

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

PURIFICAÇÃO E ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS PARA  
USO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Ariel Elder Zanini

Campina Grande  
Março/2008

---

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

**PURIFICAÇÃO E ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS PARA  
USO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Ariel Elder Zanini

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

Orientador: Dra. Laura Heker de Carvalho

Co-orientador: Dr. Marcelo Embiruçu

Agência Financiadora: FAPESB/CBB/CNPq

Campina Grande

Março/2008

---

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

Z31p

2008 Zanini, Ariel Elder

Purificação e organofilização de argilas betonitas para uso em nanocompósitos poliméricos / Ariel Elder Zanini. — Campina Grande, 2008.

119f. : il

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

Referências.

Orientadores: Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho; Dr. Marcelo Embiruçu.

1. Argilas Betoníticas. 2. Seleção e Purificação. 3. Organofilização. I. Título.

CDU 679.861(043)

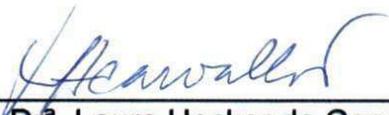
---

**PURIFICAÇÃO E ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS PARA USO EM  
NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

**Ariel Elder Zanini**

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

Banca Examinadora:

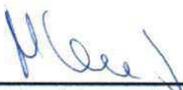


---

**Drª. Laura Hecker de Carvalho**

**Orientadora**

**UAEMa- UFCG**



---

**Dr. Marcelo Embiruçu**

**Co-Orientador**

**UFBa**

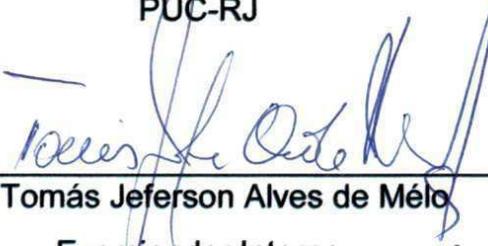


---

**Dr. José Roberto Moraes D'Almeida**

**Examinador Externo**

**PUC-RJ**



---

**Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo**

**Examinador Interno**

**UAEMa-UFCG**

**UFCG/BIBLIOTECA**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho limitado à infinita lista dos que me ajudaram a chegar até aqui, em especial a Alba que nunca colocou limites na minha vocação de aprender.

### Mensagem:

**Si** para recobrar lo recobrado  
debi perder primero lo perdido  
si para conseguir lo conseguido  
tuve que soportar lo soportado.

**Si** para estar ahora enamorado  
fue menester haber estado herido,  
tengo por bien sufrido lo sufrido,  
tengo por bien llorado lo llorado.

**Porque** después de todo he comprobado  
que no se goza bien de lo gozado  
sino después de haberlo padecido.

**Porque** después de todo he comprendido  
que lo que el árbol tiene de florido  
vive de lo que tiene sepultado.

[Francisco Luis Bernárdez]

## VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Químico pela Universidad Tecnologica Nacional (U.T.N.),  
Argentina (1971).

Especialista em Química Macromolecular, Plastoquímica e Cinética Química  
pela Universidad Tecnologica Nacional (U.T.N.), Argentina (1975).

Especialista em Metodologia do Ensino Superior pela Universidad Tecnologica  
Nacional (U.T.N.), Argentina (1975).

---

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são para a mesma lista dos que me ajudaram a chegar até aqui, em especial a:

**Alba**, porque é Alba.

A Professora **Laura Heker de Carvalho**, pela sua capacidade de luta incansável, matéria prima para uma sociedade que todos merecemos e desejamos.

O Professor **Marcelo Embiruçu**, pela sua vocação de acreditar nos seus semelhantes e de abrir as portas para quem necessitar.

**Marcelo Cezario**, pela abertura oferecida ao meu trabalho, à doação de todas as informações que dispunha e a facilitação de muitas possibilidades para obtermos resultados.

A Professora **Suédina Maria de Lima Silva**, por ter guiado meus primeiros passos em este tema.

O Professor **Tomás Jeferson Alves de Mélo**, porque colocou uma linha divisória entre minha propostas e o que era necessário.

**Eduardo Canedo**, pela valiosa colaboração prestada nos aspectos teóricos da lei de Stokes.

**Instituições:** UFCG, UFBA, FAPESB, CBB, LYONDELL.

Um destaque muito especial à minha **FAMÍLIA** e à minha **ESCOLA** sem as quais nada seria.

## Purificação e Organofilização de Argilas Bentonitas para Uso em Nanocompósitos Poliméricos

### RESUMO

Na atualidade as argilas representam um importante segmento dentro dos mais diversos tipos de indústrias. É notório o incremento na demanda e o aparecimento de novos campos de aplicação para este tipo de material e, evidentemente, isto é resultado de suas características e propriedades. Sua fácil extração e baixo custo sustentam constantes pesquisas para diversificar seus usos. O mais novo resultado destas investigações surge com a possibilidade de utilizar estas argilas para constituir nanocompósitos poliméricos onde, melhoras significativas nas propriedades dos polímeros, podem ser alcançadas em baixos níveis de carregamento (< 5%). O desafio é garantir que estas propriedades sejam mantidas durante a vida útil dos mesmos. Para isto, é necessário eliminar impurezas, presentes nas argilas, que possam causar degradação e provocar envelhecimento prematuro dos nanocompósitos. A qualidade dos nanocompósitos é função, entre outros fatores, da pureza da argila utilizada como reforço. O objetivo deste trabalho é estudar formas de seleção, purificação e organofilização de argilas Bentonitas visando sua aplicação em nanocompósitos poliméricos. Para tanto, dois métodos diferentes de purificação foram utilizados, sozinhos ou combinados, e as argilas resultantes foram organofilizadas e incorporadas a uma matriz polimérica. Os nanocompósitos, argilas organofílicas e naturais, purificadas ou não, foram caracterizados.

Purification and Organofilization of Bentonite Clays as Polymeric  
Nanocomposite Use

**ABSTRACT**

Nowadays the clays represent an important segment in several different industries. The increased demands of these materials are widely known and have prompted the appearance of new field applications based on their characteristics and properties. Their easy extraction and low cost support continuous researches to diversify their use. The newest result of these investigations is the use of these clays to manufacture polymer nanocomposites, i.e., hybrid polymer/clay systems which display improved properties, if compared with the neat polymer, at low loading levels (<5%). The challenge is to guarantee that these properties will be maintained during the material lifecycle. Therefore, clay impurities, which can cause premature polymer degradation, must be removed if quality nanocomposites are to be obtained. In this work different ways to select and purify bentonites clays to be used as reinforcing fillers in polymer nanocomposites were investigated. Two different methods of purification were used, isolated or combined, and the resulting purified clays were organically modified and incorporated into a polymer matrix. The nanocomposites, organophilic and natural clays, purified or not, were characterized.

## PUBLICAÇÕES

- Zanini, A. E.; Araújo, P. E. R.; Raposo, C. M.; Carvalho, L. H.; Embiruçu, M.; Silva S. M. L.; “Bentonite purification procedures and effects on the morphology of polymer nanocomposites”, **Anais do COMAT**, Rio de Janeiro, (2007);
- Zanini, A. E.; Carvalho, L. H.; Embiruçu, M., “Bentonite purification by selective montmorillonite removal using Stokes law: aggregation effects”, **Proceedings of The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting (PPS – 23)**, P03–101, Salvador-BA, Maio, (2007);
- Zanini, A. E.; Carvalho, L. H.; Embiruçu, M.; Fernandes, P. C.; Silva, S. M. L., “Purificação de uma argila bentonita usando a lei de Stokes”, **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 0434, Campina Grande-PB, Outubro, (2007);
- Zanini, A. E.; Embiruçu, M.; et al., “Comprovação da agregação das bentonitas em suspensões aquosas elutriadas, peneiradas e desagregadas, por medição dos diâmetros relativos”, **Anais do Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química (XVI CONEEQ)**, Curitiba-PR, Janeiro, (2007);
- Zanini, A. E.; Embiruçu, M.; et al., “Um Procedimento Para a Calibração Volumétrica e Diametral de Vidrarias em Geral”, **Anais do Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química (XVI CONEEQ)**, Curitiba-PR, Janeiro, (2007);
- Zanini, A. E.; Santos, I. T. Q. P.; Carvalho, L. H.; Embiruçu, M., “Seleção e purificação de argilas bentoníticas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos: separação por fluxo cruzado”, **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (17. CBECiMat)**, 409-004 , Foz de Iguaçu-PR, Novembro, (2006).

## SUMÁRIO

	Pag.
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
CAPÍTULO I. Introdução e Objetivos	1
I.1. INTRODUÇÃO	1
I.2. OBJETIVOS	5
CAPÍTULO II. Revisão Bibliográfica	7
II.1. ARGILAS BENTONÍTIICAS	7
II.2. CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍTIICAS	13
II.3. ARGILAS BENTONÍTIICAS BRASILEIRAS	15
II.4. PURIFICAÇÃO E INTERCALAÇÃO DE ARGILAS	18
II.4.1. Purificação de Argilas	18
II.4.2. Intercalação de Cátions Orgânicos em Argilas	20
II.5. NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA	25
II.5.1. Métodos de Preparação de Nanocompósitos Poliméricos	25
II.5.2. Classificação dos Nanocompósitos Poliméricos	26
II.5.3. Propriedades dos Nanocompósitos Polímero/Argila	28
II.6. O POLIPROPILENO	30
II.6.1. Breve Histórico	30
II.6.2. Uso do Polipropileno em Nanocompósitos Poliméricos	30
CAPÍTULO III. A Lei de Stokes e a Separação de Argilas por Processo de Elutriação	32
III.1. A LEI DE STOKES	32

III.2. PURIFICAÇÃO POR ELUTRIAÇÃO	35
III.3. APLICAÇÃO DA LEI DE STOKES NA SEPARAÇÃO DE ARGILAS POR ELUTRIAÇÃO	40
III.3.1. Modelos para as Propriedades	40
III.3.2. Purificação por Elutriação	42
III.3.2.1. A Lei de Stokes como Fundamento para a Elutriação	43
III.3.2.2. Verificações da Coluna ou Elutriador	45
III.3.2.3. Preparação das Amostras	46
CAPÍTULO IV. Materiais e Métodos	48
IV.1. MATERIAIS	48
IV.1.1. Cargas	48
IV.1.2. Matriz	49
IV.1.3. Sal Quaternário de Amônio	49
IV.2. MÉTODOS	50
IV.2.1. Determinação do Tamanho de Partícula	50
IV.2.2. Remoção da Matéria Orgânica	51
IV.2.3. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica	51
IV.2.4. Organofilização das Bentonitas	52
IV.2.5. Difração de Raios X	53
IV.2.6. IVTF (Espectroscopia no Infravermelho)	54
IV.2.7. TGA (Termogravimetria)	54
IV.2.8. Análises Químicas	54
IV.2.9. Absorção Atômica (AA)	54
IV.2.10. Método de Incorporação das Argilas Organofílicas ao PP	55
IV.2.10.1. Teor de Agente Organofílico Incorporado	56
CAPÍTULO V. Resultados e Discussão	58
V.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS NATURAIS	58
V.1.1. Caracterização Química	58
V.1.2. Difração de Raios-X	59
V.1.3. Espectroscopia no Infravermelho	61
V.1.4. Análise Termogravimétrica	63
V.2. PURIFICAÇÃO DAS ARGILAS	65

V.2.1. Remoção de Matéria Orgânica	65
V.2.2. Resultados da Purificação por Elutriação	68
V.2.2.1. Estudo sobre a Validade do Uso da Elutriação na Separação Granulométrica das Argilas	68
V.2.2.2. Reversão Catiônica – Potencialidade do Uso da Coluna como Reator Químico	74
V.2.2.3. Agregação das Esmectitas	81
V.3. ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS E INCORPORAÇÃO A UMA MATRIZ DE POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ÁCIDO MALÉICO	86
CAPÍTULO VI. Conclusões	91
CAPÍTULO VII. Sugestões para Trabalhos Futuros	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXO A. Propriedades e Informações Adicionais de Materiais e Métodos e Resultados Experimentais Complementares	108
A.1. PROPRIEDADES E INFORMAÇÕES ADICIONAIS DE MATERIAIS E MÉTODOS	108
A.1.1. Método de Azul de Metileno Proposto por Chen et al. (1974)	112
A.1.1.1. Preparação da Solução de Azul de Metileno	112
A.1.1.2. Medição da Adsorção	113
A.1.1.3. Cálculo do Valor da CTC	113
A.1.2. Procedimento Experimental para as Análises de Absorção Atômica (AA)	115
A.1.2.1. Preparação do Material	115
A.1.2.2. Determinação de Sódio	115
A.1.2.3. Determinação de Cálcio	117
A.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS COMPLEMENTARES	119

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela II.1. Classificação das esmectitas segundo suas características estruturais e composição química ( $x = 0,333$ por cada meia cela; cada meia cela contém 4 Si).	11
Tabela II.2. Classificação das esmectitas da Tabela II.1 na posição relativa com os grupos mineralógicos semelhantes (Romero & Barrios, 2001).	12
Tabela III.1. Dimensões geométricas da coluna separadora.	38
Tabela III.2. Condições utilizadas para o dimensionamento da separação.	46
Tabela V.1. Resultados da análise química das bentonitas.	59
Tabela V.2. Designação dos picos de DRX obtidos para as argilas investigadas.	61
Tabela V.3. Designação dos modos vibracionais no FTIR das argilas investigadas.	63
Tabela V.4. Comparação entre os resultados obtidos e os esperados na separação por elutriação.	70
Tabela V.5. Ajuste da lei de Stokes aos dados experimentais ( $C=2,1000$ ).	72
Tabela V.6. Ajuste da lei de Stokes aos dados experimentais ( $C=1,1800$ ).	73
Tabela V.7. Resultados obtidos por AA para a água de processo injetada na elutriação e a água portadora da argila.	76
Tabela V.8. Cálculo da redução do quartzo baseada nos valores de DRX.	81
Tabela V.9. Densidades calculadas com a lei de Stokes usando diâmetros de particular obtidos pelo granulômetro.	85
Tabela A.1. Propriedades da argila sódica Argel 51.	109
Tabela A.2. Propriedades da argila sódica Brasgel FF.	110

Tabela A.3. Propriedades do Polipropileno (PP-g-MA) Polybond®3200.	111
Tabela A.4. Limites máximos e mínimos das soluções de NaCl.	116
Tabela A.5. Limites máximos e mínimos das soluções de CaCl <sub>2</sub> .	117
Tabela A.6. Resultados experimentais do método de separação por elutriação.	119

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura II.1. Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita (Romero & Barrios, 2001).	10
Figura III.1. Coluna de elutriação.	36
Figura III.2. Diferenciação cromática obtida por elutriação.	37
Figura III.3. Densidade e viscosidade da água em função da temperatura.	41
Figura III.4. Densidade da Bentonita Expandida em Função do Percentual de Montmorilonita (MMT).	42
Figura V.1. DRX das argilas Argel (AN) e Brasgel (BN): montmorilonita (M), quartzo (Q) e caulinita (K) (a.u.: unidade arbitrária).	60
Figura V.2. Espectros de FTIR das argilas bentonitas Argel e Brasgel.	62
Figura V.3. Termogramas das argilas Argel (AN) e Brasgel (BN).	64
Figura V.4. DRX das argilas Argel e Brasgel nas formas naturais (AN e BN) e purificadas (AP e BP).	65
Figura V.5. Espectros no infravermelho das argilas Argel e Brasgel naturais (AN e BN) e purificadas (AP e BP) por remoção de matéria orgânica. Em (B) detalhe evidenciando o baixo teor de matéria orgânica presente na argila natural AN.	66
Figura V.6. Termogramas da argila Argel purificada: elutriada (1); elutriada e removida a matéria orgânica (2).	68
Figura V.7. Fotos mostrando a zona onde se expande o diâmetro da coluna (esquerda) e o resultado da interrupção do fluxo (direita).	74
Figura V.8. À esquerda (a) difratograma (DRX) com os valores de espaçamento basal para a argila sódica sem elutriar e para as frações “Fina” e “Grossa” da elutriação (MMT-Ca: 6,10; MMT-Na: 7,80; Quartzo: 26,70); à direita (b) difratograma (DRX) de Lee & Lee (1999).	77
Figura V.9. Detalhe do valor referente ao difratograma (DRX) da Figura V.8: pico 3,3386 Å (26,70, quartzo) em todas as argilas e pico 3,1426 Å	78

(28,4 $\theta$ , Na) apenas na argila não elutriada.

Figura V.10. Difratoograma de DRX da argila Brasgel natural (a) e das 79  
frações elutriadas a 2 g/min.

Figura V.11. Difratoograma de DRX das amostras de argila bentonita 79  
sódica natural (a) e frações elutriadas (b e c).

Figura V.12. Gráfico das três amostras tratadas com etilenoglicol na 80  
quais elas apresentam o ângulo de 5,2 $^{\circ}$  (d001 de 16,994 Å)  
característicos desta substituição.

Figura V.13. Possíveis maneiras de agregação de partículas em argilas 84  
esmetíticas, propostas por Qian et al. (2000, 2001).

Figura V.14. Difratoograma de DRX das argilas elutriadas natural 86  
(sódica: ANZ; organofilizada: ANOZ) e elutriada e purificada por  
remoção de matéria orgânica (sódica: ARMOZ; organofilizada:  
APRMOZ).

Figura V.15. Difratoograma de DRX dos nanocompósitos de PP com 88  
argilas natural organofilizada (PP-g-MA-ANZO) e purificada  
organofilizada (PP-g-MA-APZO).

Figura V.16. Termogramas da argila Argel elutriada, removida a matéria 89  
orgânica e organofilizada em duas diferentes análises: ensaios (3) e  
(4).

Figura V.17. Termogramas da argila Argel elutriada, removida a matéria 90  
orgânica, organofilizada e intercalada com PP-G-MA em duas  
diferentes análises: ensaios (5), (6) e (7).

Figura A.1. Informações do Cetremide ou hexadeciltrimetilamonio 111  
brometo.

Figura A.2. Informações do granulômetro Malvern. 112

## SÍMBOLOS E ABREVIações

### *Símbolos Latinos*

$a$	: a absorvidade específica;
$A$	: absorvância de luz;
$AO$	: quantidade de argila organofílica no híbrido;
$a, b, k$	: parâmetros de calibração para a lei de Stokes;
$C$	: constante empírica de ajuste da lei de Stokes;
$C$	: concentração;
$CTC$	: valores de capacidade de troca catiônica;
$D$	: diâmetro;
$d_{001}$	: distância interplanar basal;
$F$	: fração cristalina;
$F_D$	: força de arraste;
$g$	: aceleração da gravidade;
$k$	: produto entre a absorvidade específica e o percurso do leito percorrido pela luz na cubeta;
$l$	: o percurso do leito percorrido pela luz na cubeta;
$m$	: massa;
$\overline{M}$	: massa molar média;
$R^2$	: coeficiente de correlação;
$Re$	: número de Reynolds;
$T$	: temperatura;
$T$	: valor da luz transmitida;
$T_g$	: temperatura de transição vítrea;
$U$	: velocidade;
$V$	: volume;
$x$	: fração percentual mássica da argila;

### *Símbolos Gregos*

$\delta$	: densidade;
----------	--------------

$\Delta$	: operador diferença;
$\Delta w$	: força de sustentação;
$\eta$	: viscosidade.

### *Outros Símbolos*

$2\theta, 2\Theta$	: ângulo de difração;
#	: número da malha.

### *Subscritos*

<i>AM</i>	: amostra;
<i>AO</i>	: argila organofilizada;
<i>Arg</i>	: argila;
<i>C</i>	: resíduo cristalino;
<i>HIB</i>	: híbrido;
<i>m</i>	: fusão;
<i>MMT</i>	: montmorilonita expandida;
<i>n</i>	: numérico;
<i>p</i>	: partícula;
<i>t</i>	: terminal;
<i>f</i>	: fluido;
<i>w</i>	: ponderal.

### *Abreviações*

1D	: nanocompósitos unidimensionais;
2D	: nanocompósitos bidimensionais;
3D	: nanocompósitos tridimensionais;
A	: Atriçada;
a.u.	: unidade arbitrária;
AA	: Absorção Atômica;
ABNT	: Associação Brasileira de Normas Técnicas;
Abs	: Absorvida;

ABS	: acrilonitrila butadieno estireno;
Ads	: Adsorvida;
AM	: azul de metileno;
AN	: argila Argel natural;
AN	: bentonita natural;
ANOZ	: argila natural organolifizada;
ANP	: argila não peneirada;
ANZ	: argila natural sódica;
AP	: argila Argel purificada;
AP	: argila peneirada seca;
AP	: bentonita purificada;
APOZ	: argila purufucada organolifizada;
AP-VU	: argila peneirada por via úmida;
APZ	: argila purificada sódica;
ARP	: argila retida na peneira;
BA	: Bahia;
BN	: argila Brasgel natural;
BP	: argila Brasgel purificada;
Ca-MMT	: montmorilonita na forma cálcica;
CBD	: método ditionito-citrato-bicarbonato;
CCT	: Centro de Ciência e Tecnologia;
CT	: Cátions Trocáveis;
CTC	: Capacidade de Troca Catiônica;
CTGás	: Centro de Tecnologia do Gás;
D.	: diâmetro;
DEMa	: Departamento de Engenharia de Materiais;
Dmax	: diâmetro máximo;
DRX	: Difração de Raios X;
DSC	: Calorimetria Diferencial de Varredura;
E	: Elutriado;
EDTA	: Etileno-Diamina-Tetraacetato di-Sódico;
EP	: Escola Politécnica;

EUA	: Estados Unidos da América;
F	: feldspato;
FTIR	: espectroscopia no infravermelho (infravermelho com transformada de Fourier);
H-MMT	: montmorilonita na forma ácida;
IVTF	: Espectroscopia no Infravermelho;
K	: caulinita;
LD	: dispersão de <i>laser</i> ;
M	: montmorilonita;
máx.	: máximo;
mín.	: mínimo;
MMT	: montmorilonita;
NA	: Não Aplicável;
Na-MMT	: montmorilonita na forma sódica;
NCP	: Nanocompósitos Poliméricos;
NE	: Não Elutriado;
NP	: Não Peneirada;
ODA	: cloreto de octadecil amônio (sal quaternário de amônio);
O-MMT	: montmorilonita organofílica;
P	: Peneirada;
PA	: Pró-Análise;
PA	: Poliamida;
PA-6	: Nylon-6;
PB	: Paraíba;
PET	: poli(tereftalato de etileno);
PMMA	: poli(metacrilato de metila);
PP	: polipropileno;
PP-g-MA-ANZO	: nanocompósito de PP com argila natural organolifizada, “graftizado” com anidrido maléico;
PP-g-MA-APZO	: nanocompósito de PP com argila purificada organolifizada, “graftizado” com anidrido maléico;
PR	: Perda ao Rubro;

PROTEC	: grupo de pesquisa Processos e Tecnologia;
PS	: poliestireno;
PU	: poliuretano;
Q	: quartzo;
Ret.	: Retido;
Ret. 200	: Retido em malha 200;
RI	: Resíduo Insolúvel;
RN	: Rio Grande do Norte;
RP	: Retido em Peneira;
S	: Solução;
SE	: Situação de Elutriação;
T	: Trabalho;
TGA	: Termogravimetria;
TOT	: tetraedro-octaedro-tetraedro;
UESB	: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia;
UFBA	: Universidade Federal da Bahia;
UFCG	: Universidade Federal de Campina Grande;
US	: Ultra-Som; argila tratada com ultra-som;
VU	: Via Úmida;
X	: número seqüencial da amostra.

# CAPÍTULO I

## Introdução e Objetivos

Este capítulo faz uma descrição dos objetivos, importância, originalidade, caráter, delimitação, dificuldade e motivação do trabalho realizado, itens chave para a caracterização de um trabalho de dissertação de mestrado.

### I.1. INTRODUÇÃO

As argilas em geral, e as bentoníticas em particular, têm ocupado espaços importantes em diferentes tipos de indústrias, e a cada dia seu uso é incrementado. Isto porque, devido à sua composição e estrutura, estas argilas apresentam propriedades específicas que as tornam úteis em aplicações bastante diversificadas como em cosméticos, na composição de fluidos para perfuração de poços de petróleo e em nanocompósitos poliméricos.

As argilas bentoníticas, além de serem abundantes e de baixo custo, apresentam granulometria fina (tamanho de partícula reduzido) e elevadas áreas específicas, podem sofrer substituições isomórficas e serem expandidas em água, o que torna possível a sua organofilização. Além disto, dispersões de bentonitas em água ou em outros solventes, apresentam características reológicas que as tornam úteis na perfuração de poços de petróleo (Santos, 1975).

Na última década, argilas bentoníticas, organicamente modificadas, têm sido utilizadas com sucesso na manufatura de uma nova classe de materiais conhecidos por “nanocompósitos poliméricos”. Estes são materiais híbridos em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas em uma matriz polimérica (Wang *et al.*, 2001). Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas (Tidjani & Wilkie, 2001), tais como as

argilas bentoníticas. Semelhante aos compósitos poliméricos convencionais, em nanocompósitos poliméricos cargas são utilizadas para melhorar as propriedades da matriz. Porém, neste caso, elevadas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardamento de chama e estabilidade dimensional são obtidas em baixos níveis de carregamento, tipicamente 1-5% em massa (Gilman, 1999; Awad *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2004; Xiao *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2005). Isto só é possível porque, nestes sistemas, as cargas não só possuem dimensões nanométricas, mas estão dispersas e interagindo com o polímero nesta escala dimensional (nanométrica) (Novak, 1993). Dentre os vários silicatos em camadas, as bentonitas têm sido uma das mais empregadas nos últimos anos como cargas para a obtenção destes híbridos. 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 & Radhakrishnan, 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 dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permite a modificação das superfícies, diminuindo a energia superficial e aumentando o espaçamento intercamada para intercalação do polímero (Qin *et al.*, 2003). Este tipo de troca iônica se faz necessária para os casos onde a argila vai ser incorporada em polímeros especialmente hidrofóbicos, apolares, tais como poliolefinas. Para o caso de polímeros polares como, por exemplo, o poli(tereftalato de etileno) (PET), é

possível obter nanocompósitos polímero/silicato em camadas empregando bentonita não modificada (Schonfeld & Lechner, 2004; Sánchez-Sólis *et al.*, 2004). Nanocompósitos polímero/argila têm sido obtidos com vários tipos de matrizes poliméricas. Dentre estas se cita: poli(metacrilato de metila) (PMMA) (Jash & Wilkie, 2005); Poliamida (Nylon-6) (Rodriguez-Sarmiento & Pinzón-Bello, 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); e o poli(tereftalato de etileno) (PET) (Saujanya & Radhakrishnan, 2001; Zhang *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005; Barber *et al.*, 2005).

Os métodos de preparação comumente empregados para tal finalidade são: polimerização *in situ* (diretamente na reação), intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão. O processo de intercalação por fusão é o mais interessante do ponto de vista comercial e de aplicabilidade. Isto porque, neste método, não são utilizados solventes, a produção em larga escala é facilitada e os equipamentos normalmente utilizados na manufatura de compósitos convencionais podem ser empregados para produzir nanocompósitos. Dependendo da dispersão das partículas de argila na matriz polimérica podem ser obtidos três tipos de estruturas: compósito convencional, nanocompósito intercalado ou nanocompósito esfoliado ou delaminado (Liu *et al.*, 2004). Dentre estes, os nanocompósitos esfoliados são os que apresentam propriedades mais elevadas.

Os principais obstáculos na obtenção de nanocompósitos poliméricos estão associados a **dificuldades** de dispersão de pequenas quantidades de uma carga mineral na matriz polimérica e à contaminação das argilas. Para que o polímero possa intercalar entre as galerias da argila, é necessário que esta expanda quando em contato com o polímero ou que seja incorporada a ele na forma expandida. O aumento da distância basal de silicatos em camadas pode ser obtido através de uma reação de organofilização onde sais alquil quaternários de amônio substituem cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ) da argila. Somente a fração esmectítica (montmorilonita) da argila é capaz de ser

organicamente modificada. Portanto, considerando que os contaminantes normalmente encontrados nestas argilas (quartzo, sílica, matéria orgânica) não são capazes de expandir e/ou de reagir com sais quaternários de amônio, para que as chances de sucesso na obtenção de um nanocompósito polimérico aumentem, é necessário que a esmectita seja pura.

As bentonitas, em seu estado natural, apresentam cor, composição e propriedades diversificadas, possibilitando diferentes aplicações. É preciso que as indústrias mineradoras selecionem estes argilominerais como matérias-primas específicas, de modo a direcioná-las para cada destino industrial particular, conseguindo valores diferenciados que não só aumentem a rentabilidade operacional do negócio, mas também permitam que novos mercados e segmentos sejam atingidos. A seleção e diferenciação das argilas podem evitar que usuários de alto consumo comprem, com preços de argilas “genéricas”, argilas com qualidades que poderiam ser aplicadas em usos mais nobres, como seriam, por exemplo, as aplicações em fármacos, cosméticos, alimentos, etc. A falta desta seleção acarreta tanto perdas econômicas quanto o esgotamento prematuro dos filões de mineral de características mais nobres e geralmente menos abundantes (Amorim *et al.*, 2004).

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar formas de purificação e transformação (organofilização) de argilas bentoníticas que garantam usos específicos como a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Vale salientar que argilas organofílicas não são comercialmente disponíveis no Brasil, têm um número bastante limitado de fabricantes no mercado mundial e apresentam custo elevado. Neste sentido, o domínio desta tecnologia para conquistar a independência industrial deste importante setor do mercado é de caráter estratégico e gera o epicentro de nossa motivação.

## I.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a purificação, caracterização e organofilização de argilas bentoníticas visando seu uso na manufatura de nanocompósitos poliméricos. Dentre os seus objetivos específicos, destaca-se:

- Purificação da argila sódica comercial em meio aquoso;
- Eliminação de contaminações orgânicas com água oxigenada;
- Caracterização da argila sódica sem purificar e purificada através de DRX (Difração de Raios X), IVTF (Espectroscopia no Infravermelho), CTC (Capacidade de Troca Catiônica);
- Organofilização por interação entre as argilas purificadas e o agente organofílico;
- Caracterização das argilas organofilizadas por nós através das técnicas acima mencionadas;
- Estudo preliminar sobre a obtenção de nanocompósitos através da incorporação de argilas organofílicas na matriz polimérica.

Desta forma, o trabalho tem um caráter eminentemente experimental, e está delimitado pela investigação da purificação e organofilização de duas argilas comerciais e a sua incorporação em um tipo (*grade*) de polipropileno, além da realização das análises pertinentes à caracterização destes materiais. A originalidade do trabalho realizado fica caracterizada, principalmente, pela proposição, desenvolvimento e aplicação de um novo método de separação e purificação de argilas, baseado em elutriação com um solvente adequado (no presente estudo, utilizou-se a água como solvente). As principais dificuldades encontradas neste desenvolvimento estão relacionadas com possíveis efeitos de agregação das partículas, que trouxeram desafios adicionais na interpretação de alguns resultados.

O trabalho é composto por sete capítulos, incluindo este capítulo introdutório, e um anexo. No capítulo II são apresentados os conceitos envolvidos e os trabalhos e pesquisas que definem o conhecimento e o estado da arte atuais, relacionados ao trabalho desenvolvido. O capítulo III apresenta

uma fundamentação teórica da lei de Stokes e sua aplicação na separação de argilas por elutriação. O método proposto para separação por elutriação é descrito em detalhes, sendo também apresentados os modelos matemáticos empregados para o cálculo das propriedades. No capítulo IV os materiais utilizados, os procedimentos experimentais e as técnicas empregadas para atender os objetivos propostos são apresentados. No capítulo V os resultados obtidos são apresentados e discutidos, e no capítulo VI as conclusões do trabalho são apresentadas e comentadas. No capítulo VII, sugestões para a continuação dos estudos e pesquisas desenvolvidos ao longo do trabalho são apresentadas. No anexo A são incorporadas informações complementares, compostas por informações de fornecedores, de equipamentos e similares, além métodos e resultados experimentais complementares.

## CAPÍTULO II

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo conceitos, trabalhos e pesquisas que definem o conhecimento e o estado da arte, relacionados com o presente trabalho, são apresentados e comentados.

#### II.1. ARGILAS BENTONÍICAS

O conceito de argila é muito amplo e varia de acordo com a formação técnica e científica de quem a utiliza (geólogos, agrônomos, químicos, mineralogistas, engenheiros civis, etc...), de sorte que podem ser classificadas em função da sua gênese, propriedades ou aplicações. De uma maneira geral, o termo argila refere-se a um material terroso e de baixa granulometria (< 2  $\mu\text{m}$ ), que desenvolve plasticidade quando misturado com água. Quimicamente é composto principalmente por alumina e sílica e formado por silicatos hidratados de alumínio e magnésio, contendo íons como ferro, potássio, cálcio e outros (Santos, 1989). As argilas são constituídas por um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo ser compostas por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles, além de matéria orgânica, sais solúveis, quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (Santos, 1989; Andrade, 2003).

No caso particular das argilas bentonitas, estas são de origem vulcânica e seu nome deriva do lugar onde foram descobertas no ano 1898, ou seja, “*Fort Benton*” em Wyoming (EUA). Há controvérsias sobre o uso do termo bentonita, pois há quem considere como bentonitas unicamente argilas de origem vulcânica. Assim, segundo esta classificação, as argilas verdes e vermelhas do Vale do Paraíba não poderiam ser chamadas de bentonitas já que são constituídas por misturas de argilas caulíníticas, montmoriloníticas e ílticas, cujas origens não são vulcânicas (Santos, 1975; Santos, 1989). Ainda

segundo Santos (1975), algumas jazidas brasileiras de argilas montmoriloníticas, como as de Sacramento, Carmo do Paranaíba, Pará de Minas e Boa Vista, não tiveram provado suas origens vulcânicas para serem denominadas de bentonitas (Santos, 1975). Mais recentemente (Gopinath *et al.*, 2003), a origem vulcânica das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, foi confirmada.

Neste trabalho o termo bentonita será empregado na forma genérica adotada no Brasil, ou seja, uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (Díaz, 1992). Segundo Santos (1989), “uma argila esmectítica que tenha, ou que nela possam ser desenvolvidas, propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos 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, serão consideradas bentonitas as argilas com teores elevados de montmorilonita e caracterizadas pela possibilidade de substituições isomórficas no reticulado cristalino que geram, em suas galerias, cargas compensadas por cátions que podem ser trocados e capazes de formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2% (Santos, 1989).

As bentonitas possuem como argilomineral predominante a montmorilonita, que junto com a saponita, a nontronita, a beidelita, a salconita e a hectorita, fazem parte das esmectitas. As esmectitas são filossilicatos em camadas constituídas por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, contendo duas folhas tetraédricas de sílica envolvendo uma folha octaédrica a base de alumina, unidas entre si por íons oxigênio comuns às duas folhas, para formar uma camada. As camadas são unidas por forças (fracas) de van der Waals, podendo ser facilmente cisalhadas e separadas por moléculas de água. As argilas esmectitas podem sofrer substituições isomórficas em quantidades moderadas em suas posições tetraédricas e octaédricas. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica do  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na proporção

de 1 átomo de alumínio para cada 12 átomos de silício (ficando na configuração final 11 átomos de  $\text{Si}^{4+}$  e um do substituto), e nas posições octaédricas (para os di-octaédricos) cátions  $\text{Al}^{3+}$  podem ser substituídos por íons  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  na relação de 1 átomo do substituto para cada 6 átomos de  $\text{Al}^{3+}$ . Já nas configurações tri-octaédricas, átomos de  $\text{Mg}^{2+}$  podem ser substituídos por átomos monovalentes como  $\text{Li}^+$ , na relação de um átomo do substituto por cada 9 átomos de  $\text{Mg}^{2+}$ . Quando substituições envolvem íons de cargas distintas, um déficit ou um excesso de carga (desequilíbrio elétrico) passa a existir nas posições da estrutura onde as substituições ocorreram. Este desequilíbrio elétrico (aproximadamente 0,667 de carga positiva por célula unitária) é compensado pela presença de cátions (em geral  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) adsorvidos frouxamente entre as lamelas, podendo ser facilmente trocados por outros cátions, desde que a neutralidade elétrica seja mantida (Santos, 1989; Grimshaw, 1971; Ramos Filho, 2004).

As bentonitas naturais possuem com maior frequência como cátions trocáveis os seguintes íons:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A ocorrência mais comum é de bentonitas policatiônicas com predominância de um cátion, como o  $\text{Na}^+$  nas bentonitas de Wyoming (EUA) ou o  $\text{Ca}^+$  nas bentonitas do Mississippi (EUA). A montmorilonita tem uma área específica teórica de  $834 \text{ m}^2/\text{g}$ , variando na prática de 750 a  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ . A densidade de uma lamela tetraedro-octaedro-tetraedro (TOT) é igual a  $4,03 \text{ g/ml}$  que varia segundo o estado de hidratação, devido à intercalação de cátions e água, entre as galerias da argila. Por exemplo, um valor de  $d_{001}$  (distância interplanar basal) de 1,45 nm corresponde a uma espessura da galeria de 0,79 nm e a densidade média resultante é de  $2,385 \text{ g/ml}$ . Se a argila for seca a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , a altura da galeria é reduzida para 0,28 nm, o que corresponde a um valor de  $d_{001}$  de 0,94 nm, sendo a densidade média resultante de  $3,138 \text{ g/ml}$  e a água inclusa equivalente a uma mono-camada de moléculas (Utracki, 2004).

Algumas bentonitas incham naturalmente quando em contato com a água, outras praticamente não incham e outras apresentam um inchamento intermediário e são chamadas de metabentonitas (Santos, 1975). Bentonitas contendo sódio ou lítio como cátion trocável, têm maior capacidade de

expansão e de absorção de água do que uma bentonita cálcica, principalmente porque as primeiras apresentam maior uniformidade no espaçamento interplanar e porque íons multivalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  são capazes de interagir simultaneamente com ânions em lâminas de montmorilonitas adjacentes (Utracki, 2004). A quantidade de cátions trocados é dada pela Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da argila e as unidades usadas são miliequivalentes por 100 gramas de argila ou miliequivalentes por grama de argila (meq/100g ou meq/g). Uma montmorilonita pura tem um valor teórico de CTC de 0,915 meq/g, o que equivale a um íon monovalente por  $1,36 \text{ nm}^2$  de área superficial da esmectita (Utracki, 2004).

A configuração lamelar com capacidade expansiva das bentonitas também permite a penetração de solventes polares como álcoois, glicóis e aminas nas suas galerias, provocando alterações nos valores de  $d_{001}$  destas argilas, cujas magnitudes dependem do tamanho da molécula introduzida e do cátion trocável predominante na argila. Na Figura II.1 está apresentada a estrutura típica destes argilominerais, onde também está mostrada a distância interplanar basal ( $d_{001}$ ).

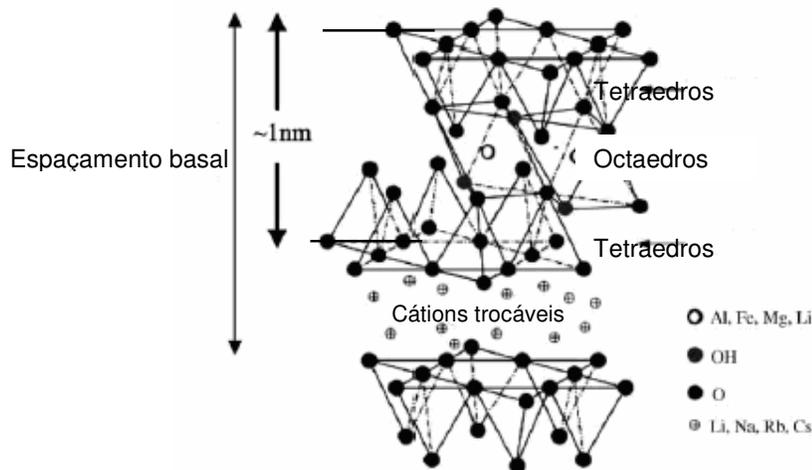


Figura II.1. Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita (Romero & Barrios, 2001).

Esmectitas podem ser classificadas segundo suas características estruturais e de composição química, conforme ilustrado na Tabela II.1, que ilustra seis tipos de esmectitas, três di-octaédricas e três tri-octaédricas, mostrando também a origem das cargas tanto nos octaedros como nos tetraedros, além do caso especial da estevensita, onde a substituição do magnésio é incompleta, gerando carga elétrica.

Tabela II.1. Classificação das esmectitas segundo suas características estruturais e composição química ( $x = 0,333$  por cada meia cela; cada meia cela contém 4 Si).

	Esmectita Tipo	Tetraedro	Octaedro	Trocáveis	Complemento
Dioctaédricas	Montmorilonita	(Si <sub>4</sub> )	(Al <sub>(2-x)</sub> R(II) <sub>x</sub> )	CT <sub>x</sub>	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
	Beidelita	(Si <sub>(4-x)</sub> Al <sub>x</sub> )	(Al <sub>2</sub> )	CT <sub>x</sub>	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
	Nontronita	(Si <sub>(4-x)</sub> Al <sub>x</sub> )	(Fe(III) <sub>2</sub> )	CT <sub>x</sub>	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
Trioctaédricas	Saponita	(Si <sub>(4-x)</sub> Al <sub>x</sub> )	(Mg <sub>(3-z)</sub> Fe(II) <sub>z</sub> )	CT <sub>x</sub>	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
	Hectorita	(Si <sub>4</sub> )	(Mg <sub>(3-x)</sub> Li <sub>x</sub> )	CT <sub>x</sub>	O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
	Estevensita	(Si <sub>4</sub> )	(Mg <sub>2,77</sub> R(III) <sub>0,08</sub> )	CT <sub>0,22</sub>	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
CT = Na, Ca, Mg, K		R(II) = Mg, Fe(II)		R(III) = Al, Fe(III)	
Sem Carga		Carga Tetraédrica		Carga Octaédrica	

Cabe destacar que estes seis exemplos são limitados e que na natureza existem situações intermediárias provocadas por misturas e/ou diagênese incompletas. Uma idéia geral da posição das esmectitas dentro das argilas é dada na Tabela II.2, que mostra os seis tipos de esmectitas da Tabela II.1 na posição relativa com os grupos mineralógicos semelhantes.

Tabela II.2. Classificação das esmectitas da Tabela II.1 na posição relativa com os grupos mineralógicos semelhantes (Romero & Barrios, 2001).

	Dioctaédricos		Trioctaédricos		Carga
T:O 1:1	Grupo da Caolinita		Grupo da Serpentina		0.0
T:O:T 2:1	Pirofillita		Talco		0.0
	Grupo das Esmectitas	Montmorilonita	Grupo das Esmectitas	Saponita	0,2 - 0,6
		Beidilita		Hectorita	
		Nontronita		Estevensita	
	Grupo das Vermiculitas				0,6-0,8
	Illitas				0.9
	Grupo das Micas	Moscovita	Grupo das Micas	Biotita	1.0
		Flogopita			
Paragonita		Lepidolita			
T:O:T:O 2:1:1	Grupo das Cloritas				0.0
Fibroso	Paligorskita		Sepiolita		0.0

## II.2. CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍTIICAS

As argilas bentoníticas são classificadas de acordo com suas propriedades específicas de capacidade de troca de cátions e de inchamento. No que se refere à capacidade de troca iônica, as bentonitas são classificadas em (Díaz, 1992):

- a) Homocatiônicas, quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio sendo então denominadas bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente;
- b) Policatiônicas, quando há diversos tipos de cátions trocáveis, sem a predominância de um ou outro.

Vale salientar que, segundo Santos (1975), na natureza não há ocorrência de montmorilonitas monoiônicas, ou seja, mesmo aquelas denominadas homocatiônicas apresentam outros cátions além do cátion predominante.

De acordo com sua capacidade de inchamento as bentonitas são classificadas em:

- a) Expansíveis;
- b) Não Expansíveis.

Como já citado, os tipos de cátions trocáveis presentes na argila determinam a sua capacidade de expansão. Assim, a presença de íons monovalentes como o sódio e o lítio permitem a contínua absorção de água e aumento na distância interplanar basal da argila em até 20 vezes em relação à argila seca, favorecendo a troca catiônica. Por outro lado, quando os cátions predominantes são divalentes como o cálcio ou magnésio, ou não há predominância de um tipo de cátion trocável, o aumento na distância basal do argilomineral pela inserção de moléculas de água é limitado, não acarretando aumento considerável no volume da bentonita. Estas argilas podem ser

tratadas por ácidos inorgânicos, tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais (Díaz, 1999).

### **II.3. ARGILAS BENTONÍICAS BRASILEIRAS**

As argilas bentoníticas brasileiras são policatiônicas, com certo predomínio das cálcicas e com diversos graus de acidez, além de conterem teores variados de argilominerais, inclusive de camadas mistas illita-montmorilonita. Existem referências de bentonitas contendo teor aceitável de sódio como cátion trocável nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista, localizado a 60 km do município de Campina Grande no Estado da Paraíba (Baraúna, 1993).

Segundo Oliveira (2004), no Brasil as reservas de bentonita totalizaram aproximadamente 83 milhões de toneladas, das quais:

- As reservas medidas distribuídas no estado do Paraná, município de Quatro Barras, representam 39,0% das reservas lavráveis nacionais;
- 23,4% no estado de São Paulo, nos municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé;
- 22,0% no estado da Paraíba, no município de Boa Vista;
- 15,6% no estado do Piauí, no município de Guadalupe.

Em 2003, a produção brasileira de bentonita bruta registrou expressivo acréscimo de 31,8%, 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 (sódica) 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. 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 argilas bentonitas 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* (mercadoria comercializada em grande escala) bentonita.

Acredita-se que, se o Brasil passar a produzir argilas sintéticas e organofílicas, além do aspecto estratégico de dar auto-suficiência à fabricação de alguns catalisadores e nanocompósitos, o crescimento das quantidades exportadas e da rentabilidade operacional do segmento seriam aumentadas de forma considerável. Tradicionalmente, os principais segmentos consumidores de argila bentonítica são (Oliveira, 2004; Foletto *et al.*, 2001; Santos, 1975):

1. Como agente tixotrópico em suspensões aquosas usadas em perfurações de poços e sondagem, na obtenção de petróleo e prospecção de minérios;
2. Na pelletização de minério de ferro para a siderurgia;
3. Como aglomerante em sistemas de areia de moldagem nas fundições;
4. Como espessante genérico para solventes orgânicos ou água nas indústrias de tintas e vernizes;
5. Como elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos nas indústrias de alimentos e bebidas;
6. Como impermeabilizante de barragens, e construções em geral, na construção civil, aterros sanitários, e estabilização de solos;
7. Como espessante e/ou aglomerante, em pomadas para proteção da pele, pós, cremes de beleza, compostos antiflogísticos, unguentos, loções e outros produtos dermatológicos na indústria farmacêutica e cosmética.

Além das importantes aplicações supracitadas, vale salientar que as bentonitas são de fácil extração, têm um baixo custo e não precisam ser moídas como a maioria dos minérios. Mais recentemente, as bentonitas têm mostrado sua aplicabilidade e sucesso na fabricação de nanocompósitos poliméricos (Utracki, 2004; Lee & Kim, 2002a, b; Andrade, 2003; Ramos Filho, 2004; Barbosa, 2005). Entretanto, as bentonitas naturais são compostas por aproximadamente 80% de montmorilonita e os demais constituintes são

matéria orgânica e minerais acessórios que não são capazes de sofrer expansão ou troca catiônica. Uma argila que vá ser utilizada na produção de nanocompósitos poliméricos não deve ter mais do que 5% de impurezas não esmectíticas. A quantidade e natureza destas impurezas dependem da origem da argila. As impurezas mais comuns são: sílica, feldspato, gesso, albita, anortita, ortoclase, amatita halita, calcita, dolomita, siderita, biotita, moscovita, clorita, apatita, estilbita, pirita, caulinita, hematita, carbonato de sódio, etc. Além disto, em geral, 50% da montmorilonita apresenta-se na forma cálcica (Ca-MMT). Esta forma, assim como a forma ácida (H-MMT), não sofre expansão uniforme em água, o que exige uma modificação catiônica para a forma sódica Na-MMT antes de qualquer outra modificação (Norrish, 1954; Norrish & Rausell-Colom, 1963; Utracki, 2004). Quando estas argilas são utilizadas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, faz-se necessária a sua perfeita dispersão e interação com o polímero numa escala nanométrica, o que só é alcançado quando a argila é quimicamente modificada através de uma reação de organofilização. Portanto, para que a eficiência de uma argila, na obtenção de nanocompósitos poliméricos, seja otimizada, duas estratégias se fazem necessárias: sua purificação e sua modificação catiônica. Somente assim poderá haver aumento na afinidade química entre o polímero e a argila para a formação de nanocompósitos poliméricos (Esteves *et al.*, 2004).

## II.4. PURIFICAÇÃO E INTERCALAÇÃO DE ARGILAS

### II.4.1. Purificação de Argilas

A purificação da argila é a primeira etapa a ser realizada quando o intuito é a produção de nanocompósitos poliméricos. Isto porque a composição das argilas é heterogênea e nem todos os seus constituintes apresentam características necessárias ou desejadas para a produção de nanocompósitos poliméricos, que fazem uso das capacidades expansivas e de troca iônica apresentadas pelas argilas (McWhinnie *et al.*, 1995; Utracki, 2004). Além disso, considerando que as esmectitas têm um tamanho de partícula muito pequeno, mas, em seu estado natural as partículas encontram-se agregadas, o mineral necessita ser desagregado por métodos mecânicos ou hidrodinâmicos.

Devido à sua natureza e forma de obtenção, no seu estado natural, as argilas bentonitas são contaminadas por matéria orgânica e por minerais acessórios como os já mencionados. Dependendo das aplicações industriais a que se destinam, e que geralmente requerem argilas sódicas, as argilas, após sua extração e seleção, necessitam ser modificada catiônica. Para algumas aplicações específicas estas argilas necessitam ser purificadas e, sobretudo para uso em nanocompósitos poliméricos, a purificação e organofilização da argila são etapas fundamentais na obtenção de produtos de qualidade (Romero & Barrios, 2001; Utracki, 2004). Por exemplo, argilas destinadas à manufatura de nanocompósitos poliméricos precisam ser purificadas com muito cuidado e uniformemente intercaladas. Uma das propriedades mais esperadas dos NCP (Nanocompósitos Poliméricos), para uso em alimentos e bebidas como filmes ou garrafas, por exemplo, é o aumento do efeito de barreira aos fluidos. Se um mineral não coloidal estiver presente em concentrações maiores que 0,5% em peso na argila organofílica, vazios e até canais poderão ser formados nas redondezas destas partículas estranhas, comprometendo seriamente as propriedades de barreira. A presença de quartzo, por exemplo, incrementa dramaticamente o fluxo penetrante em paredes poliméricas.

A separação da fração montmorilonita, presente nas bentonitas é um processo complexo e oneroso (Utracki, 2004). O primeiro tratamento utilizado

foi através de ativação ácida e posterior preparação da argila organofílica. O objetivo desta purificação era substituir os íons cálcio por prótons e remover (por dissolução) íons tais como Fe, Al e Mg da camada octaédrica, além de outros contaminantes naturais do mineral (Utracki, 2004). A remoção do ferro livre é de especial interesse uma vez que este metal reconhecidamente acelera a degradação de polímeros (Utracki, 2004; Leite *et al.*, 2000). No entanto, é necessário cuidado durante o processo para não destruir a estrutura do argilomineral, já que a formação de nanocompósitos poliméricos de filossilicatos em camadas baseia-se na capacidade expansiva e/ou delaminação destas argilas, que são função da sua estrutura.

Um método de purificação proposto como sendo capaz de seletivamente retirar o ferro, sem modificar a estrutura do argilomineral, é o método CBD (ditionito-citrato-bicarbonato) apresentado por Mehra & Jackson (1960). No entanto, algumas alterações na estrutura do argilomineral foram detectadas com o uso deste método (Leite *et al.*, 2000).

Existem registros de processos de desagregação que utilizam alta temperatura e pressão. Clocker *et al.* (1976) propuseram um processo baseado no tratamento de suspensões de argila com vapor a altas pressões (temperaturas próximas de 243 °C e pressões da ordem de 34-36 kg/cm<sup>2</sup>), para favorecer a hidratação. Posteriormente o sistema foi rapidamente despressurizado, favorecendo a expansão da argila em água. O método provoca delaminação da estrutura e permite separar, em hidrociclones, as frações não coloidais, já que as partículas não argilosas não apresentam expansão. A fração expandida (enriquecida em colóide) é esfriada até aproximadamente 80 °C, modificada catiônica e/ou organofilizada com um sal quaternário de amônio como, por exemplo, cloreto de octadecil amônio (ODA), filtrada, lavada e seca. A montmorilonita organofílica (O-MMT) resultante deste processo é adequada para uso como agente espessante em soluções e suspensões para vários solventes e tintas, mas não é adequada ao uso em nanocompósitos poliméricos (Utracki, 2004).

Uma patente da AMCOL (“*American Colloid Corporation*”) propõe o uso de argilas com 90% de suas partículas com diâmetro de 200 µm (Clarey *et al.*,

2000). A argila seca é misturada com água em um *blunger* (misturador de argila com água), onde se separam as impurezas grosas (pedras) por sedimentação. O resto é direcionado para atrição e separação (*attrition-scrubber*). A argila proveniente destes processos é separada por diversos hidrociclones que eliminam impurezas de até 50  $\mu\text{m}$ . A modificação catiônica da argila policatiônica é feita em colunas de troca iônica, obtendo-se argila sódica com pureza de 95% de Na-MMT. Posteriormente esta argila é centrifugada e seca em *spray-dryer* (secagem por aspersão) (Harben e Bates, 1990).

Uma outra proposta de purificação é baseada nas diferentes densidades dos minerais. Soluções ou solventes com densidades superiores à de uma esmectita permitem a sua flutuação. Foram propostos alguns solventes orgânicos tais como tetrabrometo de etano ou bromofórmio. O uso destes solventes mostrou ser impróprio, já que estes não só foram absorvidos pelas esmectitas, como também são de difícil eliminação e são carcinogênicos. Uma solução encontrada foi o uso de solução aquosa de lítio meta-tungstenato, que pode atingir densidades de até 3,4 g/ml (Hanan & Totten, 1996; Totten *et al.*, 2002). O processo, no entanto, não é viável comercialmente devido ao seu elevado custo.

Entre as inúmeras impurezas que pode ter uma bentonita estão as orgânicas. Estas impurezas possuem etiologias diversas e configuram uma contaminação que pode prejudicar ou impedir a interação catiônica com a superfície das lamelas. Isto pode afetar a organofilização em menor ou maior grau, segundo aspectos quali-quantitativos da contaminação orgânica. A interferência poderá ser feita por cobertura das áreas ativas (colóides) e/ou por reversão ou neutralização das cargas. Estas impurezas devem ser eliminadas, e o processo de oxidação com peróxido de hidrogênio (água oxigenada) tem mostrado eficiência, segundo o trabalho de Rodrigues *et al.* (2007).

#### *II.4.2. Intercalação de Cátions Orgânicos em Argilas*

Conforme discutido em sessões anteriores, cargas expansíveis, de dimensões nanométricas e capazes de interagir em escala nanométrica com a

matriz, são especialmente indicadas na produção de nanocompósitos poliméricos. As argilas bentonitas, por serem ricas em montmorilonita, têm sido largamente empregadas para estes fins. Em princípio, quanto menor o tamanho de partículas, maior a área de contato carga/matriz e melhores as potenciais propriedades dos compósitos ou nanocompósitos produzidos. No entanto, conforme as dimensões das cargas diminuem, a área específica das superfícies internas também aumenta, levando a um aumento nas forças atrativas (van der Waals) entre as partículas adjacentes que tendem a aglomerar ao invés de dispersar homoganeamente na matriz e, neste caso, nanocompósitos não seriam formados. Outro agravante é que argilas, na sua forma natural, são hidrofílicas e, portanto, não expandem nem absorvem solventes orgânicos não polares. A polaridade destas argilas necessita ser alterada para que as mesmas tornem-se compatíveis com polímeros orgânicos e não tendam a formar aglomerados (Drown *et al.*, 2007; Giese *et al.*, 1996).

Esta alteração pode ser realizada através de reações de troca iônica onde cátions intralamelares são substituídos por cátions orgânicos, tais como os sais quaternários de amônio. Este tipo de modificação química permite transformar a argila, naturalmente hidrofílica, em hidrofóbica. As bentonitas quimicamente modificadas pela troca catiônica com cátions orgânicos são denominadas “Bentonitas Organofílicas”. A reação de troca catiônica é reversível, o que exige o uso de um excesso de agente intercalante para que altas conversões sejam obtidas (Utracki, 2004). Frequentemente, em produtos comerciais, a concentração de surfactante adicionado durante a organofilização pode exceder a CTC da argila em até 153%. Os motivos para a adição deste excesso é a reversibilidade da reação de organofilização e a intenção de atingir o maior valor possível de  $d_{001}$  da argila (Weiss & Kantner, 1960). No entanto, se a concentração do cátion orgânico for muito alta, este passa a ser adsorvido em quantidades muito superiores às da CTC da argila. No caso de cadeias longas, o excesso de sal acaba por se agrupar de forma tal que as cadeias hidrofóbicas penetram nas galerias e os grupos catiônicos ficam expostos à fase aquosa, formando uma bicamada eletrônica difusa que evita a precipitação da argila, tornando-a novamente hidrofílica e, portanto,

inapropriada para a obtenção de nanocompósitos poliméricos (White & Cowan, 1958; McAtee, 1962, 1963; Diamond & Kinter, 1963; Utracki, 2004). O excesso de sal orgânico pode ser removido por lavagem com água quente ou álcool, desde que a cadeia orgânica associada ao cátion não seja muito longa (Furukawa & Brindley, 1973). Para evitar a formação da bicamada, o intercalante iônico deve ser usado em quantidade estequiométrica e sua amina deve ser adicionada posteriormente para formar um complexo não iônico, mantendo a hidrofobicidade da argila organofilizada. Infelizmente, às vezes o oposto acontece, ou seja, algumas substâncias (ex: codeína em MMT) podem ser adsorvidas em quantidades menores do que a estequiométrica e podem formar uma mono-camada na superfície da lamela, gerando impedimentos estéricos que deixam sítios iônicos livres na superfície da argila, tornando-as também inadequadas ao uso em nanocompósitos (Weiss, 1963; Utracki, 2004).

As reações de troca catiônica entre Na-MMT e íons de amônio do tipo  $[R-NH_3.Cl]$  e  $[R_4-N.Cl]$  datam da década do 30 (Smith, 1934; Gieseking, 1939). Quando uma solução aquosa do sal de amônio é adicionada a uma suspensão aquosa de argila, o cátion orgânico substitui o cátion presente na superfície da lamela, permanecendo nesta posição devido à sua menor mobilidade. Quase sempre esta substituição é quantitativa, ficando o cátion ionicamente vinculado à superfície, enquanto as cadeias de hidrocarbonetos modificam a característica hidrofílica da argila para hidrofóbica, desalojando as moléculas de água adsorvidas (Hendricks, 1941; Jordan, 1949; Meier *et al.*, 2001).

Entre os principais fatores que facilitam a intercalação do sal orgânico durante a organofilização das argilas estão o tamanho de partículas e as condições de reação (tempo, temperatura, pH, agitação). Em geral, quanto menor o tamanho de partículas e mais estreita a sua distribuição, mais homogênea e mais fácil será a intercalação. A intercalação em argilas que possuem uma larga distribuição do tamanho resulta freqüentemente em um grau de intercalação irregular. Estima-se que o tempo necessário para a reação de organofilização da argila seja reduzido à metade com uma redução de 30% no tamanho das partículas. Outra forma de acelerar a reação de

intercalação é aumentando a temperatura para valores em torno de 70 °C e mantendo o sistema sob agitação vigorosa (Newman *et al.*, 2000). O pH do meio reacional também é muito importante, sendo recomendado como ótimo uma unidade abaixo do pH da solução de sal orgânico.

Outro fator importante é o valor da CTC das esmectitas, dado que a expansão do espaço interlamelar é uma consequência do valor da CTC da argila. Valores muito baixos nesta capacidade (exemplo: menor que 0,5 meq/g) são insuficientes para atingir a expansão necessária à intercalação do sal orgânico. Por outro lado, valores muito elevados (exemplo: maior que 2,0 meq/g) implicam numa interação entre as lamelas que dificultará a intercalação. As esmectitas tais como montmorilonita, saponita e hectorita têm valores aceitáveis de CTC, variando entre 0,8 a 1,2 meq/g, o que as apresentam como as mais promissoras, sendo a montmorilonita a mais abundante na natureza (Utracki, 2004).

A intercalação de cátions orgânicos entre as galerias da argila faz com que argilas organofílicas apresentem valores de  $d_{001}$  superiores aos apresentados por argilas naturais que possuem água no interior das galerias. Esta maior expansão da argila, associada à afinidade destes agentes organofílicos com matrizes poliméricas, permite a obtenção dos chamados nanocompósitos poliméricos, o que incrementa a demanda das bentonitas e as pesquisas sobre elas (Utracki, 2004; Andrade, 2003; Oliveira, 2004; Ramos Filho, 2004; Barbosa, 2005). Existe hoje uma extensa quantidade de trabalhos utilizando as argilas bentoníticas na obtenção de nanocompósitos poliméricos. O crescimento destas publicações é surpreendente e vertiginoso. Numa busca junto ao sítio [www.sciencedirect.com.br](http://www.sciencedirect.com.br), utilizando como palavra-chave “nanocompósitos poliméricos”, e considerando o período de 1992-2007, foram encontradas 866 referências bibliográficas, das quais 558 foram publicadas no período 2005-2007.

Segundo Utracki (2004) a intercalação de cátions orgânicos (organofilização) em argilas visa promover:

1. Expansão do espaço interlamelar;

2. Redução da interação sólido-sólido entre as lamelas;
3. Melhorias na interação entre a argila e a matriz polimérica.

Conforme discutido anteriormente, a expansão e a organofilização da argila são etapas necessárias para permitir a intercalação do polímero entre suas galerias e a eventual formação de nanocompósitos poliméricos. Entretanto, o caso de nanocompósitos com matrizes apolares é onde mais se faz necessária a redução da interação sólido-sólido entre as lamelas, interação que guarda relação com a dimensão do cátion intercalado. Quanto maior o afastamento provocado pela molécula do surfactante introduzida, menor será esta interação. Já em uma argila seca a distância entre lamelas é mínima, o que resulta numa interação “interlamelar” máxima que pode prejudicar a intercalação. Esta interação pode ser revertida através da hidratação por dispersão em água ou em soluções aquosas de solventes orgânicos polares tais como álcool ou glicóis.

A interação entre argila e matriz polimérica pode ser promovida de diversas maneiras. A forma escolhida dependerá fortemente do estado de intercalação da argila, do sal utilizado e da matriz empregada, o que gera um grande leque de possibilidades. Em linhas gerais, existem três classes de produtos capazes de promover interações entre cargas e matrizes poliméricas (Kuritzkes, 1969; Fujiwara & Sakamoto, 1976; Okada *et al.*, 1988), a saber:

- Agentes compatibilizantes como os usados para melhorar a interação entre fibras de vidro e matrizes poliméricas: silanos, titanatos e zirconatos;
- Compatibilizantes com grupos reativos que possam reagir com o polímero, tais como: glicidil, maléico, isocianatos, etc.;
- Compostos organometálicos (Utracki, 1994, 1998, 2002; Khayat *et al.*, 2000; Aji & Utracki, 1997; Utracki & Kamal, 2002; Aji, 2002; Brown, 1992).

## II.5. NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA

Nanocompósitos compreendem uma classe relativamente nova de materiais híbridos onde a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Quando a matriz é um polímero, estes são denominados “Nanocompósitos Poliméricos”. Segundo Morgan & Harris (2003), em nanocompósitos poliméricos as cargas não só possuem dimensões nanométricas, mas interagem com a matriz em escala nanométrica e, para que esta interação ocorra nesta escala, é necessário que a carga seja modificada quimicamente de modo que suas superfícies tornem-se hidrofóbicas e, portanto, mais compatíveis com a maioria das matrizes poliméricas (Andrade, 2003). Conforme descrito anteriormente, uma das grandes vantagens dos nanocompósitos poliméricos é a obtenção de sistemas com propriedades elevadas e comparáveis às de compósitos convencionais, mas com baixos teores de carga (1-5%). Partículas nanométricas lamelares, fibrilares, tubulares, esféricas e outras podem ser utilizadas para estes fins. Normalmente, quando o objetivo é elevar propriedades mecânicas e de barreira, são usadas partículas anisométricas, especialmente as lamelares. Para obter aumentos na resistência e rigidez do produto, as fibrilares são preferidas, e quando se deseja melhorias em propriedades funcionais, tais como as óticas e a condutividade elétrica, partículas esféricas e outras são utilizadas (Utracki, 2004).

### II.5.1. Métodos de Preparação de Nanocompósitos Poliméricos

Basicamente são três os processos de preparação de nanocompósitos poliméricos:

- Intercalação por polimerização *in-situ* (diretamente na reação);
- Intercalação por solução;
- Intercalação por fusão.

A intercalação por polimerização *in-situ* (Lee *et al.*, 2005) foi o primeiro método utilizado para preparar nanocompósitos polímero-argila e constitui hoje

o processo usado na obtenção de nanocompósitos com polímeros termofixos. A argila organofílica é dispersa e expandida no monômero, que posteriormente é polimerizado pelo processo convencional (Messersmith e Giannelis, 1995).

Na intercalação por solução, o polímero é dissolvido num solvente adequado e a argila organofílica é dispersa e expandida em solventes tais como: água, tolueno ou clorofórmio. A dispersão e a solução são misturadas e o solvente é eliminado por evaporação. A técnica tem sido utilizada com polímeros hidrossolúveis e com polímeros de baixa ou nenhuma polaridade (Kornmann *et al.*, 2001 a, b).

A intercalação por fusão é um método que tem se tornado o mais atrativo desde sua introdução por Giannelis (1996). Nele o polímero é cuidadosamente misturado com a argila organofílica. O sistema de processamento pode ser qualquer um que aporte energia térmica e mecânica, garantindo fusão da matriz e distribuição homogênea da carga. A temperatura de trabalho deve ser inferior à de degradação tanto da matriz polimérica como da argila organofílica, mas suficientemente elevada para atingir uma viscosidade do fundido que favoreça a intercalação. Este método, se comparado ao método de intercalação por solução, apresenta vantagens significativas tanto no aspecto ambiental quanto no aspecto econômico, já que não são utilizados solventes orgânicos e o método é compatível com o uso de equipamentos e técnicas de misturas industriais convencionais como extrusoras, injetoras e misturadores (Shen *et al.*, 1992; Messersmith & Giannelis, 1995; Barber *et al.*, 2005).

### *II.5.2. Classificação dos Nanocompósitos Poliméricos*

Nanocompósitos poliméricos podem ser classificados em função da geometria das partículas de reforço em uni, bi e tridimensionais. Os nanocompósitos unidimensionais (1D) são os chamados *Polymer-Layered Crystal Nanocomposites* (nanocompósitos poliméricos cristalinos em camadas) e representam os de maior interesse científico e industrial, sendo manufaturados com argilas bentonitas e esmectitas (Pinnavia & Land, 2000). Os nanocompósitos bidimensionais (2D) são os reforçados com partículas

alongadas, como fibras, nanotubos (Ebbesen, 1997) ou *whiskers* (fios) de celulose (Favier *et al.*, 1997; Chazeau *et al.*, 1999). Os nanocompósitos tridimensionais (3D) são os reforçados por partículas esféricas, obtidas pelo método sol-gel e nos quais a polimerização é promovida a partir da superfície das partículas de reforço (Raynaud, 1999).

Outra forma de classificação dos nanocompósitos é em relação à interação carga-matriz. Na literatura são reconhecidos quatro tipos de dispersões para os silicatos em camadas em uma matriz polimérica:

- **Dispersões convencionais**, onde o polímero não consegue intercalar entre as galerias das argilas, e tactóides ou aglomerados não são molhados pelas cadeias poliméricas;
- **Intercalação**, onde o polímero penetra nas galerias das esmectitas, aumentando o valor de  $d_{001}$  (Utracki, 2004), mas a estrutura em camadas ainda é mantida através de forças de van der Waals entre as lamelas;
- **Esfoliação ordenada ou delaminação**, onde desaparece o empilhamento, mas se conservam os alinhamentos de origem e as lamelas ficam separadas por muitas cadeias poliméricas;
- **Esfoliação desordenada ou (simplesmente) esfoliação**, configuração onde as lamelas são homogeneamente distribuídas na matriz polimérica, obtendo-se a máxima interação “Lamela-Cadeia”. Neste tipo o sistema não apresenta mais nenhum ordenamento e tem-se o sistema híbrido mais eficiente.

Esta classificação demonstra que os significados de intercalação e esfoliação não diferem em caráter, mas sim na magnitude da separação alcançada entre as lamelas (Utracki, 2004; Dennis *et al.*, 2001; Kornmann *et al.*, 2001a, b).

### *II.5.3. Propriedades dos Nanocompósitos Polímero/Argila*

A formação de nanocompósitos polímero/argila promove modificações significativas em propriedades mecânicas, físicas e químicas em relação à matriz polimérica pura. Propriedades comparáveis às de compósitos convencionais são obtidas em baixos níveis (1-5%) de carregamento. Algumas das principais alterações em propriedades observadas nestes sistemas, relatadas na literatura, são:

- Aumento na resistência ao rasgamento em elastômeros;
- Melhoria nas propriedades reológicas dos sistemas, com redução na viscosidade durante o processo de transformação, dada a sua característica de auto-organização e formação de arranjos reversíveis (Sánchez-Solís *et al.*, 2004);
- Aumento no valor da Tg (temperatura de transição vítrea) e Tc (temperatura de cristalização), permitindo a retirada da peça em tempos reduzidos durante a injeção, aumentando a produtividade do processo;
- Redução da inflamabilidade e aumento da estabilidade térmica dos sistemas a um baixo custo e de forma ambientalmente correta (Awad *et al.*, 2004; Botelho, 2006; Chigwada *et al.*, 2005; Diagne *et al.*, 2005; Gilman, 1999);
- Aumento na rigidez sem perda da tenacidade;
- Aumento na temperatura de distorção térmica e na temperatura de amolecimento Vicat (Liu *et al.*, 2004);
- Aumento na resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- Aumento na resistência à tração;
- Maior resistência à degradação foto-oxidativa (Qin *et al.*, 2003);
- Maior brilho superficial;
- Menor desgaste dos equipamentos de transformação, dado os pequenos volumes de carga empregados e à característica untuosa dos filossilicatos;

- Maiores propriedades de barreira a gases e líquidos (Awad *et al.*, 2004; Zhong *et al.*, 2005; Guan *et al.*, 2005).

## II.6. O POLIPROPILENO

### II.6.1. Breve Histórico

Em 1869 o polipropileno (PP) foi oligomerizado por Berthelot, resultando num óleo viscoso à temperatura ambiente. Sua importância industrial surgiu quando Natta, em 1955, conseguiu catalisar a polimerização com um catalisador a base de compostos organometálicos de titânio e alumínio. O polímero resultante era semicristalino e isotático e suas propriedades mecânicas definiram perspectivas importantes de mercado, principalmente por que sua matéria-prima, um subproduto na fabricação do etileno, era de baixo custo. Como consequência de importantes desenvolvimentos científicos para melhorar suas propriedades, hoje o PP tem substituído muitos plásticos de engenharia como o ABS (acrilonitrila butadieno estireno), sendo usado para fabricar pára-choques, painéis de automóveis, embalagens, fibras, etc. (Duffo *et al.*, 1995).

O catalisador Ziegler-Natta usado atualmente permite a obtenção de produtos com distribuição de massa molar bastante elevada ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 5-7$ ). A massa molar ponderal média varia de 100.000 a 4.000.000, enquanto que a massa molar numérica média varia de 40.000 a 100.000. A cristalinidade média do produto é em torno de 60% e sua temperatura de fusão é de aproximadamente 162 °C. As cadeias do PP são totalmente lineares devido ao sistema catalítico utilizado. Suas propriedades reológicas, no entanto, são inadequadas para processos de transformações tais como calandragem e termoformagem (Lugão *et al.*, 2003; Lugão *et al.*, 2007; Yoshiga *et al.*, 2007). Uma característica do PP é o polimorfismo, podendo apresentar sistemas cristalinos monoclinico, hexagonal e triclinico, de acordo com as condições de cristalização e características moleculares (Rabello, 2000; Saujanya & Radhakrishnan, 2001).

### II.6.2. Uso do Polipropileno em Nanocompósitos Poliméricos

O polipropileno (PP) é um termoplástico de grande interesse para a preparação de nanocompósitos porque exhibe uma combinação atrativa de

baixo custo, baixa densidade e extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclabilidade. O mercado de aplicação deste plástico pode ser expandido, desde que algumas de suas propriedades, tais como estabilidade dimensional, resistência à abrasão, dureza e impacto, sejam melhoradas. A nanotecnologia permite que as propriedades supracitadas sejam melhoradas (Ding *et al.*, 2005).

Uma das dificuldades na utilização do PP na obtenção de nanocompósitos polímero-argila resulta do fato deste polímero não possuir nenhum grupo polar em sua cadeia, o que dificulta a formação de interações específicas capazes de promover sua intercalação entre as galerias das argilas. Visando obter nanocompósitos PP/argila, alguns estudos foram realizados empregando PP modificado e incorporando agentes de dispersão como promotores da intercalação (García-López *et al.*, 2003; Tidjani *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2003). Porém, estudos realizados pelos pesquisadores do DEMa/UFCG (Andrade, 2003) mostraram que é possível a obtenção de um nanocompósito empregando PP não modificado e montmorilonita organofílica através do processo de intercalação por fusão, utilizando condições de processamento e tipo de sal orgânico apropriados.

## CAPÍTULO III

### A Lei de Stokes e a Separação de Argilas por Processo de Elutriação

Neste capítulo é apresentada uma fundamentação teórica da lei de Stokes e sua aplicação na separação de argilas por elutriação. O procedimento experimental central desta dissertação, a elutriação, é descrito, relacionando-o à lei de Stokes para atender os objetivos propostos. São apresentados também os modelos matemáticos empregados para o cálculo das propriedades (densidade e viscosidade da água em função da temperatura e densidade da montmorilonita expandida em função do percentual de argila), a serem utilizados na predição dos resultados operacionais.

#### III.1. A LEI DE STOKES

Considere-se uma partícula esférica sólida de diâmetro  $D_p$  e densidade  $\delta_p$  imersa em um fluido Newtoniano incompressível de propriedades físicas constantes e uniformes (viscosidade  $\eta$  e densidade  $\delta$ ) que, longe da esfera, se move com velocidade uniforme  $U_t$ . A obstrução do escoamento pela esfera acelera o movimento do fluido próximo à mesma. Em estado estacionário, em condições em que a aceleração do fluido na vizinhança da partícula é desprezível, isto é, se as forças inerciais são muito menores do que as forças de atrito viscoso (uma condição conhecida como **escoamento lento viscoso**), é possível obter uma expressão simples para a força de arraste  $F_D$  exercida pelo fluido sobre a esfera:

$$F_D = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p \cdot U_t \quad (\text{III.1})$$

A equação (III.1) é a chamada **lei de Stokes** (Bird *et al.*, 2002). Ainda que o problema seja usualmente visualizado como o movimento do fluido ao redor de uma esfera estacionária, o que importa na formulação do mesmo é a velocidade **relativa** do fluido em relação à partícula. A equação (III.1) é igualmente válida para o problema inverso: o movimento lento viscoso de uma partícula esférica em um fluido que, longe do sólido, permanece estacionário. Neste caso a velocidade  $U_t$  corresponde à velocidade (constante) da esfera.

Uma esfera sólida submersa em um fluido viscoso em repouso (de diferente densidade), está submetida a uma força  $\Delta w$  na direção vertical que é a diferença entre o peso da partícula e o peso do fluido deslocado (força de sustentação):

$$\Delta w = g \cdot V_p \cdot |\delta_p - \delta| \quad (III.2)$$

onde  $g \approx 9,8 \text{ m/s}^2$  é a aceleração gravitacional e  $V_p$  é o volume da esfera:

$$V_p = \frac{\pi \cdot D_p^3}{6} \quad (III.3)$$

O sentido da força depende dos valores relativos da densidade do sólido e do fluido. A força  $\Delta w$  acelera a partícula, aumentando sua velocidade e incrementado a resistência ao movimento (que é proporcional à velocidade relativa). A força de resistência, na direção do movimento e com sentido oposto à força  $\Delta w$ , não é outra senão a força de arraste  $F_D$  avaliada pela lei de Stokes, equação (III.1). Chega-se a um ponto em que as duas forças se equilibram:

$$\Delta w = F_D \quad (III.4)$$

Nessas condições a partícula se desloca com velocidade constante  $U_t$ , a chamada **velocidade terminal**. Levando em consideração as equações (III.1)-(III.4):

$$U_t = \frac{g \cdot D_p^2 \cdot (\delta_p - \delta)}{18 \cdot \eta} \quad (III.5)$$

As equações (III.1) e (III.5) são válidas em condições de escoamento lento viscoso,  $Re_p \ll 1$ , o que na prática se traduz no requerimento de  $Re_p \leq 0,1$ , para o número de Reynolds definido como:

$$Re_p = \frac{U_t \cdot D_p \cdot \delta}{\eta} \ll 1 \quad (III.6)$$

Esta condição é válida para todos os sistemas de interesse no presente trabalho. Por exemplo, para água na temperatura ambiente ( $\delta = 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) e partículas menores que 1 mm ( $D_p < 10^{-3} \text{ m}$ ) o escoamento ao redor das mesmas pode ser considerado lento viscoso para velocidade  $U_t < 100 \text{ m/s}$ .

### III.2. PURIFICAÇÃO POR ELUTRIAÇÃO

Este processo consiste em separar partículas mais finas e mais leves das mais grossas e pesadas em uma mistura, por meio de uma corrente ascendente de um fluido, de modo que as partículas mais leves são arrastadas no sentido do fluxo. O sistema segue qualitativamente a lei de Stokes. Como pode ser observado na equação (III.5), a velocidade terminal é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro e à densidade das partículas e inversamente proporcional à densidade e à viscosidade do fluido. Se não existem interações específicas (químicas ou físicas) entre a esfera e o fluido, a expressão dada pela Equação (III.5) é capaz de prever adequadamente os valores de  $U_t$ . Assim, as características geométricas das partículas e suas possíveis interações com o fluido provocarão desvios que devem ser analisados através de experimentos práticos, a fim de verificar se estes desvios são capazes de invalidar o uso da lei de Stokes em cada caso particular. No entanto, se as partículas decantam, existirá sempre uma proporcionalidade entre os fatores que atuam de forma “gravitacionalmente positiva” e aqueles que atuam de forma “gravitacionalmente negativa”, se for respeitada a condição de escoamento laminar.

Para realizar estes ensaios foi construída uma coluna cilíndrica bi-diametral, ilustrada na Figura III.1. A parte inferior do cilindro possui um diâmetro menor para que o fluxo seja mais turbulento do que no cilindro superior, evitando que as partículas se acomodem o que possibilitaria fluxos preferenciais e, conseqüentemente, prejudicaria a separação.

Na base da coluna, o cilindro de menor diâmetro tem uma placa porosa que atua como distribuidora do fluido e serve de suporte para as partículas na hora em que o fluxo é interrompido (leito fluidizado). O cilindro superior possui um diâmetro que permite que o fluxo seja laminar para todas as velocidades necessárias durante o processo de elutriação, uma vez que fluxos turbulentos introduzem componentes axiais no movimento das partículas, o que não é previsto pela equação de Stokes (o diâmetro do cilindro superior foi definido de acordo com o número de Reynolds, garantindo a zona de fluxo laminar).

A água que entra no sistema é filtrada e seu fluxo é regulado por uma válvula agulha e calibrado por gravimetria, antes e durante o experimento. Espera-se, futuramente, monitorar e controlar o fluxo através de um medidor de fluxo tal como um rotâmetro. O material mais leve é arrastado até a parte superior da coluna e transferido por um sifão a um vaso coletor. As frações arrastadas e coletadas são centrifugadas e secas para análise e uso posteriores.

A técnica permite a separação por densidade e, para o material em pauta, também ficou evidenciado haver diferenças de cor (Figura III.2) entre as frações mais leves e mais pesadas, indicando composições químicas distintas.



Figura III.1. Coluna de elutriação.



Figura III.2. Diferenciação cromática obtida por elutriação.

Para a operação adequada da coluna em questão, cujas dimensões estão apresentadas na Tabela III.1, o volume ocupado pela bentonita não deve exceder o volume da parte inferior da coluna (que tem um menor diâmetro, como mostrado na Figura III.1), e o volume total (argila mais solvente) não deve ser maior do que o equivalente a um nível de 10 cm acima da porção final da parte inferior da coluna. Sendo assim, uma suspensão aquosa de argila bentonita (40 g / 200 ml) foi obtida por agitação vigorosa em um béquer de 500 ml utilizando um agitador vertical de hélice naval. Esta suspensão foi vertida na coluna, contendo uma pequena quantidade de solvente, para evitar um choque violento da fração sólida da suspensão sobre a placa porosa. Tomou-se cuidado para que a suspensão não se arrastasse pelas paredes da coluna, pois caso ela aderisse às mesmas durante a operação sua interação com o fluido ascendente teria um percurso menor do que o projetado, podendo acarretar erros experimentais. Além do mais, a argila aderida às paredes da coluna prejudica a visualização do processo.

Tabela III.1. Dimensões geométricas da coluna separadora.

<b>Variação diametral no cilindro elutriador</b>	<b>Valor (cm)</b>
Diâmetro mínimo do cilindro Separador	4,55
Diâmetro máximo do cilindro Separador	4,57
Diâmetro médio do cilindro Separador	4,56
Desvio padrão	0,008
Diâmetro externo (como uma função do perímetro)	4,93
Espessura da parede	0,2

O béquer e o funil usados no carregamento da coluna foram lavados com uma pequena quantidade de solvente (água). O sistema foi deixado em repouso por cinco minutos, antes de ser colocado em operação, ou seja, antes da válvula agulha que controla o fluxo de água ser aberta, fazendo com que o solvente entre pela parte inferior da coluna, dando início ao processo de elutriação.

Através da equação de Stokes, modificada para o material e o solvente empregados, estima-se o fluxo a ser escolhido para a separação das diferentes frações do material por elutriação. Amostras elutriadas em diferentes fluxos foram colhidas para caracterização e, a partir dos resultados obtidos, as condições de operação a serem utilizadas posteriormente foram determinadas. Os dados referentes a estes ensaios, onde condições otimizadas para a separação do material por densidade foram obtidas, são apresentados no capítulo V e no anexo A. Vale salientar que o produto elutriado foi peneirado por via seca para que prováveis interações das partículas entre si e com o fluido aconteçam apenas após a seleção granulométrica feita por este peneiramento. Por outro lado, o produto elutriado foi peneirado também por via úmida, neste caso para induzir que as mencionadas interações aconteçam antes da separação por peneiramento. O material elutriado foi seco, desaglomerado e peneirado antes de ser: a) organofilizado; b) tratado para remoção de matéria orgânica; c) tratado para remoção de matéria orgânica e organofilizado. Todas as argilas (elutriadas e não elutriadas, purificadas ou

não, organofilizadas e purificadas e organofilizadas) foram adicionadas à matriz polimérica. Vale ressaltar que o produto elutriado pode ser peneirado por via seca ou por via úmida, de acordo com o necessário. Todas as separações por elutriação foram realizadas nos laboratórios de Processos e Tecnologia (PROTEC) da EP/UFBA, e as amostras enviadas ao DEMa/UFMG para a realização da purificação por remoção de matéria orgânica e organofilização.

### III.3. APLICAÇÃO DA LEI DE STOKES NA SEPARAÇÃO DE ARGILAS POR ELUTRIAÇÃO

As equações (III.1) e (III.5) são estritamente válidas para partículas esféricas, mas podem ser utilizadas para partículas “esferoidais” de forma mais ou menos arbitrária, sempre que o diâmetro  $D_p$  seja interpretado como um **diâmetro equivalente** da partícula. A relação entre o diâmetro equivalente (o “diâmetro da lei de Stokes”) e as dimensões de partículas de geometrias simples (cilindros, discos, elipsóides, etc.) tem sido determinada de forma empírica (Goldsmith & Mason, 1967; Clift *et al.*, 1978).

Mais difícil é avaliar o efeito do descumprimento dos outros requisitos no caso de interesse. Em particular, as equações (III.1) e (III.5) são válidas para partículas **isoladas** e na ausência de **interações específicas** entre a partícula e o líquido. Os estudos de sistemas com múltiplas partículas (O’Neill & Ranger, 1982) e das interações eletrostáticas entre as partículas e o fluido (Freeman, 1982) permitem considerar estes efeitos em forma qualitativa.

Em todo caso, a separação de argilas por elutriação proposta neste trabalho não requer o estrito cumprimento da lei de Stokes. Basta que a velocidade terminal ( $U_t$ ) seja uma função monótona crescente da diferença de densidades ( $\delta_p - \delta$ ) e do tamanho da partícula (representado por um diâmetro equivalente  $D_p$ ), por exemplo:

$$U_t = k \cdot D_p^a \cdot (\delta_p - \delta)^b \quad (III.7)$$

com parâmetros  $k$ ,  $a$ ,  $b$ , que podem ser determinados por calibração com sistemas conhecidos ou através de medições independentes da **lei de Stokes**.

#### III.3.1. Modelos para as Propriedades

A densidade da água, entre 20 e 50 °C, foi calculada utilizando a função que relaciona a densidade com a temperatura, encontrada por correlação hiperbólica utilizando os valores listados na literatura (Perry, 1978). Os resultados (Figura III.3) apresentam desvios máximos de +/- 0,0001 g/cm<sup>3</sup>,

representando um erro porcentual máximo de 0,009. A função encontrada é:

$$\delta_{H_2O} = \frac{1,00232499 - 0,00853891 \cdot T}{1,0 - 0,00835239 \cdot T} \quad (\text{III.8})$$

onde  $\delta_{H_2O}$  é a densidade e  $T$  é a temperatura, em  $^{\circ}\text{C}$ .

A viscosidade ( $\eta$ ) da água, em cPs, em função da temperatura  $T$  (na faixa de 20- 50  $^{\circ}\text{C}$ ), em  $^{\circ}\text{C}$ , foi calculada utilizando a formula de Bingham (Figura III.3):

$$\eta_{H_2O} = \frac{1}{0,021482 \cdot \left( [T - 8,435] + [8078,4 + (T - 8,435)^2]^{0,5} \right) - 1,2} \quad (\text{III.9})$$

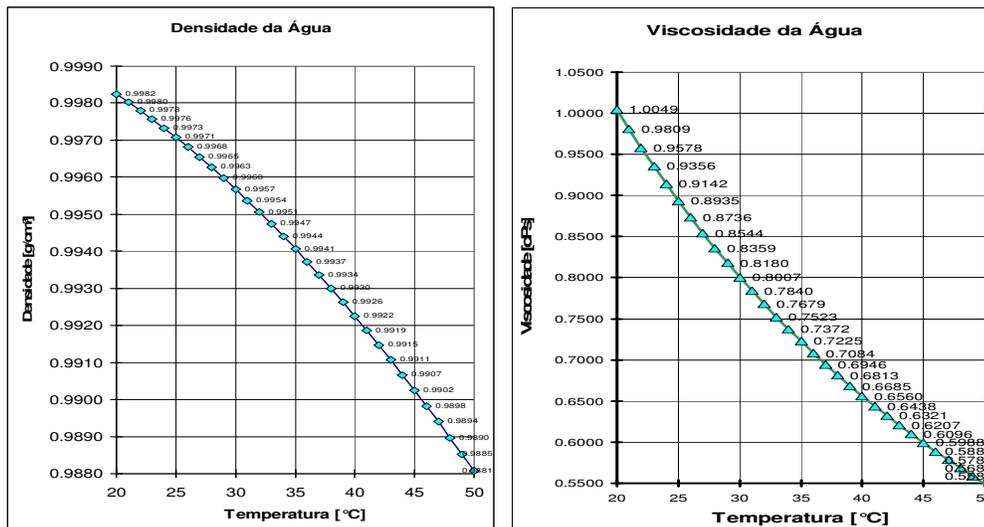


Figura III.3. Densidade e viscosidade da água em função da temperatura.

Com base nos dados acima, foi proposto um modelo para a densidade da fração expansível da bentonita, segundo o qual esta teria a sua densidade modificada com a incorporação da água. A suposição é que a água incorpora seu volume ao volume da fração expansível da argila como uma propriedade aditiva. Com os valores resultantes foi aplicada uma correlação hiperbólica,

sendo encontrada a seguinte função (Figura III.4):

$$\delta_{MMT} = \frac{0,9968 - 0,0004 \cdot x}{1 - 0,0075 \cdot x} \quad (\text{III.10})$$

onde  $\delta_{MMT}$  é a densidade da montmorilonita expandida e  $x$  é a fração percentual mássica da argila.

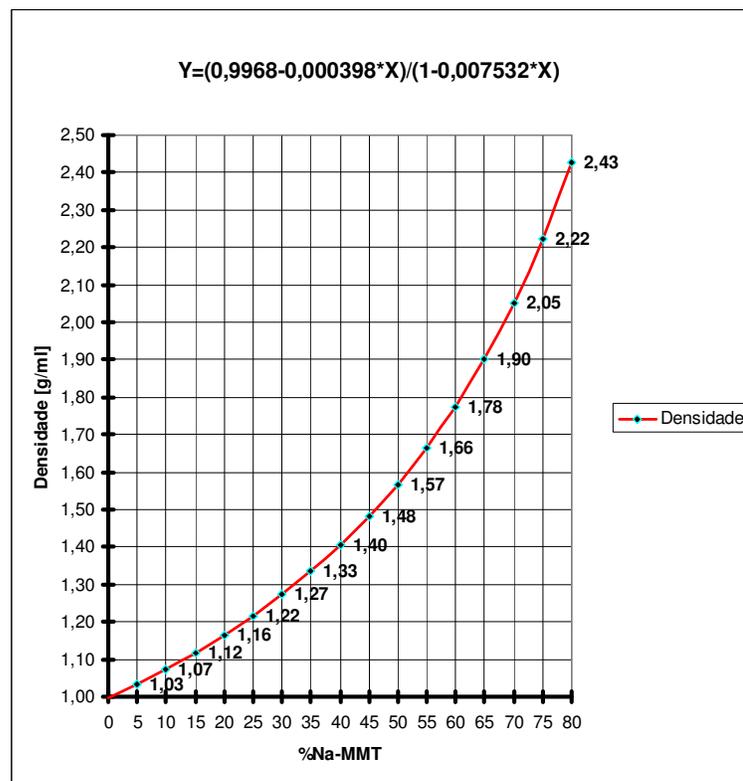


Figura III.4. Densidade da Bentonita Expandida em Função do Percentual de Montmorilonita (MMT).

### III.3.2. Purificação por Elutriação

A técnica de elutriação foi o processo escolhido para a purificação das argilas em meio aquoso. Esta técnica prevê a possibilidade de separação de partículas por diferenças de densidade. As argilas bentonitas são capazes de inchar quando em contato com água, o que reduz a sua densidade, enquanto os minerais acessórios que as contaminam não exibem esta propriedade.

Portanto, em princípio, controlando-se a velocidade de entrada da água injetada na coluna, operando em contra-fluxo, a purificação da argila por remoção seletiva da fração montmorilonita deveria ser possível.

A fim de se realizar uma investigação preliminar do fenômeno descrito acima, foram feitos experimentos de decantação com argilas virgens (retiradas diretamente da mina), sem nenhum tipo de tratamento, e, portanto, com distribuições de tamanho de partícula bastante mais largas do que as argilas naturais comerciais (AN e BN) que foram utilizadas nesta dissertação. Estes experimentos preliminares comprovaram, de uma forma bastante contundente, que a elutriação permite uma separação granulométrica bastante eficiente nestas argilas virgens. Desta forma, a fim de confirmar esta premissa, decidiu-se utilizar a técnica de elutriação não mais em argilas virgens, mas em argilas sódicas comerciais, onde a granulometria apresenta uma distribuição mais estreita. Foram feitos testes com argilas AN com distintos tratamentos prévios, elutriadas em diferentes velocidades de fluxo de água. Os resultados obtidos são apresentados na seção V.2.2.1 do capítulo V.

Uma vez validada a técnica, foi feita a purificação, por elutriação, das duas argilas, objetos deste estudo (Brasgel e Argel) em fluxos ainda mais baixos. Os dados obtidos também são apresentados na seção V.2.2.1 (capítulo V). É interessante observar que, quando da elutriação com a argila Argel, verificou-se que o uso de água fornecida pelo sistema de abastecimento local provocava reversão catiônica da argila que passava de sódica para predominantemente cálcica, o que aponta para o uso potencial da coluna tanto como sistema de purificação quanto de modificação química (reator) para estas argilas. Os dados relativos a este estudo estão apresentados na seção V.2.2.2 (capítulo V).

### III.3.2.1. A Lei de Stokes como Fundamento para a Elutriação

A capacidade de expansão das esmectitas e em especial da montmorilonita é dada pela intercalação de moléculas polares ou de moléculas que possam provocar substituição catiônica entre suas lamelas. Este fenômeno provoca a modificação da “densidade *bulk*” (densidade média do

sistema minério/molécula intercalada), quando a intercalação é feita com moléculas com densidades diferentes daquela do minério. O tamanho de partícula das bentonitas desagregadas geralmente é muito inferior ao dos contaminantes minerais naturais como feldspato, mica, quartzo e outros, e, como comentado anteriormente, esses minerais contaminantes não sofrem expansão e, portanto, não têm sua densidade alterada. Sendo assim, é possível vislumbrar formas de purificação de esmectitas por densidade e tamanho de partículas.

A técnica de elutriação permite tal separação uma vez que, para uma suspensão bem dispersa de argila em água, que tenha atingido o equilíbrio de hidratação, é possível observar as diferentes velocidades de decantação. Visualmente observa-se a modificação da turbidez com o tempo de decantação, sendo fácil notar que a velocidade terminal de decantação das partículas muito finas é menor do que a de partículas maiores. A lei de Stokes quantifica esta observação, mostrando que a velocidade terminal das partículas é diretamente proporcional à diferença entre as densidades da partícula e do fluido e ao quadrado do diâmetro das partículas. Sendo assim, se for aplicado um fluxo cruzado (contra-fluxo), sem turbulência, com uma velocidade constante conhecida, e satisfazendo à lei de Stokes, três situações são possíveis, configurando o processo de elutriação (onde  $U_f$  é a velocidade do fluido e  $U_t$  é a velocidade terminal da partícula):

- a) Partículas decantarão ( $U_t > U_f$ );
- b) Partículas terão velocidade de decantação nula ( $U_t = U_f$ );
- c) Partículas serão transportadas ( $U_t < U_f$ ).

Baseado nisto, a proposta deste trabalho é definir um método de separação das frações de argilas expansíveis baseado na lei de Stokes, bem como propor uma forma de cálculo para prever as características do argilomineral separado. Para atingir este objetivo, foi usada uma coluna bi-diametral mostrada na Figura III.1.

### III.3.2.2. Verificações da Coluna ou Elutriador

Uma coluna de vidro pode ter deformações derivadas do tubo ou originadas pelas soldas realizadas para sua construção, sendo também difícil a realização de medidas do diâmetro interno de uma coluna e sua verificação ao longo da zona de separação. A constância deste diâmetro é importante porque ele define a velocidade linear ascendente do fluido.

Para resolver o problema descrito acima, o diâmetro da zona de separação foi calculado pelo volume entre duas marcações em diferentes alturas, em forma similar à calibração de uma bureta. A massa destes volumes foi determinada por gravimetria, sem que fossem feitas correções da mesma ao vácuo. Com esta massa, e com a densidade obtida com a função proposta anteriormente, o volume é calculado. As longitudes das frações do cilindro permitiram calcular as áreas médias para essas frações volumétricas, e com estas áreas foram determinados os diâmetros e sua variância ao longo do cilindro decantador. Os valores do diâmetro obtidos para diversas alturas, e considerados aceitáveis, estão mostrados na Tabela III.1.

Os desvios encontrados para o diâmetro não modificam o resultado da separação em forma significativa, que foi dimensionada para as condições mostradas na Tabela III.2. Verificando o desvio provável, aplicando a lei de Stokes, encontra-se que, para uma vazão de 100 g/min, as partículas com velocidade terminal igual a zero teriam um diâmetro de 32,1  $\mu\text{m}$  para o diâmetro menor da coluna (4,55 cm) e um diâmetro de 31,9  $\mu\text{m}$  para o diâmetro maior (4,57 cm), diferença esta que está dentro dos limites aceitáveis.

Tabela III.2. Condições utilizadas para o dimensionamento da separação.

Variável	Valor	Unidade
Gravidade local	981	cm/seg <sup>2</sup>
Temperatura	26,00	°C
Densidade da partícula	2,6000	g/cm <sup>3</sup>
Densidade do líquido (entre 20 e 50 °C)	0,9968	g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade do líquido	0,8736	cPs (g/cm/s)
Fluxo mássico do líquido usado para calcular a influência do desvio diametral da coluna	100,00	g/min

### III.3.2.3. Preparação das Amostras

Um lote de dezessete (17) amostras de argilas virgens (veja o anexo A) foi submetido a uma atrição moderada, com um agitador mecânico de hélice naval a uma velocidade de 250 rpm, durante 50 minutos. O recipiente foi um béquer de 500 ml e as quantidades foram 20 g de argila com 200 ml de água. Todas as amostras foram tratadas a temperatura ambiente. A denominação dada para indicar este tratamento foi TX-A, onde T é a abreviatura para “Trabalho”, X é o número seqüencial da amostra e A é a abreviatura para “Atriçada”. Algumas destas amostras foram adicionalmente peneiradas, por via seca ou úmida, e/ou tratadas com ultra-som. As amostras finais preparadas resultaram nos seguintes conjuntos:

- Três (3) amostras não foram peneiradas, a fim de se determinar seus diâmetros máximos. A denominação dada a estas amostras foi TX-ANP, sendo agregado o sufixo NP que significa “Não Peneirada”;
- Três (3) amostras foram do material retido na peneira (# 200) com a intenção de concentrar as partículas maiores. A denominação dada a estas amostras foi TX-ARP, onde RP significa “Retido em Peneira”;
- Cinco (5) amostras foram peneiradas por via seca, com malha # 200 (abertura de 74 µm), ou seja, a atrição foi realizada após do peneiramento. A denominação dada a estas amostras foi TX-AP, onde a letra P significa “Peneirada”;

- Quatro (4) amostras foram peneiradas por via seca, com malha # 140 (abertura de 106  $\mu\text{m}$ ). Estas amostras tiveram a mesma denominação TX-AP das amostras anteriores;
- Quatro amostras (4) foram peneiradas por via úmida, com o objetivo de investigar possíveis modificações no diâmetro das partículas, antes da seleção por peneiramento. Estas modificações seriam causadas provavelmente por interações do fluido com as partículas. A denominação dada a estas amostras foi TX-AP-VU, onde VU indica peneiramento por “Via Úmida”;
- Em cinco (5) amostras foi aplicada uma atrição complementar por ultrassom (US) para melhorar a dispersão. Na denominação dada a estas amostras foi acrescentado o sufixo US, indicando aplicação de “Ultra-Som”. Em três delas, aquelas denominadas “T7-ARP-US”, “T8-AP-US” e “T9-ANP-US”, foi usada a escala mínima de US, estas amostras ficaram em repouso durante uma hora. As outras duas (2), com denominações “T14-AP-VU-US” e “T15-AP-VU-US”, foram submetidas à escala máxima do US, tendo sido imediatamente submetidas à medição e leitura no granulômetro;
- Dez (10) amostras foram elutriadas usando diferentes velocidades, a fim de comprovar a separação diametral provocada pelo contra-fluxo do fluido, e sete (7) não foram elutriadas, a fim de comprovar a separação por peneiramento.

## **CAPÍTULO IV**

### **Materiais e Métodos**

Neste capítulo os materiais utilizados, os procedimentos experimentais e as técnicas empregadas para atender os objetivos propostos são apresentados. As características, as propriedades e as especificações dos materiais usados, bem como os métodos empregados para qualificar e quantificar as propostas da pesquisa, são apresentadas.

#### **IV.1. MATERIAIS**

Este trabalho trata da purificação, organofilização e incorporação de argilas bentoníticas a uma matriz polimérica com o objetivo de produzir nanocompósitos polímero/argila. Para atingir estes objetivos, os principais materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram as cargas, a matriz e o sal quaternário de amônio utilizado na modificação química das argilas para torná-las organofílicas. Estes materiais são descritos a seguir. Os demais materiais utilizados foram reagentes de uso comum.

##### *IV.1.1. Cargas*

Duas argilas sódicas comerciais brasileiras (Argel 51 e Brasgel FF), fornecidas pela Bentonit União Nordeste, foram utilizadas como nanocargas. As características destas duas argilas são apresentadas no anexo A. Estas argilas, posteriormente, foram purificadas por dois métodos distintos e caracterizadas. Uma delas foi escolhida por ter apresentado quantidades menores de matéria orgânica, para ser organofilizada e incorporada ao polímero para produzir nanocompósitos polímero/argila.

#### *IV.1.2. Matriz*

A matriz polimérica empregada neste estudo foi o polipropileno (PP-g-MA), Copolímero com 1% de anidrido Maleico, produzido por Crompton's nome comercial "Polybond®3200". De acordo com a informação do fabricante, este polímero tem as seguintes propriedades:

- 1) MFI (Índice de Fluxo do Fundido) = 115 g/10min;
- 2) Densidade = 0,91 g/cm<sup>3</sup>;
- 3) Temperatura de Fusão (T<sub>m</sub>) = 160-170 °C.

#### *IV.1.3. Sal Quaternário de Amônio*

Como modificador químico das argilas, para torná-las organofílicas, utilizou-se o brometo de hexadecil trimetil amônio, um sal quaternário de amônio de nome comercial Cetremide, fornecido pela VETEC Química, com uma pureza de 98%. A ficha técnica deste produto é apresentada no anexo A. Para as demais modificações e purificações das cargas foram utilizados reagentes como: água oxigenada, água destilada e água potável.

## IV.2. MÉTODOS

As argilas sódicas foram purificadas através do uso de duas técnicas distintas. Uma delas trata da remoção de matéria orgânica presente nas argilas através de um processo oxidativo e a outra, especialmente desenvolvida para este trabalho, trata da remoção de impurezas e materiais acessórios por densidade, utilizando a técnica da elutriação. Ambas as técnicas são descritas a seguir. Estes dois métodos de purificação foram utilizados em separado e em conjunto (elutriação seguida de purificação por remoção de matéria orgânica) e as argilas assim purificadas foram caracterizadas.

Baseado nos dados obtidos, uma das argilas (Argel 51) foi escolhida para ser modificada quimicamente por organofilização. As argilas organofilizadas (natural sódica, purificada por remoção de matéria orgânica, purificada por elutriação e purificada pela combinação dos métodos de elutriação seguida de remoção de matéria orgânica) foram incorporadas à matriz polimérica e tanto as argilas quanto os nanocompósitos obtidos foram caracterizados.

Os métodos utilizados para a purificação e a organofilização das argilas são descritos abaixo.

### *IV.2.1. Determinação do Tamanho de Partícula*

Os tamanhos médios das partículas de argila nas frações elutriadas foram determinados com um granulômetro a *laser*, modelo Malvern Mastersizer 2000 calibrado com dióxido de titânio e operando com um acessório de circulação “Hydro 2000S (A)”, que possibilita a obtenção de fluxo que não permite a decantação da argila.

Suspensões de argila em água foram obtidas, agitadas vigorosamente e introduzidas no aparelho até que um índice de escurecimento capaz de definir a maior precisão possível na leitura da granulometria fosse obtido. As amostras necessitam ser mantidas sob agitação na hora da dosagem, a fim de evitar decantações dentro do recipiente de atrição e na pipeta de dosagem. A informação fornecida pelo aparelho é a distribuição do tamanho das partículas

da amostra considerada (anexo A). Estas análises foram realizadas nos laboratórios da Lyondell (Salvador, BA).

#### *IV.2.2. Remoção da Matéria Orgânica*

Para a purificação da argila, visando remover matéria orgânica, foi preparada uma dispersão de bentonita natural (AN) em uma solução tampão de pH cinco, que foi mantida sob agitação constante. Em seguida, peróxido de hidrogênio (água oxigenada 3%, ou seja, 10 Vol.) foi adicionado e a dispersão de argila foi mantida em repouso durante 24 horas a temperatura ambiente. Decorrido este período, a dispersão foi aquecida a 50 °C e mantida nesta temperatura por aproximadamente 72 h (Camargo *et al.*, 1986). Terminada a reação, a amostra foi lavada, peneirada (ABNT nº 200), centrifugada e seca em estufa a 60 °C por aproximadamente 48 h. A bentonita purificada foi codificada como AP. Estes tratamentos foram realizados no laboratório de Engenharia de Materiais/DEMa/UFMG.

#### *IV.2.3. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica*

A determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das bentonitas foi realizada pelo método de adsorção de azul de metileno empregando uma suspensão aquosa com 5,0 g de bentonita e 300 ml de água destilada. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, uma solução de NaOH (e/ou HCl) até atingir pH neutro. Titulou-se a suspensão com a solução padrão de 37 g/l de azul de metileno contida numa bureta, que foi adicionada inicialmente de 2,0 em 2,0 ml, sendo que após cada adição de azul de metileno a suspensão de argila foi agitada continuamente durante 5 minutos. Em seguida, 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). A CTC das argilas é importante 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 misturadas com a argila organofílica (Kornmann et al., 2001a, b). Este método pode ser aplicado também como um “método relativo” para a determinação de áreas específica em caulins, talcos e sólidos pulverizados em geral (Ferreira *et al.*, 1972). Chen e colaboradores (Chen *et al.*, 1974) fazem também uma proposta interessante para obter o valor de CTC, na qual quantificam o valor adsorvido de azul de metileno por colorimetria, reduzindo o desvio provocado pela metacromasia que sofre este corante (Neumann *et al.*, 2000) (para maiores detalhes, ver o anexo A).

As determinações de CTC foram realizadas no laboratório de Engenharia de Materiais/DEMa/UFCG.

#### *IV.2.4. Organofilização das Bentonitas*

A quantidade de agente organofílico deve ser calculada em função do valor de CTC da argila. É importante usar água destilada dado que cátions da água não destilada poderão causar uma incorporação deficiente do agente organofílico, já que a organofilização é um processo reversível (Utracki 2004). Foram organofilizadas a bentonita natural AN e a purificada (elutriação e/ou remoção de matéria orgânica) AP, através do seguinte procedimento:

1. Colocar em um béquer de 3000 ml um volume de água destilada de 1500 ml e aquecer com agitação de aproximadamente 150 rpm a  $80 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Manter a agitação e a temperatura. Agregar o agente organofilizante e verificar a completa dissolução do mesmo (isto evita a concentração local de reativos);
2. Agregar lentamente a quantidade de argila ( $30 \text{ g} \pm 0,3 \text{ g}$ ) na área inicial do vórtice, verificando que não sejam formadas aglomerações. Aumentar a velocidade de agitação até um valor de 3000 rpm para conseguir uma perfeita atrição, cuidando para que não se produzam respingos nem depósitos de argila nas paredes do béquer;

3. Manter estas condições operacionais por 180 minutos após os quais serão interrompidos a agitação e o aquecimento, cobrir o béquer e deixar em repouso por 24 h, fazendo com o que a suspensão fique em equilíbrio com a temperatura ambiente. Transcorrido este tempo, ligar o agitador com uma velocidade de 150 rpm para re-suspender a argila decantada;
4. Filtrar com vácuo usando um funil de buchner de 200 mm de diâmetro, tentando uma transferência o mais quantitativa possível. Posteriormente lavar com 10 porções de água destilada de 200 ml ou até comprovar que o excesso de agente organofilizante tenha sido eliminado. Secar o filtrado em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 h. Desagregar a argila seca e peneirar por malha nº 200 (ABNT), de maneira que as partículas peneiradas terão diâmetros menores do que  $74\text{ }\mu\text{m}$ . Caracterizar a eficiência da organofilização antes de seu uso.

A organofilização das bentonitas foi realizada no laboratório de Engenharia de Materiais/DEMa/UFCG.

#### *IV.2.5. Difração de Raios X*

As medidas de DRX (Difração de Raios X) foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com  $2\theta$  variando de  $1,5$  a  $30^{\circ}$  e velocidade de varredura de  $0,02\text{ }^{\circ}/\text{min}$ . Para a análise de DRX foram utilizadas cargas, não modificadas e modificadas organicamente, sob a forma de pó com granulometria inferior a  $0,074\text{ mm}$ . Para os compostos PP/bentonita esta análise foi realizada em corpos de prova moldados por injeção. Esta técnica permite 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). Estas análises foram realizadas no laboratório de Engenharia de Materiais/DEMa/UFCG e no laboratório do Centro de Tecnologia do Gás (CTGás/Natal/RN).

#### *IV.2.6. IVTF (Espectroscopia no Infravermelho)*

As análises no infravermelho das bentonitas naturais e organofílicas foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram caracterizadas na forma de pastilhas feita a partir de 7,00 mg de argila e 0,100 g de KBr, prensados a 5 toneladas por 30 segundos. Tanto a prensagem quanto as análises de IVTF foram realizadas no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa do CCT/UFCG, Campina Grande, PB).

#### *IV.2.7. TGA (Termogravimetria)*

As análises de TG foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando-se taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e temperatura de 25 a 900  $^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio. Estas análises foram realizadas no laboratório do Centro de Tecnologia do Gás (CTGás/Natal/RN).

#### *IV.2.8. Análises Químicas*

A composição química das argilas foi obtida através de análises químicas realizadas no laboratório de Análises Mineraias da UFCG, segundo métodos clássicos.

#### *IV.2.9. Absorção Atômica (AA)*

As análises de absorção atômica para determinação do teor de sódio e de cálcio presentes nas amostras antes e depois da elutriação foram realizadas em aparelho Perkin Elmer modelo "AANALYST 200" no laboratório de solos da UESB (Vitória da Conquista), usando Acetileno tipo AA, como combustível, e Ar comprimido como comburente. Uma descrição pormenorizada do procedimento experimental empregado na preparação das amostras, calibração do equipamento e cálculos dos teores de sódio e cálcio presentes na água de entrada e após a elutriação são apresentados no anexo A.

#### *IV.2.10. Método de Incorporação das Argilas Organofílicas ao PP*

Conseguir a perfeita distribuição do sistema nanométrico com o polímero, evitando, por exemplo, aglomerações é fundamental no sucesso desta operação. O polímero geralmente se apresenta em *pellets* (grãos) e a carga (neste caso, a argila) em forma de pó muito fino, o que configura a principal dificuldade operacional. Para atingir uma boa dispersão foi preparado um *master* (concentrado) com uma relação de 50% de polímero para 50% de carga (argila organofílica). Esta operação foi realizada em um misturador interno (Reomix 600) com rotores do tipo “Roller”, acoplado a um reômetro de torque System 90 da marca Haake-Büchler. As condições operacionais foram: 210 °C, 60 rpm e o tempo de 10 minutos (este tempo se mostrou suficiente para se obter o compósito *master* (concentrado) no qual foi avaliado o teor de agente organofílico por calcinação segundo a descrição feita na próxima seção).

Este concentrado, na forma de grãos, foi dosado no funil de alimentação da extrusora, por mistura prévia com a resina, de maneira a se obter os teores nominais em massa desejados do agente organofílico. Tomadas as devidas providências de secagem do material, regulagem das condições de trabalho e constatação da limpeza do sistema operacional, a mistura foi extrudada em uma máquina acessório de extrusão dupla-rosca contra-rotativa, acoplada ao reômetro de torque mencionado. As condições operacionais foram: 150 °C na zona 1 e 210 °C nas demais zonas da extrusora, e a velocidade de processamento foi de 60 rpm. Estas condições de trabalho, tanto no Reomix 600, quanto na extrusora, foram selecionadas a partir de resultados obtidos em estudos anteriores, e que indicam que, sob estas condições, a degradação da matriz e do agente organofílico não é significativa.

O material extrudado foi resfriado ao ar, granulado, seco em estufa a 110 °C durante seis horas, novamente resfriado em dessecador até temperatura ambiente e colocado em saco de polietileno devidamente selado e identificado. Nestas condições ficou disponível para os usos posteriores.

#### IV.2.10.1. Teor de Agente Organofílico Incorporado

A determinação do teor de agente organofílico efetivamente incorporado às argilas e ao híbrido foi feita em forma gravimétrica. Tanto a argila organofílica quanto o híbrido obtido foram calcinados a 800 °C até total eliminação da matéria orgânica (o tempo que garantiu o peso constante e a eliminação total de restos de carvão nos cadinhos foi de três horas). A temperatura de calcinação foi escolhida a partir dos termogramas realizados para as argilas, apresentados no capítulo V (Figura V.3), e a mesma garante que seja quantificada só a estrutura cristalina do material intercalado.

O procedimento consistiu em calcinar em cadinhos de porcelana, previamente submetidos às condições pré-estabelecidas e tarados, as amostras intercaladas tanto da argila como do híbrido. A fração cristalina obtida pela calcinação absorve umidade com rapidez, motivo pelo qual é necessário tomar os cuidados necessários e fazer no mínimo triplicatas. Tanto as massas das amostras submetidas à calcinação como seus resíduos cristalinos são determinados por subtração das taras dos respectivos cadinhos. O percentual de argila organofílica no híbrido é calculado da seguinte forma:

$$\%AO = 100 \cdot \frac{F_{HIB}}{F_{AO}} \quad (IV.1)$$

$$F_{HIB} = \frac{m_{C,HIB}}{m_{HIB}} \quad (IV.2)$$

$$F_{AO} = \frac{m_{C,AO}}{m_{AO}} \quad (IV.3)$$

onde  $m_{AO}$  é a massa da argila organofilizada,  $m_{HIB}$  é a massa da resina com incorporação do nano-sistema (híbrido),  $m_{C,AO}$  é a massa do resíduo cristalino de calcinação da argila organofilizada,  $m_{C,HIB}$  é a massa do resíduo cristalino de calcinação do híbrido,  $F_{AO}$  é a fração cristalina da argila organofilizada,  $F_{HIB}$  é a fração cristalina do híbrido e  $\%AO$  é o percentual de argila organofílica no híbrido.

O teor real de bentonita incorporado ao PP foi determinado pela diferença de massa antes e depois da queima das amostras PP/bentonita em mufla a 550 °C por 3 h, e descontando o teor de água da argila (determinado por TGA) como descrito por Boesel (2001). Cinco determinações foram realizadas para cada amostra.

A incorporação do nano-sistema foi realizada no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa do CCT/UFCG, Campina Grande, PB).

## CAPÍTULO V

### Resultados e Discussão

Neste capítulo os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Para facilitar a leitura, inicialmente são mostrados os dados relativos à caracterização das duas argilas bentonitas sódicas comerciais utilizadas neste estudo. A seguir, os resultados relativos aos efeitos da purificação por dois métodos distintos e da organofilização nas morfologias destas argilas são apresentados. Finalmente, uma destas argilas (AN), organofilizada nas suas formas comercial e purificada, foi selecionada e incorporada a uma matriz polimérica (PP). A morfologia de cada um dos híbridos obtidos com estas argilas foi determinada e os dados comparados.

#### V.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS NATURAIS

##### V.1.1. Caracterização Química

As bentonitas empregadas neste estudo foram as bentonitas sódicas Brasgel e Argel, cedidas pela Bentonit União Nordeste S. A., Campina Grande, PB, com capacidade de troca de cátions (CTC) de 84 e 92 meq/100g de argila, respectivamente, determinadas pelo método de azul de metileno, descrito por Chen *et al.* (1974). A composição química dessas argilas, obtidas através de análises químicas realizadas no Laboratório de Análises Mineraias da UFCG (Universidade Federal de Campina Grande), segundo métodos clássicos, está apresentada na Tabela V.1.

Tabela V.1. Resultados da análise química das bentonitas.

<b>Componentes</b>	<b>Brasgel (%)</b>	<b>Argel (%)</b>
Perda ao Rubro (PR)	7,24	8,93
Resíduo Insolúvel (RI)	1,03	0,78
SiO <sub>2</sub>	59,16	55,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,14	3,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,09	23,01
CaO	Traços*	1,09
MgO	Traços*	2,89
Na <sub>2</sub> O	1,96	1,05
K <sub>2</sub> O	0,34	1,25

\*Foram considerados traços teores < 0,02.

Os resultados obtidos através das análises químicas são compatíveis com os esperados para argilas bentonitas sódicas. Bentonitas sódicas são aluminossilicatos hidratados contendo predominantemente sódio como cátion trocável. Portanto, é coerente que a análise química indique como componentes principais SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença de ferro foi detectada em ambas as argilas, porém em teor mais elevado na argila Brasgel, o que explica sua coloração mais escura. É comum a contaminação destas argilas por matéria orgânica e minerais acessórios como quartzo, caulinita, feldspato, etc.

### *V.1.2. Difração de Raios-X*

Visando detectar a presença de minerais acessórios e confirmar que a argila utilizada realmente é uma bentonita, foram realizados ensaios de difração de raios-X. Os difratogramas de raios-X (DRX) (Figura V.1) confirmam a presença majoritária da montmorilonita (M) e a presença de quartzo (Q) como impureza nas referidas argilas.

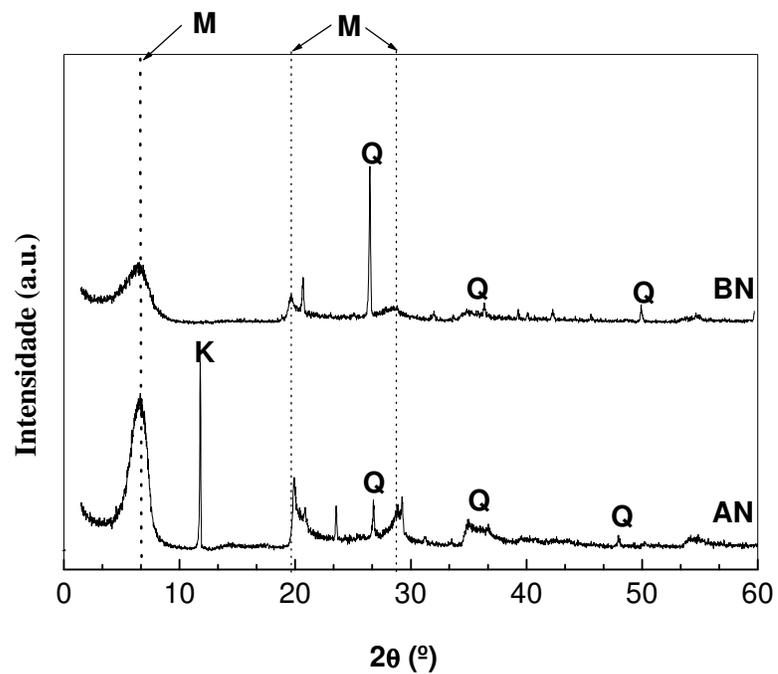


Figura V.1. DRX das argilas Argel (AN) e Brasgel (BN): montmorilonita (M), quartzo (Q) e caulinita (K) (a.u.: unidade arbitrária).

Os principais picos detectados nos difratogramas e suas respectivas designações (Santos, 1989; Yariv & Lapidés, 2005) estão apresentados na Tabela V.2.

Tabela V.2. Designação dos picos de DRX obtidos para as argilas investigadas.

NA			BN		
2 $\theta$ (°)	d <sub>001</sub> (Å)	Mineral	2 $\theta$ (°)	d <sub>001</sub> (Å)	Mineral
6,60	13,41	M	6,46	13,70	M
11,80	7,53	K	19,66	4,58	M
19,90	4,52	M	20,89	4,32	M
20,89	4,32	M	26,50	3,46	Q
26,81	3,42	Q	28,85	3,20	M
29,26	3,15	M	36,32	2,58	M
34,88	2,70	Q	43,32	2,28	Q
48,04	2,07	Q	49,88	2,01	Q

2 $\theta$ : ângulo de difração;

d<sub>001</sub>: distância basal entre lamelas;

M: montmorilonita; Q: quartzo; K: caulinita.

### V.1.3. Espectroscopia no Infravermelho

As argilas Argel e Brasgel foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Seus respectivos espectros estão mostrados na Figura V.2.

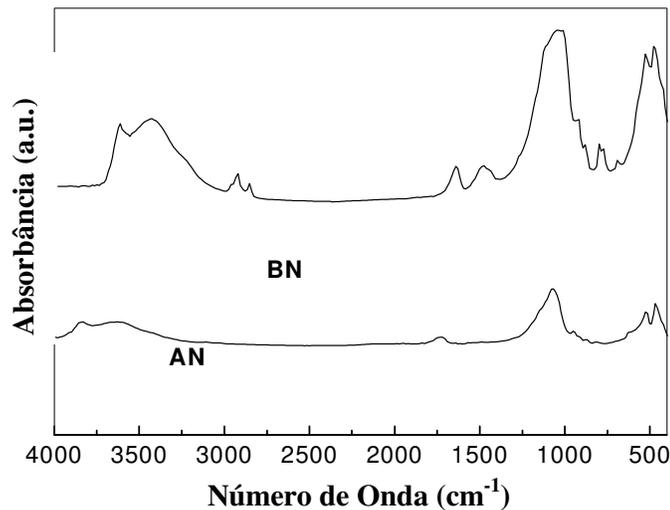


Figura V.2. Espectros de FTIR das argilas bentonitas Argel e Brasgel.

Em ambas as amostras de bentonita foram observadas bandas em aproximadamente  $3626\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração de estiramento do grupo hidroxílico (McWhinnie *et al.*, 1995; Madejová *et al.*, 2002), e em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida na esmectita (Madejová *et al.*, 2002).

As bandas próprias da montmorilonita são observadas, para todas as amostras, na região entre  $1004$  e  $1045\text{ cm}^{-1}$ , características das ligações Si-O-Si, e em torno de  $915$  e  $523\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al (Madejová *et al.*, 2002). As bandas de absorção e os respectivos modos vibracionais das argilas estudadas estão apresentados na Tabela V.3.

Tabela V.3. Designação dos modos vibracionais no FTIR das argilas investigadas.

<b>Amostras</b>	<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modos Vibracionais</b>
AN	3627	v(OH)
AN	1068	Si-O-Si
BN	3609	v(OH)
BN	2917	Matéria orgânica
BN	2850	Matéria orgânica
BN	1044	Si-O-Si
BN	915-523	Si-O-Al

Comparando os espectros das bentonitas AN e BN, observa-se que a amostra BN claramente apresenta bandas em torno de 2920 e 2860 cm<sup>-1</sup>, enquanto que estes picos praticamente inexistem na amostra AN. Este dado é tido como indicativo de que a argila BN apresenta-se contaminada por matéria orgânica em quantidade superior à da argila AN (Kozak & Domka, 2004).

#### *V.1.4. Análise Termogravimétrica*

Ambas as argilas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) e suas curvas de decomposição térmica estão apresentadas na Figura V.3.

Em ambos os casos observam-se duas perdas de massa: a primeira, na faixa entre 36 e 158 °C para a BN e entre 26 e 148 °C para a AN, que caracteriza a perda de água interlamelar adsorvida; e a segunda perda em aproximadamente 493 a 730 °C para a BN e na faixa entre 608 e 765 °C para a AN, atribuída às perdas de hidroxilas estruturais (Santos, 1989). Acredita-se que a menor estabilidade térmica apresentada pela bentonita Brasgel (BN) seja decorrente do maior teor de ferro e de matéria orgânica apresentado por esta argila, quando comparada à Argel (AN).

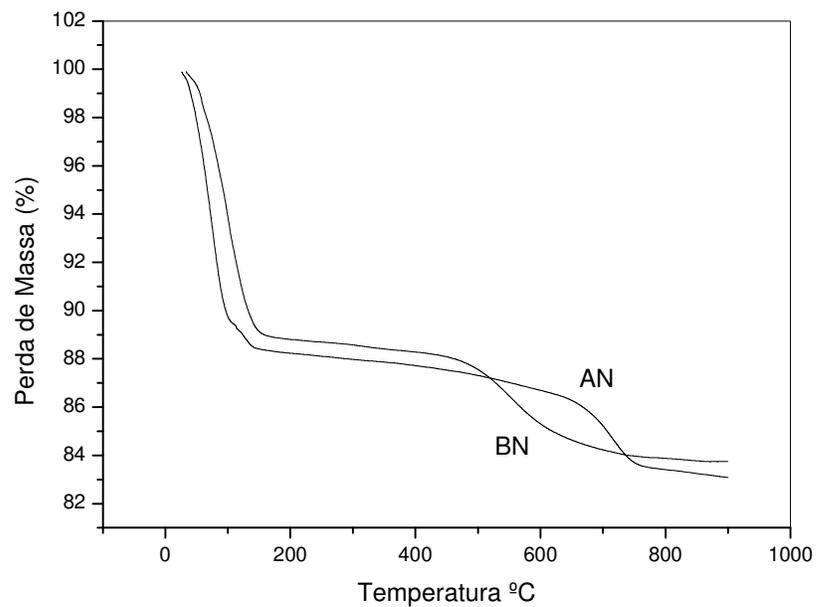


Figura V.3. Termogramas das argilas Argel (AN) e Brasgel (BN).

## V.2. PURIFICAÇÃO DAS ARGILAS

### V.2.1. Remoção de Matéria Orgânica

Os resultados das análises químicas e de espectroscopia no infravermelho das duas argilas empregadas neste estudo indicaram que ambas estavam contaminadas por minerais acessórios e por matéria orgânica, sendo que esta última contaminação era mais intensa na argila Brasgel (BN). Sendo assim, decidiu-se utilizar um procedimento analítico capaz de remover a contaminação por matéria orgânica sem alterar significativamente a estrutura da argila. O método adotado foi detalhado no capítulo Materiais e Métodos.

Os difratogramas DRX, das argilas nas formas natural e purificada, estão apresentados na Figura V.4.

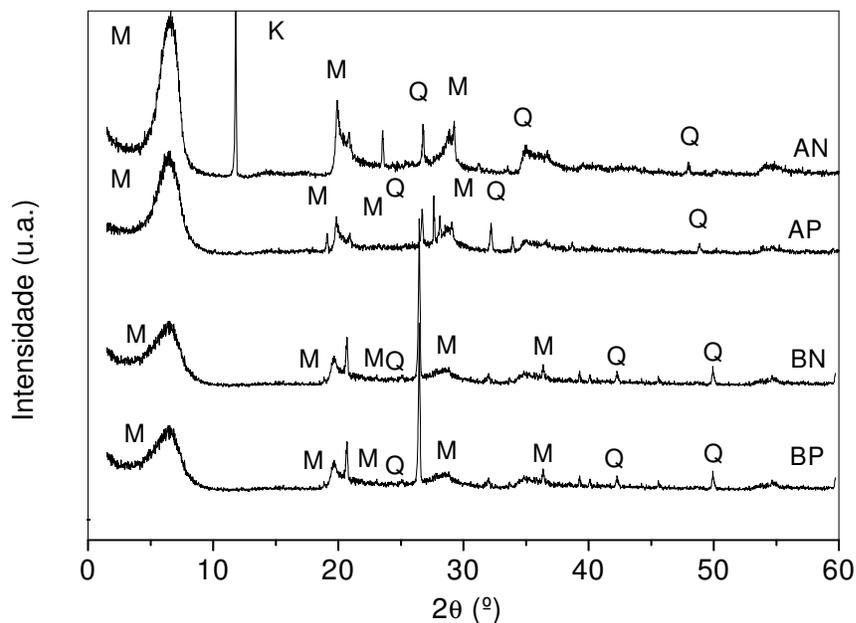


Figura V.4. DRX das argilas Argel e Brasgel nas formas naturais (AN e BN) e purificadas (AP e BP).

A semelhança entre os difratogramas das amostras naturais e purificadas indica que o tratamento químico realizado não provocou alterações

estruturais nas argilas. Os principais picos observados foram identificados como sendo montmorilonita (M), em presença predominante, e quartzo (Q) (Santos, 1989; Yariv & Lapidés, 2005). A ausência de um pico referente à caulinita (K) no difratograma da amostra AP (purificada), quando comparado ao difratograma da amostra AN, é tido como indicativo de que este contaminante foi removido durante o tratamento químico de purificação da argila por remoção de matéria orgânica.

As argilas Argel e Brasgel purificadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho. Seus respectivos espectros estão mostrados na Figura V.5.

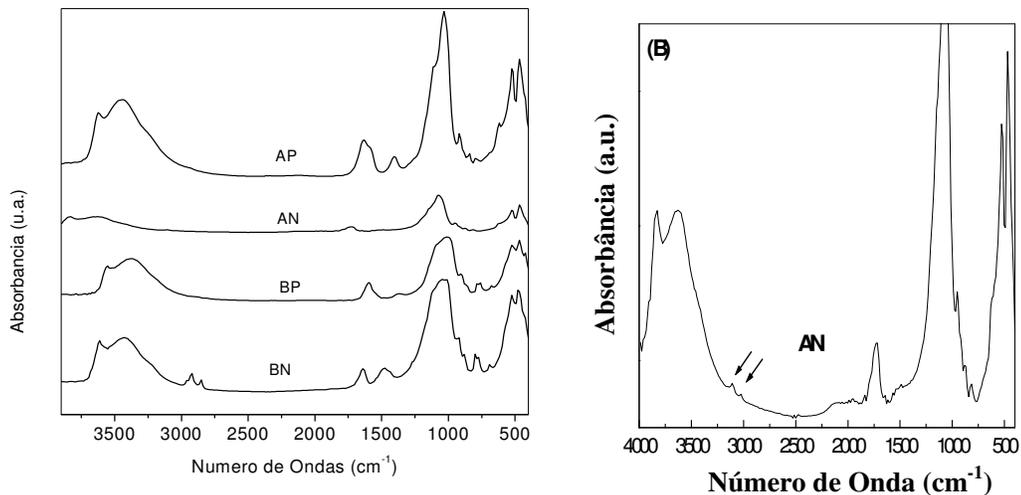
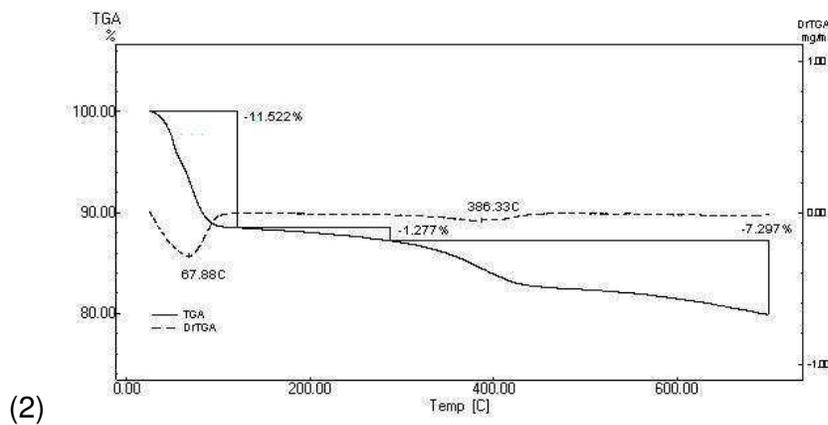
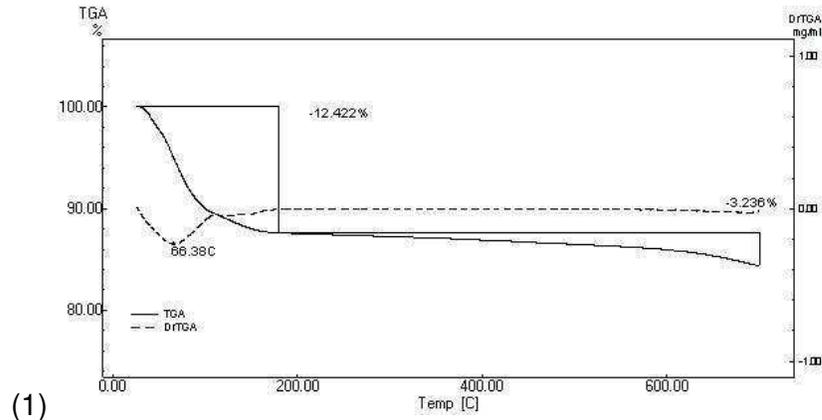


Figura V.5. Espectros no infravermelho das argilas Argel e Brasgel naturais (AN e BN) e purificadas (AP e BP) por remoção de matéria orgânica. Em (B) detalhe evidenciando o baixo teor de matéria orgânica presente na argila natural AN.

Observa-se que as bandas em torno de **2920** e **2860**  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à presença de matéria orgânica são claramente observadas na amostra BN e praticamente inexistentes na amostra AN, indicando que mesmo antes de qualquer tratamento químico a quantidade de matéria orgânica presente nesta bentonita (AN) era mínima. Quando os espectros das amostras naturais são comparados com os das purificadas, observa-se o total desaparecimento das

bandas em **2921**  $\text{cm}^{-1}$  e **2864**  $\text{cm}^{-1}$ , em ambas as amostras, o que evidencia que a matéria orgânica foi removida (Kozak & Domka, 2004).

A decomposição térmica da argila Argel purificada está apresentada na Figura V.6. Os termogramas dos ensaios 1 (argila elutriada) e 2 (argila elutriada e removida a matéria orgânica) apresentam uma perda de massa de água que condiz com a umidade normal de uma bentonita sódica. No entanto aparece uma perda de massa entre 200 e 250 °C na argila tratada com água oxigenada, indicando a presença de um composto não presente na argila elutriada. Este composto pode ter sido originado durante o tratamento oxidativo. Esta suspeita, no entanto, não foi investigada, mas fica como uma proposta de trabalhos futuros.



Argila Purificada			Prováveis Causais.
Ensaio 1	Ensaio 2	Média	
12,422	11,522	12,0	Água
0	1,277	0,6	Resto de água Oxigenada ou Percarbonatos
3,236	7,297	5,3	Outras Perdas como decomposição de Carbonatos
84,34	79,90	82,1	

Ensaio 1 Argel Elutriada

Ensaio 2 Argel Elutriada e removida Matéria Orgânica

Figura V.6. Termogramas da argila Argel purificada: elutriada (1); elutriada e removida a matéria orgânica (2).

## V.2.2. Resultados da Purificação por Elutriação

### V.2.2.1. Estudo sobre a Validade do Uso da Elutriação na Separação Granulométrica das Argilas

De acordo com os desenvolvimentos feitos no capítulo III, a Tabela V.4 mostra os resultados de separação obtidos com a elutriação, comparados com

aquele esperados pela aplicação da lei de Stokes (resultados mais detalhados podem ser encontrados no anexo A).

Os valores referentes aos diâmetros mínimos, encontrados pelo granulômetro, deveriam representar uma característica da argila e/ou a eficiência da atrição. Os diâmetros máximos seriam os diâmetros daquelas partículas cujas velocidades terminais ( $U_t$ ) estariam em equilíbrio com a velocidade linear do fluxo ascendente ou os diâmetros correspondentes à capacidade de separação da peneira, no caso das amostras peneiradas. Rigorosamente,  $U_t$  deveria ser um infinitésimo inferior à velocidade do fluxo ascendente, para que as partículas pudessem ser transportadas. A Tabela V.4 permite observar os seguintes detalhes:

- Os valores encontrados pelo granulômetro são bastante mais elevados do que os valores esperados por peneiramento ou pela lei de Stokes, à exceção das amostras T14-AP-VU-US e T15-AP-VU-US que apresentaram valores menores do que aqueles das aberturas das peneiras. Por outro lado, estas amostras receberam, na sua preparação, a atrição complementar de ultra-som e não foram colocadas em repouso antes da medição e leitura no granulômetro;
- Em todas as amostras elutriadas se observa que os diâmetros são maiores para fluxos mais altos e menores para fluxos mais baixos. Isto indica uma correlação qualitativa com a lei de Stokes.

Tabela V.4. Comparação entre os resultados obtidos e os esperados na separação por elutriação.

Código do Experimento	SE	Peneiramento		Fluxo (g/min)	D mín. (µm)	D máx. (µm)	D. Máximo Stokes (µm)	D. Esperado Peneira (µm)
		Malha	Via					
T1-AP	E	200	Seca	144,29	0.316	104.713	38,341	<74
T2-AP	E	200	Seca	80,03	0.316	79.433	28,560	<74
T3-ANP	E	Sem Peneirar		82,33	0.316	91.201	29,031	NA
T4-ARP	E	Ret. 200	Seca	79,33	0.363	91.201	28,497	>74
T5-ANP	E	Sem Peneirar		120,87	0.340	120.226	35,176	NA
T6-ARP	E	Ret. 200	Seca	138,95	0.316	129.132	37,715	>106
T7-ARP-US	NE	Ret. 200	Seca	NA	0.275	208.930	NA	>74
T8-AP-US	NE	200	Seca	NA	0.240	120.226	NA	<74
T9-ANP-US	NE	Sem Peneirar		NA	0,275	181.910	NA	NA
T10-AP	E	200	Seca	45,61	0.316	74.308	21,608	<74
T11-AP	E	200	Seca	91,5	0.316	104.713	36,417	<74
T12-AP	E	140	Seca	119,82	0.316	120.226	35,023	<106
T13-AP	E	140	Seca	51,24	0.316	79.433	22,903	<106
T14-AP-VU	NE	140	Úmida	NA	0.316	138.038	NA	<106
T14-AP-VU-US	NE	140	Úmida	NA	0.275	60.256	NA	<106
T15-AP-VU	NE	200	Úmida	NA	0.316	91.201	NA	<74
T15-AP-VU-US	NE	200	Umida	NA	0.275	60.256	NA	<74

Código dos experimentos:

Números indicam seqüência de realização das experiências;

AP significa argila peneirada seca;

ARP significa argila retida na peneira;

ANP significa argila não peneirada;

US significa argila tratada com ultra-som;

AP-VU significa argila peneirada por via úmida;

SE: Situação de Elutriação (E: Elutriado; NE: Não Elutriado);

Ret. 200: Retido em malha 200;

NA: Não Aplicável.

Para realizar as experiências foram usadas duas colunas: uma com um cilindro de 40 cm de comprimento e outra com 80 cm de comprimento. Esta

diferença não mostrou desvios nos valores granulométricos, mas a coluna mais curta provocava dificuldade de operação para argilas com viscosidade muito alta.

O detalhe mais importante desta parte experimental é a metodologia para a dosagem da amostra da suspensão no granulômetro, já que a argila decanta dentro da pipeta usada, e esta decantação está relacionada diretamente com o valor do diâmetro elevado ao quadrado. Este fato exige que a amostra a ser introduzida no granulômetro seja retirada apenas quando a suspensão se encontrar com agitação eficiente. Além disso, é importante que seja pipetada uma quantidade de amostra dentro da faixa de escurecimento requerida pelo granulômetro, faixa esta que deve ser previamente determinada. Estas precauções são importantes para evitar o procedimento de descartar da pipeta, antes de introduzir a amostra no granulômetro, a quantidade de material pipetado que estiver acima da faixa de escurecimento requerida, já que este tempo de descarte é suficiente para provocar alguma decantação de argila na pipeta, o que ocasiona perda das partículas grossas e bi-modalidade de distribuição de diâmetros. Este problema ocorreu com as quatro primeiras amostras elutriadas (T1-AP, T2-AP, T3-ANP e T4-ARP). Considerando que não foi possível repetir estes experimentos por falta de material, estas amostras não foram consideradas em cálculos posteriores.

Em relação aos maiores diâmetros encontrados, existem várias causas que podem justificar estes resultados. Primeiro, é sabido que as bentonitas não têm forma esférica, o que implica em desvios da lei de Stokes. Soma-se a este fato, prováveis interações argila-fluido e argila-argila, existência de tactóides e possíveis contaminações, o que implica numa diversidade geométrica não prevista pela equação de Stokes. Por outro lado, observou-se que os resultados obtidos (Tabela V.4) com o procedimento experimental desenvolvido, dentro das condições pré-estabelecidas de atrição, tempo e temperatura, satisfaziam a lei de Stokes qualitativamente. Desta forma, de acordo com a discussão do anexo B, a equação de Stokes foi ajustada a estes dados, e a equação (V.1) representa de forma satisfatória os valores

encontrados na parte experimental. A densidade da bentonita para efeitos de cálculo foi considerada igual a 2,6 g/cm<sup>3</sup>.

$$U_t = \frac{g \cdot D_p^2 \cdot (\delta_p - \delta)}{2,1 \cdot \eta} \quad (\text{V.1})$$

A Tabela V.5 mostra os resultados da aplicação da equação (V.1) e os compara com os resultados experimentais ( $U_t$ ,  $D_p$  e  $\delta_p$ ), mostrando coerência dos resultados experimentais com aqueles preditos pela equação.

Tabela V.5. Ajuste da lei de Stokes aos dados experimentais (C=2,1000).

Código do Experimento	Fluxo na Coluna		Valores "Malvern"		Valores Calculados com C=2,1000		
	Vazão (g/min)	$U_t$ (cm/seg)	$D$ ( $\mu\text{m}$ )	$D$ (cm)	$U_t$ (cm/seg)	$\delta_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_p$ (cm)
T5-ANP	120,87	0,124	120,226	0,012	0,124	2,60	0,012
T6-ARP	138,95	0,142	129,132	0,013	0,143	2,59	0,013
T10-AP	45,61	0,047	74,308	0,007	0,047	2,58	0,007
T11-AP	91,5	0,094	104,713	0,010	0,094	2,59	0,010
T12-AP	119,82	0,123	120,226	0,012	0,124	2,58	0,012
T13-AP	51,24	0,052	79,433	0,008	0,054	2,55	0,008

Sabendo que a densidade da argila se modifica com a fração de água adsorvida, é possível considerar outros valores para esta densidade, resultando em uma nova modificação da constante adimensional da equação (V.1). Por exemplo, para uma suposta densidade de 1,8979 g/cm<sup>3</sup> a equação passa a ter a seguinte expressão:

$$U_t = \frac{g \cdot D_p^2 \cdot (\delta_p - \delta)}{1,18 \cdot \eta} \quad (\text{V.2})$$

A Tabela V.6 mostra os resultados da aplicação da (V.2) e os compara com os resultados experimentais ( $U_t$ ,  $D_p$  e  $\delta_p$ ), mostrando de novo coerência entre os resultados experimentais e os calculados.

Tabela V.6. Ajuste da lei de Stokes aos dados experimentais ( $C=1,1800$ ).

Código do Experimento	Fluxo na Coluna		Valores “Malvern”		Valores Calculados com $C=1,1800$		
	Vazão (g/min)	$U_t$ (cm/seg)	$D$ ( $\mu\text{m}$ )	$D$ (cm)	$U_t$ (cm/seg)	$\delta_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_p$ (cm)
T5-ANP	120,87	0,124	120,226	0,012	0,124	1,8965	0,0120
T6-ARP	138,95	0,142	129,132	0,013	0,143	1,8933	0,013
T10-AP	45,61	0,047	74,308	0,007	0,047	1,8855	0,0073
T11-AP	91,5	0,094	104,713	0,010	0,094	1,8946	0,010
T12-AP	119,82	0,123	120,226	0,012	0,124	1,8886	0,012
T13-AP	51,24	0,052	79,433	0,008	0,054	1,8705	0,008

A separação por tamanho de partícula obtida pode ser observada visualmente na Figura V.7. A parte esquerda da figura permite visualizar a separação das partículas, umas com movimento ascendente e outras com movimento descendente. No diâmetro menor da parte inferior da coluna as partículas mostram turbulência, e quando as partículas grossas (aquelas em que o valor de  $U_t$  é maior do que a velocidade linear do fluido) entram no diâmetro maior voltam a decantar. Do lado direito é mostrado o resultado da interrupção do fluxo do fluido, o que permite a acomodação gravitacional sobre a placa porosa, registrando uma diferenciação cromática em camadas, como resultado do ordenamento diametral.

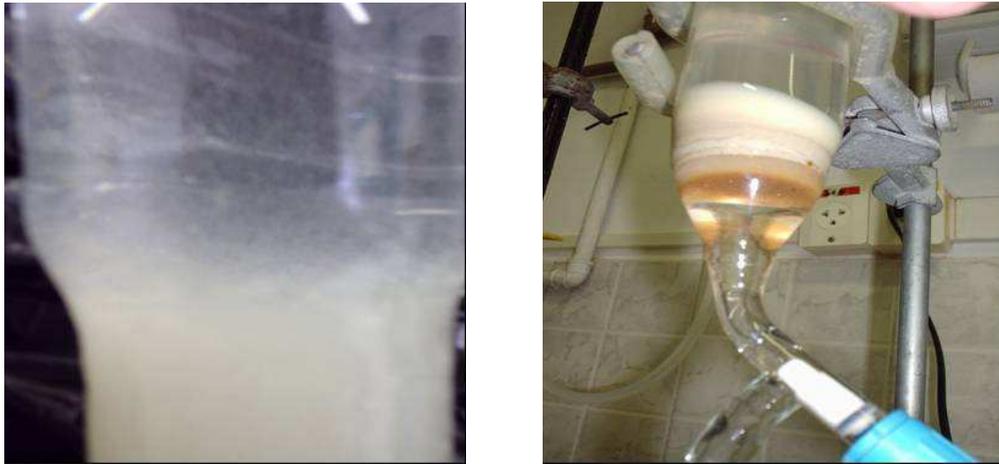


Figura V.7. Fotos mostrando a zona onde se expande o diâmetro da coluna (esquerda) e o resultado da interrupção do fluxo (direita).

#### V.2.2.2. Reversão Catiônica – Potencialidade do Uso da Coluna como Reator Químico

Outro controle realizado após o processo de elutriação das argilas foi a comparação entre os difratogramas de Raios-X (DRX) das frações elutriadas finas e grossas (retida na coluna) com o da argila sódica original sem elutriação. Observou-se que, junto com a separação por tamanho de partículas, houve uma reversão catiônica da argila que passou de sódica para cálcica. O motivo para esta reversão foi atribuído ao elevado teor de cálcio da água usada durante o processo já que, originalmente, utilizou-se água fornecida pelo serviço de abastecimento público local.

A suspeita de que houve modificação catiônica da argila de sódica para cálcica surgiu quando as amostras elutriadas foram novamente suspensas em água e verificou-se que, para uma mesma quantidade de argila e sob as mesmas condições experimentais, o volume ocupado pela argila elutriada na suspensão era significativamente menor do que o ocupado pela argila natural (inchamento de Foster). Esperava-se que, se a elutriação tivesse promovido uma purificação por seleção de tamanho, selecionando partículas menores, o volume ocupado por uma dada quantidade destas partículas fosse maior ou igual ao ocupado pela argila não elutriada. Deve ser ressaltado ainda que todas as amostras foram secas em bandeja por ação da evaporação à

temperatura ambiente, não tendo, portanto, sido submetidas à secagem em estufa (temperatura de 105 °C), preservando, portanto, a capacidade de inchamento das argilas. Por outro lado, a fim de acelerar o procedimento de secagem por evaporação, as argilas não eram totalmente secas. Neste caso, uma pequena amostra representativa do material secado era secada em estufa, a fim de determinar o teor percentual de umidade e fazer as devidas correções na pesagem do material, correspondente à argila seca.

Considerando que a acidez e a calcificação reduzem a capacidade de expansão de uma argila (Utracki, 2004), e visando a confirmar as suspeitas levantadas, foi realizado o controle químico da água usada antes e depois do processo de elutriação. Os resultados mostraram um leve crescimento (de 6,8 para 7,3) no pH da água de saída, o que foi interpretado como sendo devido ao excesso de carbonato de sódio utilizado pelo fabricante durante a modificação catiônica da argila naturalmente policatiônica para torná-la sódica. Decidiu-se então identificar e quantificar, por análise de absorção atômica (AA), os cátions presentes na água injetada e na água recolhida após a separação da argila durante a elutriação. Os resultados estão apresentados na Tabela V.7 e evidenciam que houve aumento significativo (5,33 vezes) no teor de sódio e uma redução (2,50 vezes) no teor de cálcio presente na água recolhida após a elutriação em relação ao da água injetada. A redução no teor de cálcio foi atribuída à reversão catiônica parcial (substituição do sódio por cálcio) da argila sódica para cálcica durante o processo. O aumento no teor de sódio foi atribuído a esta mesma reversão catiônica parcial e à remoção do excesso presente na argila sódica, conforme mencionado anteriormente. Esta interpretação é coerente com a observação feita sobre a redução no inchamento apresentado pela argila após elutriação com água fornecida pelo sistema de abastecimento público da cidade.

Tabela V.7. Resultados obtidos por AA para a água de processo injetada na elutriação e a água portadora da argila.

Tipo de água	Cátion	mg/l	mg/meq	meq/l	Água		
Água de Processo	Na	30,310	22,9898	1,3184	Modificação	Modificação	Modificação
	Ca	14,976	20,0390	0,7473	meq/l	Fracionaria	ppm
Água Elutriada	Na	191,400	22,9898	8,3254	7,0	5,3	161,1
	Ca	4,293	20,0390	0,2142	-0,5	2,5	-10,7
Relação entre a modificação do Na e o Ca						2,14	

O fenômeno de reversão catiônica observado pode ser finalmente comprovado através de análises de DRX, de forma análoga ao trabalho reportado por Lee & Lee (1999). Naquele trabalho, os autores realizaram um procedimento de três sodificações sucessivas de uma argila natural, a fim de substituir totalmente os íons Ca e remover algumas impurezas da argila. O objetivo era determinar o teor de montmorilonita (MMT) na argila natural, através de análise de inchamento da argila tratada e posterior comparação com os resultados obtidos para o inchamento de montmorilonita pura. Lee & Lee (1999) comprovaram a sodificação de suas argilas naturais, indicando o sucesso do processo usado na transformação da argila natural à sódica, através de difratogramas como aquele mostrado na Figura V.8 (b). No presente trabalho, o difratograma mostrado na Figura V.8 (a) comprova o fenômeno inverso, ou seja, a calcificação da argila. Neste caso, deve ser observada a modificação sofrida nos ângulos de difração, de  $7,8^\circ$  ( $11,334 \text{ \AA}$ , Na) para  $6,1^\circ$  ( $14,488 \text{ \AA}$ , Ca), assim como o desaparecimento do pico em  $28,4^\circ$  ( $3,1426 \text{ \AA}$ ). A Figura V.9 permite uma melhor observação desta zona ( $2\theta$  entre  $25$  e  $30^\circ$ ) onde aparecem picos referentes ao quartzo ( $26,7^\circ$ ;  $3,3386 \text{ \AA}$ ) em todas as argilas e um pico em  $28,4^\circ$  ( $3,1426 \text{ \AA}$ ) na argila não elutriada, referente à reversão catiônica sofrida, comprovando ser esta uma argila sódica, ao contrário das demais. Uma forma adicional de avaliação desta modificação seria avaliar a perda de água por análise térmica (Santos, 1989). Neste caso, se o termograma apresenta um pico duplo estes correspondem aos íons

Ca/Mg. Se a argila é sódica, o termograma apresenta um pico simples. Este ensaio, no entanto, não pôde ser realizado por falta de amostras adicionais.

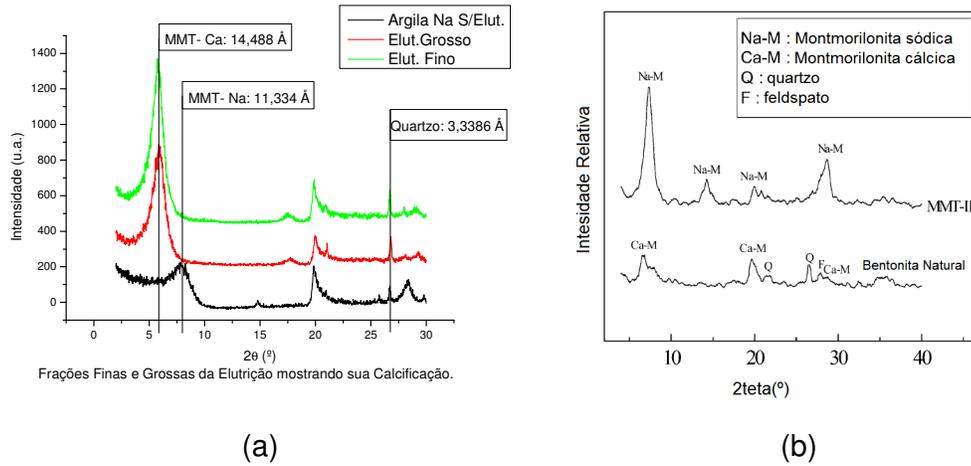
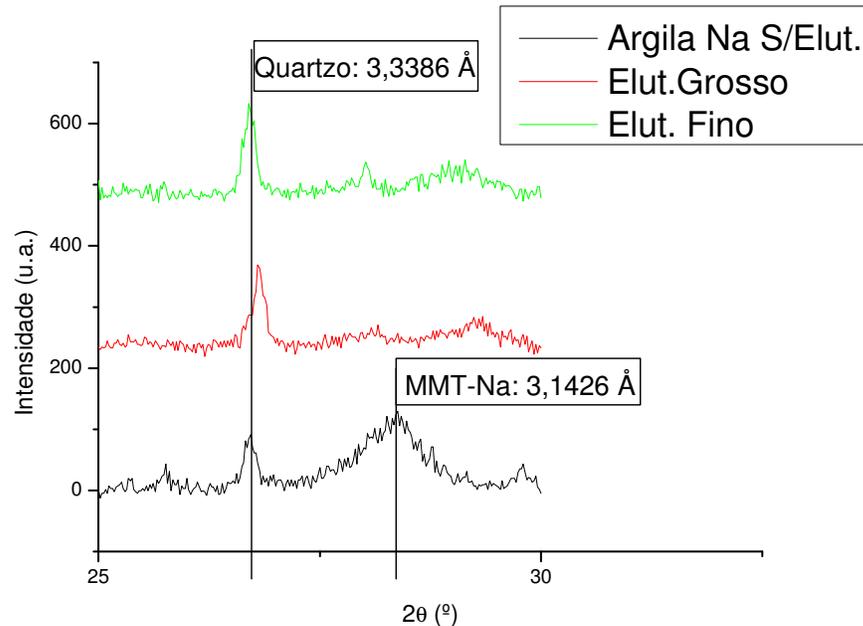


Figura V.8. À esquerda (a) difratograma (DRX) com os valores de espaçamento basal para a argila sódica sem elutriar e para as frações “Fina” e “Grossa” da elutriação (MMT-Ca: 6,1°; MMT-Na: 7,8°; Quartzo: 26,7°); à direita (b) difratograma (DRX) de Lee & Lee (1999).



Detalhe dos valores entre 25 e 30 mostrando o quartzo elutriado.

Figura V.9. Detalhe do valor referente ao difratograma (DRX) da Figura V.8: pico 3,3386 Å ( $26,7^\circ$ , quartzo) em todas as argilas e pico 3,1426 Å ( $28,4^\circ$ , Na) apenas na argila não elutriada.

Considerando que os resultados indicaram que houve reversão catiônica durante o processo de elutriação, novas experiências foram realizadas com água destilada no lugar da água fornecida pelo sistema de abastecimento público, a fim de evitar a presença de cálcio na água. Os resultados apresentados na Figura V.10 mostram que o uso de água destilada durante o processo de elutriação evita a reversão catiônica. Estes resultados evidenciam também o aumento no teor de montmorilonita nas frações elutriadas, a redução no teor de quartzo e a manutenção da estrutura da argila sódica.

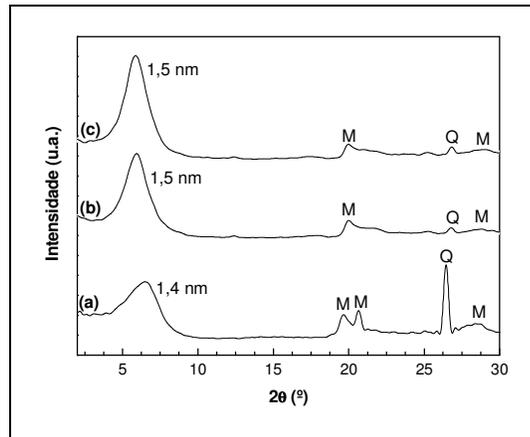


Figura V.10. Difratoograma de DRX da argila Braggel natural (a) e das frações elutriadas a 2 g/min.

Quando o ensaio foi realizado novamente com água fornecida pelo sistema de abastecimento público novamente observa-se a reversão catiônica após a elutriação (Figura V.11, (b)). Os DRX (Figura V.11, (a)) também evidenciam a eficiência do método na purificação da bentonita através da remoção seletiva da fração montmorilonita (15 Å), indicando ser este um processo de purificação interessante.

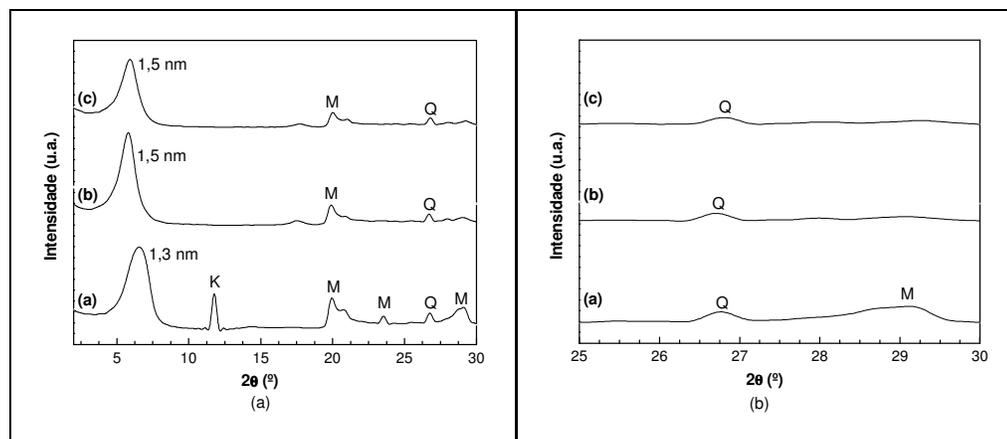


Figura V.11. Difratoograma de DRX das amostras de argila bentonita sódica natural (a) e frações elutriadas (b e c).

Na Figura V.12 estão mostrados os difratogramas destas mesmas três amostras tratadas com etileno glicol. Este tratamento permite, através da

mudança da distância interplanar basal da argila de 14 Å para 17 Å após o tratamento, determinar se a amostra de argila é realmente uma bentonita. Verifica-se que em todas as amostras um valor de  $2\theta = 5,2^\circ$ , equivalente a um espaçamento de 17 Å foi obtido.

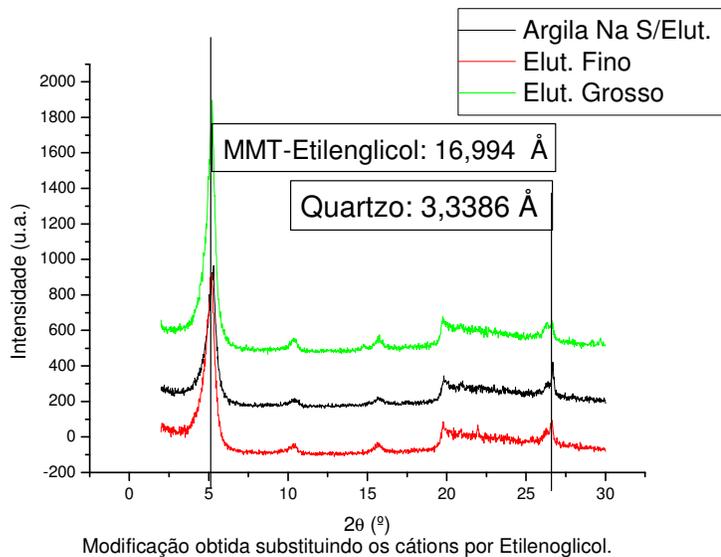


Figura V.12. Gráfico das três amostras tratadas com etilenoglicol na quais elas apresentam o ângulo de  $5,2^\circ$  ( $d_{001}$  de 16,994 Å) característicos desta substituição.

Outro dado interessante apresentado na Tabela V.8 é que, em relação ao pico atribuído ao quartzo ( $2\theta = 26,7^\circ$ , equivalente a um espaçamento de 3,34 Å), verificou-se que houve uma redução significativa na intensidade deste pico (em unidades arbitrárias) com a elutriação, o que evidencia que o método de purificação utilizado promoveu a remoção parcial do quartzo presente como material acessório nas amostras de bentonita investigadas.

Tabela V.8. Cálculo da redução do quartzo baseada nos valores de DRX.

Tipo	Valor de 2 Theta.	Natural		Finos			Grossos		
		Valor do Eixo "Y" Referencial	Valor da Concentração Segundo DRX	Valor do Eixo "Y" Para os Finos.	Valor Relativo do Eixo "Y" (5/3)	Valor da Concentração Segundo DRX	Valor do Eixo "Y" Para os Grossos.	Valor Relativo do Eixo "Y" (9/3)	Valor da Concentração Segundo DRX
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca-MMT	6,1	119,4	0	794,75	6,65	100-x	1122,82	9,40	100-x
Na-MMT	7,8	193,4	100-x	252,75	1,31	0,0	482,82	2,50	0,0
Quartzo	27	89,4	x	286,75	3,21	28,5	632,82	7,08	48,7
Para $x = 100$ o Quartzo foi distribuído: Finos = <b>37e</b> Grossos = <b>63</b> (aproximadamente por termos usado o valor de Y e não da área).						<b>37</b>			<b>63</b>

Os resultados obtidos evidenciaram que a elutriação de argilas possibilita não só separações por tamanho de partícula, mas também promove a purificação das argilas bentonitas pela remoção seletiva da fração montmorilonita. Esta purificação é ainda mais importante quando o objetivo é o desenvolvimento de nanocompósitos polímero/argila já que, para estas aplicações, a remoção de contaminantes não expansíveis é de fundamental importância. Os resultados obtidos também apontam para a potencialidade no uso da coluna como reator. Isto porque o experimento evidenciou que houve reação química de reversão catiônica quando a água injetada apresentava apreciáveis teores de cálcio. É concebível que a injeção de soluções contendo outros reagentes seja capaz de promover reações químicas durante o processo de elutriação, de tal modo que a modificação química da argila e a seleção da fração rica em montmorilonita possam ocorrer numa única etapa. Esta hipótese será tema de estudos futuros.

### V.2.2.3. Agregação das Esmeclitas

Os valores obtidos no granulômetro a *laser* mostram que os diâmetros encontrados experimentalmente diferem daqueles esperados, com valores sempre superiores, o que poderia ser o resultado de um erro de medição. Este erro foi descartado por calibrações sucessivas do equipamento com dióxido de titânio padrão. O fato dos valores obtidos satisfazerem uma função como as

equações (V.1) e (V.2) mostra que alguma das variáveis consideradas deve ter sido modificada. Como a gravidade e a viscosidade e densidade da água não sofreram variações porque as experiências foram realizadas no mesmo lugar e a temperatura constante, ficam como prováveis causas modificações da densidade das partículas e/ou de seu diâmetro. Vários fatores podem explicar os desvios entre os resultados experimentais e os previstos pela lei de Stokes:

- As bentonitas não são esféricas. Desta forma, quando se fala em diâmetro considera-se o “diâmetro equivalente”, de acordo com a leitura do granulômetro. Este é, portanto, um erro sistemático;
- As condições de fluxo podem não corresponder a um escoamento viscoso lento;
- As condições de atrição podem ser não uniformes;
- O atraso de tempo empregado nas medições;
- Interações partículas-partículas, específicas ou não específicas (proximidade);
- Interações partículas-fluido.

Contudo, estes fatores dificilmente podem explicar a medição de diâmetros de partícula máximos significativamente maiores do que a malha de peneiramento, considerando-se a estrutura lamelar das partículas de argila. Além disso, os seguintes cuidados foram tomados, no sentido de minimizar a influência de alguns dos fatores citados acima:

- Foram controladas todas as velocidades usadas para o fluido, a fim de garantir que o escoamento fosse laminar em todas as experiências;
- Foram tomados todos os cuidados para que as condições de atrição fossem as mesmas para todas as amostras, assim como os atrasos de tempo empregados para as medições de tamanho de partícula.

Cátions orgânicos e inorgânicos presentes no solvente podem causar modificações isomórficas nas esmectitas, resultando em mudanças no

diâmetro da partícula e na concentração volumétrica da argila, que são parâmetros importantes que podem afetar a velocidade terminal ( $U_t$ ) na lei de Stokes.

Outra explicação possível seria a associação de partículas individuais de argila depois do peneiramento, formando estruturas multi-partícula (agregados), temporários ou permanentes, como mostrado na Figura V.13 (Qian *et al.*, 2000; 2001). Segundo Utracki (2004), a proposta de Qian *et al.* (2000, 2001) sobre a forma das argilas se agregarem pode explicar modificações tanto no diâmetro quanto na densidade das partículas de argila. A interação das cargas positivas das arestas com as cargas negativas da superfície lamelar e a penetração do fluido, tanto nas galerias como nos espaços gerados pelas novas configurações, também ajudam a explicar os desvios observados, na medida em que estes fenômenos podem modificar a densidade e o diâmetro das partículas de argila.

Ray & Okamoto (2003) e Okamoto *et al.* (2001) reportaram a formação de estruturas *house of cards* (“casas de cartas”) em nanocompósitos de polipropileno, o que mostra que estas configurações possuem uma boa estabilidade, na medida em que o polipropileno apresenta uma viscosidade bastante elevada. Desta forma, não é difícil supor que tais agregados possam se formar de maneira não apenas temporária, mas também permanente.

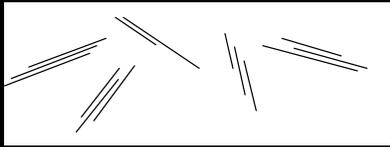
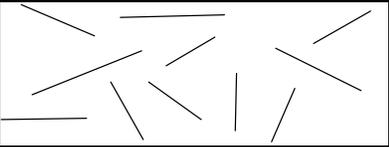
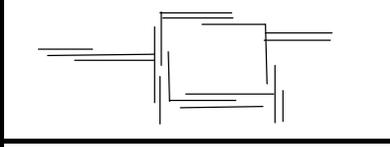
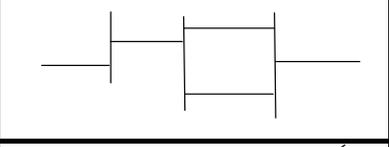
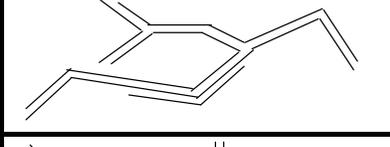
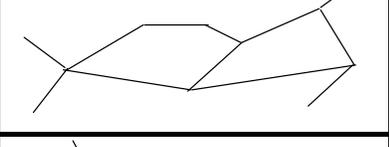
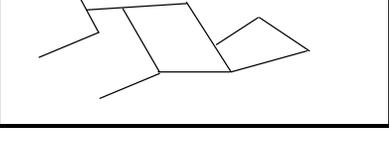
Estrutura	Intercalada	Esfoliada
Aleatória		
"Casa de Cartas" ou Associação "Aresta-Cara"		
Associação "Aresta-Aresta"		
Associação "Aresta-Aresta e Aresta-Cara"		

Figura V.13. Possíveis maneiras de agregação de partículas em argilas esmectíticas, propostas por Qian *et al.* (2000, 2001).

Na coluna referente aos diâmetros mínimos da Tabela A.6 do anexo A é possível notar que em todas as determinações que não foram tratadas com ultra-som os valores oscilam entre 0,363  $\mu\text{m}$  e 0,316  $\mu\text{m}$ . No entanto, as amostras tratadas com ultra-som mostraram uma variação de 0,275  $\mu\text{m}$  a 0,240  $\mu\text{m}$ , o que demonstra a eficácia da sua ação desagregante. Além disso, o fato de que os diâmetros finais das amostras tratadas com ultra-som ficaram em valores abaixo dos apresentados pelas amostras não tratadas com ultra-som, mesmo depois de transcorrido um longo tempo, demonstra que não houve re-agregação, nem menos parcial, das partículas desagregadas por este tratamento. É provável que as partículas que não se re-agregaram sejam tactóides e/ou impurezas não expansíveis.

Os dados da Tabela V.4 e da Tabela A.6 mostram ainda que os valores dos diâmetros máximos para as amostras T7-ARP-US, T8-AP-US, e T9-ANP-US, que permaneceram em longo repouso (cerca de 1 hora), atingem valores muito superiores aos esperados (maiores que a abertura das peneiras utilizadas). Por outro lado, ambas as amostras T14-AP-VU-US e T15-AP-VU-

US, que não foram mantidas em repouso, apresentaram valor de 60,256  $\mu\text{m}$  (dentro do esperado, já que com um diâmetro menor do que os das peneiras utilizadas), podendo ser este fato indicativo da existência de uma cinética de agregação não desprezível, ao menos na fase de agregação de partículas maiores. Vale salientar que apesar das amostras T14-AP-VU-US e T15-AP-VU-US terem sido peneiradas com aberturas diferentes (140 e 200, respectivamente), após terem sido sujeitas a tratamento com ultra-som mais intenso, isto é, pelo dobro do tempo aplicado nas outras amostras e na potência máxima do equipamento, ambas as amostras apresentaram o mesmo diâmetro máximo de partícula quando analisadas imediatamente após o tratamento com ultra-som.

Finalmente, a Tabela V.9 mostra a densidade calculada para várias amostras usando a lei de Stokes e o diâmetro de partícula medido no granulômetro. Os valores calculados para a densidade são consistentes com uma absorção/adsorção de água superior a 80%, mostrando que a agregação conduz a volumes maiores do que aqueles esperados a partir da estrutura lamelar da argila. Isto inclusive explica a importância industrial das Bentonitas como modificadores reológicos para suspensões, assim também como agentes de suspensão na indústria de tintas (agente tixotrópico).

Tabela V.9. Densidades calculadas com a lei de Stokes usando diâmetros de particular obtidos pelo granulômetro.

<b>Código do Experimento:</b>	T10-AP	T11-AP	T12-AP	T13-AP
Gravidade	981	981	981	981
Viscosidade [Poise]	0,008736	0,008736	0,008736	0,008736
Constante [Stokes]	18	18	18	18
Densidade Água [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0,9968	0,9968	0,9968	0,9968
D Maximo Granulômetro [cm]	0,007431	0,010471	0,012023	0,007943
Fluxo do Fluido [g/min]	45,61	91,5	119,82	51,24
Área da Coluna [ $\text{cm}^2$ ]	16,3313	16,3313	16,3313	16,3313
$U_r$ Calculada [cm/seg]	0,046696	0,093679	0,122673	0,05246
Densidade calculada das Esferas [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,1324	1,1338	1,1328	1,1301
% Água absorvida nas Esferas	83,32	83,17	83,28	83,57

### V.3. ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS E INCORPORAÇÃO A UMA MATRIZ DE POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ÁCIDO MALÉICO

A argila bentonita Argel foi escolhida para dar prosseguimento aos estudos da influência do método de purificação (isolados e combinados) na morfologia da argila natural e organicamente modificada com o sal quaternário de amônio Cetremide para nanocompósitos. Esta escolha foi motivada por que a Argel tem melhor cor, menos ferro, e menos matéria orgânica. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir.

Os dados de DRX (Figura V.14) indicam que a organofilização das argilas foi eficaz, uma vez que o espaçamento interlamelar basal de ambas aumentou com a incorporação do sal quaternário de amônio.

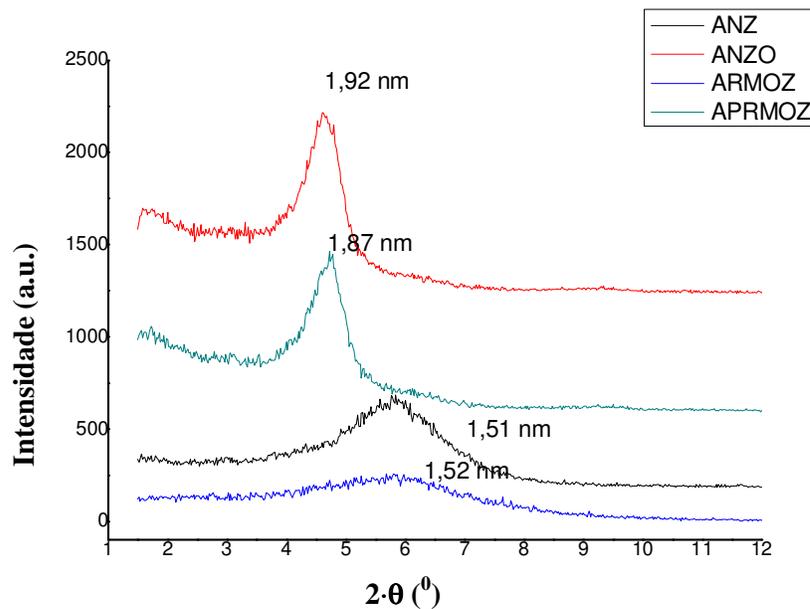


Figura V.14. Difratograma de DRX das argilas elutriadas natural (sódica: ANZ; organofilizada: ANOZ) e elutriada e purificada por remoção de matéria orgânica (sódica: ARMOZ; organofilizada: APRMOZ).

Os valores dos espaçamentos interplanares basais ( $d_{001}$ ) das argilas mostram que as purificações às quais foram submetidas se manifestaram nas análises de DRX da seguinte forma:

- As argilas sem elutriar (Argel) apresentaram valor de 11,3 Å (Figura V.8 (a)) e a elutriação modificou este valor, em média, para 15 Å, além de eliminar caulinita e uma importante fração de quartzo;
- A organofilização aumentou o  $d_{001}$  para valores em torno de 19 Å. Já a incorporação no polímero PP-g-MA alcançou valores próximos de 39 Å, o que demonstrou a intercalação da matriz (Figura V.15).

Os dados de DRX dos nanocompósitos obtidos (Figura V.15) também mostram o sucesso da intercalação do polímero na argila, já que o espaçamento interlamelar basal passou de uma faixa de 16 a 19 Å para uma faixa de 37 a 39 Å. Este difratograma mostra ainda que aparentemente foi formado também um microcompósito de argila organofílica ( $d_{001}$  de aproximadamente 19,0 Å) e um microcompósito de argila natural ( $d_{001}$  de aproximadamente 12,0 Å).

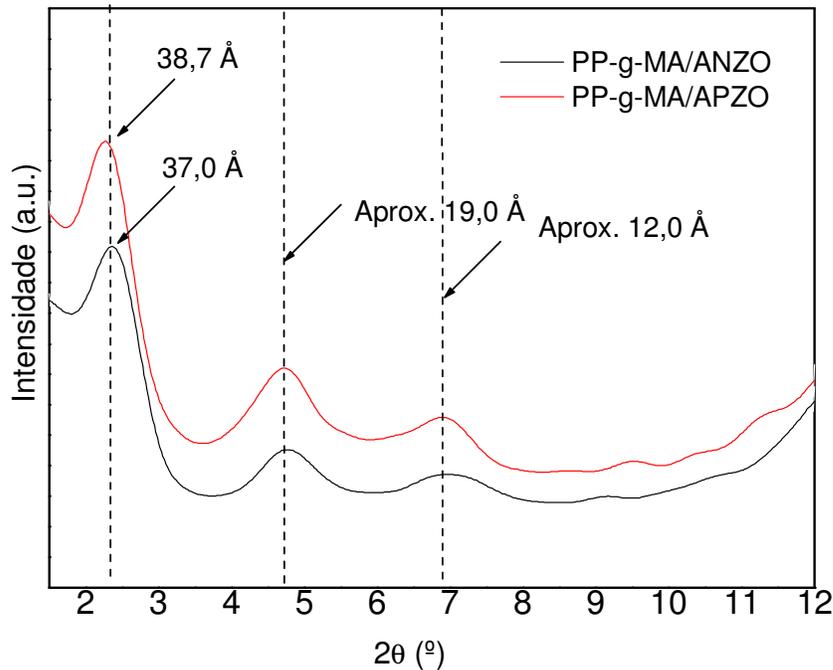
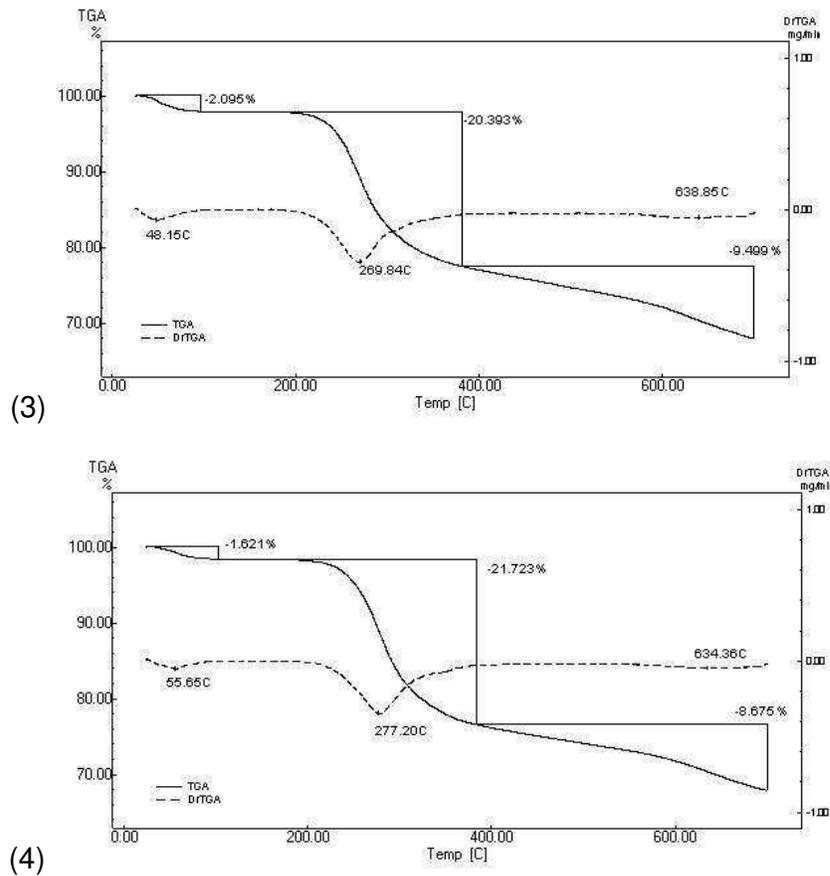


Figura V.15. Difratograma de DRX dos nanocompósitos de PP com argilas natural organofilizada (PP-g-MA-ANZO) e purificada organofilizada (PP-g-MA-APZO).

As Figura V.16 e Figura V.17 mostram os termogramas das argilas organofilizadas e incorporadas à matriz polimérica. Os termogramas da Figura V.16 (ensaios 3 e 4), referentes à argila Argel elutriada, removida a matéria orgânica e organofilizada, mostram uma pequena perda de massa na faixa de 48-55 °C. Dada esta baixa temperatura, além do fato de que a argila em sua forma organofílica é hidrofóbica, acredita-se que esta perda de massa não é proveniente da água, podendo ser uma impureza proveniente do Cetramide. No entanto, se pequenas quantidades de argila não foram organofilizadas existiria a possibilidade de ser água. Estas especulações, no entanto, não foram verificadas nem constatadas experimentalmente.

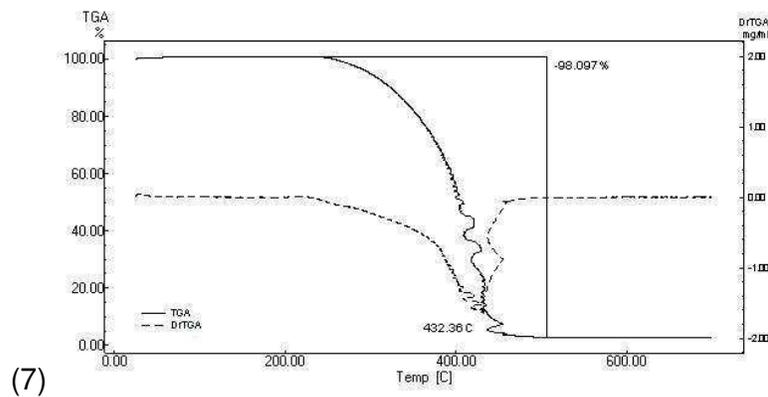
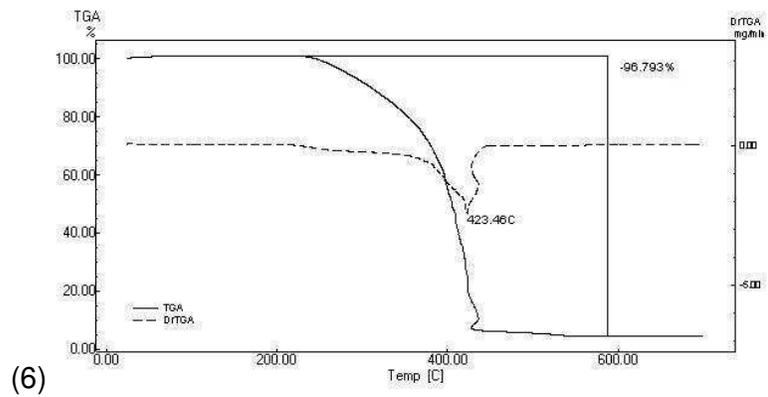
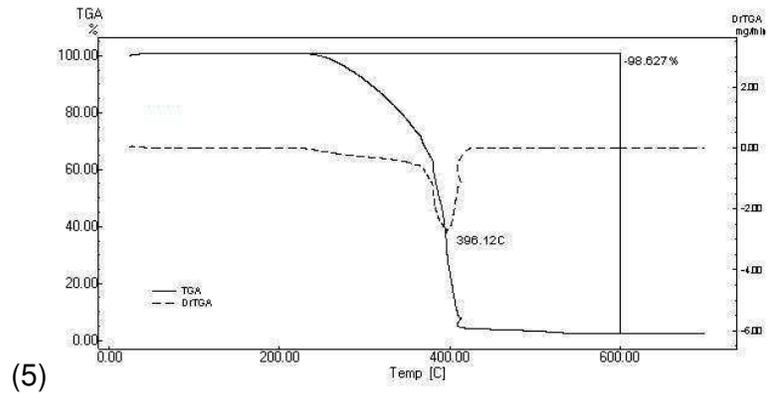
Os termogramas dos híbridos (Figura V.17) mostram uma perda de massa média de 98,02% para uma temperatura média de 417,31 °C, que corresponde ao *cracking* do polímero (ruptura das macromoléculas). Ou seja,

um valor médio de cinzas de 1,98%, sendo que o valor médio de cinzas das argilas organofílicas é de 68,0%. Isto parece indicar que a quantidade de nano-sistema agregado foi de 3,0%. Por outro lado, este valor pode não ser o real, já que o termograma termina em 700 °C e as perdas de massa podem ser maiores, e não guardar as mesmas proporções para ambos os tipos de materiais relacionados.



Argila Argel Elutriada, Removida a Matéria Orgânica e Organofílica			Prováveis Causais.
Ensaio 3	Ensaio 4	Média	
2,095	1,621	1,9	Água ou impureza aportada pela Cetramide
20,393	21,723	21,1	Cetramide
9,499	8,675	9,1	Outras Perdas como decomposição de Carbonatos
68,01	67,98	68,0	

Figura V.16. Termogramas da argila Argel elutriada, removida a matéria orgânica e organofilizada em duas diferentes análises: ensaios (3) e (4).



PP-G-MA Intercalado com Argila Purificada e Organofílica				
Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Média	
396,12	423,46	432,36	417,31	Temperatura [°C]
98,627	96,793	98,627	98,02	Perda de Massa. [%]
1,37	3,21	1,37	1,98	Cinzas (Óxidos restos da Calcinação) [%]

Figura V.17. Termogramas da argila Argel elutriada, removida a matéria orgânica, organofilizada e intercalada com PP-G-MA em duas diferentes análises: ensaios (5), (6) e (7).

## CAPÍTULO VI

### Conclusões

Este trabalho teve por objetivo estudar o efeito de dois métodos de purificação (elutriação e/ou remoção de matéria orgânica) para duas argilas bentoníticas. Argilas naturais e purificadas (pelos dois métodos individualmente ou combinados) foram organofilizadas e caracterizadas. Uma delas (argel 51) foi selecionada para ser incorporada a uma matriz polimérica e os híbridos assim obtidos foram caracterizados.

Os resultados obtidos evidenciaram que o método de separação por elutriação proposto e aplicado neste trabalho possibilita separações por tamanho de partícula com muita precisão. Esta seleção poderá aumentar a eficiência de atuação das argilas, especialmente em relação ao seu desempenho como nano-sistema e catalisador (Canevarolo, 2007). Em nanocompósitos de polímeros hialinos, as partículas muito pequenas poderão dar melhor transparência e poderão ser incorporadas com maior facilidade. As partículas maiores, por sua vez, poderão ser destinadas a usos menos exigentes. É possível também separar por cores, quando esta propriedade estiver vinculada a diferenças geométricas e de densidade, segundo os modelos indicados (ou seja, quando diferentes cores implicarem em diferentes velocidades terminais,  $U_t$ ). O método permite não só separações por tamanho de partícula, mas também promove a purificação de argilas pela remoção seletiva da fração montmorilonita das argilas a serem utilizadas em nanocompósitos poliméricos, onde a remoção de contaminantes não expansíveis é de fundamental importância. Este trabalho avaliou a separação proposta em condições extremas. Ou seja, argilas sódicas peneiradas com partículas que variaram entre 70 e 140  $\mu\text{m}$ , sendo que na prática real as contaminações minerais serão mais facilmente separadas por não terem sua densidade modificada e seus tamanhos de partícula serem maiores.

Também concluímos que os resultados obtidos predizem que solventes e soluções com diferentes densidades e interações específicas com as esmectitas abrem uma ampla oportunidade para a separação, a purificação e a modificação catiônica das argilas por elutriação, onde a coluna funciona também como um reator químico. Os resultados obtidos sugerem ainda que o efeito de agregação de partículas pode afetar os valores de tamanho de partícula medidos, sem, contudo, invalidar o processo de separação e purificação proposto. Os resultados obtidos e demonstrados nas experiências aqui conduzidas são suportados pela proposta de Qian *et al.* (2000, 2001), que é aceita e mencionada por Utracki (2004) e que também já foi detectada por Ray & Okamoto (2003) e Okamoto *et al.* (2001) em nanocompósitos de PP (Polipropileno). Além do mais, a análise dos valores de densidade que as partículas deveriam alcançar se tivessem, de fato, o diâmetro medido (mostrado na Tabela V.9 no capítulo V) ajuda a concluir que existem agregações que poderão ser ordenadas ou não. No entanto, não é possível tirar conclusões a respeito da geometria destas agregações com os experimentos aqui conduzidos.

Os resultados mostraram ainda que os procedimentos de separação e purificação afetaram as características morfológicas da argila organofílica e a formação do nanocompósito polimérico. Resultados melhores foram obtidos para a argila rica na fração montmorilonita e também purificada pela remoção de matéria orgânica.

Finalmente, é possível concluir que este trabalho evidencia a importância de uma abordagem sistemática global para o desenvolvimento de nanocompósitos, já que uma série de fatores, relacionados à seleção, purificação e organofilização da argila, associados ainda à sua estrutura e modificações desta estrutura, são importantes na formação de nanocompósitos esfoliados.

## CAPÍTULO VII

### Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir das investigações feitas, várias frentes de trabalho se abrem para a continuação das pesquisas, dentre elas:

- A finalização do método para determinar o valor de CTC (Capacidade de Troca Catiônica) por AA (Absorção Atômica), através de deslocamento dos cátions com acetato de amônio. Esta proposta já se encontra em execução e os resultados preliminares têm demonstrado sucesso na determinação do sódio;
- Construção de uma coluna para o *scale-up* (aumento de escala) deste processo, com o intuito de transformar esta proposta em um processo industrial. Esta proposta também já se encontra em execução;
- Utilização de O-MMT para obter os nanocompósitos de PA-6 e PET *in-situ*, em planta piloto de reação, estudando também como reduzir os oligômeros pela ação proposta por Lee & Kim (2002a, b), já que estas policondensações em estado fundido podem ter no final até 11% de oligômeros;
- A obtenção de nanocompósitos *in-situ* poderá ter uma importante diminuição no consumo de energia, sendo recomendável investigar também os impactos ambientais e econômicos deste procedimento. Sugere-se ainda investigar a melhoria das propriedades, ao evitar a degradação provocada pela incorporação por fusão dos nano-sistemas;
- O trabalho de Leite *et al.* (2000) para eliminar ferro abre as portas para pesquisar novos agentes quelantes como EDTA, ácido oxálico, ácido tartárico, sulfito de sódio, etc., o que pode resultar em um importante método de melhoria cromática e eliminação de cátions que possam ser

indutores de radicais livres nos polímeros usados, provocando envelhecimento prematuro;

- O  $\text{CaCO}_3$  formado pelo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usado na sodificação industrial resulta em um tema importante para ser pesquisado, assim como também todos os outros contaminantes que podem ficar na argila industrializada como resultado deste tratamento;
- Investigar a decomposição térmica das argilas em suas diferentes formas, com o objetivo de fazer uma identificação mais precisa de suas diversas transformações.

A partir do agrupamento adequado e de um maior detalhamento das sugestões acima, será elaborado um projeto de pesquisa a fim de levar a cabo estas propostas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ajji, A., "Interphase and Compatibilization by Addition of a Compatibilizer". Em *Polymer Blends Handbook*, Ed. L. A. Utracki, Vol. 1, Capítulo 4, p. 295-338, **Kluwer Academic Publ.**, (2002);
- Ajji, A.; Utracki, L. A., "Compatibilization of Polymer Blends", **Prog. Rubber & Plastics Technol.**, v. 13, p. 153-188, (1997);
- Amorim, L. V.; Pereira, E.; Gomes, C. M.; Viana, J. D.; Farias, K. V.; Barbosa, M. I. R.; França, K. B.; Lira H. L.; Ferreira, H. C., "Aditivos Poliméricos como Fator de Proteção e Reabilitação de Fluidos Hidroargilosos", **Águas Subterrâneas**, n. 18/Janeiro, (2004);
- Andrade, D. L. A. C. S., "Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão", Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, **Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande-PB, (2003);
- 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, (2003);
- Baraúna, O. S., "Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro", **Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas**, 2, p. 667-698, (1993);
- Barber, G. D.; Calhoun, B. H.; Moore, R. B., "Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion", **Polymer**, v. 46, p. 6706-6714, (2005);
- Barbosa, R., "Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)", Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, **Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande-PB, (2005);

- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N., "Transport Phenomena", 2. ed., **Wiley: New York**, (2002);
- Boesel, L. F., "Nanocompósitos de Poli(Tereftalato de Etileno) e Argila", Dissertação de Mestrado, **UFSCar**, (2001);
- Botelho, K. T., "Síntese de argilas organofílicas em polimerização In-Situ para obtenção de Nanocompósitos antichama de Poliestireno", Dissertação, **UFSC**, (2006);
- Brown, W. E., "Package Disposal", Em *Plastics in Food Packaging – Properties, Design and Fabrication*, Capítulo 12, **Marcel Dekker: New York**, (1992);
- Camargo, O. A. et al., "Método de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas", **IAC: Campinas**, (1986);
- Canevarolo, S. V., "9º Congresso Brasileiro de Polímeros", **Polímeros**, v. 17, p. E4-E6, (2007);
- Chang, J.; Kim, S. J.; Joo, Y. L.; IM, S., "Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers", **Polymer**, v. 45, p. 919-926, (2004);
- Chazeau, L.; Cavaillo, J. Y.; Terech, P., "Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions", **Polymer**, v. 44, p. 571-577, (1999);
- Chen, T. J.; Santos, P. S.; Ferreira, H. C.; Zandonadi, A. R.; Calil, S. F.; Campos, L. V., "Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas", **Cerâmica**, v. 20, 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);

- Clarey, M., et al., "Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocompósitos", **Patente, USPTO Editor**, AMCOL International Corporation: U. S., (2000);
- Clift, R.; Grace, J. R.; Weber, M. E., "Bubbles, Drops, and Particles", **Academic Press: New York**, (1978);
- Clocker, E. T.; Paterek, W.; Farel, N. D.; Selsley, M. J., "Conversion of Clay to its Colloidal form by Hydrodynamic Attrition", **Patente, US Patent**, (1976);
- 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 nanocompósitos", **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);
- Diamond, S.; Kinter, E. B., "Characterization of montmorillonite saturated with short-chain amine cations. I. Interpretation of Basal space Measurements", **Clays Clay Miner.**, v. 10, p. 163-173, (1963);
- Díaz, V. F. R., "Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75", **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)**, p. 43201-43213, Florianópolis-SC, (1999);
- Díaz, V. F. R., Santos, P. S.; Santos, H. S., "A Importância 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);
- Drown, E. K.; Mohanty, A. K.; Parukela, S. Y.; Hasija, D.; Harte, B. R.; Misra, M.; Kurina, J. V., "The surfadce characteristics of organoclays and their effect on the properties of poly(trimethylene terephthalate) nanocompósitos", **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 3168-3175, (2007);

- Duffo, P.; Monasse, B.; Haudin, J. M.; Gsell, C.; Dahoun, A., "Rheology of polypropylene in the solid state", **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 701-711, (1995);
- Ebbesen, T. W., "Carbon Nanotubes: Preparation and Properties", **Library of Congress Cataloging-in-Publication Data**, (1997);
- Esteves A. C. C.; Barros A.; Trindade T. E. T., "Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos", **Quim. Nova**, v. 27, p. 798-806, (2004);
- Fabri, G. T. P., "Caracterização da Fração Fina de Solos Tropicais Através da Adsorção de Azul de Metileno", Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, **Universidade de São Paulo**, São Paulo-SP, (1994);
- Favier, V.; Canova, G. R.; Shrivastava, S. C.; Cavaille, J. Y., "Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites", **Polym. Eng. Sci.**, v. 37, p. 1732–1739, (1997);
- Ferreira C. H.; Chen T.; Zandonadi A. R.; Santos P., "Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte)", **Cerâmica**, v. 18, p. 333-344, (1972);
- Foletto E. L.; Valzone C.; Morgado A.F.; Porto L.M., "Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal", **Materials Research**, v. 4, p. 211-215, (2001);
- 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);
- Freeman, M. P., "Separation Mechanisms for Liquid Suspensions", em G. Hetsroni (editor), *Handbook of Multiphase Systems*, **McGraw-Hill/Hemisphere: New York**, (1982);
- Fu, X. A.; Qutubuddin, S., "Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocompósitos", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 373-379, (2005);

- Fujiwara, S.; Sakamoto, T., “Method for Manufacturing a Clay-Polyamide Composite”, **Patente**, Kokai Patent Application, n. SHO 51-109998, (1976);
- Furukawa, T.; Brindley, G. W., “Adsorption and oxidation of benzidine and aniline by montmorillonite and hectorite”, **Clays Clay Miner.**, v. 21, p. 279-288, (1973);
- García-López, D.; Picazo, O.; Merino, J. C.; Pastor, J. M., “Polypropylene-clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion”, **European Polymer Journal**, v. 39, p. 945-950, (2003);
- Giannelis, E. P., “Polymer layered silicate nanocomposites”, **Advanced Materials**, v. 8, p. 29-35, (1996);
- Giese, R. F.; Wu, W.; vanOss, C. J., “Surface and electrokinetic properties of clays and other mineral particles, untreated and treated with organic or inorganic cations”, **J. Disper. Sci. Technol.**, v. 17, p. 527–547, (1996);
- Gieseking, J. E. “The mechanism of cation exchange in the montmorillonite — beidellite-nontronite type of clay minerals”, **Soil Sci.**, v. 47, pp. 1-13, (1939);
- Gilman, J. W., “Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicates (clay) nanocompósitos”, **Applied Clay Science**, v. 15, p. 31-49, (1999);
- Goldsmith, H. L.; Mason, S. G., “The Microrheology of Dispersions”, em F. E. Eirich (editor), *Rheology – Theory and Applications*, volume 4, **Academic Press: New York**, (1967);
- Gopinath, T. R.; Almeida Cruz, V. C.; Freire, J. A., “Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba”, **Revista de Geologia**, v. 16, p. 35-48, (2003);
- Grimshaw, R. W., “The Chemistry and Physics of Clays”, 4<sup>a</sup> Ed, **TechBooks**, (1971);
- 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);

- Hanan, M. A.; Totten, M. W., "Analytical techniques for the separation and SEM identification of heavy minerals in mudrocks", **Journal of Sedimentary Research**, v. 66, p. 1027-1030, (1996);
- Harben, P. W.; Bates, R. L., "Industrial Minerals Geology and World Deposits", **Metal Bulletin Inc.: London**, (1990);
- Hendricks, S. B. "Base Exchange of Clay Mineral In Montmorillonite for Organic Cations and Its Dependence of Adsorption Due to Van der Waals Forces", **J. Phys. Chem.**, v. 45, p. 65-81, (1941);
- 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);
- Jordan, J. W., "Organophilic bentonites", **J. Phys. Colloid Chem.**, v. 53, p. 294-306, (1949);
- Khayat, R. E.; Lucianib, A.; Utrackic, L. A.; Godbilled, F.; Picotd, J., "Influence of shear and elongation on drop deformation in convergent-divergent flows", **International Journal of Multiphase Flow**, v. 26, p. 17-44, (2000);
- Koh, S.; Dixon, J. B., "Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene", **Applied Clay Science**, v. 18, p. 111-122, (2001);
- Kornmann, X.; Lindberg, H.; Berglund, L. A., "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure", **Polymer**, v. 42, 1303-1310, (2001a);
- Kornmann, X.; Lindberg, H.; Berglund, L. A., "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure", **Polymer**, v. 42, pp. 4493-4499, (2001b);
- Kozak, M.; DOMKA, L., "Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 441-445, (2004);
- Kuritzkes, A. M., "Nail enamel composition containing quaternary ammonium cation modified montmorillonite clays", **Patente, United States Patent**, 3422185 (1969);

- Lee, J. Y.; Lee, H. L., "Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposite", **Materials Chemistry and Physics**, v. 15, p. 11-29, (1999);
- 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, (2002a);
- Lee, S. Y.; Kim, S., "Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites", **Colloids and Surfaces**, v. 211, p. 19-26, (2002b);
- Lee, S.-S.; Ma, Y. T.; Rhee, H.-W.; Kim, J., "Exfoliation of layered silicate facilitated by ring-opening reaction of cyclic oligomers in PET-clay nanocomposites", **Polymer**, v. 46, p. 2201-2210, (2005);
- Leite, S. M.; Colodete, C. H. A.; Dieguez, L. C.; San Gil, R. A. S., "Extração de Ferro de esmectitas Brasileiras com o emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato", **Química Nova**, v. 23, p. 297-302, (2000);
- 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);
- Lugão, A. B.; Artel, B. H. W.; Parra, D. F.; Lima, L. F.; Yoshiga, A.; Liberman, S.; Otaguro, H., "Production of high melt strength polypropylene by gamma radiation", **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, p. 1691-1695, (2007);
- Lugão, A. B.; Hutzler, B. W.; Lima, L. F.; Cardoso, E. C. L.; Tokumoto, S., "Characterisation study of high melt strength polypropylene", **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, p. 252-255, (2003);
- Madejová, J.; Janek, M.; Komadel, P.; Herbert, H. J.; Moog, H. C., "FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems", **Applied Clay Science**, v. 20, p. 255-271, (2002);

- McAtee, J. L., "Cation exchange of organic compounds on montmorillonite in organic media", **Clays Clay Miner.**, v. 9, p. 444-450, (1962);
- McAtee, J. L., "Organic cation exchange on montmorillonite as observed by ultraviolet analysis", **Clays Clay Miner.**, v. 10, p. 53-162, (1963);
- McWhinnie, W. R.; Breakwell, I. K.; Homer, J.; Lawrence, M. A. M., "Studies of Organophilic Clays: The Distributions of Quaternary Ammonium Compounds on Clay Surfaces and the Role of Impurities", **Polyhedron**, v. 14, p. 2511-2518, (1995);
- Mehra, O. P.; Jackson, M. L., "Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate systems buffered with sodium bicarbonate", **Clays Clay Miner.**, v. 7, p. 317-327, (1960);
- Meier, L. P.; Nueesch, R.; Madsen, F. T., "Organic Pillared Clays", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 24-32, (2001);
- 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);
- Morgan, A. B.; Harris, J. D., "Effects of organoclay soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocompósitos", **Polymer**, v. 44, p. 9633-9640, (2003);
- Neumann, M. G.; Gessner, F.; Cione, A. P. P.; Sartori, S. A.; Cavaleiro, C. C. S., "Interação entre Corantes e Argilas em Suspensão Aquosa", **Química Nova**, v. 23, p. 818-824, (2000);
- Norrish, K., "The swelling of montmorillonite", **Disc. Faraday Soc.**, v. 18, p. 120-134, (1954);
- Norrish, K., Rausell-Colom, J. A., Em *Clays Clay Minerals Proceedings of the Tenth National Conference (Austin-Texas, 1961)*, Eds. A. Shineford, P.C. Franks, **Pergamon Press: New York**, p. 123-149, (1963);
- Novak, B., "Hybrid nanocomposites materials – between inorganic glasses and organic polymers", **Advanced Mater Polymer**, v. 5, p. 422-432, (1993);
- O'Neill, M. E.; Ranger, K. B., "Stokes Resistance of Multiparticle Systems", em G. Hetsroni (editor), *Handbook of Multiphase Systems*, **McGraw-Hill/Hemisphere: New York**, (1982);

- Okada, A.; Fukushima, Y.; Kawasumi, M.; Inagaki, S.; Usuki, A.; Sugiyami, S.; Kurauchi, T.; Kamigait, O., "Composite material and process for manufacturing same", **Patente, US Patent**, N. 4739007, Toyoto Motor Co.: Japan, (1988);
- Okamoto, M.; Nam, P. H.; Maiti, P.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A., "A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow", **Nano Lett.**, v. 1, p. 295-298, (2001);
- Oliveira, M. L., "Bentonita. Sumário Mineral Brasileiro", **Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)**, p. 41, (2004);
- Perry, J. H., "Chemical Engineers' Handbook", 3. Ed., **Uthea**, (1978);
- Pinnavia, T. J.; Beall, G. W., "Polymer-Clay Nanocomposites", **John Wiley: Chichester**, (2000);
- Qian, D.; Dickerey, E. C.; Andrews, R.; Rantell, T., "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites". **Appl. Phys. Letters**, v. 76, p. 2868-70, (2000);
- Qian, D.; Cho, J. W.; Lan, T., "Preparation and properties of polyolefin nanocomposites", **Proceedings of Polyolefins 2001**, Houston, TX, February, p. 25-28, (2001);
- 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);
- 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);
- Rabello, M., "Aditivação de Polímeros", **Editora Artliber: São Paulo**, (2000);
- Ramos Filho, F. G., "Preparação de nanocompósitos polipropileno / bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica", Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, **Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande-PB, (2004);

- Ray, S. S.; Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", **Prog. Polymer Sci.**, v. 28, p. 1539-1641, (2003);
- Raynaud, E., "Are Monopolists Better at Building Relationships? Evidence on the Effect of Competition on Trade. Credit Provision", **ISNIE99**, (1999);
- Rodrigues, A. W.; Brasileiro, M; I.; Araújo, W. D.; Araújo, E. M.; Neves, G. A.; Melo, T. J. A., "Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas", **Polímeros**, v.17, p. 219-227, (2007);
- Rodríguez-Sarmiento, D. C.; Pinzón-Bello, J. A., "Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites", **Applied Clay Science**, v. 18, p. 173-181, (2001);
- Romero, G. E.; Barrios, M. S., "Las Arcillas: Propiedades y Usos", Dissertação Mestrado, **Universidad Complutense (Madrid)**, (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);
- Santos, P. S., "Ciência e Tecnologia de Argilas", v. 1, **Ed. Edgard Blücher Ltda.: São Paulo-SP**, (1989);
- Santos, P. S., "Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras", Vol. 1 e 2, **Editora Edgard Blucher Ltda.**, (1975);
- 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, S.; Stucki, J. W.; Boast, C. W., "Effects of structural iron reduction on the hydraulic conductivity of Na-smectite", **Clays and Clay Minerals**, v. 40, p. 381-386, (1992);

- Smith, C. R., "Base Exchange Reactions of Bentonite and Salts of Organic Bases", **Journal of the American Chemical Society**, v. 56, p. 1561 – 1563, (1934);
- 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);
- 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., "Polymer-graft-maleic anhydride Nanocomposites: I-Characterization and Thermal Stability of Nanocomposites Produced under Nitrogen and 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);
- Totten, M. W.; Hanan, M. A.; Knight, D.; Borges, J., "Characteristics of mixed-layer smectite/illite density separates during burial diagenesis", **American Mineralogist**, v. 87, p. 1571-1579, (2002);
- Utracki L. A., "Clay-containing Polymeric Nanocomposites", Volume 1 and 2, **Editora Rapra Technology**, (2004);
- Utracki, L. A.; Kamal, M. R., "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 27, p. 43-67, (2002);
- Utracki, L. A., "Commercial Polymer Blends", **Chapman & Hall: London**, (1998);
- Utracki, L. A., "Polymer Rheology and Processing", **Ibero-American Polymer Symposium**, Gramado-RS, Brasil, (1994);
- Utracki, L. A.; Simha, R.; Garcia-Rejon, A., "Pressure-Volume-Temperature Dependence of Poly- $\epsilon$ -caprolactam/Clay Nanocomposites", **Macromolecules**, v. 36, p. 2114 -2121, (2003);

- 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, D.; Wang, Y.; Wang, J.; Chen, D.; Zhou, Q.; Yang, B.; Li, W., "Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocompósitos", **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 171-176, (2005);
- Wang, K. H.; Choi, M. H.; Koo, C. M.; Choi, Y. S.; Chung, I. J., "Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clays nanocompósitos", **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, (2001);
- Weiss, A., "Organic derivatives of mica-type layer-silicates", **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 2, p. 134-144, (1963);
- Weiss, A.; Kantner, J., "Ober eine einfache Möglichkeit zur Absch/itzung der Schichtladung glimmerartiger Schichtsilicate", **Z. Naturforsch**, v. 15b, p. 804-807, (1960);
- White, D.; Cowan, C. T., "The sorption properties of dimethyldioctadecyl ammonium bentonite using gas chromatography", **Trans. Faraday Soc.**, v. 54, p. 557-561, (1958);
- Xiao, J.; Hu, Y.; Wang, Z.; Tang, Y.; Chen, Z.; Fan, W., "Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite", **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1030-1035, (2005);
- Xu, W.; Liang, G.; Zhai, H.; Tang, S.; Hang, G.; Pan, E., "Preparation and Crystallization Behavior of PP/PP-g-MAH/Org-MMT Nanocomposite", **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1467-1474, (2003);
- Yariv, S.; Lapidés, I., "The use of thermo-XRD-analysis in the study of organo-smectite complexes", **Journal Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, p. 11-26, (2005);
- Yoshiga, A.; Otaguro, H.; Lima, L. F.; Artel, B. H. W.; Parra, D.; Bueno, J. R.; Shinzato, R.; Farrah, M.; Lugão, A. B., "Study of polypropylene/polybutene blends modified by gamma irradiation and (high melt strength

- polypropylene)/polybutene blends”, **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 265, p. 130-134, (2007);
- Zanetti, M.; Pierangiola, B.; Costa, L., “Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocompósitos”, **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**, v. 13, p. 3774-3780, (2001).

## **ANEXO A**

### **Propriedades e Informações Adicionais de Materiais e Métodos e Resultados Experimentais Complementares**

Neste anexo são incorporadas informações complementares, compostas por informações de fornecedores, de equipamentos e similares. São apresentadas as propriedades da argila sódica Argel 51, da argila sódica Brasgel FF, do Polipropileno PP-g-MA e informações do Cetremide (hexadeciltrimetilamonio brometo), além de informações do granulômetro Malvern. É também descrito o método de azul de metileno proposto por Chen *et al.* (1974), e são mostrados resultados experimentais complementares do método de separação por elutriação.

#### **A.1. PROPRIEDADES E INFORMAÇÕES ADICIONAIS DE MATERIAIS E MÉTODOS**

A Tabela A.1 e a Tabela A.2 mostram, respectivamente, as propriedades da argila sódica Argel 51 e da argila sódica Brasgel FF.

Tabela A.1. Propriedades da argila sódica Argel 51.



**BENTONITA SÓDICA NATURAL - ARGEL 51 BOLETIM TÉCNICO**

**ARGEL 51** é uma bentonita sódica natural de alto inchamento e viscosidade para sistema aquoso. Atende rígidas especificações em formulações para ração animal (aglutinante e carreador de toxinas), detergentes em pó (amaciante e sequestrante), construção civil (contenção de paredes de diafragma), aterramento de pára-raios e fluido para perfuração de poços de petróleo, etc...

PROPRIEDADES TÍPICAS			
		ARGEL 51	MÉTODO
Aspecto:		Pó fino	
Cor		Creme	
Umidade	%	Máx. 14	GB-LQ-CQ-07
Granulometria			GB-LQ-CQ-09
200 mesh (retido via seca)	%	Máx. 15	
325 mesh (retido v. úmida)		Máx. 5,0	GB-LQ-CQ-06
Inchamento	ml	Mín. 50	GB-LQ-CQ-08
Ad. Azul Met. Original	ml/0,5g	Mín. 50	GB-LQ-CQ-10
pH	2 / 100	Mín. 7	GB-LQ-CQ-17
Viscosidade Norma API			GB-LQ-CQ-20
Aparente		Mín. 15	
Plástica		Mín. 4	
Densidade Aparente	g/cm <sup>3</sup>	Mín. 0,7	GB-LQ-CQ-23
PROPRIEDADES QUÍMICAS TÍPICAS			
SiO <sub>2</sub>	%	60	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	18	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3 a 4	
CaO	%	< 1	
Na <sub>2</sub> O	%	2 a 3	
TiO <sub>2</sub>	%	< 1	
K <sub>2</sub> O	%	< 1	
Perda ao Fogo	%	9	

**Embalagem:** Sacos plásticos costurados com 40 kg Argel.

**Validade do produto:** 12 meses em média **CAS: 1302 - 78 - 9** Consulte nosso Departamento Comercial para eventuais dúvidas ou utilização específica.

**Buntech Advanced Compound technology:**

Address: Rua Eng. Francisco Pitta Brito, 779 5º andar - BI A São Paulo – SP BRAZIL CEP: 04753-080 Phone: 0055-11- 5687-1966 - Fax: 0055-11-5524-6157

Tabela A.2. Propriedades da argila sódica Brasgel FF.

ESPECIFICAÇÃO	SPECIFICATION
<b>BRASGEL FF</b> Bentonita sódica	<b>BRASGEL FF</b> Sodium Bentonite
<b>Tipo</b> Fundição	<b>Grade</b> Foundry
<b>Formas de fornecimento</b> Pó ou granulada	<b>Commercial forms</b> Powdered or granulated
<b>Propriedades físicas e químicas</b>	<b>Chemical and physical properties</b>
<b>1. Análise química típica sobre amostra seca</b>	<b>1. Typical chemical analysis (Moisture Free)</b>
% em peso	Percent by Wt.
Anidrido Silícico (SiO <sub>2</sub> )	Silica (SiO <sub>2</sub> )
Oxido de Alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Oxido de Ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ferric Oxide (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Oxido de Magnésio (MgO)	Magnesia (MgO)
Oxido de Cálcio (CaO)	Lime (CaO)
Oxido de Sódio (Na <sub>2</sub> O)	Soda (Na <sub>2</sub> O)
Oxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> )	Titanium Oxide (TiO <sub>2</sub> )
Oxido de Potássio (K <sub>2</sub> O)	Potash (K <sub>2</sub> O)
Perda ao fogo	Loss on ignition
<b>2. Tamanho de partículas</b>	<b>2. Dry particle size</b>
Análise granulométrica % em peso mais fino que	Sieve Analysis % by Wt. finer than
<b>Grânulos</b>	<b>Granules</b>
25,4 mm - (1 polegada)	25.4 mm - (one-inch)
19,1 mm - (3/4 polegada)	19.1 mm - (three-quarters inch)
0,149 mm - (peneira U.S.S. Nº 100)	0.149 mm - (U.S. Sieve Nº 100)
<b>Pó</b>	<b>Powder</b>
0,074 mm - (peneira U.S.S. Nº 200)	0.074 mm - (U.S. Sieve Nº 200)
<b>3. Umidade</b>	<b>3. Free moisture</b>
<b>Grânulos</b>	<b>Granules</b>
<b>Pó</b>	<b>Powder</b>
<b>4. Inchamento</b>	<b>4. Swelling</b>
<b>5. Adsorção de azul de metileno</b>	<b>4. Methylene blue adsorption</b>
<b>Mistura padrão</b>	<b>Sand mixture</b>
Partes em peso	Part by weight
Areia Módulo AFS 60	Silica sand, AFS 60
Bentonita, base seca	Bentonite, dry base
Água - Quantidade necessária para obter uma compactabilidade de 45±1%	Temper water - Quantity necessary to obtain a compactability of 45±1%
<b>Método de mistura</b>	<b>Mixture method</b>
Areia + Água	Sand + Water
Areia + Água + Bentonita	Sand + Water + Bentonite
<b>Propriedades da mistura</b>	<b>Sand mixture properties</b>
mínimo	minimum
Resistência à compressão a verde	Green compression strenght
Resistência à tração a úmido	Wet tensile strenght
Compactabilidade	Compactability
<b>Embalagem</b>	<b>Packaging</b>
<b>1. Granulada a granel</b>	<b>1. Granules in bulk</b>
Embarque em navios fretados por conta própria	Shipment in chartered vessels
Capacidade de embarque: 1000 tm/dia	Loading rate: 1000 mt/day
<b>2. Pó em sacos</b>	<b>2. Powder in sacks</b>
Sacos de papel multfolhados de 50 kg cada	Multi-wall paper sacks of 50 kg each
Embalagem para transporte marítimo: pallets plastificados com 20 sacos (1000 kg).	Shipment package: wrapped pallets with 20 sacks (1000 kg).



**BUN BENTONIT UNIÃO NORDESTE S.A.**

Av. Eng. Francisco Pitta Brito, 779 - 5ª andar  
 CEP: 04753-080 - São Paulo - SP - Brasil  
 Tel.: (5511) 247-1966 Fax: (5511) 5524-4149  
 E-mail: bun.comercial@terra.com.br

A Tabela A.3 mostra as propriedades do polipropileno (PP-g-MA) utilizado para incorporação, tipo Polybond®3200, fabricado pela Crompton's e

a Figura A.1 mostra informações do sal quaternário de amônio utilizado, de nome comercial Cetremide, fornecido pela VETEC Química. A Figura A.2 mostra informações do granulômetro Malvern, utilizado para a determinação de tamanho de partícula.

Tabela A.3. Propriedades do Polipropileno (PP-g-MA) Polybond®3200.

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Conteúdo de anidrido maléico	-	%	1
Densidade (23 °C)	D-792-A	g/cm <sup>3</sup>	0,91
Temperatura de fusão (T <sub>m</sub> )	-	°C	160-170
Índice de Fluidez (230 °C/2,16 kg)	D-1238-L	g/10min	115

/etec Química

Página 1 de 2

Voltar :: Imprimir

---



**923 BROMETO DE CETIL TRIMETIL AMÔNIO (CETREMIDE)**  
 HEXADECYL TRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE  
 HEXADECILTRIMETILAMONIO BROMURO  
 C19H42BrN PM:364,45

**BOLETIM DE GARANTIA**

Teor	98%
------	-----

ONU: 9 CLASSE: 9 CAS: [57-09-0] PT.FUSÃO: 237-243°C PT.EBULIÇÃO:  
 ND°C PT.FULGOR: ND°C COD IMDG: 9/III DATA/CAO: 9/III NCM: 29239090

	S: 22 R: 22-36	923.06 923.08 923.EG
		FR 100 GR FR 500 GR BARRICA 25 KG

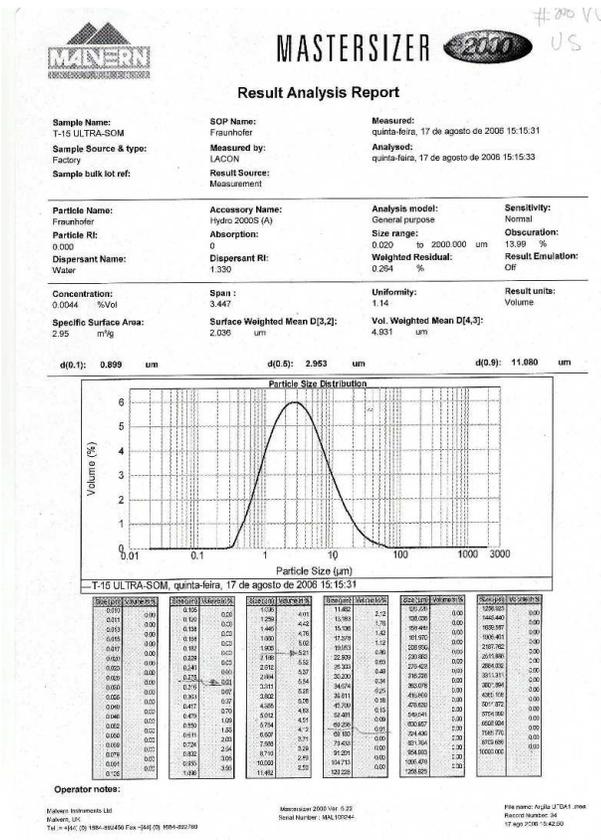
---

**VETEC QUÍMICA FINA LTDA**

Rua Pastor Manoel Aveirino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil  
 Tel (0xx21) 2679-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetequimica.com.br

Voltar :: Imprimir

Figura A.1. Informações do Cetremide ou hexadeciltrimetilamonio brometo.



85% e 95% de 20 ml da solução de AM preparada (2,37 meq/l), o que resulta numa massa que varia entre 40 e 45 mg para uma argila com uma CTC de 100 meq/100g.

#### A.1.1.2. Medição da Adsorção

Às amostras pesadas foram adicionados 20 ml da solução de AM, a mistura foi agitada manualmente e deixada em repouso durante 20 minutos. Posteriormente foram agitadas a cada 5 minutos, durante outros 20 minutos. A argila foi separada por centrifugação a 3500 rpm em tubos de nitrocelulose. A solução sobrenadante foi quantificada por colorimetria em um colorímetro Pulfrich com filtro com comprimento de onda entre 635 e 666 nm (o máximo de absorção do AM está entre 667,8 e 609,3 nm).

#### A.1.1.3. Cálculo do Valor da CTC

Para o cálculo do valor da CTC, o seguinte procedimento deve ser adotado:

- Registrar os valores da luz transmitida para o ensaio em branco (água) ( $T_0$ );
- Registrar os valores da luz transmitida para a solução de AM ( $T_1$ );
- Registrar os valores da luz transmitida para a solução de AM na qual foi submetida a argila ( $T_2$ );
- Calcular os percentuais de transmissão de luz ( $\%T$ ) segundo:

$$\%T_1 = \frac{100 \cdot T_1}{T_0} \quad (\text{A.1})$$

$$\%T_2 = \frac{100 \cdot T_2}{T_0} \quad (\text{A.2})$$

- Calcular as absorvâncias de luz segundo:

$$A_1 = \log\left(\frac{100}{\%T_1}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$A_2 = \log\left(\frac{100}{\%T_2}\right) \quad (\text{A.4})$$

Sabendo que as concentrações guardam a relação:

$$\frac{C_2}{A_2} = \frac{C_1}{A_1} \quad (\text{A.5})$$

Conseqüentemente:

$$C_2 = \frac{C_1}{A_1} \cdot A_2 \quad (\text{A.6})$$

onde  $C$  é dado em meq/l. Assim, o valor de  $CTC$ , dado em meq/100g, é:

$$CTC = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V_{AM}}{10 \cdot m_{Arg}} \quad (\text{A.7})$$

onde  $V_{AM}$  é o volume da amostra e  $m_{Arg}$  é a massa de argila.

É importante observar que para usar esta forma é necessário que a lei de Lambert-Beer seja satisfeita no intervalo das leituras das transmissões ( $T_1$  e  $T_2$ ), o que garante que a equação (A.5) seja válida, ou seja:

$$A = k \cdot C \quad (\text{A.8})$$

onde  $k = a \cdot l$ , sendo  $a$  a absorvidade específica e  $l$  o percurso do leito percorrido pela luz na cubeta.

## *A.1.2. Procedimento Experimental para as Análises de Absorção Atômica (AA)*

### A.1.2.1. Preparação do Material

Para a determinação de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  tanto na água da torneira como na da elutriação não houve preparação da amostra. As precauções tomadas foram que as amostras estivessem filtradas (sem resíduos sólidos) e o frasco bem fechado para evitar evaporações. As leituras no aparelho de AA devem ser realizadas em curto tempo para evitar qualquer desenvolvimento de organismos vivos que alterem os resultados.

### A.1.2.2. Determinação de Sódio

Inicialmente são preparadas as soluções padrão para construção da curva de calibração. Neste caso, uma amostra de NaCl grau PA (Pró-Análise), marca comercial Merck, foi seca durante 3 h em estufa a 105 °C em um pesafiltro. Para a preparação da solução de 100 ppm de  $\text{Na}^+$ , deve ser pesada com precisão de 0,1 mg uma quantidade ( $m_{\text{NaCl}}$ , em mg) entre 253 e 255 mg do NaCl seco (a quantidade ideal seria 254,2108 mg). Em seguida, esta quantidade é dissolvida em um balão volumétrico de 1000 ml, sendo calculada a concentração de Na em ppm da seguinte forma:

$$C_{\text{Na}} [\text{ppm}] = \frac{m_{\text{NaCl}} [\text{mgNaCl}]}{1 \cdot \text{kgH}_2\text{O}} \cdot 0,3934 \cdot \frac{\text{gNa}}{\text{gNaCl}} \quad (\text{A.9})$$

O valor encontrado deve estar entre 99,52 e 100,31 ppm de NaCl. Esta solução é utilizada para obter as seguintes soluções padrão, com as quais será construída a curva de calibração, utilizando uma micro-bureta de 10 ml, cujas alíquotas serão vertidas em balões volumétricos aferidos de 100 ml:

1. Solução “S<sub>1</sub>” (10 ppm): medir 10 ml ( $V_1$ ) da solução de 100 ppm e levar a 100 ml;

2. Solução “S<sub>2</sub>” (7 ppm): medir 7 ml (V<sub>2</sub>) da solução de 100 ppm e levar a 100 ml;
3. Solução “S<sub>3</sub>” (5 ppm): medir 5 ml (V<sub>3</sub>) da solução de 100 ppm e levar a 100 ml;
4. Solução “S<sub>4</sub>” (2 ppm): medir 2 ml (V<sub>4</sub>) da solução de 100 ppm e levar a 100 ml.

As concentrações resultantes das soluções S<sub>n</sub> são calculadas da seguinte forma:

$$C_{Na,n} [ppm] = \frac{V_n [ml] \cdot C_{Na} [ppm]}{100 \cdot ml} \quad (A.10)$$

A Tabela A.1 mostra os valores dos limites máximos e mínimos que devem resultar.

Tabela A.4. Limites máximos e mínimos das soluções de NaCl.

	$m_{NaCl} [mgNaCl]$	$C_{Na} [ppm]$	$C_{Na,1} [ppm]$	$C_{Na,2} [ppm]$	$C_{Na,3} [ppm]$	$C_{Na,4} [ppm]$
Mínimo	253	99,52	9,95	6,97	4,98	1,99
Máximo	255	100,31	10,03	7,02	5,02	2,01

As soluções S<sub>1</sub> a S<sub>4</sub> são submetidas à aspensão para determinar o valor da absorvância, com o que se constrói o gráfico no qual a linha de tendência deve resultar em uma reta e apresentar um valor de R<sup>2</sup> (coeficiente de correlação) maior do que 0,99.

Para a leitura das amostras, as mesmas são submetidas à aspensão e suas absorvâncias (A) são lidas. Os valores lidos devem ser menores do que o valor máximo e maiores do que o valor mínimo, com os resultados sendo obtidos por interpolação. Se as leituras estiverem fora da faixa as amostras deverão ser diluídas para entrar na curva padrão (no caso de concentrações acima do valor máximo), ou outra curva padrão deve ser feita com diluições apropriadas (no caso de concentrações abaixo do valor mínimo). No caso de

diluições, os valores lidos no aparelho devem, evidentemente, ser corrigidos apropriadamente a partir dos valores utilizados nas diluições.

### A.1.2.3. Determinação de Cálcio

Os procedimentos de calibração e medição são os mesmos, sendo modificadas apenas a massa pesada e as fórmulas para os cálculos, já que a substância padrão usada foi cloreto de cálcio grau PA marca comercial Merck, seca durante 5 h em estufa a 105° C em um pesafiltro. Para a preparação da solução de 100 ppm de Ca, deve ser pesada com precisão de 0,1 mg uma quantidade ( $m_{CaCl_2}$ , em mg) entre 276 e 278 mg do  $CaCl_2$  seco (a quantidade ideal seria 276,9185 mg). Em seguida, esta quantidade é dissolvida em um balão volumétrico de 1000 ml, sendo calculada a concentração de Ca em ppm da seguinte forma:

$$C_{Ca} [ppm] = \frac{m_{CaCl_2} [mgCaCl_2]}{1 \cdot kgH_2O} \cdot 0,3611 \cdot \frac{gCa}{gCaCl_2} \quad (A.11)$$

As soluções S<sub>1</sub> a S<sub>4</sub> são preparadas da mesma forma que as de sódio. As concentrações em cálcio serão calculadas por:

$$C_{Ca,n} [ppm] = \frac{V_n [ml] \cdot C_{Ca} [ppm]}{100 \cdot ml} \quad (A.12)$$

A Tabela A.5 mostra os valores dos limites máximos e mínimos que devem resultar.

Tabela A.5. Limites máximos e mínimos das soluções de  $CaCl_2$ .

	$m_{CaCl_2} [mgCaCl_2]$	$C_{Ca} [ppm]$	$C_{Ca,1} [ppm]$	$C_{Ca,2} [ppm]$	$C_{Ca,3} [ppm]$	$C_{Ca,4} [ppm]$
Mínimo	276	99,67	9,97	6,98	4,98	1,99
Máximo	278	100,39	10,04	7,03	5,02	2,01

Em relação à leitura das amostras, as mesmas observações feitas anteriormente se aplicam.

A Tabela A.6 mostra resultados mais detalhados dos experimentos realizados com o método de separação por elutriação.

## A.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS COMPLEMENTARES

A Tabela A.6 mostra resultados mais detalhados dos experimentos realizados com o método de separação por elutriação.

Tabela A.6. Resultados experimentais do método de separação por elutriação.

Experimento	Coluna (cm)	Peneiramento		Fluxo (g/min)	D mín. (µm)	d (0,1) (µm)	d (0,5) (µm)	d (0,9) (µm)	D máx. (µm)
		Malha	Via						
T1-AP	40	200	Seca	144,29	0,316	1,560	7,620	43,263	104,713
T2-AP	40	200	Seca	80,03	0,316	1,511	5,912	27,185	79,433
T3-ANP	40	Sem Peneirar		82,33	0,316	1,119	3,958	35,773	91,201
T4-ARP	40	Ret. 200	Seca	79,33	0,363	1,939	9,478	39,730	91,201
T5-ANP	40	Sem Peneirar		120,87	0,340	2,033	13,721	54,397	120,226
T6-ARP	40	Ret. 200	Seca	138,95	0,316	1,929	11,203	53,160	129,132
T7-ARP-US	NE	Ret. 200	Seca	NE	0,275	0,856	3,844	68,915	208,930
T8-AP-US	NE	200	Seca	NE	0,240	0,792	3,190	20,857	120,226
T9-ANP-US	NE	Sem Peneirar		NE	0,275	0,827	3,603	45,753	181,910
T10-AP	80	200	Seca	45,61	0,316	1,381	5,747	29,785	74,308
T11-AP	80	200	Seca	91,5	0,316	1,315	5,272	35,807	104,713
T12-AP	80	140	Seca	119,82	0,316	1,527	8,408	49,353	120,226
T13-AP	80	140	Seca	51,24	0,316	1,453	6,253	35,627	79,433
T14-AP-VU	NE	140	Úmida	NE	0,316	1,642	9,919	61,278	138,038
T14-AP-VU-US	NE	140	Úmida	NE	0,275	0,896	3,007	11,197	60,256
T15-AP-VU	NE	200	Úmida	NE	0,316	1,311	5,066	29,458	91,201
T15-AP-VU-US	NE	200	Úmida	NE	0,275	0,899	2,953	11,080	60,256

Código dos experimentos:

Números indicam seqüência de realização das experiências;

AP significa argila peneirada seca;

ARP significa argila retida na peneira;

ANP significa argila não peneirada;

US significa argila tratada com ultra-som;

AP-VU significa argila peneirada por via úmida;

NE: Não Elutriada;

Ret. 200: Retido em malha 200.