kawasumi et al. (1997), Cho & Paul (2001) e Sánchez-Solís et al. (2004) o sucesso na esfoliação dos silicatos em camadas está associado com a presença de fortes interações entre a argila e as cadeias poliméricas, portanto, a afinidade polímero/argila é essencial para se ter dispersão das cargas na matriz polimérica e, assim favorecer a obtenção de nanocompósitos com morfologia intercalada ou esfoliada. Fica evidenciado também que as argilas provenientes de empresa local podem ser usadas com sucesso na preparação de nanocompósitos a base de PET uma vez que estas argilas apresentaram comportamentos semelhantes à da montmorilonita comercial.

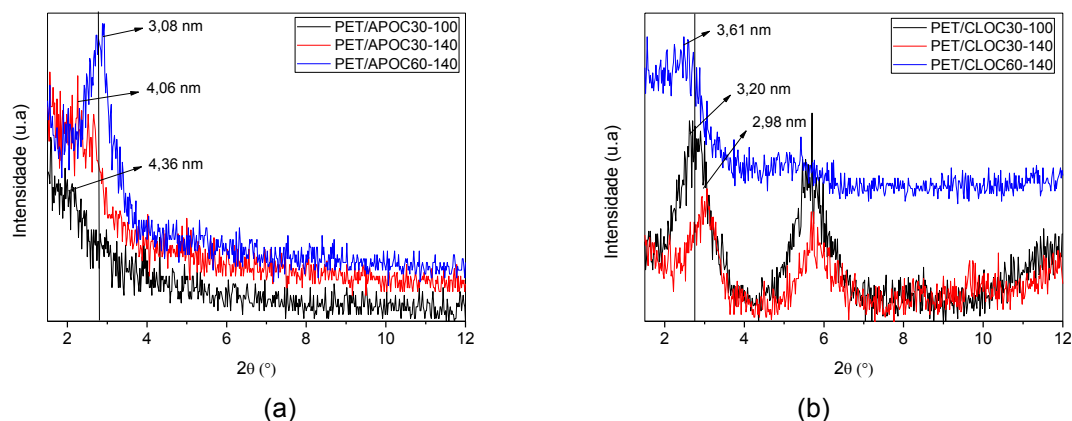


Figura 12 - Difratogramas dos híbridos PET/argilas organofílicas contendo 1 % em massa de argila modificada com o sal Cetremide (C) organofilizada no tempo de mistura de 30 e 60 minutos e na quantidade de surfactante equivalente a 100 e 140 % da CTC da argila.

CONCLUSÕES

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

A intercalação de cátions quaternários de amônio entre as galerias da bentonita purificada (AP) foi avaliada por FTIR e DRX. Os resultados destas análises confirmam a preparação de bentonitas organofílicas. Estas análises também mostraram que o tempo de mistura e o teor de surfactante teve pouca influência nas propriedades das argilas organofílicas obtidas. Por outro, lado o tipo de surfactante influenciou no tipo de argila organofílica obtida.

Os resultados de TG mostraram que a modificação orgânica das argilas AN, AP e CL com os sais orgânicos (C e CF) resultou na obtenção de argilas organofílicas com uma melhor estabilidade termooxidativa, especialmente, para as amostras organofilizadas com o surfactante CF. Estas argilas também apresentaram os maiores valores de distância interplanar basal.

Os difratogramas dos híbridos PET/argila evidenciaram que nanocompósitos com morfologia intercalada e predominantemente esfoliada foram obtidos quando 1 % das argilas organofilizadas com o sal C foram incorporados na matriz polimérica PET.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN) e à Braskem/BA pelo fornecimento da bentonita e do PET, respectivamente ao CNPq/PIBIC pelo apoio na forma de auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CALDERON, J. U.; LENNOX, B.; KAMAL, R. Thermal stable phosphonium-montmorillonite organoclays. *Applied Clay Science*, 40, p. 90-98, 2008.
- CAMARGO, O. A., MARIZ, A. C., JORGE, J. A., **Métodos de análises química, mineralógica e física de solos**. J. M. A. S., 44 - 47, 1896.
- CERVANTES-UC; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. M.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; GARFIAS-MESÍAS, L. F.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA - FTIR. *Thermochemica Acta*. v. 457, p. 92-102, 2007.
- CHO, J.; Paul, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, v. 42, p.1083-1094, 2001.
- COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. *Química Nova*, v. 30, p. 1282-1294, 2007.
- KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A.; Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay. *Macromolecules*, v. 30, p. 6333-6338, 1997.
- 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.

- LEITE, I. F., SOARES, A. P., CARVALHO, L. H., MALTA, O. M. L., RAPOSO, C. M. O., SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites, **J Therm Anal Calorim**, *Article in press*, 2009.
- LESZCZYNSKA, A.; NJUGUNA J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement, **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007.
- LESZCZYNSKA, A.; NJUGUNA J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes, **Thermochimica Acta**, v. 454, p. 1-22, 2007.
- MAITI, P.; NAM, P. H.; OKAMOTO, M. Influence of crystallization on intercalation, morphology and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 35, p. 2042-2049, 2002.
- MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies, **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.
- MADEJOVÁ, J. FTIR: techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p.1-10, 2003.
- PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability, **Applied Clay Science**, v. 35, p. 194-200, 2007.
- RAMOS FILHO, F. G.; MELO, T. J. A.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites base don polypropylene and bentonite, **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 383-392, 2005.
- SAUJANYA, C. & RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. **Polymer**, v. 42, p. 6723-6731, 2001.
- 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.
- SILVA, S.M.L., ARAUJO, P.E.R., MORAIS, K.R.F., CANEDO, E., CARVALHO, L.H., RAPOSO, C. M. O., Effect of Clay/Water Ratio During Bentonite Clay Organophilization on the Characteristics of the organobentonites and Its Polypropylene Nanocomposites, **Polymer Engineering and Science**, 2009.
- SOUZA SANTOS, P. de. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 1989.
- SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 2, Edgard Blucher Ltda, 2 Ed. Revisada e Ampliada. São Paulo 1992.
- ULTRACKI, L. A., **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Rapra, 2004.
- 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. 339-350, 2001.
- XIE, W.; XIE, R.; PAN, W.; HUNTER, D.; KOENE, BRYAN, TAN, L., VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites, **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4837-4845, 2002.
- 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.
- YERMIYAHU, Z.; LAPIDES, I.; YARIV, S. Thermo-XRD-analysis of montmorillonite treated with protonated congo-red. Curve fitting. **Applied Clay Science**, v. 30, p. 33-41, 2005.
- al M, Sarkaya Y. **J Therm Anal Cal**. 2008;91:835.