



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ESMECTÍICAS MODIFICADAS NA SÍNTESE DE
NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Mariaugusta Ferreira Mota

**Campina Grande - PB
FEVEREIRO/2015**

Mariaugusta Ferreira Mota

**UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ESMECTÍICAS MODIFICADAS NA SÍNTESE DE
NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof^a Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Prof Dr. Hervé Michel Laborde

Campina Grande - PB

FEVEREIRO/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M917u Mota, Mariaugusta Ferreira.
Utilização de argilas esmectíticas modificadas na síntese de nanocompósitos poliméricos via polimerização *in situ*/Mariaugusta Ferreira Mota. – Campina Grande, 2015.
153 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof.^o Dr.^o Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof. Dr. Hervé Michel Laborde."

Referências.

1. Nanocompósitos Poliméricos. 2. Argila Organofílica. 3. Polimerização. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Laborde, Hervé Michel. III. Título.

CDU 66.095.26(043)

Mariaugusta Ferreira Mota

**UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ESMECTÍICAS MODIFICADAS NA SÍNTESE DE
NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

TESE DE DOUTORADO avaliada em 27/02/2015, pela seguinte banca
examinadora:

Prof^a Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora
(UAEQ/CCT/UFCG)

Prof Dr. Hervé Michel Laborde
Orientador
(UAEQ/CCT/UFCG)

Prof Dr. Romildo Pereira Brito
Examinador Interno
(UAEQ/CCT/UFCG)

Prof Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Examinador Interno
(UAEQ/CCT/UFCG)

Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
Examinador Externo

Verônica Evangelista de Lima
Examinadora Externa
(DQ/CCT/UEPB)

**Campina Grande
FEVEREIRO/2015**

*À minha filha Mariah, minha
princesa.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fortaleza que Ele é na minha vida, por me guiar, me iluminar e me proporcionar saúde para enfrentar todas as etapas.

À minha família, minha mãe Miraneide Ferreira e meu pai Lourivaldo Mota por sempre apoiarem as minhas decisões, pelo incentivo de continuar crescendo e por toda dedicação e amor ao longo da minha vida, meus irmãos Mariana Ferreira e João Victor Ferreira que torcem pelas minhas conquistas, à minha tia Miramar Ferreira que sempre mostrou preocupação com meu futuro e à minha filha Mariah Ferreira pela paciência quando não pude estar presente com frequência.

À Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues e ao Prof. Dr. Hervé Michel Laborde pela orientação, compreensão, paciência e presença em todas as etapas do trabalho.

Ao professor Fabricio Machado e seus alunos (Alan, Anderson e Priscila) pelo acolhimento na Universidade de Brasília, pelo apoio fundamental para o desfecho do trabalho e pela confiança depositada no meu desempenho.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química e a coordenação do programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos e pelo apoio.

À Maricé, pela disponibilidade, atenção e carinho sempre que precisei da coordenação.

Aos meus amigos Guilherme Costa e Marcelo Queiroz, por tantos anos de amizade e por todos os momentos compartilhados desde o início da minha vida acadêmica.

Aos amigos Anna Carlyne, Nilzicleide Texeira e Edvaldo de Oliveira pela amizade e pela presença em todos os momentos da minha vida.

Aos amigos, Liliane Andrade, Elaine Lopes, Raphael Eduardo, Wellington Siqueira, Paulo Henrique, Janaina Rafaella, Janaina Marinho, Everton Ranny, Antonielly Barbosa, Antusia Barbosa, Ângela Nogueira, Rochélia Souza, Joseane Mota, Aline Cadigena, Rômulo Charles, Ana Paula Araújo, Marcílio Máximo, Erivaldo Lima, Jocielys Rodrigues, Fabiana Medeiros, Virginia Menezes, Gustavo Paula e a todos que compõem o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, por fazer de cada dia de trabalho o mais especial possível.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO DO DOUTORADO

Artigos completos publicados em periódicos

1. **MOTA, M. F.**; PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; Preparation and Characterization of Clay Chocolate “A” Organoclay Using Stearyldimethyl Ammonium Chloride as a Surfactant. *Materials Science Forum (Online)*, v. 805, p. 667-671, 2015.
2. LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; **MOTA, M. F.**; PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; Study of Chocolate Clay (Boa Vista, Paraíba) Organophilization Using the Mixture of Quaternary Ammonium Salts Through Direct Method. *Materials Science Forum (Online)*, v. 805, p. 672-677, 2015.
3. LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F.; **MOTA, M. F.**; SILVA, M. M.; Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal. *Materials Science Forum (Online)*, v. 805, p. 662-666, 2015.
4. ARAÚJO, A. P.; PATRÍCIO, A. C. L.; SOUSA, A. K. F.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; Adsorption Capacity of Y Zeolite Using Organic Solvents Such as Adsorbates; *Materials Science Forum (Online)*, v. 805, p. 641-645, 2015.
5. **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, F. M.; Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis; *Applied Clay Science*, v. 99, p. 237-245, 2014.
6. PATRÍCIO, A. C. L.; DA SILVA, M. M. ; DE SOUSA, A. K. F. ; **MOTA, M. F.** ; RODRIGUES, MEIRY GLAÚCIA FREIRE . SEM, XRF, XRD, Nitrogen Adsorption, Fosters Swelling and Capacity Adsorption Characterization of Cloisite 30 B. *Materials Science Forum (Online)*, v. 727-728, p. 1591-1595, 2012.
7. **MOTA, M. F.**; SILVA, F. M.; RODRIGUES, M. G. F. Influence of Exchanged Surfactant on the Structure and Adsorption Properties of Brazilian Green Mud Clay. *Materials Science Forum (Online)*, v. 727-728, p. 1473-1478, 2012.
8. **MOTA, M. F.**; SILVA, J. A. ; QUEIROZ, M. B. ; LABORDE, H. M. ; RODRIGUES, M. G. F. . Organophilic clay for oil/water separation process

by finite bath tests. Brazilian journal of petroleum and gas, v. 5, p. 97-107, 2011.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

9. **MOTA, M. F.**; SOUSA, A. B.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M.; THEMOTEO, M. P. B.; Sistema de gerenciamento de fontes de energia renovável baseado em célula a combustível PEM e células fotovoltaicas. In: 17^o Congresso Brasileiro de Catálise, 2013, Gramado. Catálise e Sustentabilidade, 2013.
10. SOUSA, A. B.; **MOTA, M. F.**; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F.; Estudo da produção de hidrogênio eletrolítico como armazenamento de energia. In: 17^o Congresso Brasileiro de Catálise, 2013, Gramado. Catálise e Sustentabilidade, 2013.
11. **MOTA, M. F.**; PATRICIO, A. C. L.; RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; Tecnologia de tratamento de água para a remoção de óleo usando argila organofílica. In: 17^o Congresso Brasileiro de Catálise, 2013, Gramado. Catálise e Sustentabilidade, 2013.
12. OLIVEIRA, G. C.; **MOTA, M. F.**; SILVA, E. L.; RODRIGUES, M. G. F.; argila sódica quimicamente tratada utilizada como adsorvente de compostos orgânicos em efluentes contaminados. In: 57^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal. 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.
13. OLIVEIRA, G. C.; **MOTA, M. F.**; SILVA, J. V. N.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Chemical treatment of natural sodium clay for use as adsorbent for organic compounds. In: 7th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, 2012, Foz do Iguaçu. 7th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, 2012.
14. PATRICIO, A. C. L.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; aplicação de argila organofílica brasileira como adsorvente em sistema de remoção de óleo. In: IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção, 2012, Recife. IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção, 2012.

15. MOTA, J. D.; SILVA, M. M. ; **MOTA, M. F.** ; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de adsorventes (cinza da casca de arroz e da argila verde-lodo) visando sua utilização na remoção de poluentes orgânicos. In: IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção, 2012, Recife. IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção, 2012.
16. LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; **MOTA, M. F.**; SILVA, M. M. Remoção de contaminante inorgânico (chumbo) em sistema de batelada utilizando argilas esmectíticas. In: IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção, 2012, Recife. IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção, 2012.
17. **MOTA, M. F.**; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, W. S.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Utilização das Argilas Organofílicas Cloisite e Bentonita Sódica na Remoção de Óleo por Sistema de Banho Finito. In: IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção, 2012, Recife. IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção, 2012.
18. **MOTA, M. F.**; LIMA, W. S.; OLIVEIRA, G. C.; SILVA, M. M. ; RODRIGUES, M. G. F. Organofilização de argila brasileira visando seu uso na remoção óleo/água. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.
19. SILVA, M. M.; **MOTA, M. F.**; OLIVEIRA, G. C.; RODRIGUES, M. G. F. Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argilas Sódicas. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.
20. PATRICIO, A. C. L.; **MOTA, M. F.**; SOUSA, A. K. F. ; RODRIGUES, M. G. F. Pt/SAPO-5 Molecular sieve catalyst: Synthesis and characterization. In: The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials NANOMAT, 2012, São Carlos. The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials NANOMAT, 2012.
21. PATRICIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; SILVA, M. M. ; **MOTA, M. F.** ; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e Caracterização de Argila Brasileira Utilizando Sal

- Quaternário de Amônio. In: 2 Congresso Químico do Brasil, 2012, Natal. 2º Congresso Químico do Brasil, 2012.
22. PATRICIO, A. C. L.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; avaliação da capacidade de adsorção da argila organofílica. In: 2º Congresso Químico do Brasil, 2012, Natal. 2º Congresso Químico do Brasil, 2012.
23. **MOTA, M. F.**; PATRICIO, A. C. L.; OLIVEIRA, G. C.; SILVA, M. M. ; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização das argilas organofílicas Chocolate A e Chocolate utilizando mistura de sais quaternários de amônio. In: 2º Congresso Químico do Brasil, 2012, Natal. 2º Congresso Químico do Brasil, 2012.
24. LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; **MOTA, M. F.**; PATRICIO, A. C. L.; SILVA, M. M. Avaliação da argila brasgel natural como adsorvente na remoção de chumbo em efluentes sintéticos. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.
25. CAMPELO, N. M.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, F. M. Produção de nanocompósitos de pmma-mmt in-situ via processo de polimerização em massa-suspensão. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2012, Búzios. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2012.
26. PATRICIO, A. C. L.; **MOTA, M. F.**; ARAUJO, A. S. ; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. The study of nickel-deposited USY zeolites by XRD, EDX and N₂ Physical adsorption. In: The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials NANOMAT, 2012, São Carlos. The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials NANOMAT, 2012.
27. **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; PATRICIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; SILVA, M. M. Preparation and Characterization of Clay Chocolate "A" Organoclay using stearyldimethyl ammonium chloride as a surfactant. In: Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011, Florianópolis. Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
28. **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, F. M. Influence of exchanged surfactant on the structure and adsorption properties of Brazilian Green mud

- clay. In: Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011, Florianópolis. Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
29. LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F.; **MOTA, M. F.**; SILVA, M. M.; Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal. In: Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011, Florianópolis. Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
30. LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; **MOTA, M. F.**; PATRICIO, A. C. L.; SILVA, M. M. Study of Chocolate Clay (Boa Vista, Paraíba) organophilization Using the Mixture of Quaternary Ammonium Salts through Direct Method. In: Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011, Florianópolis. Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
31. PATRICIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; SOUSA, A. K. F.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F. SEM, XRF, XRD, Nitrogen adsorption, Foster's swelling and capacity adsorption characterization of Cloisite 30 B. In: Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011, Florianópolis. Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
32. ARAUJO, A. P.; PATRICIO, A. C. L.; SOUSA, A. K. F.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F. Adsorption Capacity of Y Zeolite using organic solvents such as Adsorbates. In: Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011, Florianópolis. Eight International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
33. **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, F. M. Preparação e Utilização de Argilas Organofílicas na Remoção Óleo/Água num Sistema de Banho Finito. In: 16^o CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão. 16^o CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise, 2011.
34. **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; QUEIROZ, M. B.; LIMA, W. S. Utilização de argilas organofílicas na separação de emulsão óleo/água. In: 26^o

- Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.
35. QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M.; **MOTA, M. F.**; LIMA, W. S. Avaliação da argila verde-lodo organofílica na remoção da emulsão óleo/água. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.
36. LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F.; PATRICIO, A. C. L.; **MOTA, M. F.** Planejamento experimental da remoção de metais pesados em efluentes sintéticos. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.
37. PATRICIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; **MOTA, M. F.** RODRIGUES, M. G. F.; Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em derivados do petróleo como adsorventes. In: XVII Congreso Argentino de Catálisis, 2011, Salta - Argentina. XVII Congreso Argentino de Catálisis, 2011.
38. SILVA, M. M.; PATRICIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Síntese e caracterização de argila organofílica analisando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio (Praepagen). In: 4º Congresso Norte-Nordeste de Química, 2011, Natal. 4º Congresso Norte-Nordeste de Química, 2011.
39. PATRICIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; **MOTA, M. F.**; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. Processo de obtenção de argila organofílica utilizando dois sais quaternários de amônio (Praepagen e Dodigen). In: 4º Congresso Norte-Nordeste de Química, 2011, Natal. 4º Congresso Norte-Nordeste de Química, 2011.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

40. LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F. Development of destined Fe/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. In: XIth European Congress on Catalysis, 2013, Lyon. 20 years of European Catalysis... and beyond, 2013.

41. OLIVEIRA, G. C.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F. Organofilização de argila bentonítica: Influência do tipo de surfactante. In: IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012, Maceió - AL. IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012.
42. **MOTA, M. F.**; SOUSA, A. B.; THEMOTEO, M. P. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação de Célula a Combustível do Tipo Membrana de Troca de Prótons (PEMFC). In: IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012, Maceió - AL. IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012.
43. LIMA, W. S.; PATRICIO, A. C. L.; **MOTA, M. F.**; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação da Argila Brasgel como Adsorvente no Processo de Emulsão Óleo/Água. In: IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012, Maceió - AL. IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012.
44. Souza, R. S.; **MOTA, M. F.**; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Modificação Química da Argila Bofe com surfactante para uso na remoção óleo/água em sistema de banho finito. In: IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012, Maceió - AL. IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012.
45. **MOTA, M. F.**; SILVA, E. L.; OLIVEIRA, G. C.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização de Argilas Organofílicas para desestabilização de Emulsão Óleo/Água. In: IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012, Maceió - AL. IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2012.

MOTA, M. F. Utilização de argilas esmectíticas modificadas na síntese de nanocompósitos poliméricos via polimerização *in situ*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

RESUMO

Este trabalho de Tese descreve a preparação de argilas organofílicas a partir da argila Brasgel e Verde-Lodo naturais que foram utilizadas como cargas para síntese de nanocompósitos via polimerização *in situ* em suspensão e polimerização *in situ* em massa-suspensão. A caracterização para avaliar as argilas organofílicas foi realizada a partir das técnicas de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV) Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) e ensaios de expansão (Capacidade de Adsorção e Inchamento de Foster). A produção de nanocompósitos poli(pivalato de vinila)/argila foi realizada a partir da polimerização *in situ* em suspensão do pivalato de vinila utilizando 2,5% e 5% de argila Brasgel ou Verde-Lodo modificadas com os sais Praepagen, Dodigen e Genamin. O processo de obtenção do nanocompósito poli(metacrilato de metila)/argila foi realizada a partir da polimerização *in situ* em massa-suspensão do metacrilato de metila utilizando 3% de argilas Verde-Lodo natural ou modificadas com os sais Praepagen, Dodigen e mistura de sais (Praepagen + Dodigen). Os nanocompósitos polímero/argila foram caracterizados a partir de DRX, IV, TG, Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os resultados de DRX mostram a intercalação dos sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin) em todas as argilas (Verde-Lodo e Brasgel) no processo de organofilização. Os resultados de IV e ATD indicam que os sais foram incorporados à estrutura da argila, evidenciando assim o processo de organofilização. Os testes de Capacidades de Adsorção comprovaram as melhores eficiências das argilas Verde-Lodo e Brasgel organofilizadas com os sais quaternários de amônio em relação às argilas na sua forma natural independente do solvente orgânico utilizado. Os resultados dos testes de Inchamentos de Foster indicaram que as afinidades dos

sais ocorreram nas argilas organofílicas avaliadas em todos os solventes orgânicos. Os resultados obtidos de DRX a partir da polimerização *in situ* em suspensão do pivalato de vinila/argila Brasgel ou Verde-Lodo organofílicas indicaram interações argila-polímero na forma intercalada e esfoliada. As análises de TG indicaram que ocorreu diminuição no intervalo de 3°C a 10°C da temperatura máxima de degradação assim como a diminuição da Temperatura de transição vítrea (Tg) dos nanocompósitos contendo 2,5 e 5% de argila na matriz polimérica Poli(pivalato-vinila). Para os nanocompósitos sintetizados a partir do metacrilato de metila e da argila Verde-Lodo natural e organofilizadas os resultados de DSC a partir da polimerização *in situ* em massa-suspensão do metacrilato de metila/argila Verde-Lodo natural e organofílicas indicaram que as temperaturas de transição vítrea não foram alteradas com a adição da argila. As análises de TG mostraram que houve alterações pouco significativas na temperatura máxima de degradação e as imagens de MEV indicaram que a morfologia dos nanocompósitos obtidos com 3% de argila Verde-Lodo organofilizadas apresentaram partículas esféricas e lisas, indicando interação da argila com a matriz polimérica.

Palavras-Chave: Argilas organofílicas, polimerização, nanocompósito polimérico, pivalato de vinila, metacrilato de metila.

MOTA, M. F. Application of modified smectite clays in the synthesis of polymeric nanocomposites via *in-situ* polymerization. **Doctorate Thesis. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Doctoral advisor: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.**

ABSTRACT

This Doctorate Thesis describes the preparation of organoclays from raw clays Brasgel and Green-Sludge, which were used as charge materials to synthesis of nanocomposites via *in situ* suspension and *in situ* mass-suspension polymerization reactions. The organoclays characterization was carried out by making use of techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis (DTA/TGA), and analysis of adsorption of organic compounds (Adsorption Capacity and Foster's experiment). The synthesis of nanocomposites poly (vinyl pivalate)/clays were performed from *in-situ* suspension polymerization reaction of vinyl pivalate with 2.5% w. and 5% w. of organoclays Brasgel or Green-Sludge, in which were organophilized by using the quaternary ammonium salts Praepagen®, Dodigen®, and Genamin®. The synthesis of nanocomposites poly (methyl methacrylate)/clays were realized from *in-situ* mass-suspension polymerization reaction of methyl methacrylate with 3% w. of raw clay Green-Sludge or organoclay Green-Sludge organophilized by using the quaternary ammonium salts Praepagen®, Dodigen®, and the mixer of these surfactants (Praepagen® + Dodigen®). The nanocomposites polymer/clay were characterized with the techniques XRD, FTIR, TGA, Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Differential scanning calorimetry (DSC). The characterization results have shown the intercalation of the cations from the quaternary ammonium salts (Praepagen®, Dodigen®, and Genamin®) within the raw clays (Green-Sludge and Brasgel) after the organophilization reaction. The results of FTIR and DTA indicate that the cations of the surfactants were incorporated in the raw clays, in which it is related the organophilization process. The results of adsorption capacity of organic compounds show that the organoclays Green-Sludge and Brasgel compared with its respective raw clay form have higher adsorption of

organic compounds for all compounds analyzed. The Foster's experiment shows that all the organoclays synthesized have high affinity with organic molecules for all compounds analyzed. The results of XRD analysis from *in-situ* suspension polymerization of vinyl pivalate/Brasgel raw clay or organoclays Green-Sludge have shown the clay-polymer interactions in intercalated and exfoliated forms. From TGA analysis has been observed a decreasing of the maximum temperature of degradation between 3°C and 10°C, as well the decreasing of the glass transition temperature (T_g) for the nanocomposites with 2.5% w. and 5% w. of clay in the polymeric matrix poly (vynil pivalate). By analyzing the nanocomposites synthesized from methyl methacrylate and Green-Sludge raw clay or organoclays, the results of DSC have shown that the glass transition temperature does not change with the presence of clays. The TGA analysis has demonstrated the occurrence of small variations of the maximum temperature of degradation. The SEM results indicate that the morphology of the nanocomposites synthesized from 3% w. of organoclay Green-Sludge has smooth and spherical particles, which indicates the interaction between the clay within the polymeric matrix.

Keys-words: Organoclays, polymerization, polymeric nanocomposites, vinyl pivalate, methyl methacrylate.

SUMÁRIO

RESUMO.....	14
LISTA DE FIGURAS.....	21
LISTA DE TABELAS	25
1. INTRODUÇÃO.....	26
1.1. Estrutura da Tese.....	27
1.2. Objetivos	28
1.1.1. Geral.....	28
1.1.2. Específicos	28
1.3. Referências	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1. Argilas	31
2.2. Argilas Bentoníticas.....	32
2.2.1. Classificação das Argilas Bentoníticas	33
2.3. Argilas Organofílicas	34
2.3.1. Sais Quaternários de Amônio (Surfactantes)	36
2.3.2. Utilização de Argilas Organofílicas	39
2.4. Nanocompósitos de Polímero/Argila	42
2.4.1. Estrutura dos nanocompósitos poliméricos	43
2.4.2. Métodos de obtenção dos nanocompósitos polímero/argila	45
2.5. Polimerização em Suspensão	47
2.6. Polimerização em massa-suspensão.....	49
2.7. Propriedades dos Nanocompósitos.....	50
2.7.1. Propriedades Físicas dos Nanocompósitos.....	50
2.8. Aplicações dos Nanocompósitos polímero/argila	54
2.9. Referências	55
3. OBTENÇÃO DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS.....	64
3.1. Materiais e Métodos.....	64
3.1.1. Materiais.....	64
3.1.2. Método	65
3.1.2.1. Preparação das Argilas Organofílicas	65
3.1.3. Caracterização das Argilas	68
3.1.3.1. Difração de raios X (DRX)	68

3.1.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)	69
3.1.3.3. Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	69
3.1.3.4. Capacidade de Adsorção	69
3.1.3.5. Inchamento de Foster.....	70
3.2. Resultados e Discussão.....	72
3.2.1. Difração de raios X	72
3.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)	74
3.2.3. Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	78
3.2.4. Capacidade de Adsorção	86
3.2.5. Inchamento de Foster.....	89
3.2.6. Argila Verde-Lodo Organofílica X Argila Brasgel Organofílica.....	92
3.3. Referências	93
4. OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA <i>IN-SITU</i> VIA PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	99
4.1. Sistema Experimental	99
4.2. Materiais e Métodos.....	100
4.2.1. Materiais	100
4.2.2. Metodologia Experimental	101
4.2.3. Caracterização dos nanocompósitos poli(pivalato de vinila)/argilas Brasgel e Verde-Lodo organofílicas.....	106
4.2.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	106
4.2.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)	106
4.2.3.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	106
4.2.3.4. Microscopia Óptica (MO)	107
4.2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	107
4.2.3.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	107
4.3. Resultados e Discussão.....	107
4.3.1. Difração de raios X	107
4.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	113
4.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)	117

4.3.4.	Análise Termogravimétrica (TG).....	118
4.3.5.	Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	121
4.4.	Referências.....	127
5.	OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO/ARGILA VERDE-LODO IN-SITU VIA PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i> EM MASSA-SUSPENSÃO	129
5.1.	Materiais e Métodos.....	129
5.1.1.	Materiais	129
5.1.2.	Metodologia Experimental	130
5.1.3.	Caracterização dos nanocompósitos poli(metacrilato de metila)/argila Verde-Lodo organofilizadas.	132
5.1.3.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV).....	132
5.1.3.2.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	132
5.1.3.3.	Análise Termogravimétrica (TG).....	132
5.1.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	133
5.2.	Resultados e Discussão.....	133
5.2.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)	133
5.2.2.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	135
5.2.3.	Perfil de Conversão	136
5.2.4.	Análise Termogravimétrica (TG).....	138
5.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	142
5.3.	Referências.....	148
6.	CONCLUSÕES.....	150

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.0 Estrutura do silicato em camadas 2:1 (T, folha tetraédrica; O, folha octaédrica; C, cátions intercalados; d, distância interlamelar).....	33
FIGURA 2.1 Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.	36
FIGURA 2.2 Estruturas moleculares dos sais quaternários de amônio: (a) Dodigen, (b) Praepagen, (c) Genamin e (d) Cetremide.....	37
FIGURA 2.3 Aumento no espaçamento basal, variando-se o comprimento da cadeia do surfactante.....	38
FIGURA 2.4 Esquema dos três principais tipos de nanocompósitos resultantes da interação da argila com a matriz polimérica.	44
FIGURA 2.5 Barreira imposta por permeação de nanopartículas em uma matriz polimérica.....	53
FIGURA 3.0 Esquema das etapas de preparação das argilas organofílicas.....	66
FIGURA 3.1 Comportamento da argila Verde-Lodo: (a) Dispersão da argila na água (b) Organofílica.....	67
FIGURA 3.2 Ilustração do teste de Inchamento de Foster.....	71
FIGURA 3.3 Difractogramas da argila Brasgel: Natural e organofilizadas com os sais: Praepagen, Dodigen e Genamin.	72
FIGURA 3.4 Difractogramas da argila Verde-Lodo: Natural e organofilizadas com os sais: Praepagen, Dodigen e Genamin e a mistura de sais (Praepagen + Dodigen).	74
FIGURA 3.5 Espectros na região do infravermelho das argilas Brasgel Natural e Organofílicas.	75
FIGURA 3.6 Espectros na região do infravermelho das argilas Verde-Lodo: Natural e Organofílicas.	76
FIGURA 3.7 Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel natural.	78
FIGURA 3.8 Curvas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel organofilizada com o sal Praepagen.	79
FIGURA 3.9 Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel Dodigen.....	80
FIGURA 3.10 Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário Genamin.	81
FIGURA 3.11 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Verde-Lodo natural.....	82
FIGURA 3.12 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Verde-Lodo organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen.....	83
FIGURA 3.13 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Dodigen.	84

FIGURA 3.14 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Genamin.	85
FIGURA 3.15 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Verde-Lodo organofilizada com a mistura de sais quaternários (Praepagen + Dodigen).....	86
FIGURA 3.16 Capacidade de adsorção da argila Brasgel em gasolina, diesel e querosene.	87
FIGURA 3.17 Capacidade de adsorção da argila Verde-Lodo em gasolina, diesel e querosene.	88
FIGURA 3.18 Inchamento de Foster das argilas Brasgel organofílicas em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel).	90
FIGURA 3.19 Inchamento de Foster das argilas Verde-Lodo organofílicas em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel).....	91
FIGURA 4.0 Sistema experimental para reação de polimerização <i>in situ</i>	99
FIGURA 4.1 Material obtido na polimerização <i>in situ</i> ao adicionar argila Brasgel organofílica utilizando solução de 1 g/L de PVA B-24.....	102
FIGURA 4.2 Material obtido nos testes preliminares da polimerização <i>in situ</i> ao adicionar argila Brasgel organofílica utilizando solução de 2 g/L de PVA B-24.....	103
FIGURA 4.3 Material obtido nas polimerizações <i>in situ</i> ao adicionar argila organofílica utilizando solução de 16 g/L de PVA B-24.....	104
FIGURA 4.4 Curvas de raios X referentes ao material obtido com 5% de argila Verde-Lodo organofílica	109
FIGURA 4.5 Curvas de raios X referentes ao material com 2,5% de argila Verde-Lodo organofílica.....	110
FIGURA 4.6 Curvas de raios X referentes ao material com 5% de argila Brasgel organofílica.....	111
FIGURA 4.7 Curva de raios X referentes às amostras com 2,5% de argila Brasgel organofílica.....	112
FIGURA 4.8 Curva de DSC das amostras de poli(pivalato de vinila) sem adição de argila.	113
FIGURA 4.9 Curvas de DSC das amostras de nanocompósitos com 5% e 2,5% das argilas Brasgel (A) e Verde-Lodo (B) organofílicas.	115
FIGURA 4.10 Espectros na região do infravermelho dos nanocompósitos poli(pivalato de vinila)/argilas Brasgel organofílicas.	117
FIGURA 4.11 Espectros na região do infravermelho dos nanocompósitos poli(pivalato de vinila)/argilas Verde-Lodo organofílicas.....	118
FIGURA 4.12 Curvas de TG das amostras de nanocompósitos com 5% e 2,5% de argila Brasgel organofílica.	119
FIGURA 4.13 Curvas de TG das amostras de nanocompósitos com 5% e 2,5% de argila Verde-Lodo organofílica.	119
FIGURA 4.14 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de P-PVi puro.	121

FIGURA 4.15 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-P-5%.	122
FIGURA 4.16 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-D-5%.	122
FIGURA 4.17 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-G-5%.	123
FIGURA 4.18 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-P-5%.	123
FIGURA 4.19 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-D-5%.	124
FIGURA 4.20 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-G-5%.	124
FIGURA 4.21 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) da amostra B-P-2,5%.	125
FIGURA 4.22 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-D-2,5%.	125
FIGURA 4.23 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-G-2,5%.	125
FIGURA 4.24 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) da amostra VL-P-2,5%.	126
FIGURA 4.25 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-D-2,5%.	126
FIGURA 4.26 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-G-2,5%.	127
FIGURA 5.0 Espectros na região do infravermelho dos nancompósitos poli(metacrilato de metila)/argila Verde-Lodo natural e organofílicas.	133
FIGURA 5.1 Espectros na região do infravermelho dos nancompósitos poli(metacrilato de metila) 5%(acrilato de etila)/argila Verde-Lodo natural e organofílicas.	134
FIGURA 5.2 Espectros na região do infravermelho dos nancompósitos poli(metacrilato de metila) 10%(acrilato de etila)/argila Verde-Lodo natural e organofílicas.	134
FIGURA 5.3 Perfil de Conversão da polimerização em massa de metacrilato de metila.	137
FIGURA 5.4 Curvas de TG do PMMA puro e PMMA com as argilas (Verde-Lodo natural e organofílicas).	138
FIGURA 5.5 Curvas de TG do PMMA-5%AE e PMMA-5%AE com as argilas (Verde-Lodo natural e organofílicas).	140
FIGURA 5.6 Curvas de TG o PMMA-10%AE e PMMA-10%AE com as argilas (Verde-Lodo natural e organofílicas).	141
FIGURA 5.7 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) puro.	143

FIGURA 5.8 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) reforçado com 3% de VL-N.....	143
FIGURA 5.9 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) reforçado com 3% de VL-P.....	143
FIGURA 5.10 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) reforçado com 3% de VL-D.....	144
FIGURA 5.11 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) reforçado com 3% de VL-P/D.	144
FIGURA 5.12 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE).....	145
FIGURA 5.13 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE) reforçado com VL-N.	145
FIGURA 5.14 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE) reforçado com VL-P.	145
FIGURA 5.15 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE) reforçado com VL-D.	146
FIGURA 5.16 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE) reforçado com VL-P/D.	146
FIGURA 5.17 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE).....	147
FIGURA 5.18 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE) reforçado com VL-N.....	147
FIGURA 5.19 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE) reforçado com VL-P.....	147
FIGURA 5.20 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE) reforçado com VL-D.....	148
FIGURA 5.21 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE) reforçado com VL-P/D.	148

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.0: Trabalhos desenvolvidos no LABNOV envolvendo pesquisas com argilas organofílicas.	39
TABELA 2.1 Áreas de aplicação e produtos que empregam nanocompósitos polímero/argila.....	55
TABELA 3.0 Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.	71
TABELA 3.1 Bandas de absorção identificadas no espectro FTIR das argilas Brasgel: Natural e Organofílicas.....	75
TABELA 3.2 Bandas de absorção identificadas no espectro FTIR das argilas Verde-Lodo: Natural e Organofílicas.....	76
TABELA 4.0 Reações de polimerização, tempo de reação e percentagem de argila determinada para cada reação.....	104
TABELA 4.1 Condições reacionais empregadas na polimerização <i>in situ</i> em suspensão do pivalato de vinila e argilas organofílicas.....	105
TABELA 4.2 Valores de espaçamento basal e diferença entre espaço final (nanocompósito) e inicial (argila) para a 5% de Verde-Lodo Organofílica.	109
TABELA 4.3 Valores de espaçamento basal e diferença entre espaço final (nanocompósito) e inicial (argila) para 2,5% de Verde-Lodo Organofílica.	110
TABELA 4.4 Valores de espaçamento basal e diferença entre espaço final (nanocompósito) e inicial (argila) para 5% de Brasgel Organofílica.	111
TABELA 4.5 Valores de espaçamento basal e diferença entre espaço final (nanocompósito) e inicial (argila) para 2,5% de Brasgel Organofílica.	112
TABELA 4.6 Temperaturas vítreas e conversões das amostras de poli(pivalato de vinila) puro e do nanocompósito poli(pivalato de vinila)/argila com 5% e 2,5% das argilas Brasgel e Verde-Lodo organofílicas.....	114
TABELA 4.7 Temperaturas de degradação para o poli(pivalato de vinila) puro e das amostras contendo 2,5% e 5% de argila organofílica (Brasgel e Verde-Lodo)	120
TABELA 5.0 Condições reacionais empregadas na polimerização <i>in situ</i> em massa-suspensão do metacrilato de metila e argila Verde-Lodo natural e organofílicas. ..	131
TABELA 5.1 Conversão e Temperatura de Transição Vítreas dos Materiais Poliméricos (nanocompósitos)	135
TABELA 5.2 Temperaturas de degradação para o PMMA puro e das amostras contendo 3% de argilas naturais e organofílicas (Verde-Lodo).....	139
TABELA 5.3 Temperaturas de degradação para o PMMA-5%AE e PMMA-5%AE com as argilas Verde-Lodo organofílicas.	140
TABELA 5.4 Temperaturas de degradação para o PMMA-10%AE e PMMA-10%AE com as argilas Verde-Lodo natural e organofílicas.	141

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde a fase dispersa tem dimensão nanométrica (WANG et al., 2001). Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímero orgânico e argilomineral constituído de silicatos em camadas (TIDJANI & WILKIE, 2001). Os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros puros e compósitos convencionais, conseguidas com baixos percentuais em massa de argila (1-5%) (GILMAN, 1999; AWAD et al., 2004; CHANG et al., 2004; XIAO et al., 2005; XU et al., 2009, ANADÃO, 2012). Isto é possível uma vez que as cargas dos nanocompósitos não apenas possuem dimensões nanométricas, mas estão dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica (NOVAK, 1993).

Os nanocompósitos, sintetizados a partir da adição de uma porcentagem muito pequena de argila ao polímero têm contribuído para a obtenção de materiais cujas características lhe agregam fatores básicos necessários para atender determinadas exigências requeridas para a fabricação de novos produtos, ou ainda, melhorar a qualidade de produtos já existentes (ANADÃO, 2012).

A combinação de polímero e argila ganha mais espaço e promete ser promissora no desenvolvimento de produtos mais avançados. A expectativa é que em pouco tempo os materiais tóxicos utilizados como carga mineral sejam substituídos pela composição polímero/argila devido as suas acentuadas características de melhor resistência térmica, química e mecânica (ANADÃO, 2012).

A abundância e o baixo custo das argilas naturais, agregados ao potencial que elas representam, principalmente quando modificadas, resultam e justificam a atração científica e industrial. Argilas organofílicas possuem diversificadas aplicações nas mais variadas áreas tecnológicas (FRANCA e BUCHLER, 1998). O processo de tornar a argila organofílica tem por objetivo facilitar a separação das lâminas, principalmente durante o processamento e também aumentar a compatibilidade da argila com a matriz polimérica. Neste processo, os cátions interlamelares são substituídos por grupos organofílicos, como por exemplo, íons alquil amônio (BRAGANÇA, 2008).

Com o aumento do interesse pela otimização das propriedades dos materiais poliméricos, a técnica de incorporação de argilas *in situ* passou a ser investigada e explorada para a síntese de nanocompósitos poliméricos. Porém, pouco se sabe a respeito do efeito que as cargas exercem sobre o andamento da reação e a qualidade do polímero final, uma vez que poucos estudos avaliam esse efeito. Assim, de modo a avaliar se o andamento da polimerização é modificado pela presença das cargas, o presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da influência da adição das argilas organofílicas sobre a polimerização *in situ*.

Técnicas distintas de polimerização *in situ*, tipos de cargas (argilas organofílicas) e matrizes poliméricas foram empregadas no presente trabalho de Tese. Argilas Brasgel e Verde-Lodo foram modificadas quimicamente utilizando sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin) no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Matrizes poliméricas de poli(pivalato de vinila), poli(metacrilato de metila) e poli(metacrilato de metila - acrilato de etila) foram sintetizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB) e foram adicionadas como cargas argilas modificadas quimicamente.

As reações de polimerização para obter o poli(pivalato de vinila/argila organofílica) foram preparadas *in situ* a partir do método em suspensão. E para obter o poli(metacrilato de metila/argila organofílica) e o poli(metacrilato de metila - acrilato de etila/argila organofílica) foi utilizado o método massa-suspensão.

1.1. Estrutura da Tese

Para apresentar o estudo realizado a tese foi dividida da forma descrita a seguir. No Capítulo 2 foi feita uma revisão sobre argilas organofílicas e nanocompósitos (polímero/argila). No Capítulo 3 foi descrita a metodologia de obtenção de argilas organofílicas (Brasgel e Verde-Lodo) utilizando os sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin) seguido dos resultados obtidos a partir da caracterização das argilas naturais e organofilizadas. No Capítulo 4 foi apresentada a metodologia da síntese de nanocompósitos (polímero/argila) via polimerização *in situ* suspensão utilizando as argilas organofílicas (Brasgel e Verde-

Lodo) como carga nanométrica e o pivalato de vinila como monômero seguido dos resultados de caracterização dos polímeros obtidos. No Capítulo 5 apresentou-se a metodologia de obtenção de nanocompósitos (polímero/argila) a partir do monômero metacrilato de metila e das argilas organofílicas (Verde-Lodo) seguido dos resultados de caracterização dos produtos obtidos ao final das reações. No Capítulo 6 estão apresentados as conclusões gerais acerca do trabalho como um todo e ainda as sugestões para trabalhos futuros.

1.2. Objetivos

1.1.1. Geral

O objetivo geral é sintetizar argilas organofílicas (Verde-Lodo e Brasgel) utilizando sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin) para serem utilizadas como cargas nanoestruturadas na síntese de nanocompósitos poliméricos poli(pivalato de vinila/argila organofílica) via polimerização *in situ* suspensão e nanocompósitos poliméricos poli(metacrilato de metila/argila organofílica) via polimerização *in situ* massa-suspensão.

1.1.2. Específicos

- Preparar as argilas organofílicas visando utilização como carga nanoestruturada em nanocompósito. Avaliar vários parâmetros, tais como: tipos de argilas (Verde-Lodo e Bragel), com diferentes sais quaternários de amônio (surfactantes: Praepagen, Dodigen e Genamin).
- Caracterizar as argilas naturais e organofilizadas utilizando as técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG), Capacidade de Adsorção e Inchamento de Foster em solventes orgânicos (gasolina, diesel e querosene).
- Sintetizar nanocompósitos poliméricos poli(pivalato de vinila/argila organofílica) via polimerização *in situ* em suspensão e nanocompósitos a base de poli(metacrilato de metila) e argilas organofílicas via polimerização massa-suspensão.

- Caracterizar os nanocompósitos por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

1.2. Referências

ANADÃO, P., Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila. São Paulo- Artliber Editora, p.112, 2012.

AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T.E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M., Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, v.409, p.3-11, 2004.

BRAGANÇA, F.C., Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão. Tese de doutorado (Instituto de Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p.198, 2008.

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

FRANÇA, V.V.; BUCHLER, P.M. Organoclays as adsorbents of organic compounds in residues. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Porto Alegre – RS, 1998.

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

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

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.

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

XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W., Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite. *European Polymer Journal*, v.41, p.1030-1035, 2005.

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

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilas

Segundo Souza Santos (1989) a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. São materiais provenientes da decomposição de rochas feldspáticas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. Quimicamente, são compostos formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Sabe-se que as argilas são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de uma mistura de argilominerais ou por um único argilomineral. Podem, além de alumínio, ferro e magnésio, conter certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Ainda outros materiais podem ser verificados na composição da argila, como matéria orgânica, sais solúveis, quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros materiais residuais.

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estruturas fibrosas ou lamelares (camadas). A maior parte se enquadra na estrutura lamelar e são, por isso, chamados de filossilicatos. De acordo com Comitê Internacional para o Estudo de Argilas, cada camada é composta por uma ou mais folhas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos: a) camadas 1:1 ou difórmicos ou b) camadas 2:1 ou trifórmicos. Um argilomineral com camada 1:1 significa que ele possui uma folha tetraédrica e uma octaédrica, enquanto um argilomineral com camada 2:1 terá duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica.

Os argilominerais ainda podem ser divididos quanto ao grau de ocupação na folha octaédrica; à possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância interplanar basal; e ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas (SOUZA SANTOS, 1989).

2.2. Argilas Bentoníticas

Geologicamente, bentonita foi definida por Ross e Sahronnon em 1926 como sendo uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico. Tecnicamente as argilas esmectíticas são denominadas bentonitas, pois há um consenso entre os pesquisadores da área cerâmica que caso as argilas apresentem propriedades análogas às das bentonitas tradicionais e/ou se já forem utilizadas comercialmente para essa finalidade, podem ser denominadas bentonitas, independentemente da sua origem geológica. Sendo assim, geralmente o termo “esmectitas” é utilizado como sinônimo de bentonitas ou de argilas esmectíticas (MENEZES et. al., 2009).

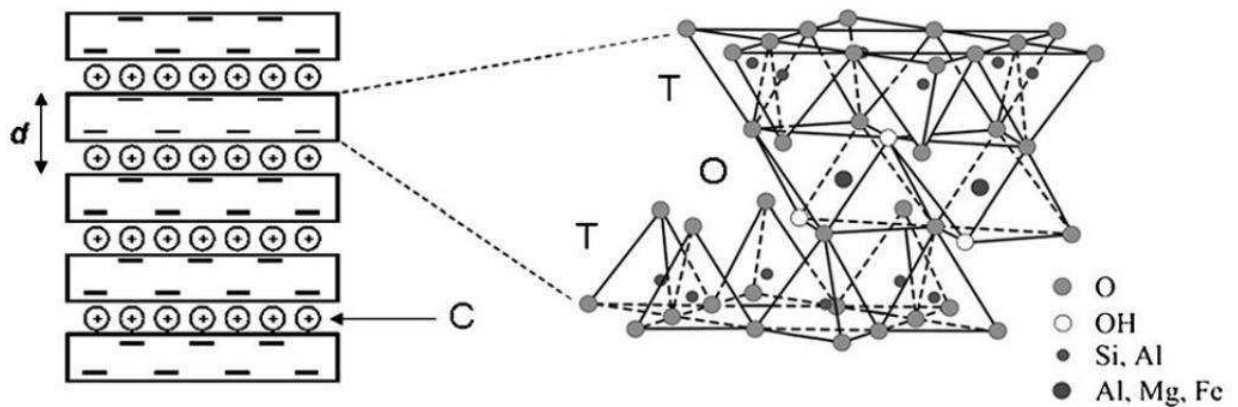
Caracterizam-se por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar como pode ser observado na Figura 2.0 (SHEM, 2001). São as argilas comumente utilizadas em nanocompósitos (PAVLIDOU & PAPASPYRIDES, 2008; ABEDI & ABDOUSS, 2014).

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM são consideradas bentonitas as argilas que possuem como características principais: o alto poder de inchamento, no caso, apresentando até 20 vezes seu volume inicial; capacidade de atingir espaços interplanares de até 100 Å; alta área específica superficial (até 800 m²/g); capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100 g e tixotropia. Essas características conferem à argila bentonítica propriedades específicas que justificam uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos industriais (DNPM, 2004).

Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no

espaço interlamelar das argilas e seu conseqüente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares (SOUZA SANTOS, 1992).

FIGURA 2.0 Estrutura do silicato em camadas 2:1 (T, folha tetraédrica; O, folha octaédrica; C, cátions intercalados; d, distância interlamelar).



Fonte: BORDES et al., 2009

2.2.1. Classificação das Argilas Bentoníticas

Uma das formas de classificar as argilas bentoníticas é baseada na capacidade de expansão do mineral pela absorção de água (MORGADO,1998). Para fins industriais, as bentonitas podem ser classificadas como: bentonitas que possuem o sódio como principal cátion interlamelar e possuem propriedade de inchar em água e bentonitas que possuem o cálcio como cátion predominante e não incham na presença de água (PEREIRA, 2003).

Classificação das argilas bentoníticas de acordo com seus cátions trocáveis, segundo Díaz et al., (1992):

- ✓ Homocatiônica: quando existe predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente.

- ✓ Policatiônica: quando não existe predominância de um tipo de cátion trocável, cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados.

Levando em consideração o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, as moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente, adquirindo $d_{001} > 4,0$ nm, dando a algumas bentonitas a capacidade de aumentar o volume quando imersas em água. Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em (DÍAZ et al., 1992):

- ✓ Bentonitas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio, ele se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre os planos em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersa em água. Nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outro cátion.
- ✓ Bentonitas que não incham: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar em um aumento considerável no volume de bentonita quando imersa em água. Elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.

2.3. Argilas Organofílicas

As argilas são utilizadas pelos homens desde os tempos antigos, onde se faziam objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, estatuetas, vasos, entre outros. Nos dias atuais apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. (PAIVA et al., 2008). Essa vasta utilização se dá devido à variedade de argilas existentes e às interessantes

propriedades que esses materiais apresentam, como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade e assim por diante. No entanto, várias aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas, assunto que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas alternativas de utilização (BERGAYA & LAGALY, 2001).

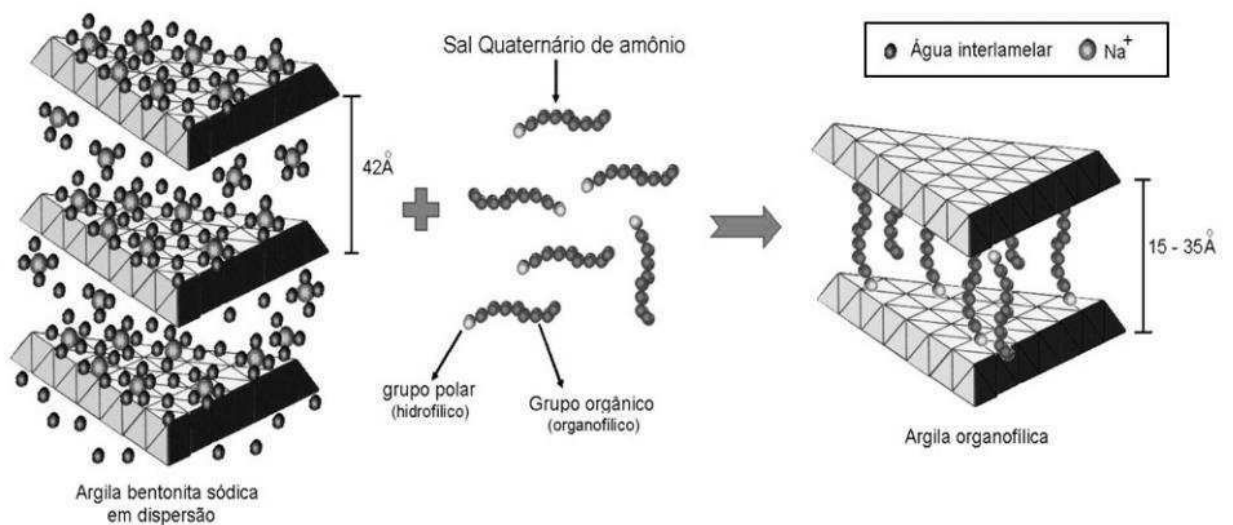
Argilas esmectitas organofílicas, são as que podem ser sintetizadas a partir da bentonita sódica, que é altamente hidrofílica e, pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 átomos de carbono) em dispersões aquosas de argila. O processo é realizado dessa forma porque nas dispersões aquosas as partículas de argila encontram-se em elevado grau de delaminação, ou seja, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, tornando-as organofílicas (DÍAZ, 2001; PAIVA et al., 2008). Essa técnica vem sendo utilizada há décadas. Por meio dela, é feita a modificação superficial da argila com a substituição dos cátions presentes nas galerias de argila, geralmente o Na^+ . Estes cátions são mais facilmente trocáveis por serem monovalentes por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (KAKEGAWAA & OGAWA, 2002).

A representação esquemática de uma argila organofílica, em que moléculas de sal quaternário foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica está apresentada na Figura 2.1. Pode-se perceber que quando dispersa em água, as argilas naturais possuem o poder de inchar, quando as moléculas de água são inseridas entre as camadas interlamelares e essas camadas ficam distantes o máximo possível uma das outras (por serem hidrofílicas), em torno de 42 Å (4,2 nm), e após a intercalação do sal quaternário de amônio, a argila organofílica, após secagem, pode-se perceber que a distancia basal pode variar de 15 Å (1,5 nm) a 35 Å (3,5 nm).

Em 1970, o Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Toyota (Nagakute, Aichi, Japão) demonstrou pela primeira vez que as camadas 2:1 de uma esmectita organofílica podem ser dispersas (esfoliadas, buscando individualizar as camadas 2:1, com cerca de 1nm de espessura) em um polímero gerando materiais

do tipo “nanocompósitos polímero-argila”. O material passou a apresentar valores de propriedades mecânicas mais elevadas que os compósitos com as cargas tradicionais, tais como rigidez, resistência ao impacto e à flexão (KATO & USUKI, 2000).

FIGURA 2.1 Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.



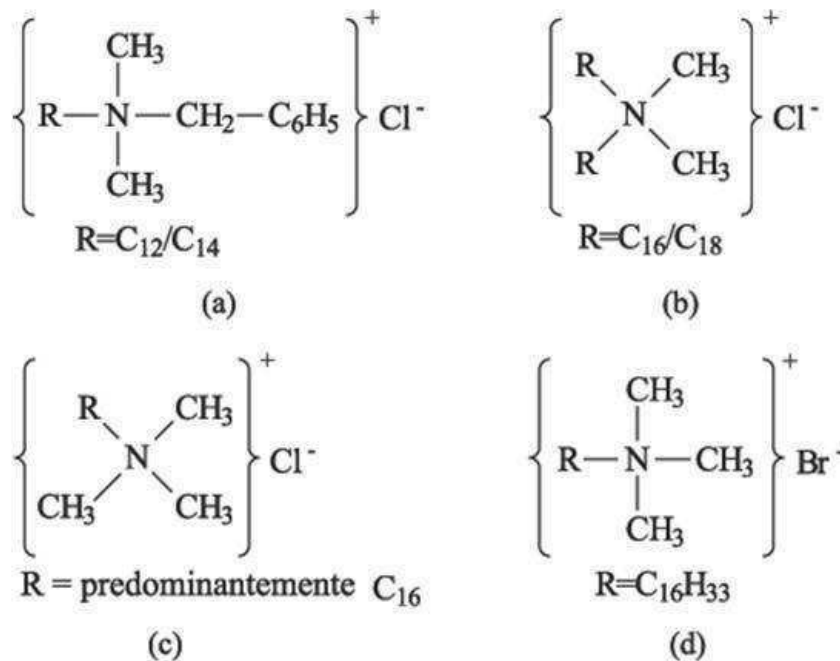
Fonte: MARTINS et al., 2007.

O processo de organofilização da argila é uma etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação bem sucedida das partículas da argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com os polímeros orgânicos e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como fundamento a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo (MARKARIAN, 2005).

2.3.1. Sais Quaternários de Amônio (Surfactantes)

Os sais quaternários de amônio são tensoativos catiônicos e compostos mais utilizados para preparar argilas organofílicas (PAIVA et al., 2008). Esses sais representam o estado final na alquilação do nitrogênio de aminas (Figura 2.2), em que quatro grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio. A carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio (MORRISON & BOYD, 1996).

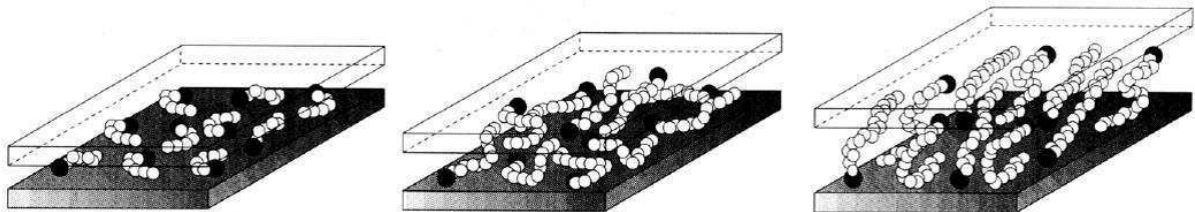
FIGURA 2.2 Estruturas moleculares dos sais quaternários de amônio: (a) Dodigen, (b) Praepagen, (c) Genamin e (d) Cetremide.



Através da troca catiônica, os cátions de sais quaternários de amônio tornam a argila organofílica (hidrofóbica), devido à carga negativa originada na camada da argila, a extremidade hidrofílica catiônica da molécula do sal quaternário de amônio é atraída de forma preferencial pela superfície da camada enquanto a extremidade hidrofóbica de hidrocarboneto se afasta da superfície, facilitando assim a interação com polímeros, monômeros ou solventes orgânicos (GIANNELIS et al., 1999). No caso das argilas organofílicas para utilização de nanocompósitos poliméricos, o tipo de sal quaternário de amônio influencia na afinidade entre o mineral de argila e o polímero (PAIVA et al., 2008).

A substituição dos cátions inorgânicos pelos cátions orgânicos nos espaços interlamelares das argilas é feita para reduzir a energia superficial, tornando-a compatível com os polímeros orgânicos e tem ainda o objetivo de expandir as lamelas da argila facilitando assim a penetração do monômero ou do polímero. O número de cátions orgânicos que cabem nas lamelas depende da densidade da carga da argila e da capacidade de troca de cátions. De um modo geral, quanto mais longo é o comprimento da cadeia do cátion de sal quaternário de amônio, maior será a distância que as camadas da argila serão forçadas a se distanciarem (LEBARON et al., 1999). Este comportamento pode ser ilustrado na Figura 2.3, que mostra a diferença no espaçamento basal de uma argila montmorilonita de acordo com o comprimento da cadeia surfactante.

FIGURA 2.3 Aumento no espaçamento basal, variando-se o comprimento da cadeia do surfactante.



Fonte: PAIVA et al., 2008.

A escolha do sal quaternário de amônio apropriado para a troca catiônica é importante, já que sua estrutura química também pode determinar a compatibilidade entre a argila e o polímero ou monômero. A semelhança entre a estrutura do cátion orgânico e do monômero pode resultar na interação mais forte entre ambos e levar a um melhor inchamento da argila (DOH & CHO, 1998; QI et al., 2005; FU & QUTUBUDDIN, 2001).

2.3.2. Utilização de Argilas Organofílicas

No Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia, vem sendo desenvolvidas pesquisas referentes à obtenção de argilas organofílicas objetivando seu uso na indústria petrolífera, no tratamento de substâncias contaminantes, seu potencial como adsorvente de compostos orgânicos. Na presente Tese o objetivo é nanocompósitos poliméricos. Na Tabela 2.0 são apresentados alguns trabalhos recentes.

TABELA 2.0: Trabalhos desenvolvidos no LABNOV envolvendo pesquisas com argilas organofílicas.

Título do Trabalho	Autor	Ano
Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos.	MOTA, M.F.	2010
Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água.	SILVA, J.A.	2010
Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água	OLIVEIRA, G.C.	2012
Remoção de metais pesados (zn, pb, zn/pb) utilizando como adsorvente a argila brasgel organofilizada	PATRÍCIO, A. C. L.	2012
Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas	CUNHA, R. S. S.	2013
Modificação química da argila bsn 02 com surfactante genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito	ARAÚJO, I. N.	2013

Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água

SILVA, E. L

2014

Mota (2010) investigou o potencial da argila nacional Verde-Lodo como adsorvente no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito. Foi descrita a preparação e caracterização da argila Verde-Lodo modificada com sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e a mistura dos sais) visando avaliar o efeito da estrutura do sal nas propriedades da argila. As presenças dos sais nos espaços interlamelares foram confirmadas por Análise Térmica Diferencial e Difração de Raios X. Os testes de Capacidades de Adsorção e Inchamento de Foster comprovaram as melhores eficiências das argilas Verde-Lodo organofilizadas com os sais quaternários de amônio em relação à argila na sua forma natural independente do solvente utilizado. As argilas organofilizadas também foram avaliadas para o processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito, os quais comprovaram que as argilas organofílicas preparadas têm grande potencial na separação emulsão óleo/água.

Silva (2010) preparou argilas organofílicas através da introdução do sal quaternário de amônio (Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio) na estrutura da argila "in natura" com a finalidade de utilizar na remoção óleo/água, a partir da preparação de emulsões sintéticas. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que as argilas organofílicas tem grande potencial no processo de remoção de óleo em sistemas de banho finito.

Oliveira (2012) preparou e caracterizou argilas organofílicas como adsorventes no processo de separação óleo água e comparou o uso de carvão ativado, obtendo os melhores resultados para a argila tratada com o sal quaternário de amônio (Genamin). De acordo com ensaios de Difração de Raios X verificou-se a obtenção de argilas organofílicas, pois as distâncias basais das argilas BSN-03 e BSN-04 foram modificadas, evidenciando que o sal quaternário de amônio foi intercalado. Os testes de Capacidade de Adsorção comprovaram as melhores

eficiências das argilas organofílicas em relação às argilas na sua forma natural e ao carvão ativado, independentemente do solvente utilizado.

Patrício (2012) investigou a performance da argila organofílica Brasgel como adsorvente no processo de remoção de metais pesados (zinco, chumbo e zinco/chumbo) em solução preparada em laboratório utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como adsorventes as argilas: Brasgel sem tratamento e organofílica. Os resultados indicaram que o processo de remoção de metais pesados (Zn^{2+} e Pb^{2+}) em sistema de banho finito mostrou melhores resultados em todos os ensaios para a argila Brasgel sem tratamento.

Cunha (2013) preparou, caracterizou e avaliou a argila Bofe organofílica, no processo de remoção de efluentes de derivados de petróleo em emulsões, utilizando sistema de banho finito. A combinação de técnicas (DRX, IV, e ATD/TG) comprovaram que o sal quaternário de amônio (Genamin) foi intercalado na argila Bofe natural, evidenciando assim o processo de organofilização. Testes em banho finito determinaram o percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}). Valores acima de 85 % de remoção emulsão óleo/água foram atingidos, indicando que a argila Bofe tratada com Genamin é uma excelente alternativa no processo de remoção de óleo.

Araújo (2013) propôs caracterizar e avaliar o uso do adsorvente (argila organofílica) no processo de separação de óleo emulsionado em água. Organofilizou e caracterizou a argila BSN-02 e por fim avaliou quanto à sua capacidade de remoção (q_{eq}) e seu percentual de remoção total de óleo (%Rem) presentes num efluente sintético, através de um sistema de banho finito. Os resultados obtidos nos ensaios de Difração de Raios X e de Infravermelho revelaram que o sal quaternário de amônio (Genamin) foi intercalado na argila BSN-02 natural. Os testes de capacidade de adsorção e Inchamento de Foster comprovaram melhor resultado na argila organofílica em relação a argila na sua forma natural. Valores acima de 80% de remoção emulsão óleo/água foram atingidos, indicando que a argila BSN 02 tratada com Genamin, é uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos.

Silva (2014) preparou a argila BSN-01 organofílica com o sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) e avaliou a mesma como adsorvente no processo de

remoção de óleo de um efluente sintético, utilizando sistema de banho finito (Adsorção em batelada). Os testes em sistema de banho finito determinaram percentuais de remoção de óleo (%Rem) de até 96,66 % e capacidade de remoção no equilíbrio (qe) de até 48,33 mg/g, indicando que a argila BSN-01 tratada com Genamin é uma alternativa bastante significativa no processo de remoção de óleo.

2.4. Nanocompósitos de Polímero/Argila

Os nanocompósitos polímero/argila são uma nova classe de compósitos com matrizes poliméricas onde a fase dispersa é o silicato constituído por partículas que têm pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros (10^{-9} m). Assim como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas (ANADÃO, 2012).

Os nanocompósitos formados por matrizes poliméricas e argilas organofílicas estão recebendo atenção especial tanto na área industrial quanto na área acadêmica devido às inúmeras vantagens quando comparados aos compósitos tradicionais (CAMPELO et al., 2012). Dentre as vantagens, se enquadram o melhoramento de propriedades tais como resistência à tração e ao impacto, resistência à chama e resistência à permeação de gases, que podem ser alcançados com quantidades pequenas (1 a 5%) em massa de argila organofílica, enquanto as cargas convencionais como minerais ou fibras necessitariam de 10 a 40% em massa. A melhoria das propriedades está relacionada com a grande interação das moléculas de polímeros na interface polímero/argila (GILMAR, 1999; LONKAR et al., 2009).

Com o surgimento dos nanocompósitos, uma enorme gama de oportunidades surgiu para superar as limitações dos compósitos poliméricos convencionais. Apesar de alguns compósitos reforçados com nanopartículas (como negro de fumo e sílica) serem usados há mais de um século, a pesquisa e o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos aumentaram muito nos últimos anos devido ao importante desenvolvimento no processo de polimerização *in situ* dos nanocompósitos, levando a excepcionais combinações de propriedades alcançadas (AJAYAN et al., 2003; PAUL & ROBESON, 2008), podendo ser citadas:

- Térmica: aumento na resistência térmica, maior temperatura de transição vítrea (T_g), redução do coeficiente de expansão térmica.
- Mecânica: aumento no módulo de elasticidade, resistência, tenacidade, alongamento (em alguns casos).
- Química: melhor resistência a solventes e à umidade.
- Elétrica: aumento na condutividade elétrica, menor resistividade (dependendo das nanopartículas).
- Barreira: redução da permeabilidade a gases e a líquidos, redução na passagem de umidade.
- Óptica: maior transparência.
- Outras: melhor resistência à abrasão, menor contração, melhor propriedade retardante à chama.

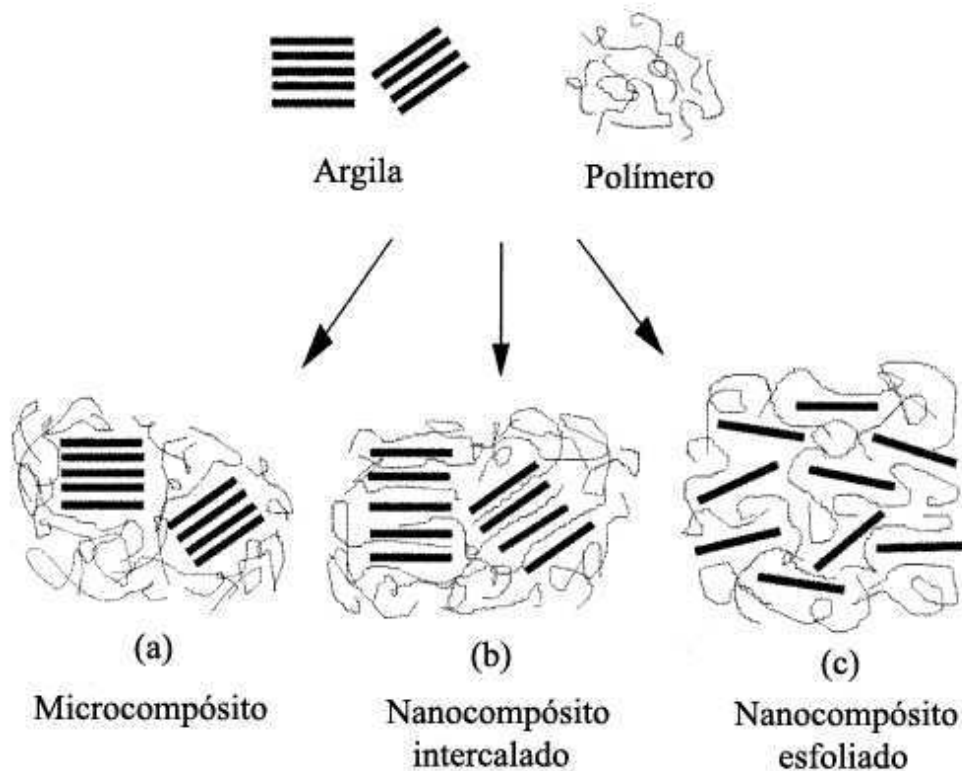
O conjunto de atrativos diante das propriedades alcançadas pelos nanocompósitos obtidos a partir da adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas implica na crescente utilização dos mesmos em diferentes aplicações industriais tais como: componentes mais leves e resistentes para a indústria automotiva, embalagens alimentícias mais eficazes, tanques de combustível resistentes a ataques químicos, cabos elétricos revestidos com material retardante de chama, entre outros.

2.4.1. Estrutura dos nanocompósitos poliméricos

Importantes diferenças podem ser observadas de acordo com a natureza dos componentes empregados (o tipo de argilomineral, o íon orgânico introduzido entre as lamelas do argilomineral e o polímero utilizado para obtenção de nanocompósitos) e ainda o método de preparação. Três tipos principais de nanocompósitos, ilustrados na Figura 2.4, podem ser obtidos quando uma argila é misturada com um polímero (ABEDI & ABDOUSS, 2014).

Um microcompósito é obtido quando o polímero não é capaz de intercalar (ou penetrar) as lamelas da argila, cujas propriedades são as mesmas de um polímero convencional reforçado com argila organofílica. Esses materiais não podem ser considerados nanocompósitos, são compósitos que a argila permanece com as camadas empilhadas, como aglomerados, por toda matriz polimérica, que pode ser observado na Figura 2.4 (a) (ABEDI & ABDOUSS, 2014). A dispersão incompleta da fase de reforço inibe o contato necessário entre a superfície do polímero e da argila, criando grandes regiões de polímero puro no compósito (LEBARON et al., 1999).

FIGURA 2.4 Esquema dos três principais tipos de nanocompósitos resultantes da interação da argila com a matriz polimérica.



Fonte: ALEXANDRE & DUBOIS, 2000.

No caso das camadas mantendo um padrão repetitivo de empilhamento das cadeias intercaladas entre as camadas de argila, o produto final pode ser chamado de nanocompósito intercalado (Figura 2.4 b). Nele a dispersão ainda não é completa, possuindo regiões com muita e com pouca concentração de reforço, devido aos aglomerados de camadas intercaladas com cátions orgânicos e/ou

polímeros. Esta dispersão desigual das camadas limita a transferência da tensão por todo o nanocompósito (LEBARON et al., 1999).

Na Figura 2.4 (c) encontra-se o nanocompósito esfoliado ou delaminado, neste tipo de nanocompósito a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância interplanar basal a ponto de anular o efeitos das forças atrativas entre as lamelas, assim as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas em matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros (RAY & OKAMOTO, 2003; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). Para a maioria das aplicações, a completa esfoliação das lamelas da argila é o objetivo no processo de formação dos nanocompósitos, pois desta forma é possível produzir nanocompósitos com o maior aperfeiçoamento das propriedades (HUSSAIN et al., 2006). Porém, frequentemente, esta morfologia ideal não é alcançada. A completa esfoliação pode não ser obtida, a menos que haja uma boa afinidade entre a argila organofílica e a matriz polimérica (PAUL & ROBERSON, 2008).

2.4.2. Métodos de obtenção dos nanocompósitos polímero/argila

O protocolo de elaboração é um fator primordial para a preparação de nanocompósitos polímero/argila. Os métodos para preparação destes materiais são divididos em três principais grupos, de acordo com os componentes iniciais e as técnicas de processamento: a intercalação por fusão, a dispersão por solução e a polimerização *in situ* (SUH et al., 2000; ZENG et al., 2002; CHANG et al., 2003; ZENG & LEE, 2001; KIM & KIM, 2007; ANADÃO, 2012).

Na metodologia por fusão, a argila é misturada ao polímero em estado fundido por extrusão ou usando um misturador interno. Sob estas condições, o polímero é arrastado para o espaço interlamelar, formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado. A vantagem do emprego desta técnica está na abolição do uso de solvente e no fato de ser compatível com os processos industriais atuais, como a extrusão e a injeção (LEROUX, 2006; BRAGANÇA, 2008; ANADÃO, 2012).

Na metodologia de dispersão por solução o polímero é solubilizado em um solvente orgânico, no qual a argila também possa ser dispersa. As lamelas da argila que possuem forças fracas que as mantêm unidas podem ser facilmente dispersas em um solvente adequado através do aumento da entropia pela desorganização das camadas que supera a entropia organizacional das lamelas. O polímero é então adsorvido nas camadas delaminadas e, quando o solvente é evaporado, as camadas se reúnem recheadas com o polímero, formando uma estrutura multicamadas (LEROUX, 2006; BRAGANÇA, 2008; ANADÃO, 2012).

A polimerização *in situ*, é baseada no inchamento da argila organofílica no monômero líquido para que a formação do polímero possa ocorrer entre as camadas intercaladas da argila (ABEDI & ABDOUSS, 2014). O procedimento utiliza o monômero como meio para dispersão da argila e condições favoráveis são impostas de modo a realizar a polimerização entre as camadas da argila. A mistura resultante é polimerizada pelos métodos convencionais de polimerização (suspensão, emulsão, massa ou solução) e pode ser iniciada por aquecimento ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado ou catalisador fixo dentro da camada, antes do passo de preenchimento por monômero. A cadeia cresce nas galerias da argila, desencadeando a formação de nanocompósito intercalado ou esfoliado (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; RAY & OKAMOTO, 2003; AJAYAN et al., 2003; LEROUX, 2006; BRAGANÇA, 2008; ANADÃO, 2012).

No caso de nanocompósitos em que as camadas individuais da argila estão bem esfoliadas e dispersas, o método de polimerização *in situ* é o mais indicado, pois é possível selecionar a rota de reação de polimerização e os reagentes mais adequados para que se aumente a interação entre o polímero e a camada da argila, facilitando a esfoliação (UTHIRAKUMAR et al., 2004; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Devido à versatilidade e compatibilidade com monômeros variados a polimerização *in situ* é muito atrativa, além de ser a única técnica que permite a síntese de nanocompósitos a partir de polímeros termorrígidos como matriz, levando em conta que este tipo de nanocompósito não pode ser obtido pelo método de intercalação e nem pelo método de estado fundido. (DALIR et al., 2011; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

A dispersão apropriada da carga no monômero é um fator de grande importância na polimerização *in situ*, de modo que ocorra a máxima expansão das lamelas e a difusão do monômero nas galerias da argila para a obtenção de uma estrutura esfoliada (AJAYAN, 2003).

Os polímeros podem ser agrupados em função do tipo de reação utilizada em sua obtenção e também quanto à técnica de polimerização empregada. Esses fatores afetam de forma significativa as características do polímero produzido. Existem quatro técnicas industriais empregadas na polimerização de um monômero: a polimerização em massa, em dispersão, em suspensão e em emulsão. Cada uma destas técnicas possui condições específicas, originando polímeros com características diferentes (BOTELHO, 2006).

Neste trabalho serão abordadas especificamente a polimerização em suspensão e a polimerização em massa-suspensão para a síntese de nanocompósitos, porém há estudos com outras técnicas de polimerização (TSENG et al., 2001; GIANNELIS et al., 1999; HWU et al., 2003; KIM et al. 2002).

2.5. Polimerização em Suspensão

Num sistema de polimerização em suspensão, o monômero contendo o iniciador é disperso na fase contínua (normalmente água) pela ação combinada de pequenas quantidades de um agente de suspensão (inorgânicos ou polímeros solúveis em água) e de agitação vigorosa para formar as gotas. As condições de agitação são mantidas enquanto as gotas de monômero avançam de um estado líquido de alta mobilidade, passando por uma dispersão altamente viscosa (conversão entre 20 e 60%), para partículas sólidas de polímero. A estabilidade da suspensão e o tamanho da partícula são controlados pela agitação e pelo tipo e concentração do agente de suspensão usado. A polimerização ocorre nas gotas do monômero, que gradativamente passam de um estado de elevada viscosidade até transformarem-se em partículas poliméricas rígidas e esféricas com diâmetros variando entre 50 μm a 500 μm (KIPARISSIDES, 1996; MACHADO et al., 2007).

Na realidade, a polimerização em suspensão nada mais é do que uma polimerização em massa que acontece dentro de cada gotícula suspensa. Por esta

razão, considera-se que cada gotícula atua como um mini-reator, já que uma gota não influencia na cinética da outra. Desta forma, a cinética de polimerização em suspensão é tratada de forma igual a cinética da polimerização em massa (KOTOULAS & KIPARISSIDES, 2007; MACHADO et al., 2007).

A polimerização em suspensão requer a adição de pequenas quantidades de um estabilizante para prevenir e reduzir as taxas de quebra e de coalescência das gotas durante a polimerização. O estabilizante influencia no tamanho e na forma das partículas (MACHADO et al., 2007; DOWDING & VINCENT, 2000). O estabilizante fica adsorvido sobre a superfície das gotas de monômero, formando um filme protetor coloidal em torno das gotas, o qual reduz a taxa de coalescência devido às forças repulsivas estéricas, aumentando assim a probabilidade da separação da gota por agitação (DOWDING & VINCENT, 2000; KOTOULAS & KIPARISSIDES, 2007).

Um dos estabilizantes mais empregados nas polimerizações em suspensão é o poli(álcool vinílico) (PVA), pois resulta em distribuições mais estreitas e leva à formação de um produto com um maior grau de esfericidade (WINSLOW & MATREYEK, 1951; KOTOULAS & KIPARISSIDES, 2007). O PVA mais adequado para ser utilizado como agente de suspensão é o que apresenta um grau de hidrólise de 80-90%. O PVA com essas especificações forma uma camada espessa e resistente na interface água/monômero e apresenta menor tendência de ser desorvido (JAHANZAD et al., 2005).

Como a polimerização ocorre dentro das gotas de monômero, é necessário o uso de um iniciador solúvel na fase orgânica, o qual normalmente é ativado termicamente (como o peróxido de benzoíla – BPO - e o azobisisobutironitrila - AIBN) (DOWDING & VINCENT, 2000).

A técnica de polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa, solução e emulsão, ao mesmo tempo em que procura eliminar algumas de suas desvantagens. Quando comparados aos demais processos apresenta diferenças e justamente devido a essas diferenças, vantagens e desvantagens podem ser observadas e discutidas por diversos autores

(ALBRIGHT & BILD, 1975; YUAN et al. 1991; VIVALDO-LIMA et al., 1997; KOTOULAS & KIPARISSIDES, 2007; MACHADO et al., 2007).

Dentre as principais vantagens, pode-se citar:

- Fácil remoção de calor e controle de temperatura.
- Baixa viscosidade da fase dispersa.
- Baixos custos de separação se comparado com sistemas em emulsões.
- Baixos níveis de impurezas no produto polimérico se comparado com sistemas em emulsões.
- Produto final na forma particulada.

Dentre as principais desvantagens, pode-se citar:

- Problemas de tratamento de efluentes, pois a água do meio contínuo precisa ser tratada de maneira correta.
- Baixa produtividade para o mesmo volume do reator, se comparado com os sistemas em massa.
- Dificuldade de manter a produção de copolímeros homogêneos durante a batelada.
- Adesão do polímero nas paredes do reator, chicanas, pás do agitador e outras superfícies internas.

2.6. Polimerização em massa-suspensão

A polimerização em massa-suspensão consiste num processo de polimerização em suspensão conduzido em duas fases. Inicialmente é feita uma polimerização em massa e assim que a conversão alcança valores de 25-30% a mistura reacional altamente viscosa é vertida em um reator contendo água e estabilizante prosseguindo a reação de polimerização até chegar na conversão desejada (YUAN, *et al.*, 1991)

2.7. Propriedades dos Nanocompósitos

Diversas são as propriedades modificadas com a formação de nanocompósitos polímero-argila. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica e dimensional, além de melhor propriedade de barreira. As cargas que contém dimensões nanométricas (1-100 nm) apresentam uma área superficial específica elevada, promovendo maior contato com a matriz polimérica e, por isso, uma melhoria das propriedades físicas do compósito (FOGG et al. 1997; ZHU et al. 2001).

2.7.1. Propriedades Físicas dos Nanocompósitos

a) Propriedades Mecânicas

Uma das principais razões para a adição de cargas (argilas modificadas) em polímeros é para melhorar seu desempenho mecânico.

Os nanocompósitos poliméricos são materiais que se esperam excelentes propriedades mecânicas com concentrações muito baixas de argila, devido à dificuldade imposta pelas camadas de argila à movimentação das moléculas do polímero. As lamelas esfoliadas são as maiores contribuintes para a melhoria das propriedades mecânica dos nanocompósitos. Contudo, é difícil de conseguir esfoliação completa e, além disso, os agregados de partículas de argila têm espessuras que variam ao longo da matriz polimérica (ANADÃO, 2012).

As propriedades mecânicas mais significativas são tração, compressão, flexão e fratura e tem recebido muita atenção dos pesquisadores. A melhoria dessas propriedades é observada desde o trabalho realizado por pesquisadores da Toyota nos anos 80 com nanocompósitos poliamida-6 com 5% de argila, que mostraram um aumento de 40% de resistência à tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, enquanto a temperatura de distorção de calor aumentou de 65 para 152°C (CHIGWADA & WILKIE, 2003).

Chiou et al. (2005) apresentaram estudos com diferentes percentagens de argila, contendo diferentes intercalantes, obtendo melhoria nos resultados no módulo de elasticidade nos polímeros que continham menos de 5% de argila. Abdalla et al. (2002) obtiveram um maior valor no resultado do módulo de elasticidade dos materiais nanocompósitos do que dos polímeros convencionais e os melhores resultados foram apresentados quando apenas 2,5% de argila foram empregados. Melo et al. (2013) testaram as melhorias de resistência ao impacto ao adicionar 2,5 e 5% de argila e os melhores valores foram alcançados com 2,5%. Vários estudos comparativos mostram que o aumento excessivo do percentual de argila diminui o desempenho destes materiais. Yilmazer e Ozden (2006) avaliaram propriedades mecânicas de Poli(Estireno)/MMT obtidos por polimerização in situ, de um modo geral apresentaram maiores aumentos na resistência à tensão, no módulo de elasticidade, na tensão à ruptura e na resistência ao impacto. Foi observada uma melhoria das propriedades até uma determinada concentração de MMT, havendo degradação para concentrações mais elevadas de MMT. Zhang e Wilkie (2006) demonstraram que conforme foi aumentando o percentual de argila ocorreu diminuição na resistência mecânica tanto no polietileno quanto no polipropileno, decréscimo este associado ao efeito da diminuição da plasticidade que surgiu no material.

Um dos estudos utilizados para investigação das propriedades do nanocompósito é a análise dinâmica mecânica (DMA), que permite observar a resposta do material a uma deformação oscilatória em função da temperatura. Ensaio de tração também é um dos métodos utilizado na caracterização de nanocompósitos, assim como alongamento de ruptura, resistência ao impacto, dentre outros (ANADÃO, 2012).

b) Propriedades Térmicas

A estabilidade térmica dos nanocompósitos normalmente é estudada pela análise termogravimétrica (TG), a qual compreende o aquecimento da amostra a uma taxa determinada em atmosfera controlada. Com o aquecimento, ocorre perda de massa por causa da formação de produtos voláteis. Quando o aquecimento ocorre sob um fluxo de gás inerte (como o nitrogênio), uma degradação não-oxidativa ocorre,

enquanto que o uso de ar ou oxigênio permite a degradação oxidativa das amostras. (RAY e OKAMOTO, 2003; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; ANADÃO, 2012).

A argila no nanocompósito geralmente possui função de aumentar a estabilidade térmica por se tratar de um isolante térmico e de uma barreira física ao transporte de produtos voláteis gerado na decomposição (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; RAY & OKAMOTO, 2003; PAVLIDOU & PAPASPYRIDES, 2008; ANADÃO, 2012). A estabilidade térmica dos nanocompósitos melhora sistematicamente com o aumento da argila, até um percentual de 5% (LIM et al, 2002).

Em 1965, o primeiro estudo indicou melhorias na estabilidade térmica pela formação de nanocompósito foi realizado por Blumstein, combinando polimetacrilato (PMMA), com a argila MMT em uma fração de 10% em massa de MMT por polimerização *in situ*. O aumento nas propriedades térmicas foi demonstrados e o nanocompósito resistiu à degradação térmica em condições que o PMMA puro não iria resistir (BLUMSTEIN, 1965). Uthirakumar et al. (2004) estudaram nanocompósitos de Poliestireno (PS) com apenas 1% de argila MMT e resultou em um aumento de 35°C na temperatura de degradação, em comparação com o PS puro. QI et al (2005) apresentaram um aumento de 70°C e de 110°C na temperatura de degradação para uma carga de 10% de argila MMT com PS em comparação com o PS puro, quando analisado sob atmosfera de ar e de nitrogênio, respectivamente.

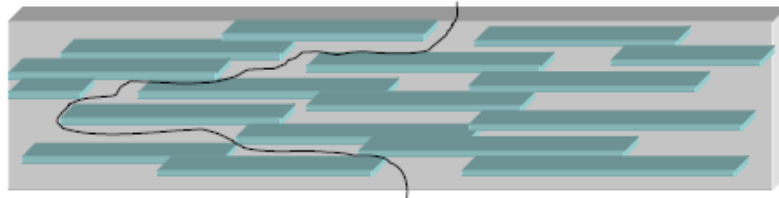
c) Propriedades de Barreira

Materiais contendo lamelas em sua estrutura (como argilas) aumentam a propriedade de barreira, ou seja, reduzem a permeabilidade dos polímeros. O modelo desenvolvido por Nielsen (1967) designa que as camadas da argila obstruem a passagem dos gases através da matriz polimérica.

As propriedades de barreira de polímeros estão relacionadas à permeabilidade e resistência a vapores e solventes, são bastante estudadas para área de embalagens (PAIVA, 2005). Podem ser alteradas pela inclusão de plaquetas inorgânicas, com proporção suficiente para alterar o trajeto de difusão das moléculas penetrantes, como pode ser visto na Figura 2.5 (PAUL & ROBERSON, 2008). Os fatores que influenciam a permeabilidade dos nanocompósitos são a fração de

volume das nanolamelas e suas orientações relativas à direção da difusão (ANADÃO, 2012).

FIGURA 2.5 Barreira imposta por permeação de nanopartículas em uma matriz polimérica.



Fonte: PAUL & ROBERSON, 2008.

A capacidade das argilas em melhorar as características de barreira dos polímeros despertou o interesse na pesquisa da aplicação desta tecnologia para o aumento da propriedade de barreira das resinas PET. Ke e Yongping (2005) testaram a polimerização in situ de nanocompósitos de PET/MMT variando a concentração de MMT entre 1 e 4% e avaliaram a permeabilidade dos filmes PET puro e com MMT ao oxigênio. Os resultados mostraram que com uma pequena concentração de apenas 1% de MMT, a permeabilidade ao oxigênio diminuiu drasticamente. Com uma concentração de 3% de MMT, a permeabilidade caiu à metade do valor da permeabilidade do filme de PET puro. Matayabas e Turner (2000) mostraram que a argila esfoliada foi capaz de melhorar a propriedade de barreira de vários poliésteres, incluindo o PET, o poli(naftalato de etileno) - PEN - e PETs modificados com glicol (PETG). Com uma concentração de 10% de argila, a permeabilidade ao oxigênio foi reduzida em 80% para o PET/argila e em 75% para o PEN/argila e para o PETG/argila.

d) Propriedades Ópticas

Nanocompósitos à base de montmorilonita exibem uma maior transparência quando comparados com compósitos tradicionais, porque as camadas de montmorilonita têm espessura inferior ao comprimento da luz visível, e se forem adequadamente orientadas não desviam ou refletem luz, característica desejada na área de embalagem (PAIVA, 2005). Vaia et al (1995) analisou através do UV/visível

de PVA puro e de nanocompósitos PVA/MMT com 4 e 10% de argila demonstram nos espectros de transmissão que a região do visível não é afetada pela presença de lamelas das argilas, mantendo a alta transparência do PVA puro. Vários outros polímeros também demonstram transparência óptica depois da preparação de nanocompósito polímero/argila.

Os nanocompósitos, com teor de argila na ordem de 2 a 10% apresentam melhorias significativas nas propriedades em relação às propriedades dos polímeros virgens. A vantagem de adição de menor teor de argila apresenta diferenças notáveis, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto (FORNES & PAUL, 2003).

2.8. Aplicações dos Nanocompósitos polímero/argila

Cerca de 80% dos nanocompósitos polímero/argila são destinados às indústrias automotiva, aeronáutica e de embalagem. O ramo de autopeças é pioneiro no uso de nanocompósitos polímero/argila, já que estes nanocompósitos possuem dureza e resistência mecânica e térmica capazes de substituir metais e seu emprego em veículos reduz o consumo de energia (ANADÃO, 2012).

Autopeças como maçanetas, retrovisor, correia dentada, componentes do tanque de combustível, capa do motor, para-choque, etc. utilizam nanocompósitos e a pesquisa sobre a aplicação deles é desenvolvida pelo fato de que maior a redução de massa final do carro, maiores são os benefícios para o meio ambiente. O largo emprego de nanocompósitos implicaria na redução de 1,5 bilhões de litros de gasolina em um ano e na redução de emissão de CO₂ em mais de 5 bilhões de quilogramas. Na indústria de energia, os nanocompósitos poliméricos afetam de forma positiva a criação de formas de energia sustentável por oferecerem novos métodos de extração de energia de recursos benignos e baratos. Como exemplo, membranas destinadas a células a combustível e à tecnologia de baterias recarregáveis a seco e úmido. Outras aplicações envolvem painéis solares, reatores nucleares e capacitores (ANADÃO, 2012).

Na indústria de embalagem, as propriedades superiores de barreira a oxigênio e a gás carbônico são usadas para produzir garrafas PET multicamadas e filmes para embalagens de alimentos e bebidas, aumentando a validade dos alimentos (ANADÃO, 2012).

A Tabela 2.1 apresenta um resumo das áreas de aplicação e dos produtos nos quais nanocompósitos polímero/argila são utilizados.

TABELA 2.1 Áreas de aplicação e produtos que empregam nanocompósitos polímero/argila.

Automotiva	Embalagens	Energia	Biomédica	Construção	Utilidades Domésticas
Estribos; frisos; pisos de caminhonetes; painéis; maçanetas; correias dentadas; componentes dos tanques de combustível; capas de motores; para-choques.	Garrafas de refrigerantes e cervejas; embalagens para queijos e carnes; filmes internos de caixas de papelão para sucos; embalagens eletrônicas flexíveis.	Células a combustível; baterias de lítio; painéis solares; reatores nucleares e capacitores.	Tecidos artificiais; próteses ósseas e dentárias; fármacos; enxertos de vasos sanguíneos.	Tubos. Fios e cabos.	Eletrodomésticos. móveis

Fonte: ANADÃO, 2012.

Embora os nanocompósitos apresentem uma série de propriedades avançadas quando comparados aos materiais convencionais, sua obtenção ainda é considerada baixa em relação a outros materiais por ainda possuir elevado custo na produção. Uma vez que sejam barateados, os nanocompósitos polímero/argila poderão ser largamente utilizados em uma infinidade de aplicações.

2.9. Referências

ABDALLA, M. O.; DEAN, D.; CAMPBELL, S., Viscoelastic and mechanical properties of thermoset PMR-type polyimide-clay nanocomposites, *Polymer*, v.43, p.5887-5893, 2002.

ABEDI, S; ABDOUSS, M., A review of clay-supported Ziegler–Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization. *Applied Catalysis A: General*, v.475, p.386-409, 2014.

AJAYAN, P.M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, 1 ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2003.

ALBRIGHT, L. F.; BILD, C. G., Designing reaction vessels for polymerization, *Chemical Engineering.*, sept., p.121-128, 1975.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P., *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials*, *Material Science and Engineering*, v.28, p.1-63, 2000.

ANADÃO, P., *Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila*. São Paulo- Artliber Editora, p.112, 2012.

ARAÚJO, I. N., *Modificação química da argila BSN 02 com surfactante Genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.74, 2013.

BERGAYA, F.; LAGALY G., Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science* *Applied Clay Science* v.19, p. 1-3, 2001.

BLUMSTEIN, A., Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v.3, p.2665-2673, 1965.

BOTELHO, K. T., *Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, p.81, 2006.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L., Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Polymer Science*, v. 34, p.125–155, 2009.

BRAGANÇA, F.C., Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão. Tese de doutorado (Instituto de Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p.198, 2008.

CAMPELO, N. M.; MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F. R.; SILVA, F. M., Produção de nanocompósitos de pmma-mmt *in-situ* via processo de polimerização em massa-suspensão. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios – RJ, 2012.

CHANG, J.H.; AN, Y.K.; KIM, S.J.; IM, S., Poly(butylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposites Prepared by *In Situ* Interlayer Polymerization and Its Fiber (II), Polymer, v.44, p.5655-5661, 2003.

CHIGWADA, G & WILKIE, C. A., Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics, Polymer Degradation and Stability, v.80, p.551–557, 2003.

CHIOU, B. S.; YEE, E.; GLENN, G. M.; ORTS, W., Rheology of starch-clay nanocomposites. Carbohydrate Polymer, v.59, p.467-475, 2005.

CUNHA, R. S. S., Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.102, 2013.

DALIR, H.; FARAHANI, R.D.; LÉVESQUE, M.; THERRIAULT, D., Polymeric Nanoclay Composites”. In: REDDY, B.S.R. (ed), Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, 1 ed, capítulo 13, InTech, 2011.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Bentonita. Sumário Mineral Brasileiro, 2001.

DÍAZ F. R. V., Preparation of organophilic clays from Brazilian smectitic clay, Key Eng. Mater. v.203, p.189-191, 2001.

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

DOH, J.G.; CHO, I., Synthesis and Properties of Polystyrene-Organonium Montmorillonite Hybrid, Polymer Bulletin, v.41, p.511–518, 1998.

DOWDING, P.J.; VINCENT, B., Suspension Polymerisation to Form Polymer Beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.161, p.259–269, 2000.

FOGG, D. E.; RADZILOWSKI, L. H.; DABBOUSI, B. O.; SCHROCK, R. R.; THOMAS, E. L.; BAWENDI, M. G. Fabrication of Quantum Dot-Polymer Composites: Semiconductor Nanoclusters in Dual-Function Polymer Matrices with Electron-Transporting and Cluster-Passivating Properties, *Macromolecules*, V.30, p.8433-8439, 1997

FORNES, T. D; PAUL, D. R., Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer* v.44, p.4993-5013, 2003.

FU, X.; QUTUBUDDIN, S., Polymer–Clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene, *Polymer*, v. 42, p.807–813, 2001.

GIANNELIS, E.P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E.; Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in Polymer Science*, v.138, p.107-47, 1999.

GILMAR, J. W., Flammability and thermal stability studies of polymer layersilicate (Clay) nanocomposite, *Applied Clay Science*, v.15, p.31-49, 1999.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E., Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, v.40, n.17, p.1511-1575, 2006.

HWU, J. M.; KO, T. H.; YANG, W.; LIN, J. C.; JIANG, G. J.; XIE, W.; PAN, W. P., Synthesis and Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization, 2003.

JAHANZAD, F.; SAJJADI, S.; BROOKS, B.W., Characteristic Intervals in Suspension Polymerisation Reactors: An Experimental and Modelling Study, *Chemical Engineering Science*, v.60, p.5574 – 5589, 2005.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M., The intercalation of h-carotene into the organophilic interlayer space of alkyldimethylammonium-montmorillonites. *Applied Clay Science*, v.22, p.137-144, 2002.

KATO, M.; USUKI, A., Polymer-Clay Nanocomposites. In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed., Chichester, John Wiley and Sons, 2000.

KIM, T.; H. S.; LIM, T.; LEE, C. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S., Preparation and Rheological Characterization of Intercalates Polystyrene / Organophilic Montmorillonite Nanocomposite, Wiley, New York, 2002.

KIM, S.H.; KIM, S.C., Synthesis and Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites by *In Situ* Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.103, p.1262–1271, 2007.

KIPARISSIDES, C., Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions, *Chemical Engineering Science*, v.51, n.10, p. 1637-1659, 1996.

KOTOULAS, C.; KIPARISSIDES, C., Suspension Polymerization. In: ASUA, J.M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1 ed, Blackwell Publishing, 2007.

LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: An Overview, *Applied Clay Science*, v.15, p.11-29, 1999.

LEROUX, F., Organo-Modified Anionic Clays into Polymer Compared to Smectite-Type Nanofiller: Potential Applications of the Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and nanotechnology*, v.6, p.303-315, 2006.

LIM, S. T.; HYUN, Y. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S., Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites. *Chemistry of Materials*, v.14, p.1839-1844, 2002.

LONKAR, S. P.; MORLAT-THERIAS, S.; CAPERAA, N.; LEROUX, F.J.; GARDETTE, L.; SINGH, R.P., Preparation and nonisothermal crystallization behavior of

polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites, *Polymer*, v.50 p.1505-1515, 2009.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C., Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.17, n.2, p.166-179, 2007.

MARKARIAN J., Flame retardants for polyamides - new developments and processing concerns. *Plastics Additives & Compounding*, v.18, p.11-12, 2005.

MARTINS, A.B.; FERREIRA, H.S; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A. Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático. 4º Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás, Campinas – SP, 2007.

MATAYABAS, J.C.; TURNER, S.R., Nanocomposite technology for enhancing the gas barrier of polyethylene terephthalate. In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed, capítulo 11, Chichester, John Wiley and Sons, 2000.

MELO, T. J. A.; ARAÚJO, E. M.; BRITO, G. F.; AGRAWAL, P., Development of nanocomposites from polymer blend: Effect of organoclay on the morphology and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v.615, p.S389-S391, 2014.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C., Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. *Cerâmica*, v.55, p.163-169, 2009.

MORGADO, A. F., Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina. Tese de Doutorado, Escola Politécnica de São Paulo – SP. 1998.

MORRISON, R.; BOYD, R., *Química Orgânica*, 13 ed., Lisboa, Fundação Calouste, 1996.

MOTA, M. F., Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.74, 2010.

NIELSEN, L.E., Models for the permeability of filled polymer systems, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v.A1, n.5, p.929-942, 1967.

OLIVEIRA, G. C., Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.83, 2012.

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

PATRÍCIO, A. C. L., Remoção de metais pesados (zn, pb, zn/pb) utilizando como adsorvente a argila brasgel organofilizada. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.86, 2012.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, v.49, p. 3187–3204, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D., A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v.33, p.1119-1198, 2008.

PEREIRA, K. R. O., Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande- PB, p.95, 2003.

QI, R.; JIN, X.; NIE, J.; YU, W.; ZHOU, C., Synthesis and Properties of Polystyrene–Clay Nanocomposites via In Situ Intercalative Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, v.97, p. 201-207, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, v.28, p. 1539–1641, 2003.

SHEM, Y. H., Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, v.44, p.989-995, 2001.

SILVA, E. L., Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande - PB. p.71, 2014.

SILVA, J. A., Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande - PB, p.83, 2010.

SOUZA SANTOS, P., Ciência e tecnologia de argilas. Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1, 2ª ed., p.408, 1989.

SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. Vol. 2, 3, 1992.

SUH, D.J.; LIM, Y.T.; PARK, O.O., The Property and Formation Mechanism of Unsaturated Polyester–Layered Silicate Nanocomposite Depending on the Fabrication Methods, *Polymer*, v.41, p.8557–8563, 2000.

TSENG, C.; WU, J.; LEE, H.; CHANG, F., Preparation and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene-clay nanocompósitos. *Polymer*, v.42, p.10063-10070, 2001.

UTHIRAKUMAR, P.; NAHM, K. S.; HAHN, Y. B.; LEE, Y. S., Preparation of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites Using a New Radical Initiator-Montmorillonite Hybrid Via In Situ Intercalative Polymerization”, *European Polymer Journal*, v.40, p.2437-2444, 2004.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P., Kinetics of polymer melt intercalation, *Macromolecules*, v.28, p.8080-8085, 1995.

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P.E.; HAMIELEC, A.E., An Updated Review on Suspension Polymerization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.36, p.939-965, 1997.

WINSLOW, F.H.; MATREYEK, W., Particle Size in Suspension Polymerization, *Industrial & Engineering Chemistry*, v.43, n.5, p.1108-1112, 1951.

YILMAZER, U.; OZDEN, G., Polystyrene–organoclay nanocomposites prepared by melt intercalation, *in situ*, and masterbatch methods, *Polymer Composites*, v.27, p.249-255, 2006.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H., Suspension polymerization - A review *JMS – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, p. 215-259, 1991.

ZENG, C.; LEE, L.J., Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by *In-Situ* Polymerization, *Macromolecules*, v.34, n.12, p.4098-4103, 2001.

ZENG, Q.H.; WANG, D.Z.; YU, A.B.; LU, G.Q., Synthesis of Polymer–Montmorillonite Nanocomposites by *In Situ* Intercalative Polymerization, *Nanotechnology*, v.13, p.549-553, 2002.

ZHANG, J.; WILKIE, C. A., Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on polymerically-modified clay containing alkylstyrene units. *Polymer*, v.47, p.5736-5743, 2006.

ZHU, J.; UH, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A.; Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability. *Chemistry Materials*, V.13, n.12, p.4649-4654, 2001.

3. OBTENÇÃO DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para obtenção e caracterização das argilas organofílicas. Um fator que facilitou a escolha das argilas foi a disponibilidade no estado da Paraíba, pois são encontradas em abundância e possuem baixo custo.

Esta etapa do trabalho de tese foi desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Materiais

- Argila de cor Verde-Lodo, fornecida na forma de aglomerados pela DOLOMIL Industrial Ltda., empresa localizada no distrito industrial da cidade de Campina Grande/PB,
- Argila Brasgel fornecida na forma de aglomerados pela empresa Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande/PB.
- Sais quaternários de amônio:
 - Cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB), Clariant.
 - Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611), Clariant
 - Cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin CTAC-50ET), Clariant
- Carbonato de Sódio PA (Na_2CO_3). (Synth).
- Solventes Utilizados: Gasolina comercial, Diesel comercial e Querosene comercial.
- Peneira (200 *mesh*).
- Tela de Aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm.
- Agitador mecânico (Marconi MA 147).

- Agitador mecânico (Fisaton, 713D)
- Balança analítica (Marte – AI 200 C).
- Agitador/Aquecedor – IKA.
- Bomba a vácuo (Quimis – O 355 B).
- Estufa (Fanem – 315 SE).

3.1.2. Método

3.1.2.1. Preparação das Argilas Organofílicas

Para a obtenção das argilas organofílicas, as argilas Verde-Lodo e Brasgel Naturais foram submetidas ao procedimento de troca catiônica com os sais quaternário de amônio Cloreto: de estearil dimetil amônio (Praepagen WB), de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611) e de cetil trimetil amônio (Genamin CTAC-50ET) a partir do método direto (PEREIRA et al., 2007).

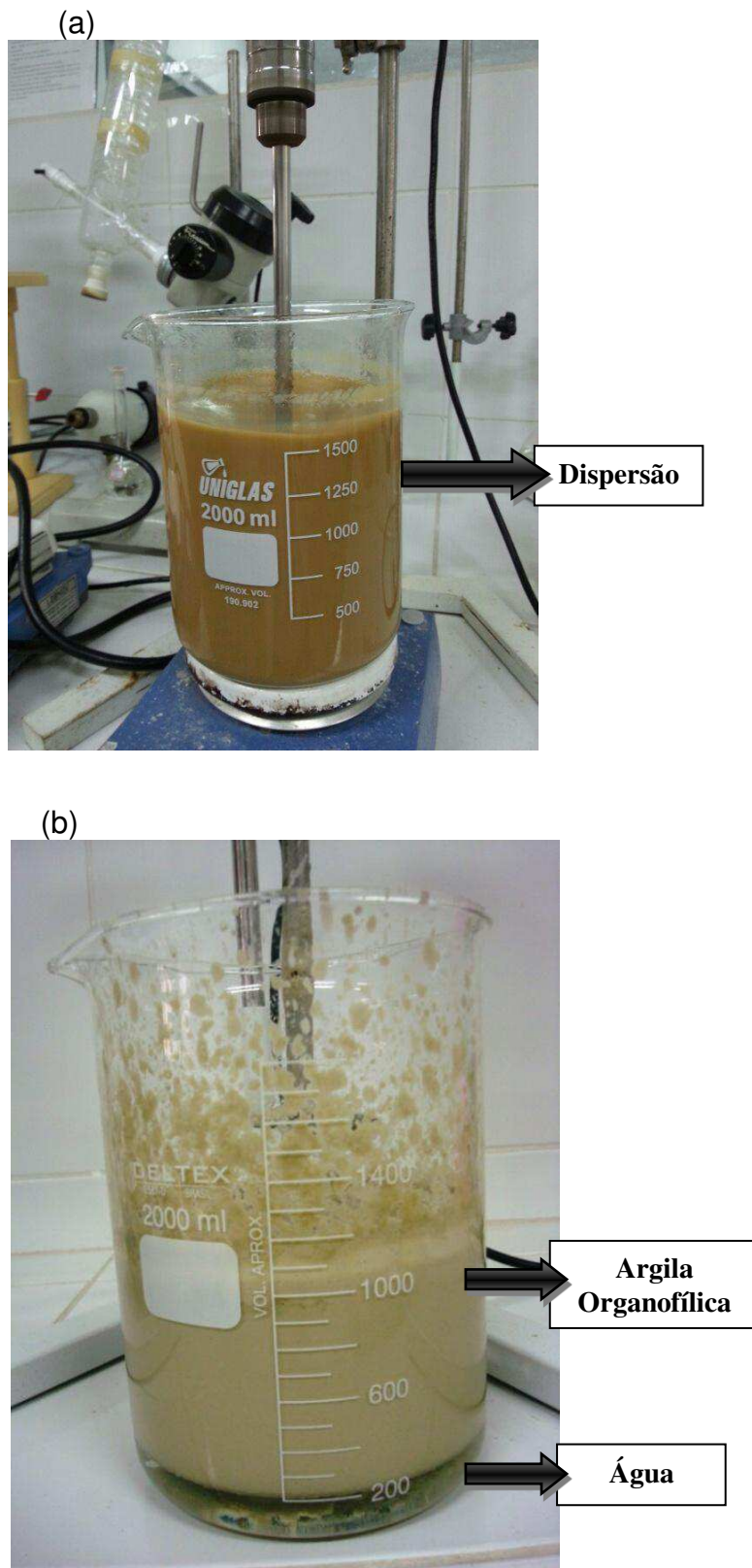
A priori a argila foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 mesh, em seguida preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4 % em peso de argila (32 g). Essa dispersão foi preparada sob agitação mecânica constante adicionando-se a argila aos poucos em um recipiente com água destilada, após adição da argila manteve-se a agitação constante por 20 minutos. Adicionou-se uma solução concentrada de carbonato de sódio sob agitação constante, aqueceu-se até 95 °C, para que a argila passasse da forma policatiônica para a forma mais sódica possível. Após o tratamento, esperou-se o resfriamento e o sal quaternário de amônio foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila, agitou-se por 30 minutos e por fim o material foi filtrado em funil de Büchner acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum e lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a 60 °C ± 5 °C por 48 horas e em seguida foi caracterizado.

O diagrama esquemático apresentado na Figura 3.0 representa as etapas de preparação das argilas organofílicas.

FIGURA 3.0 Esquema das etapas de preparação das argilas organofílicas.

Após ser submetida à modificação química, a argila torna-se hidrofóbica, e pode-se observar visualmente a mudança a partir da foto mostrada (Figura 3.1).

FIGURA 3.1 Comportamento da argila Verde-Lodo: (a) Dispersão da argila na água
(b) Organofílica.



3.1.3. Caracterização das Argilas

As argilas (naturais e organofílicas) foram caracterizadas a partir das seguintes técnicas:

- Difração de raios-X (DRX)
- Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)
- Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)
- Capacidade de Adsorção
- Inchamento de Foster

As amostras foram denominadas com as seguintes nomenclaturas:

B-N (Argila Brasgel Natural)

B-P (Argila Brasgel modificada com sal quaternário de amônio Praepagen)

B-D (Argila Brasgel modificada com sal quaternário de amônio Dodigen)

B-G (Argila Brasgel modificada com sal quaternário de amônio Genamin)

VL-N (Argila Verde Lodo Natural)

VL-P (Argila Verde Lodo modificada com sal quaternário de amônio Praepagen)

VL-D (Argila Verde Lodo modificada com sal quaternário de amônio Dodigen)

VL-G (Argila Verde Lodo modificada com sal quaternário de amônio Genamin)

VL-P/D (Argila Verde-Lodo modificada com 50% de sal quaternário de amônio Praepagen e 50% de sal quaternário de amônio Dodigen)

3.1.3.1. Difração de raios X (DRX)

O equipamento utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ

percorrido de 2 a 50°, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). No presente trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte.

3.1.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)

As amostras foram analisadas em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} através de Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet, do Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.1.3.3. Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de análises térmicas Shimadzu TA 60H com razão de aquecimento de 12,5 °C/min e atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000 °C e o padrão utilizado na ATD será o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.1.3.4. Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “*Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents*” de acordo com as normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1 g do material adsorvente (argila natural ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto foi

pesado e colocado no recipiente com o solvente, onde permaneceu por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação (1):

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que:

P_1 : peso do material após adsorção;

P_2 : peso do material adsorvente seco;

Ad : eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado, em porcentagem.

3.1.3.5. Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster é utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes, e foi realizado segundo Foster (1953), com adaptações propostas por Díaz (1994).

Em uma proveta de 100 mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de argila organofílica a 50 mL do dispersante a ser estudado, aguardando até que a argila organofílica sedimente. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitada, com bastão de vidro, durante 5 minutos, em seguida o sistema foi novamente deixado em repouso por mais 24 horas e então efetuada a leitura do inchamento com agitação. Os líquidos testados foram: diesel, gasolina e querosene.

Na Figura 3.2 estão ilustrados exemplos de testes de inchamento de Foster após 24 horas de adição do solvente.

FIGURA 3.2 Ilustração do teste de Inchamento de Foster.

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as avaliações apresentadas na Tabela 3.0 para o teste de Inchamento de Foster.

TABELA 3.0 Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não – Inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

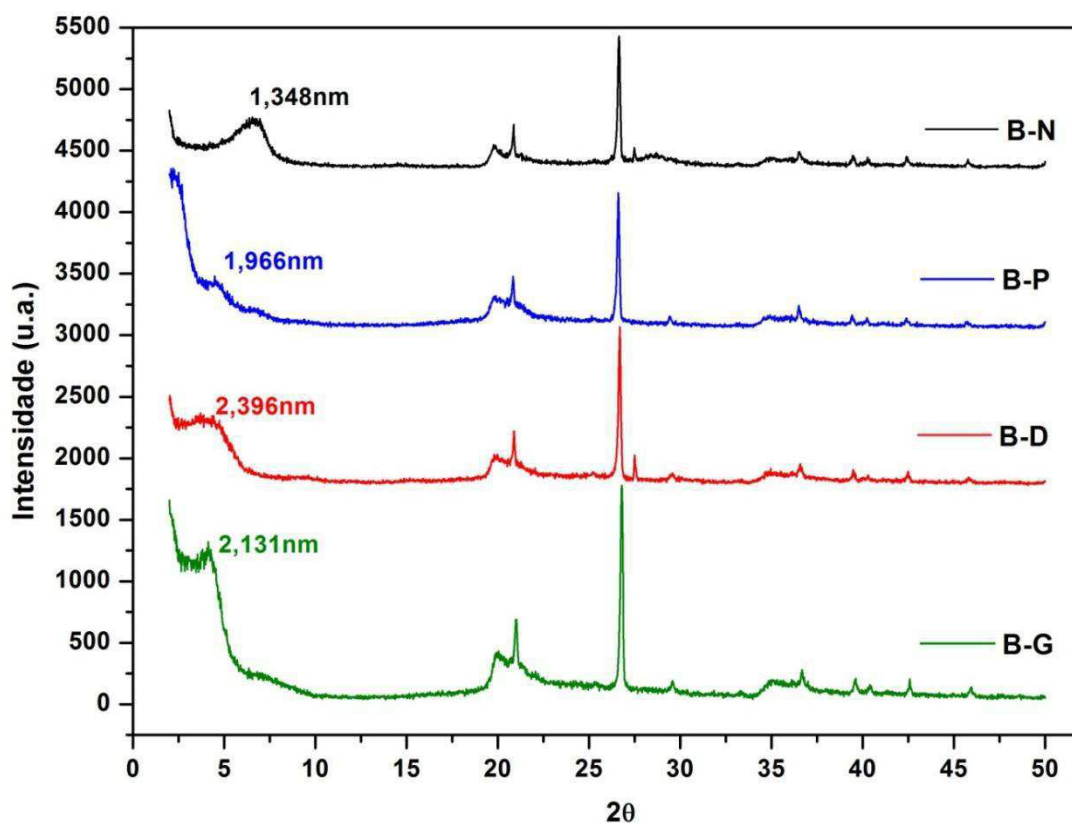
Fonte: Vianna *et al*, 2002.

3.2. Resultados e Discussão

3.2.1. Difração de raios X

O espaçamento basal pode ser avaliado por meio de análise de difração de raios X. Esta análise permite identificar a medida entre as duas camadas interlamelares. Nas Figuras 3.3 e 3.4 é possível observar os espectros de raios X para as argilas Brasgel e Verde Lodo naturais e modificadas com os sais quaternários de amônio.

FIGURA 3.3 Difrátogramas da argila Brasgel: Natural e organofilizadas com os sais: Praepagen, Dodigen e Genamin.



De acordo com os resultados obtidos a partir do difratograma de raios X ilustrados na Figura 3.3 é possível verificar que a amostra da argila Brasgel natural possui o pico característico do argilomineral esmectita, com um espaçamento basal (d_{001}) de 1,348 nm (EREN, 2008). Além disso, existem alguns picos característicos

do material não-esmectítico: o quartzo (SOUZA SANTOS, 1992; TORRES,1997; HAJJAJI et. al., 2001). Comportamento semelhante da estrutura pode ser observado para para as argilas organofílicas (B-P, P-D, B-G), em relação à argila Brasgel natural no entanto, é possível observar que houveram mudanças nas distâncias interplanares (XI et. al., 2004; QUEIROZ et. al., 2010; RODRIGUES et. al., 2010(a); BERGAYA et. al., 2006; WANG et. al., 2004; SHEN, 2001; CHOY et. al.,1997; AKÇAY, 2004; MOTA et. al.,2014).

Sendo assim, após a introdução dos sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen, Genamin), os picos de difração variaram e verificou-se um aumento do espaçamento basal de acordo com o surfactante empregado. Isto é, 1,966 nm para a argila organofilizada com o sal Praepagen, 2,396 nm para a argila organofilizada com o sal Dodigen, e 2,131 nm para a argila organofilizada com o sal Genamin, confirmando a hipótese de que os cátions orgânicos foram intercalados nos espaços interlamelares da argila (CHOY et. al.1997; SHEN 2001; XI et. al., 2004; WANG et. al., 2004).

Na Figura 3.4 são apresentados os resultados de DRX referentes às argilas Verde-Lodo em sua forma natural e organofilizadas com os sais Praepagen, Dodigen, Genamin e a mistura de sais (Praepagen/Dodigen).

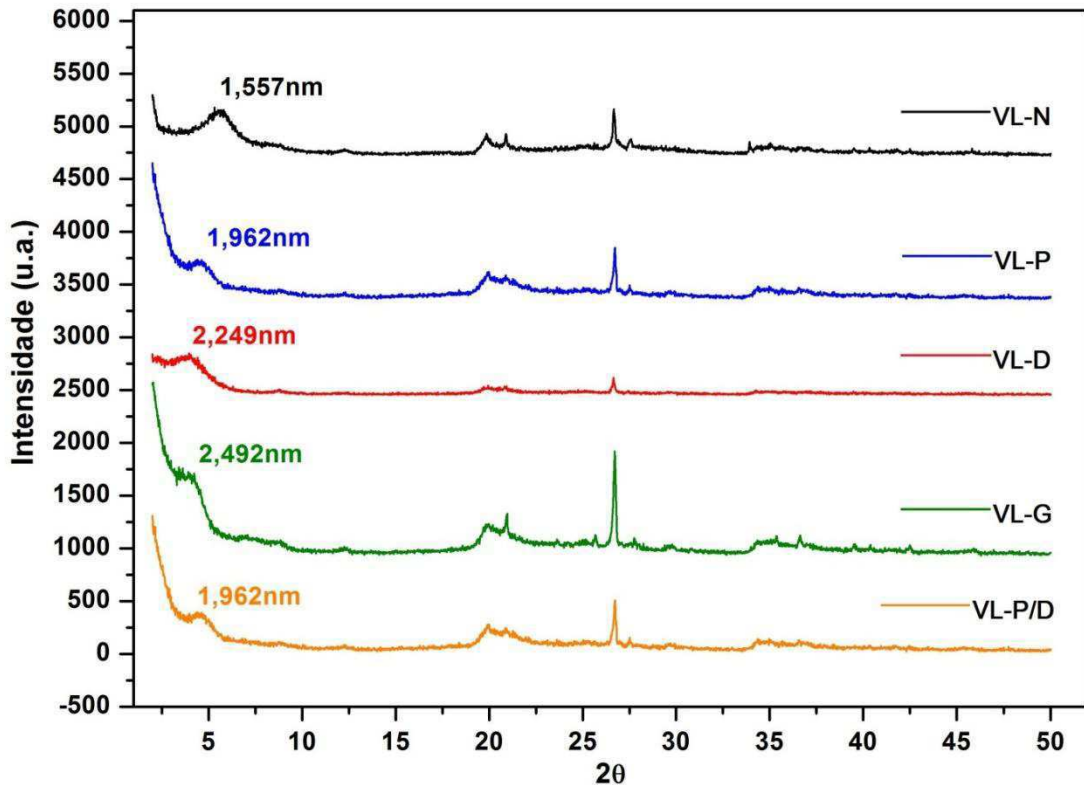
Avaliando os resultados mostrados, as curvas de difração da argila Verde-Lodo natural e modificadas com os sais quaternários de amônio Praepagen, Dodigen, Genamin e a mistura de sais (Praepagen/Dodigen) tem comportamento semelhante aos resultados da argila Brasgel, levando-se em consideração que ambas são argilas esmectíticas.

O valor da distância basal da argila Verde-Lodo natural foi de 1,557 nm, que é característico de uma montmorilonita hidratada. Os padrões de DRX apresentados na Figura 3.4 mostram que após a modificação da argila Verde-Lodo natural com sais quaternários de amônio houve o deslocamento dos picos de difração para valores de menores ângulos, comprovando a intercalação dos cátions orgânicos entre as camadas do silicato (LAGALY et al., 2006).

Na argila Verde-Lodo modificada com o sal quaternário Praepagen verifica-se um aumento do espaçamento basal para 1,962 nm, com o sal quaternário Dodigen constata-se um aumento para 2,249 nm, com o sal quaternário Genamin verifica-se

um aumento para 2,492 nm e para a argila modificada com a mistura de sais (Praepagen/Dodigen) identifica-se um aumento para 1,962 nm.

FIGURA 3.4 Difratomogramas da argila Verde-Lodo: Natural e organofilizadas com os sais: Praepagen, Dodigen e Genamin e a mistura de sais (Praepagen + Dodigen).



3.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho das argilas Brasgel e Verde-Lodo em suas formas natural e organofilizada estão apresentadas nas Figuras 3.5 e 3.6 e nas Tabela 3.1 e 3.2.

FIGURA 3.5 Espectros na região do infravermelho das argilas Brasgel Natural e Organofílicas.

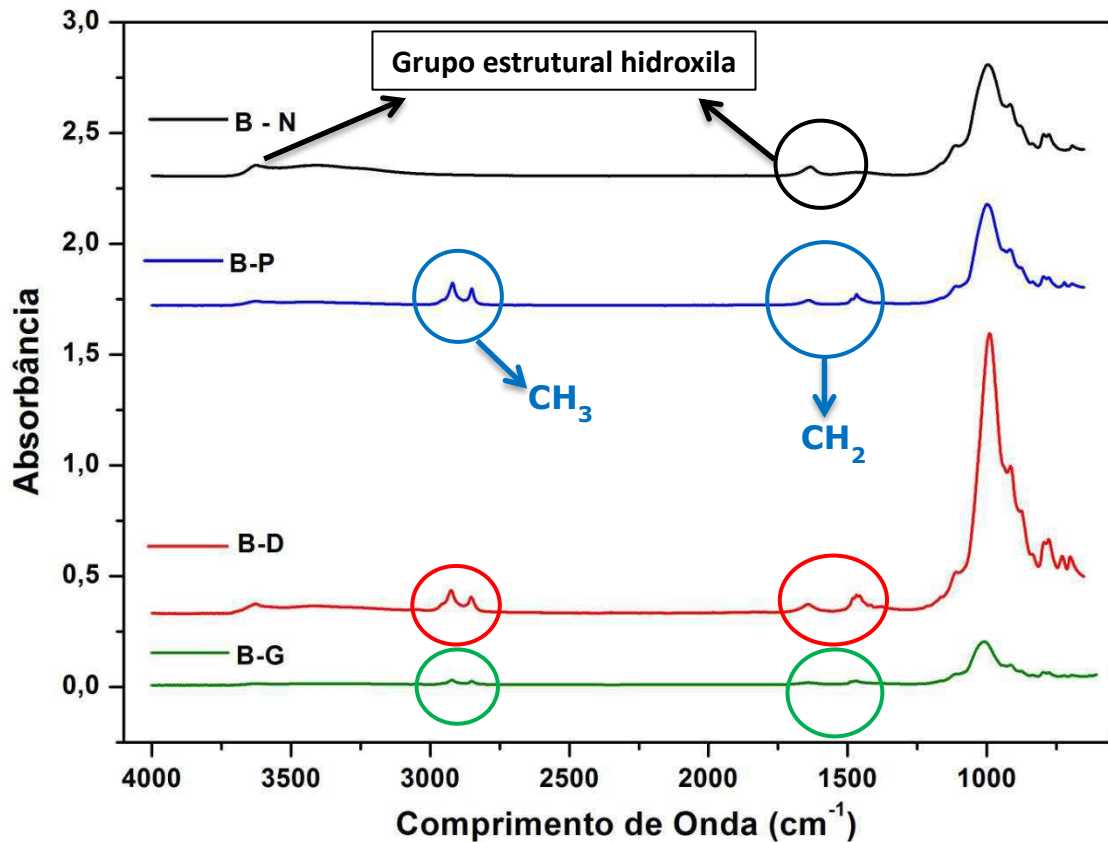


TABELA 3.1 Bandas de absorção identificadas no espectro FTIR das argilas Brasgel: Natural e Organofílicas.

Argila	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupos (ligação)
B-N	3634 e 1632 1632 994 910 e 871 694	OH e água H ₂ O (deformação da água) SiO Camadas octaédricas AlO
B-P	3634 e 1632 2831 e 2916 1632 1461 997 913; 873 692	OH e água CH ₂ H ₂ O (deformação da água) CH ₃ SiO Camadas octaédricas AlO
B-D	3634 e 1641 2831 e 2916 1641 1461 987 913; 873 698	OH e água CH ₂ H ₂ O (deformação da água) CH ₃ SiO Camadas octaédricas AlO

B-G	3616 e 1670 2848 e 2924 1670 1470 1001 910; 875 691	OH e água CH ₂ H ₂ O (deformação da água) CH ₃ SiO Camadas octaédricas AlO
-----	---	---

FIGURA 3.6 Espectros na região do infravermelho das argilas Verde-Lodo: Natural e Organofílicas.

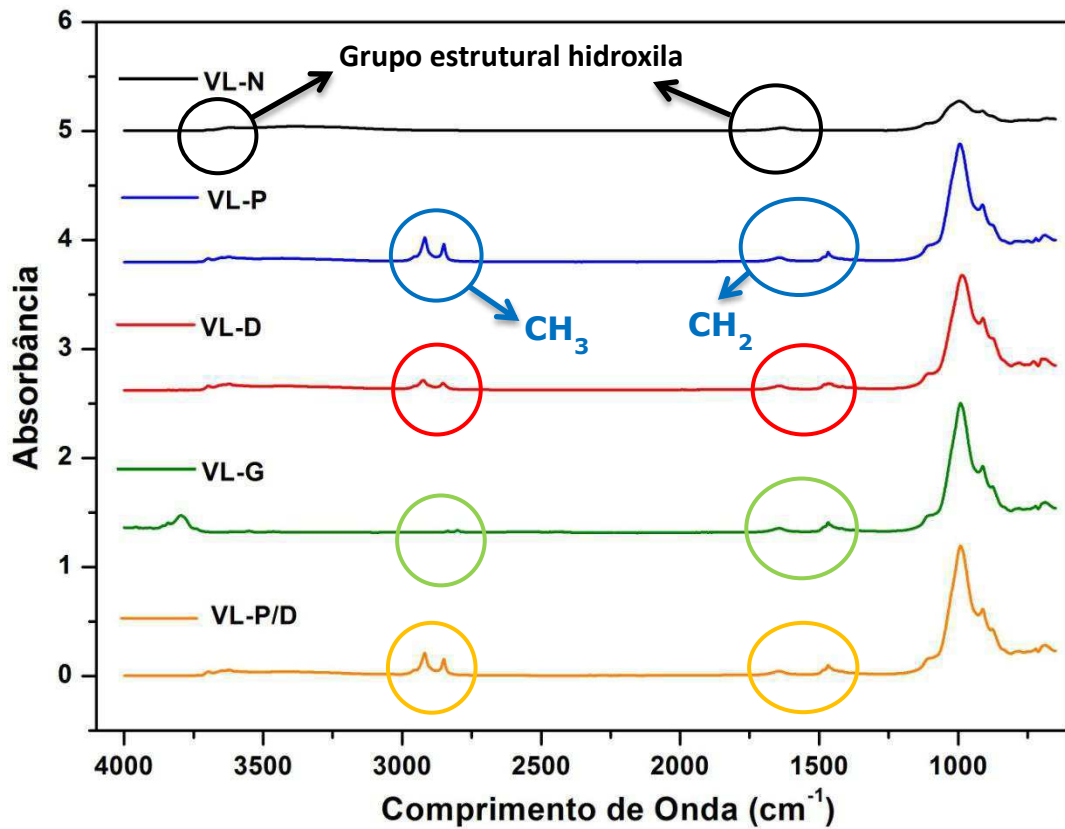


TABELA 3.2 Bandas de absorção identificadas no espectro FTIR das argilas Verde-Lodo: Natural e Organofílicas.

Argila	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupos (ligação)
VL-N	3626 e 1639 1639 1001 914 e 874 663	OH e água H ₂ O (deformação da água) SiO Camadas octaédricas AlO

VL-P	3626 e 1644 2853 e 2929 1644 1467 997 914; 874 682	OH e água CH ₂ H ₂ O (deformação da água) CH ₃ SiO Camadas octaédricas AlO
VL-D	3626 e 1643 2853 e 2928 1643 1467 985 912; 874 696	OH e água CH ₂ H ₂ O (deformação da água) CH ₃ SiO Camadas octaédricas AlO
VL-G	3626 e 1643 2853 e 2928 1643 1470 999 908; 874 689	OH e água CH ₂ H ₂ O (deformação da água) CH ₃ SiO Camadas octaédricas AlO
VL-P/D	3626 e 1647 2853 e 2928 1647 1467 996 912; 874 685	OH e água CH ₂ H ₂ O (deformação da água) CH ₃ SiO Camadas octaédricas AlO

Analisando as bandas apresentadas nos espectros para as argilas Brasgel e Verde-Lodo Naturais e organofilizadas com os sais quaternários Praepagen, Dodigen, Genamin e Praepagen/Dodigen verificam-se a presença de bandas na região 3600 cm^{-1} relativas aos grupos OH da água no interior das montmorilonitas (SUCHITHRA et al., 2012; WANG et al., 2013). Enquanto as bandas que surgem após o processo de organofilização na região de $2900 - 2800\text{ cm}^{-1}$ são características dos estiramentos das ligações CH₂. Sendo as bandas próximas a 2900 cm^{-1} relativas ao estiramento assimétrico, e as bandas próximas as 2800 cm^{-1} ao simétrico (LEITE et al., 2008; NGUYEN et al., 2013). Já as bandas próximas a 1470 cm^{-1} estão relacionadas à flexão do grupo CH₃ (ZHOU et al., 2008).

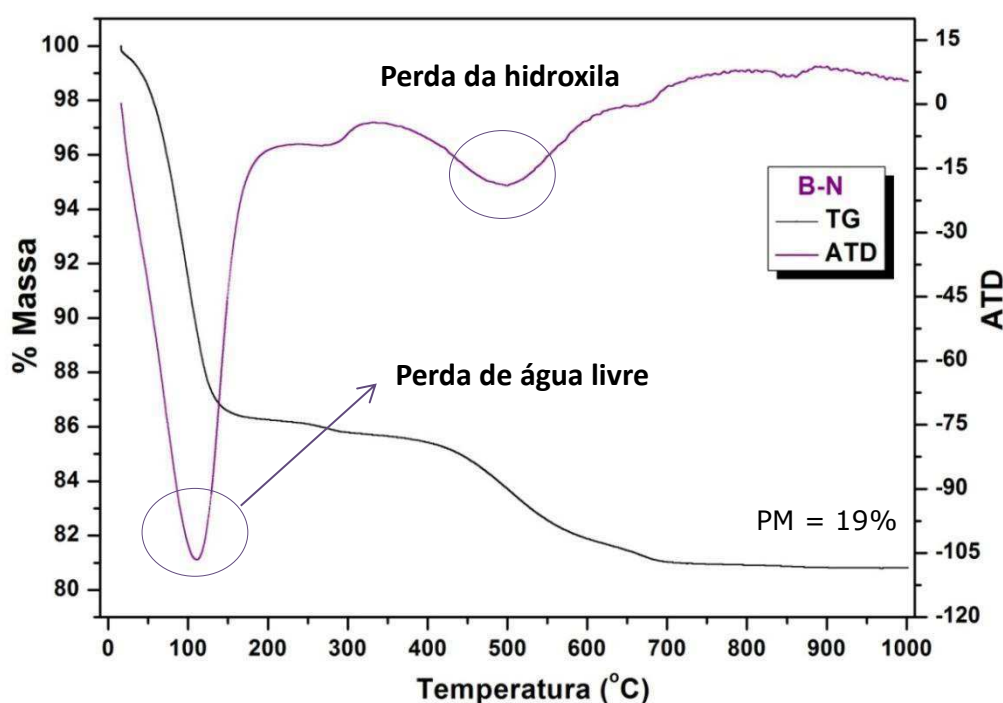
Zhang et al. (2003) indicam estiramentos característicos da ligação SiO na faixa de 1000 cm^{-1} . As ligações AlO na banda de 690 cm^{-1} e as bandas de 910 e 870 cm^{-1} referem-se as camadas octaédricas.

A presença das bandas de absorção devido aos grupos, CH_2 e CH_3 referentes aos sais orgânicos (XI, et. al., 2005), nos espectros infravermelhos da argila organofílica evidencia a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila (RUSSEL e FRASER, 1994; KOZAK e DOMKA, 2004; RODRIGUES et. al., 2010(b); PEREIRA et. al., 2005; PEREIRA et. al., 2007; CERVANTES et. al., 2007; VILAR et. al., 2009).

3.2.3. Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

Nas Figuras de 3.7 a 3.15 são mostradas as curvas TG (termogravimétrica) e ATD (análise térmica diferencial) das argilas Brasgel e Verde-Lodo naturais e organofilizadas. Os efeitos térmicos observados sobre estas curvas têm sido interpretados a partir da literatura (GRIM, 1961; GRIM et al, 1963; MACKENZIE e CAILLÈRE ,1975; CAILLÈRE,1976; SOUZA SANTOS, 1992).

FIGURA 3.7 Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel natural.

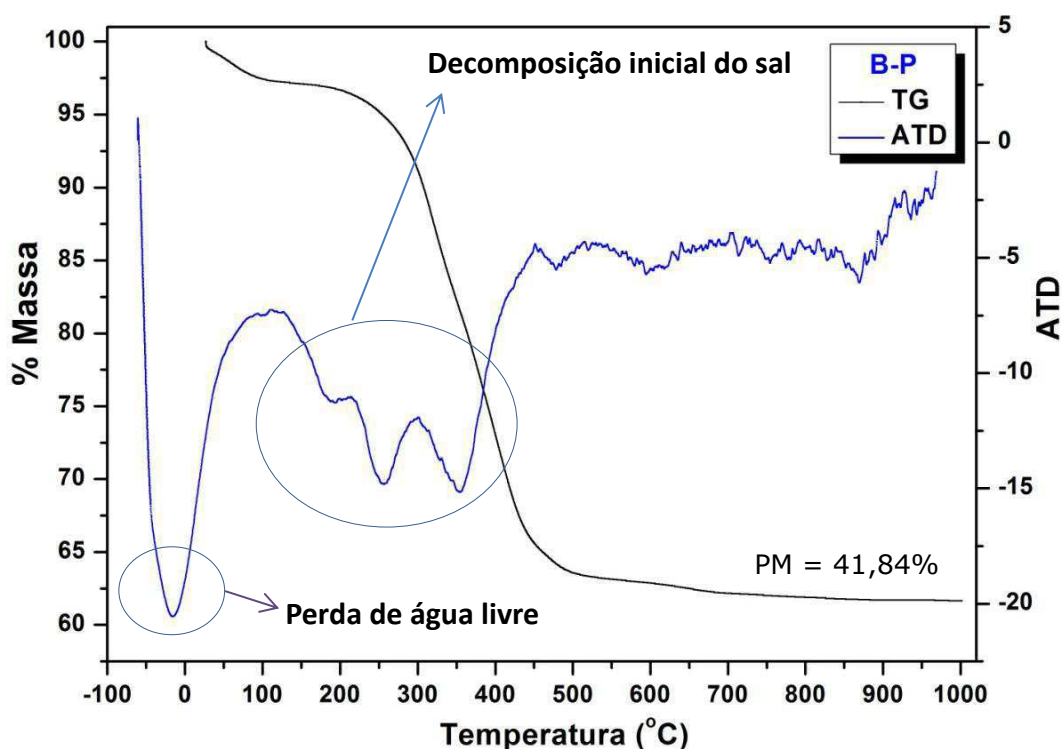


A partir da curva TG da argila Brasgel natural (Figura 3.7) observa-se uma perda de massa em torno de 13,44 %, devido à perda de água livre. A partir da

curva de ATD verifica-se o caráter endotérmico dessa perda que ocorre entre 19°C e 150°C, percebe-se também uma perda de massa de 0,82 % entre 160°C e 344°C provavelmente devido à perda de matéria orgânica presentes na argila Verde-Lodo. Outra perda de massa de ordem de 4,74 % é observada entre 350°C e 710°C devido à perda de hidroxila estrutural. Diante do exposto, a análise termogravimétrica para a argila Brasgel sem tratamento, indica visivelmente uma perda total de massa de 19 %.

Na Figura 3.8 são mostradas as curvas de análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen.

FIGURA 3.8 Curvas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel organofilizada com o sal Praepagen.

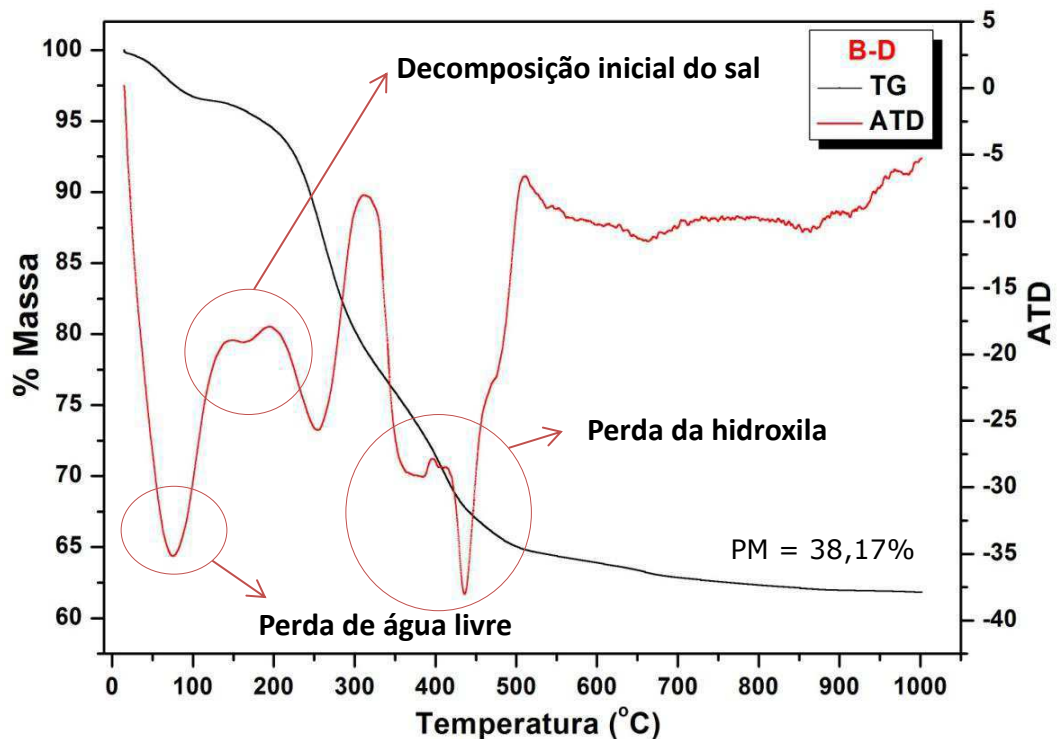


A curva ATD para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen observada na Figura 3.8, exibe um pico endotérmico que se inicia quando a temperatura atinge 27°C e termina em 105°C referente à perda de água livre, observa ainda um pico endotérmico entre 108°C e 510°C atribuído à decomposição inicial do sal quaternário de amônio Praepagen (GRIM,1953). A

decomposição final do sal ocorre entre 515°C e 740°C. A perda total de massa para a argila Brasgel modificada com o sal quaternário de amônio Praepagen corresponde a aproximadamente 41,84 %.

Na Figura 3.9 são identificadas as curvas ATD (Análise Térmica Diferencial) e TG (termogravimétrica) da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio (Dodigen).

FIGURA 3.9 Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel Dodigen.

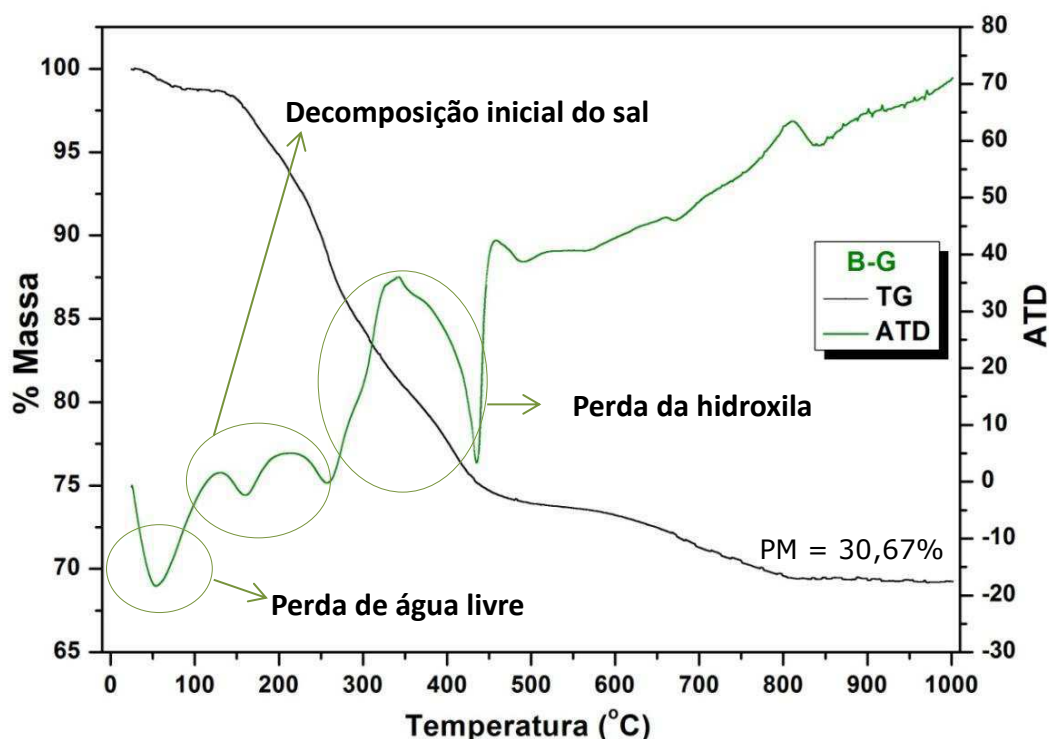


A partir da curva de Análise Térmica Diferencial da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Dodigen apresentada na Figura 3.9 fica evidente a presença de um pico endotérmico que ocorre entre 25°C e 110°C, acompanhado pela perda de água livre, percebe-se ainda um pico endotérmico que ocorre entre 115°C e 305°C, atribuído à decomposição inicial do sal quaternário de amônio Dodigen. Na faixa entre 310°C e 670°C ocorre um pico, endotérmico que segundo Souza Santos (1992) é causado pela perda de hidroxila estrutural. Na faixa entre 680°C e 898°C ocorre a decomposição final do sal orgânico. Através da

análise termogravimétrica (TG) para a amostra organofilizada com o sal quaternário de amônio Dodigen observa-se uma perda total de massa de 38,17 %.

As análises térmicas diferencial e termogravimétrica para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário Genamin, encontra-se apresentada na Figura 3.10.

FIGURA 3.10 Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário Genamin.

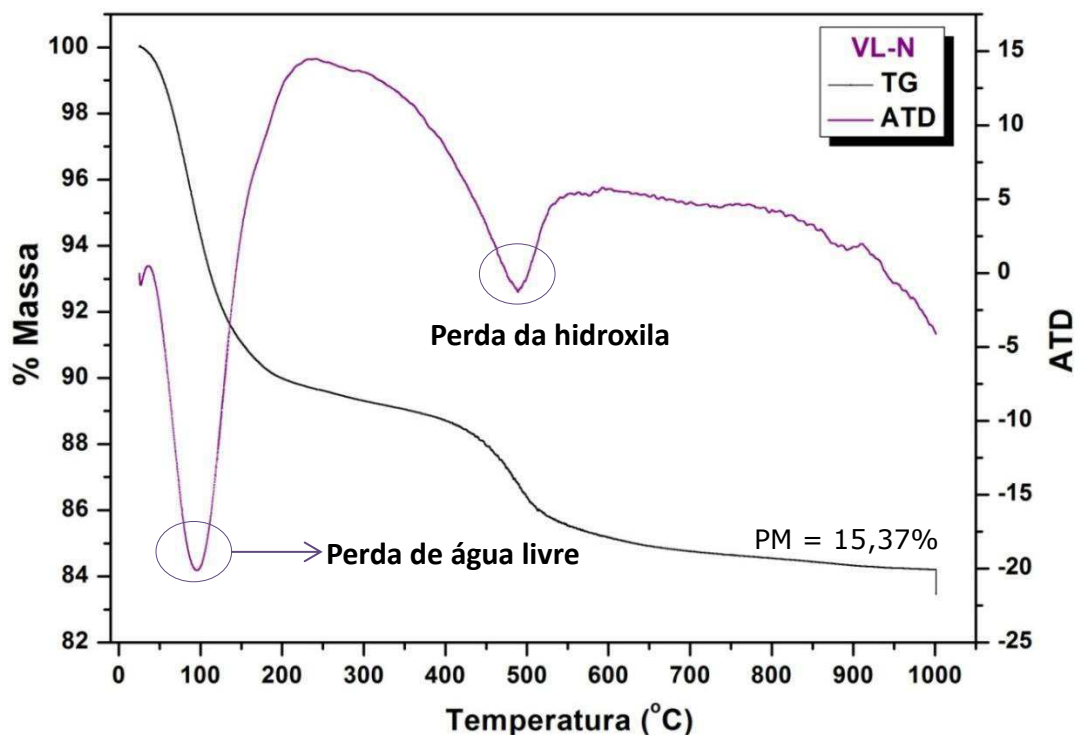


Avaliando a curva de Análise Térmica Diferencial da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Genamin apresentada na Figura 3.10 fica evidente a presença de um pico endotérmico que ocorre entre 25°C e 108°C, acompanhado pela perda de água livre, percebe-se ainda um pico endotérmico que ocorre entre 80°C e 260°C, atribuído à decomposição inicial do sal quaternário de amônio Genamin. Na faixa entre 352°C e 461°C ocorre um pico, endotérmico que segundo Souza Santos (1992) é causado pela perda de hidroxila estrutural. A decomposição final do sal ocorre entre 488°C e 839°C.

A partir da análise termogravimétrica (TG) para a argila Brasgel modificada com o sal quaternário de amônio Genamin observa-se uma perda total de massa de 30,67 %.

A interpretação das curvas ATD da argila Verde-Lodo natural (Figura 3.11), é possível identificar que a perda de massa foi de aproximadamente 15,37%.

FIGURA 3.11 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Verde-Lodo natural.

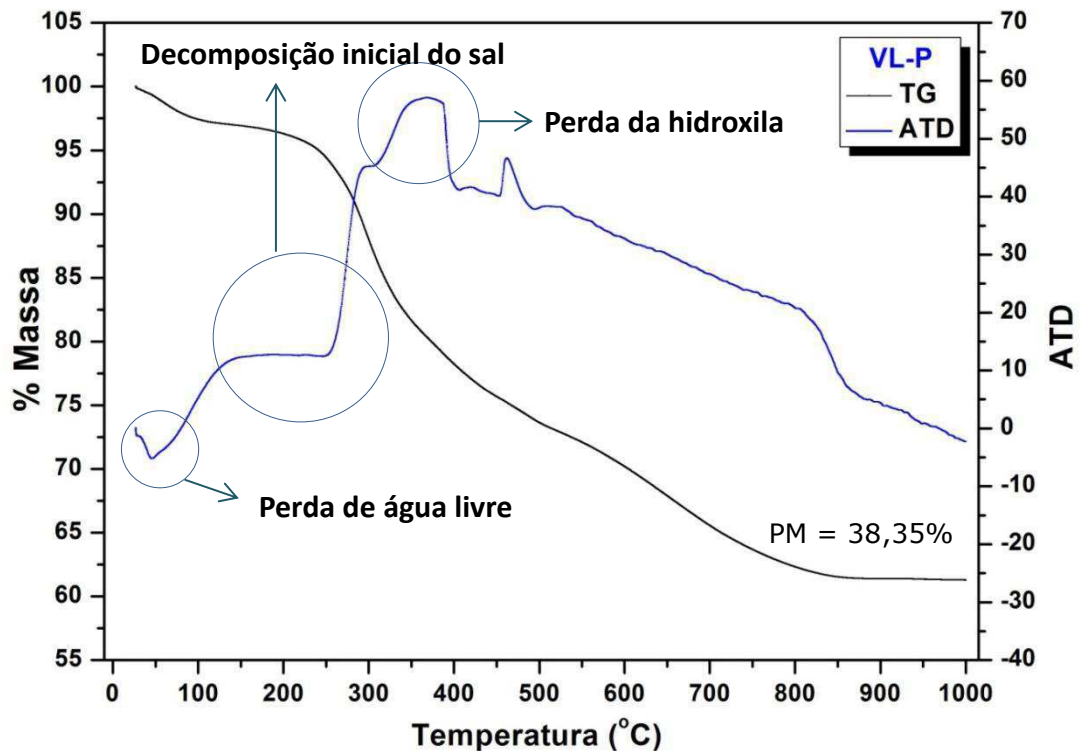


Na Figura 3.11, referente á ATD e TG da argila Verde-Lodo natural, observa-se pico endotérmico ocorrendo entre 34 °C e 140 °C, acompanhado pela perda de água livre. Estas transformações são devidas a água intercalada e adsorvida do argilomineral. Verifica-se a presença de um pico endotérmico entre 250°C e 400°C, o qual deve-se ao fato da água coordenada aos cátions desidratando-se para a formação do cátion anidro.

Na Figura 3.12 é apresentada a análise termogravimétrica para a argila Verde-Lodo organofilizada com o sal Praepagen.

Observa-se, na Figura 3.12, que a perda de massa foi de aproximadamente 38,35% e a partir da curva ATD acompanhado pela perda de água livre, um pico exotérmico que ocorre entre 250°C e 400°C, atribuído à decomposição do sal quaternário de amônio (Praepagen). Após a etapa de liberação da água residual e combustão da parte orgânica devido à presença do sal quaternário de amônio (Praepagen), ocorrem dois picos superpostos, o primeiro, refere-se à desidroxilação da argila organofílica, e o segundo, à combustão do resíduo carbonoso da queima anterior (SORA et al., 2005).

FIGURA 3.12 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Verde-Lodo organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen.

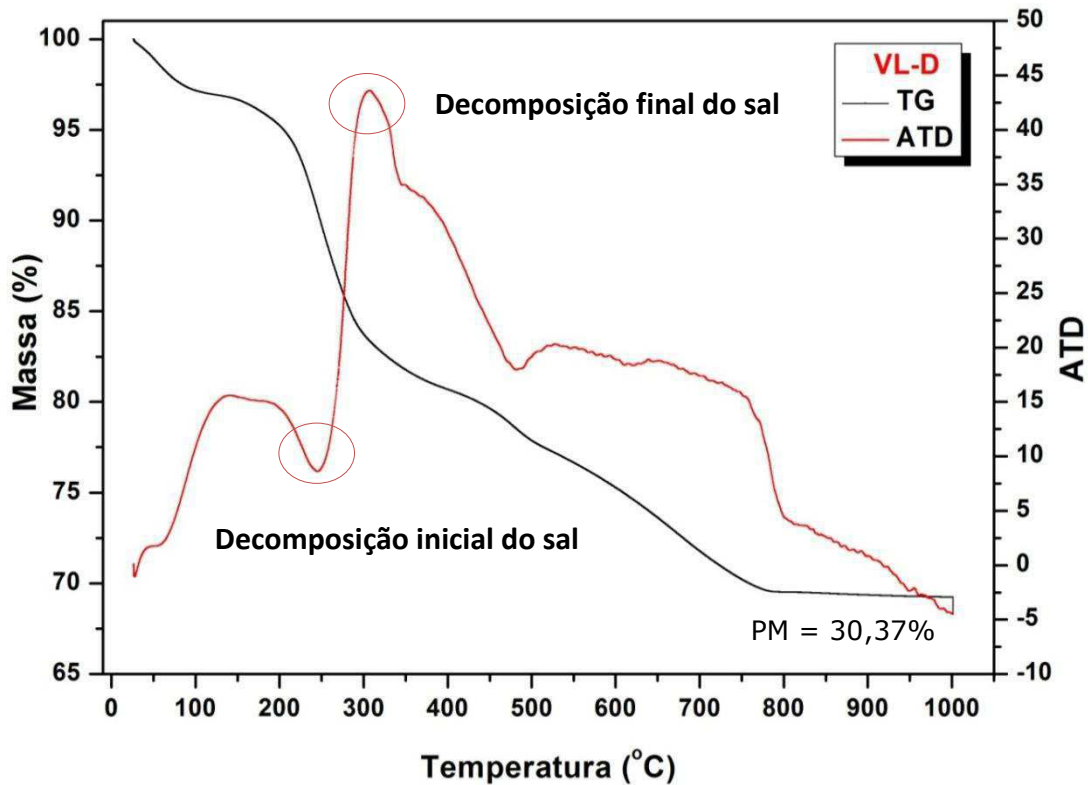


A análise térmica diferencial para a argila Verde-Lodo organofilizada com o sal quaternário Dodigen encontra-se apresentada na Figura 3.13.

A Figura 3.13 apresenta claramente que há um pico exotérmico na faixa de 272°C e 330°C causado pela decomposição inicial do sal quaternário de amônio. Na faixa entre 410 °C e 800 °C ocorrem dois picos superpostos, exo-endotérmico, o primeiro deve-se a decomposição final do sal orgânico e o segundo a combustão do

resíduo carbonoso da queima anterior caracterizado pelo largo pico de ATD exotérmico (SORA et al., 2005).

FIGURA 3.13 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Dodigen.

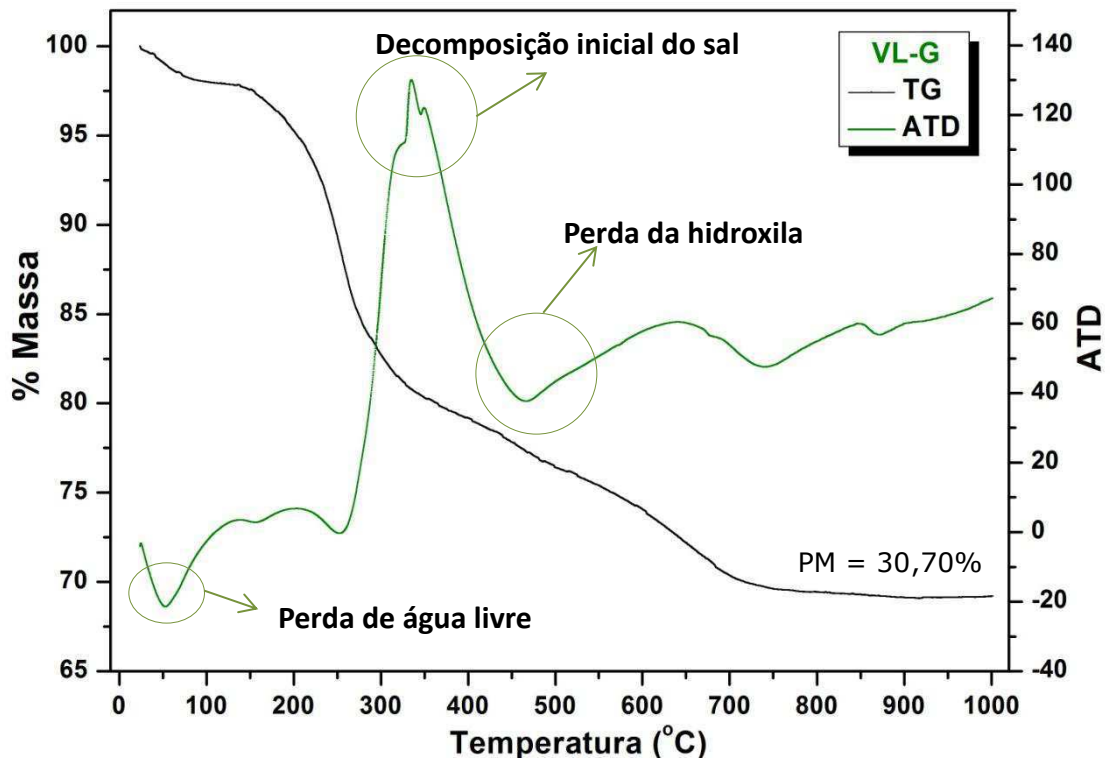


Na análise termogravimétrica apresentada ainda na Figura 3.13 referente à argila Verde-Lodo modificada com o sal quaternário Dodigen mostra uma perda de massa de 30,37%.

A partir da Figura 3.14 é possível identificar as curvas ATD (Análise Térmica Diferencial) e TG (termogravimétrica) da amostra da argila Verde-Lodo modificada com o sal quaternário de amônio Genamin.

A perda total de massa para a argila Verde-Lodo modificada com o sal quaternário de amônio Genamin corresponde a aproximadamente 30,70%. A curva de análise térmica diferencial obtida para a argila Verde-Lodo organofílica revela um pico endotérmico entre 25°C e 95°C, devido à perda de água livre adsorvida.

FIGURA 3.14 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Genamin.

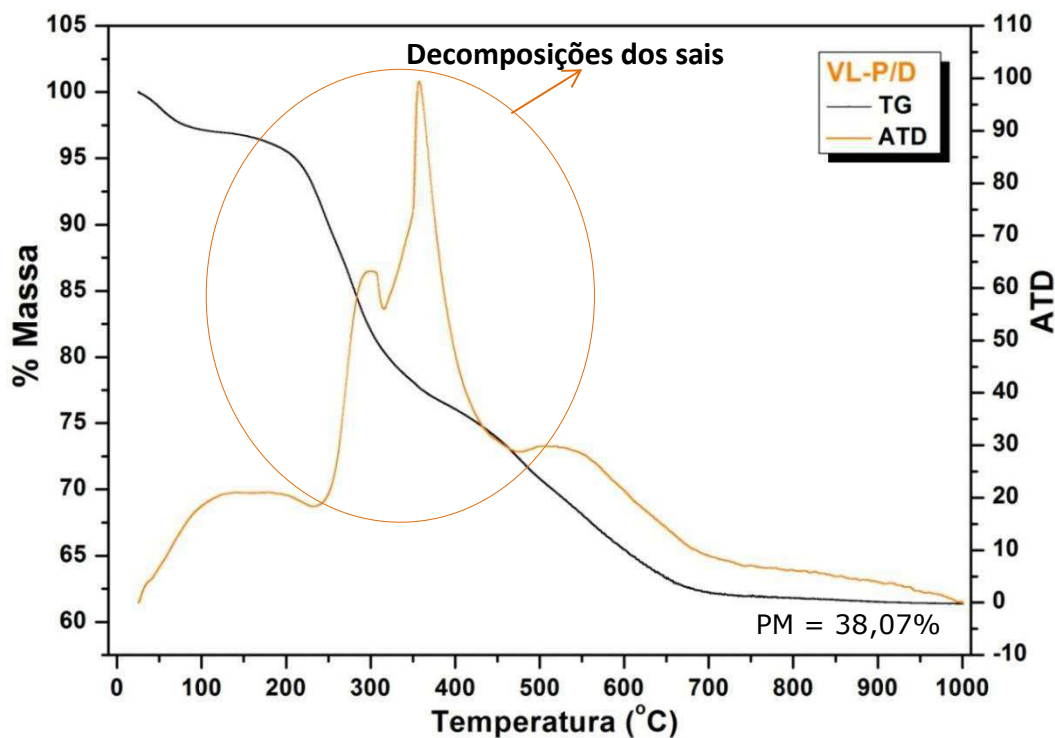


Um pico exotérmico que ocorre entre 257°C e 464°C, atribuído à decomposição do sal quaternário de amônio (Genamin) intercalado na estrutura da argila. E na faixa de temperatura entre 466°C a 878°C ocorrem picos referentes à perda de água estrutural, matéria orgânica restante e decomposição da estrutura da argila (SOUZA SANTOS, 1992).

As análises térmicas diferencial e termogravimétrica para a argila Verde-Lodo organofilizada com a mistura de sais quaternários (Praepagen + Dodigen) encontram-se apresentadas na Figura 3.15.

A análise térmica diferencial para a argila Verde-Lodo organofilizada com a mistura de sais quaternários (Praepagen + Dodigen) encontra-se apresentada na Figura 3.15 e revela dois picos exotérmicos, o primeiro ocorre entre 275 °C e 315°C e o segundo entre 315°C e 385°C, atribuídos às decomposições dos sais quaternários (Praepagen e Dodigen) (SORA, 2005).

FIGURA 3.15 Curvas de Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Verde-Lodo organofilizada com a mistura de sais quaternários (Praepagen + Dodigen).



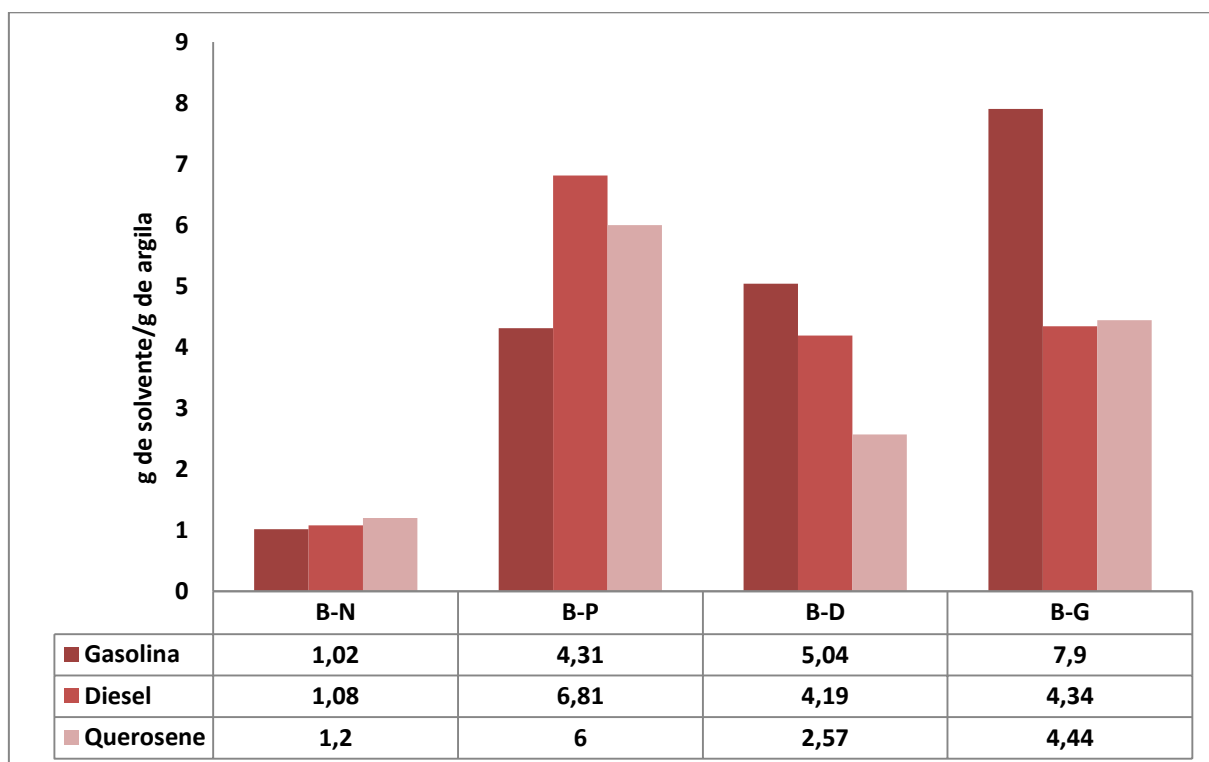
A análise termogravimétrica para a argila Verde-Lodo modificada com a mistura de sais (Praepagen + Dodigen) apresenta um valor de perda de massa de 38,07%.

3.2.4. Capacidade de Adsorção

Nas Figuras 3.16 e 3.17 são apresentados os resultados referentes aos testes de capacidade de adsorção que tem por finalidade avaliar o potencial das argilas: Brasgel e Verde-Lodo naturais e organofilizadas com os sais: Praepagen, Dodigen e Genamin e a mistura de sais (Praepagen + Dodigen) como adsorventes em solventes orgânicos tais como gasolina, querosene e diesel, utilizando a metodologia baseada nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99. Os resultados da capacidade de adsorção estão apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de argila.

Os resultados para a Argila Brasgel tanto na forma natural quanto organofilizada com os sais Praepagen, Dodigen e Genamin apresentados na Figura 3.16.

FIGURA 3.16 Capacidade de adsorção da argila Brasgel em gasolina, diesel e querosene.



Os resultados demonstram que o comportamento é bem semelhante ao discutido nos resultados da Argila Verde-Lodo. É possível observar uma capacidade de adsorção com baixos valores na argila Brasgel Natura: 1,02 para a gasolina, 1,08 para o diesel e 1,2 para o querosene.

Quando modificada com o sal Praepagen, a argila Brasgel obteve a capacidade de adsorver gasolina 329 % maior que a argila na sua forma natural, obteve ainda 573 % a mais de capacidade de adsorver o composto orgânico diesel e 480 % para o querosene.

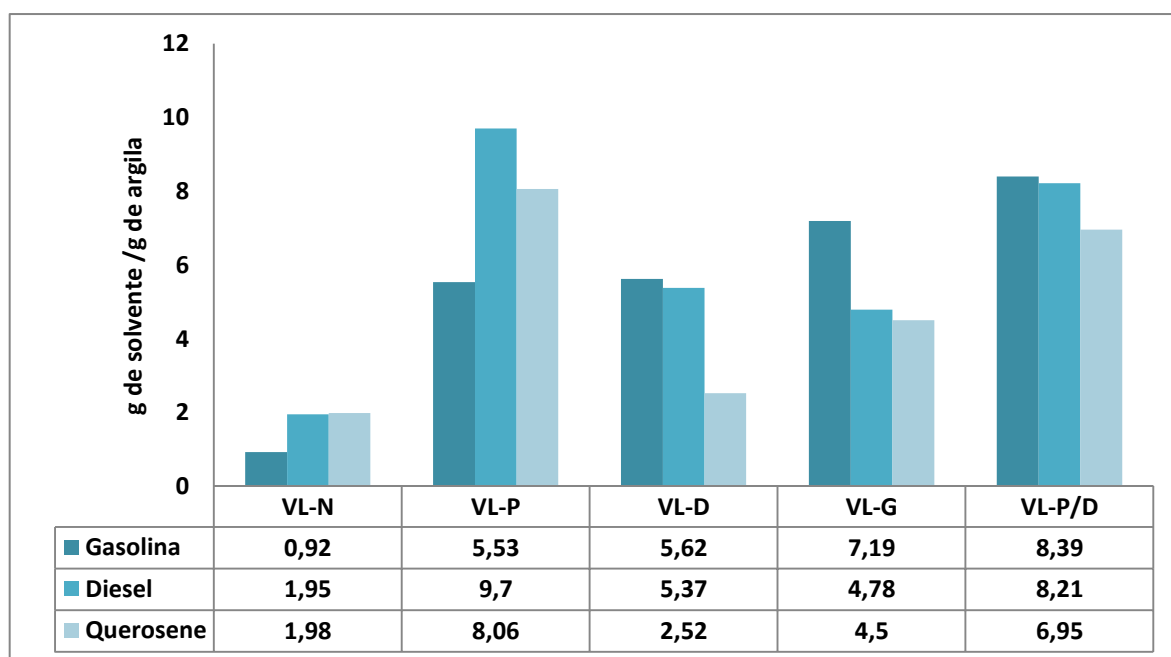
Enquanto a argila organofílica Brasgel (Dodigen), a capacidade de adsorver a gasolina ficou em torno de 402 % relacionada com a argila Brasgel Natural. No diesel a capacidade aumentou em 311 % e no querosene apenas 137 %.

Para a argila Brasgel (Genamin), os valores de capacidade de adsorver aumentaram em 688 % para a gasolina, 326 % para o diesel e 324 % para o querosene quando comparadas às capacidades das argilas naturais nos mesmos solventes.

Os resultados para a argila Verde-Lodo natural e organofilizadas são apresentados da Figura 3.17. A argila Verde-Lodo natural apresenta baixos valores de capacidade de adsorção, 0,92 para o solvente gasolina, 1,95 para o solvente diesel e 1,98 para o solvente querosene, seguindo a ordem: diesel > querosene > gasolina.

Esta baixa eficiência de adsorção da argila natural é superada pela introdução das moléculas dos sais quaternário de amônio nos espaços interlamelares da mesma, tornando-a assim organofílica (MOTA, 2010; OLIVEIRA, 2012; CUNHA, 2013; ARAÚJO, 2013; SILVA, 2014; MOTA et al., 2014).

FIGURA 3.17 Capacidade de adsorção da argila Verde-Lodo em gasolina, diesel e querosene.



A argila Verde-Lodo modificada com o sal Praepagen apresentou um

aumento significativo na quantidade de material adsorvido. Com relação ao solvente gasolina, a argila organofílica adsorveu 461 % a mais do que a argila natural. No caso do diesel, houve um aumento de 775 % na quantidade de material adsorvido pela argila. O solvente querosene apresentou capacidade de adsorção após a organofilização, em torno de 608 %. Apresentando melhor resultado na seguinte ordem: diesel > querosene > gasolina. A amostra Verde-Lodo (Praepagen) mostrou melhor interação com o solvente diesel.

Após o processo de organofilização a argila Verde-Lodo (Dodigen) aumentou consideravelmente a sua capacidade de adsorção com relação aos solventes gasolina e diesel. No caso do querosene, a argila organofilizada aumentou a sua capacidade de adsorção em apenas 54 %. O processo de organofilização aumentou a capacidade da argila em adsorver gasolina em aproximadamente 470 %, e do diesel em 342 %.

Para a argila Verde-Lodo (Genamin) o aumento da capacidade de adsorver na gasolina foi 627 % a mais que a capacidade de adsorver da argila na sua forma natural, seguido pelo diesel com 283 % e 252 % no querosene.

Quando organofilizada com a mistura de sais quaternários de amônio (Praepagen/Dodigen) a capacidade de adsorver apresentou resultados satisfatórios, aumentando em 747% a capacidade de adsorver gasolina em relação à argila natural, 626% a mais no solvente diesel e 497% no querosene.

De acordo com os resultados expostos nas Figuras 3.16 e 3.17 é possível observar que as argilas Verde-Lodo e Brasgel organofilizadas com os sais Praepagen, Dodigen e Genamin apresentam melhor adsorção dos compostos orgânicos, quando comparadas com sua forma natural. Este fato mostra que o processo de organofilização provocou mudanças nas propriedades químicas da argila, alterando suas propriedades para hidrofóbicas.

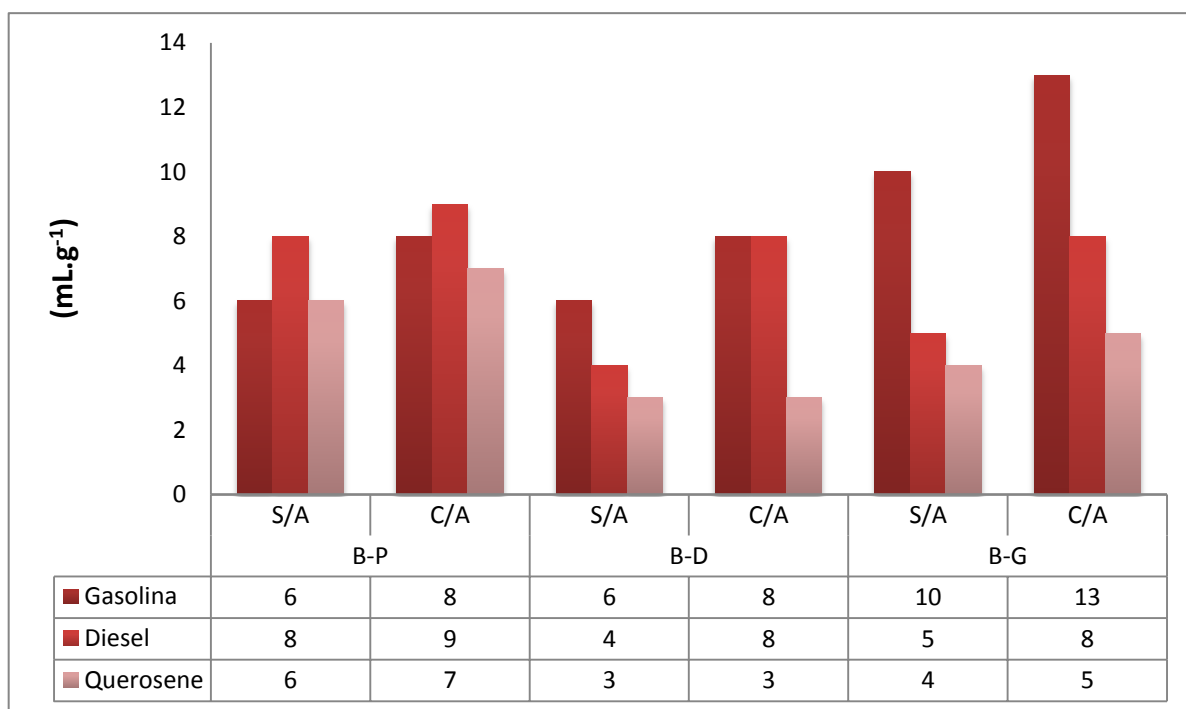
3.2.5. Inchamento de Foster

O teste de Inchamento de Foster tem como finalidade avaliar a organofilização da argila, ou seja, o quanto ela se dispersa e expande em

compostos orgânicos. A modificação da superfície das argilas foi avaliada pelo grau de expansão em solventes (expansão das lamelas da argila para acomodar o solvente intercalado).

Os resultados do teste de Inchamento de Foster utilizando as argilas Brasgel organofílicas como adsorvente nos solventes orgânicos: gasolina, querosene e diesel estão apresentados na Figura 3.18.

FIGURA 3.18 Inchamento de Foster das argilas Brasgel organofílicas em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel).



*S/A – Sem agitação

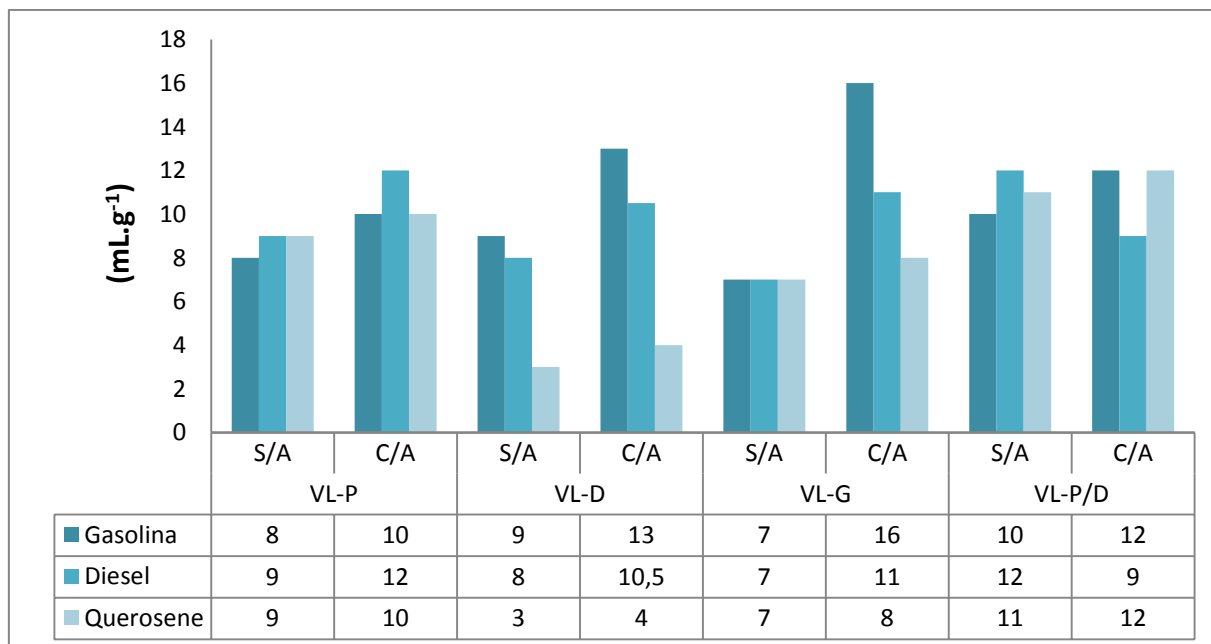
C/A – Com agitação

- A argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário Praepagen apresentou resultados distintos quando comparada à argila Verde-Lodo tratada com o mesmo sal. Na gasolina, a argila obteve médio inchamento no teste realizado sem e com agitação. No diesel, a argila obteve médio inchamento sem agitação e alto inchamento após agitação e no querosene a argila obteve médio inchamento sem e com agitação.

- Na argila Brasgel modificada com o sal quaternário Dodigen o inchamento foi médio na gasolina no teste feito sem e com agitação. No diesel, quando o teste foi feito sem agitação a argila indicou baixo inchamento e com agitação médio inchamento. No querosene, sem agitação e com agitação a argila mostrou baixo inchamento.
- Para a argila Brasgel modificada com o sal quaternário Genamin, houve alto inchamento na gasolina sem e com agitação. Houve médio inchamento no diesel sem e com agitação e baixo inchamento no querosene sem e com agitação.

Os resultados do teste de Inchamento de Foster utilizando os adsorventes (Verde-Lodo organofílicas) nos solventes orgânicos: gasolina, querosene e diesel estão apresentados na Figura 3.19.

FIGURA 3.19 Inchamento de Foster das argilas Verde-Lodo organofílicas em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel).



*S/A – Sem agitação

C/A – Com agitação

Baseado nos dados apresentados na Figura 3.19 e nas classificações estabelecidas na Tabela 4.0 tem-se o seguinte a respeito do grau de inchamento dos adsorventes face aos solventes orgânicos:

- Para a argila Verde-Lodo modificada com o sal Praepagen, em todos os solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel) houve alto inchamento sem agitação e com agitação.
- Para a argila Verde-Lodo tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen, é possível verificar alto inchamento nas amostras que entraram em contato com a gasolina e o diesel, sem agitação e com agitação. Enquanto a amostra avaliada no querosene apresentou baixo inchamento sem e com agitação.
- A argila Verde-Lodo organofilizada com o sal Genamin apresentou médio inchamento em todos os compostos orgânicos sem agitação e alto inchamento quando o teste foi realizado com agitação.
- Para a argila modificada quimicamente com mistura de sais (50% de Praepagen e 50% de Dodigen) foi possível observar alto inchamento da argila nos solventes testados realizado sem agitação e com agitação.

Os resultados dos testes de Inchamento de Foster com agitação mostraram melhores resultados em relação a ausência de agitação, independentemente do solvente utilizado (gasolina, diesel e querosene). Os dados ilustram claramente a hidrofobicidade das argilas organofílicas. Resultados similares foram encontrados em estudos realizados por Rodrigues et al., 2010 (a); Gonzaga et al., 2007; Oliveira et al., 2012; Silva, 2014 e Mota et al., 2014, que também avaliaram argilas organofílicas em solventes orgânicos.

3.2.6. Argila Verde-Lodo Organofílica X Argila Brasgel Organofílica

Avaliando os resultados das curvas de difração de raios X e comparando as argilas Brasgel e Verde-Lodo organofilizadas observou-se que ambas as argilas apresentaram alterações nos espaçamentos basais após o tratamento químico aumentando o seu valor de forma significativa e comprovando a inserção do sal quaternário de amônio na sua estrutura. Observou-se também que ambas as argilas tiveram seus melhores resultados (valores maiores que 2 nm) quando tratadas com os sais Dodigen e Genamin.

Observando-se os resultados da capacidade de adsorção das argilas Brasgel e Verde-Lodo organofílicas é possível compará-las e perceber que o comportamento é semelhante. Todas as argilas modificadas adquiriram maior capacidade de adsorver os compostos orgânicos (gasolina, querosene e diesel) em relação à argila na sua forma natural. Relacionando os valores foi possível perceber que a argila Verde-Lodo na maior parte dos solventes orgânicos adsorveu com maior eficácia que a argila Brasgel.

Comparando-se as duas argilas: Brasgel e Verde-Lodo organofilizadas com os sais Praepagen, Dodigen e Genamin submetidas ao teste de Inchamento de Foster foi possível concluir que a argila Verde-Lodo de uma maneira geral expandiu mais que a argila Brasgel nos compostos orgânicos (gasolina, querosene e diesel).

Os resultados de capacidade de adsorção corroboram com o teste de Inchamento de Foster, confirmando o comportamento diante dos compostos orgânicos.

3.3. Referências

AKÇAY M., Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.280, p. 299- 304, 2004.

ARAÚJO, I. N., Modificação química da argila BSN 02 com surfactante Genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.74, 2013.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G., *Handbook of clay science*, Ed. Elsevier. v. 1, 2006.

CAILLÈRE, S., HÉNIN, S., Physical and chemical properties of phyllosilicates. In: LÉVY, F. Ed., *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*. Reidel, the Netherlands, p.185–268, 1976.

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

CHOY, J.H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W., New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. *Materials Letters*, v.33, p.143-147, 1997.

CUNHA, R. S. S., Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.102, 2013.

DÍAZ, F. R. V., Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, p.256, 1994.

EREN E., Removal of copper ions by modified Unye clay, *Turkey Journal of Hazardous Materials*. v.159, p.235–244, 2008.

FOSTER, M. D., Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 3, p. 2-3, 143-154, 1953.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V. DE.; SANTANA, L. N. L. DE.; NEVES, G. A. DE.; RODRIGUES, M. G. F., Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v.1, p.16-25, 2007.

GRIM, R. E., *Clay mineralogy*: McGraw-Hill Book Co., Inc., p.384, 1953.

GRIM, R.E., Propriedades das argilas: comportamento térmico. *Cerâmica*, v.9, p.1–10, 1963.

GRIM, R.E.; KULBICKI, G., Montmorillonite: high-temperature reactions and classification. *The American Mineralogist*. v.46, p.1329–1369, 1961.

HAJJAJI, M.; KACIM, S.; ALAMI, A.; BOUADILI, A.; MOUNTASSIR, M., Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. *Applied Clay Science* v.20, p.1-12, 2001.

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

LAGALY, G.; BERGAYA, F.; THENG, B.K.G., *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, Vol. 1, Elsevier Science, Amsterdam, 2006.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA S. M. L., Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica*, v.54, p.303-308, 2008.

MACKENZIE, R.C.; CAILLÈRE, S., The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soils. In: GIESEKING, J.E. Ed., *Soil Components. Inorganic Components 2* Springer-Verlag, Berlin, p. 529–572, 1975.

MOTA, M. F., Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos. *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande- PB*, p.74, 2010.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, F. M., Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. *Applied Clay Science*, Article In Press, 2014.

NGUYEN, V. N.; NGUYEN, T. D. C.; DAO, T. P.; THUAN, H. T.; BANG, D. N.; AHN, D. H., Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution. v.19, p 640-644, 2013.

OLIVEIRA G. C., de Utilização De Adsorventes (Carvão Ativado E Argilas Organofílicas) No Processo De Separação De Emulsões Óleo/Água. *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Campina Grande – PB*, p.83, 2012.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M., Performance of natural sodium Clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.6, p. 171-183, 2012.

PEREIRA K. R. O.; HANNA R. A.; VIANNA M. M. G. R.; PINTO C. A.; RODRIGUES M. G. F.; DIAZ F. R. V., Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of Petroleum-Derived Hydrocarbons. *Materials Research*. v.8, n.1, p. 77-80, 2005.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ F. R. V., Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v.2, p1-8, 2007.

QUEIROZ M. B.; RODRIGUES S. C. G.; LABORDE H. M.; RODRIGUES M. G. F., Swelling of Brazilian organoclays in some solvents with application in the petroleum industry. *Materials Science Forum*, v.660, p.1031-1036, 2010.

RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ F. R. V., Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petrol industry. *Materials Science Forum*. v. 660, p. 1037-1042, 2010(a).

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; DIAZ, F. R. V., Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.4 n. 2, p.49-58, 2010(b).

RUSSEL J. D.; FRASER A. R., *Infrared methods in Clay mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods*. 1st ed. London: Chapman & Hall 1994.

SHEN Y. H., Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, v. 44, p. 989-995, 2001.

SILVA, E. L., Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande - PB. p.71, 2014.

SORA, I. N.; ZAMPORI, L.; PELOSATO, R.; BOTTA, D.; DOTELLI, G.; VITELLI, M., Matrix optimization for hazardous organic waste sorption, *Applied Clay Science*, v.28, p.43-54, 2005.

SOUZA SANTOS P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v.1-3, 1992.

SUCHITHRA, P. S.; VAZHAYAL, L.; MOHAMED, A. P.; ANANTHAKUMAR, S., Mesoporous organic-inorganic hybrid aerogels through ultrasonic assisted sol-gel intercalation of silica-peg in bentonite for effective removal of dyes, volatile organic pollutants and petroleum products from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 200, p. 589-600, 2012.

TORRES R. M. S., Mechanochemical effects on physicochemical parameters of homoionic smectite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.127, p.135 -140, 1997.

VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; DIAZ F. R. V., Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)*, São Paulo-SP, 1860 – 1871, 2002

VILAR W. C. T.; BRITO A. L. F.; LABORDE H. M.; RODRIGUES M. G. F.; FERREIRA H. S., Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3, p. 39-47, 2009.

WANG C.C.; JUANG L.C.; LEE C.K.; HSU T.C.; LEE J.F.; CHAO H.P., Effects of exchanged surfactant on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* v.280, p.27-35, 2004.

WANG, C.; JIANG, X.; ZHOU, L.; GUANGQIANG X.; CHEN ZHENG, J.; MING D.; X, I. A. J., The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, v.219, p.469-477, 2013.

XI Y.; DING Z.; HE H.; FROST R. L., Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochimica*, v. 61, p. 515-525, 2005.

XI Y.; DING Z.; HE H.; FROST R.L., Structure of organoclays—an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.277, p.116-120, 2004.

ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R., Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed *p*-nitrophenol on HDTMA organoclays-implications for the removal of organic pollutants from water. *Spectrochimica Acta Part. v.69*, p.835-841, 2008.

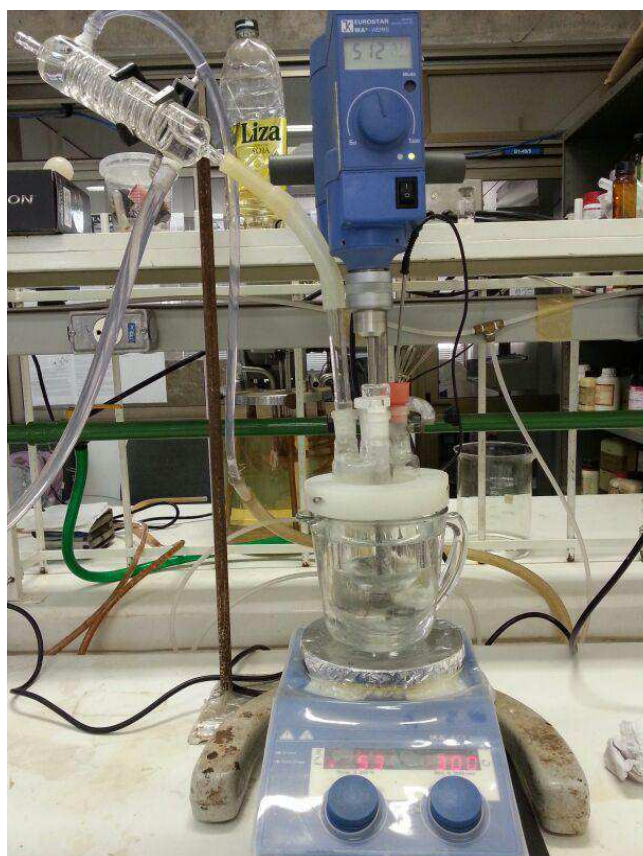
ZHANG, W. A.; CHEN, D. Z.; XU, H. Y.; SHEN, X. F.; FANG, Y. E., Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique. *European Polymer Journal*, v.39: p.2323-2328, 2003.

4. OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA *IN-SITU* VIA PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

4.1. Sistema Experimental

As reações de polimerização *in situ* em suspensão do pivalato de vinila foram conduzidas em um sistema experimental montado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), conforme pode ser observado na Figura 4.0.

FIGURA 4.0 Sistema experimental para reação de polimerização *in situ*.



As reações de polimerizações *in situ* em suspensão foram realizadas em um reator de vidro borossilicato, com capacidade de 250 mL equipado com condensador de refluxo, acoplado a um corrente de água fria. A tampa do reator possui quatro orifícios: um central, por onde foi introduzida a haste de agitação; um outro para o condensador de refluxo; um para o termopar; e um por onde foi realizada a alimentação dos reagentes ao longo da reação. Os orifícios que não foram utilizados

ao longo da reação eram vedados com tampas de vidro. Uma braçadeira foi usada para fixar a tampa junto ao reator. Para garantir a estabilidade do sistema durante a reação, o reator foi mantido seguro em um suporte de aço. A haste de agitação, com um impelidor tipo hélice com três pás, foi acoplada ao agitador mecânico IKA RW 20 digital (IKA Works, Inc., São Paulo, Brasil), que mantinha a rotação constante ao longo da reação na velocidade programada. O reator foi imerso em um recipiente de vidro contendo óleo de silicone. Este óleo foi aquecido por meio de uma chapa de aquecimento, até que a temperatura da solução contida no reator atingisse 80°C e assim permanecesse durante toda a reação de polimerização.

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1. Materiais

Os reagentes empregados na polimerização *in situ* em suspensão do pivalato de vinila, listados, foram utilizados diretamente como recebidos sem purificação adicional.

- ✓ Pivalato de Vinila, fornecido pela Aldrich (Sigma-Aldrich Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) com pureza mínima de 99%, usado como monômero.
- ✓ Peróxido de benzoíla (BPO, LUPEROX 78), com pureza de 75 wt-% (contendo 25 wt-% de água estabilizante, com oxigênio ativo equivalente a 5 wt-%) foi gentilmente doado pela Arkema Química Ltda, São Paulo, Brasil usado como iniciador.
- ✓ Poli(álcool vinílico) (PVA, DENKA POVAL B24 com grau de hidrólise na faixa de 86-89 %), foi gentilmente doado pela Denka, Tóquio, Japão.
- ✓ Água destilada, usada como fase contínua e para a lavagem do polímero final.
- ✓ Dodecilsulfato de sódio, fornecido pela Quimibrás (Quimibrás Indústrias Químicas S/A, Rio de Janeiro, Brasil) e a Hidroquinona, fornecida pela Merck (Rio de Janeiro, Brasil), foram utilizados para remoção de monômero residual e para inibir a continuidade da reação de polimerização no final do processo.

- ✓ Argilas Verde-Lodo e Brasgel modificadas com os sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin), utilizadas como cargas.

4.2.2. Metodologia Experimental

Nesta seção será descrito o procedimento experimental empregado nas polimerizações *in situ* em suspensão do pivalato de vinila, na presença de seis argilas (Brasgel ou Verde-Lodo) modificadas por diferentes sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin). Não foi adicionada mais de uma argila em uma mesma polimerização.

Inicialmente, para garantir a difusão do monômero na estrutura lamelar da argila modificada e expansão das micropartículas, antes da polimerização em suspensão foi realizado um estágio de acondicionamento entre os monômeros e as argilas organofílicas. Esse estágio é caracterizado pelo contato íntimo entre os constituintes (Argila, BPO e pivalato de vinila) por meio de agitação magnética vigorosa, a temperatura ambiente, por aproximadamente 15 horas.

Após o período de acondicionamento da argila com monômero e BPO, a reação de polimerização pôde então ser iniciada.

Adicionou-se à solução de PVA no reator e o sistema foi aquecido a partir do banho de óleo de silicone até que a solução atingisse 80°C com a agitação 500 rpm. Quando a temperatura atingiu 80°C, o conjunto (Argila+BPO+Monômero) foi então vertido no reator e a agitação aumentada para 1000 rpm. A temperatura do meio reacional foi controlada durante as 3 horas de reação para que se mantivesse estável em 80°C. Ao término da polimerização, a mistura reacional foi resfriada e lavada com a solução de dodecilsulfato de sódio e hidroquinona (solução de lavagem), a fim de eliminar o monômero residual e inibir a continuidade da polimerização.

Após o resfriamento, quando o meio reacional foi estabilizado, as partículas formadas foram filtradas e lavadas com solução de lavagem e colocadas em estufa a 60°C para secagem.

Até chegar aos parâmetros ideais das reações, testes preliminares foram realizados. Inicialmente, duas reações de polimerização foram realizadas apenas com o monômero puro, sem adição de argila (Brasgel ou Verde-Lodo) e utilizando 0,2 g de iniciador (BPO), 117 mL da solução ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de agente de suspensão (PVA B-24) e 50 g do monômero pivalato de vinila, variando apenas o tempo da reação, onde uma delas durou 3 horas e a outra 5 horas. Ambas as reações visualmente foram efetivadas com êxito. A partir destas reações foi fixado que o tempo de reação seria de 3 horas.

Porém, nas reações de polimerização seguintes ao se adicionar 5% da argila Brasgel modificada com o sal Praepagen ao processo, com os mesmos parâmetros, a reação se comportou de maneira distinta e visualmente sem êxito, formando uma massa viscosa com aproximadamente 10 minutos de reação impossibilitando a continuidade até o tempo determinado. Na Figura 4.1 é possível observar o material produzido:

FIGURA 4.1 Material obtido na polimerização *in situ* ao adicionar argila Brasgel organofílica utilizando solução de 1 g/L de PVA B-24.



Diante deste comportamento, optou-se por variar a concentração da solução do agente de suspensão (PVA) e iniciador (BPO) a fim de obter sucesso na reação com a adição da argila Brasgel. O valor da concentração da solução do agente de suspensão (PVA) foi aumentado de 1 g.L^{-1} para 2 g.L^{-1} e o valor do iniciador (BPO) foi aumentado de 0,2 para 0,25 g.

Ainda assim, nestas novas condições, a reação de polimerização com aproximadamente 10 minutos foi interrompida, pois assim como na reação anterior, se formou uma massa viscosa, como pode ser observada na Figura 4.2.

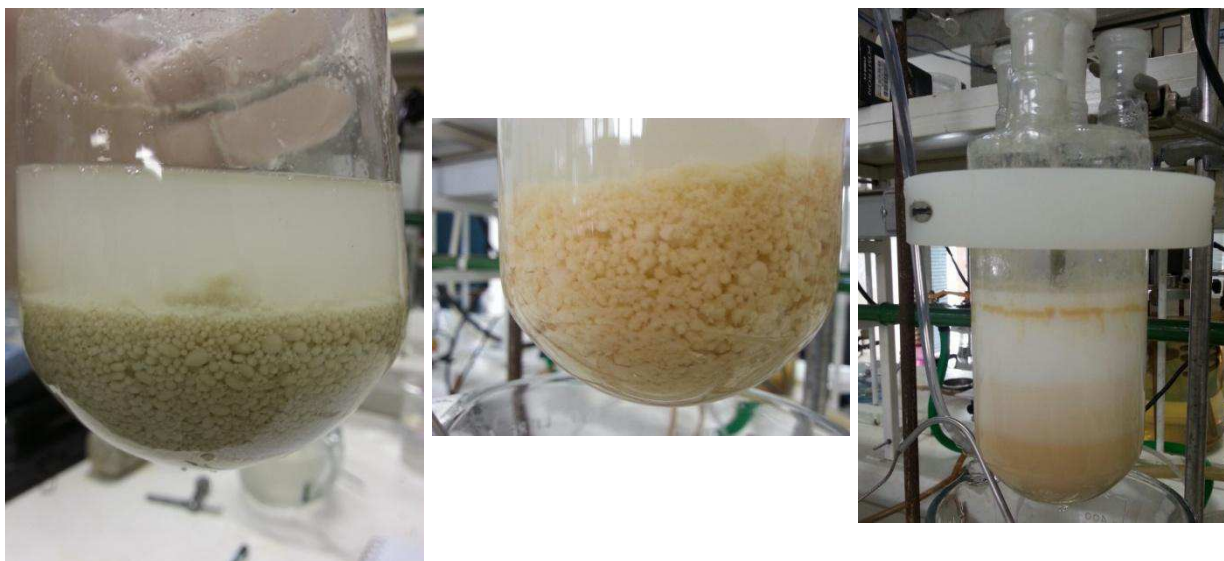
FIGURA 4.2 Material obtido nos testes preliminares da polimerização in situ ao adicionar argila Brasgel organofílica utilizando solução de 2 g/L de PVA B-24.



Desta forma, ao se avaliar a forma visual e acompanhando a reação nos seus 10 primeiros minutos, chegou-se a conclusão que havia quantidade reduzida de agente de suspensão (PVA) e poderia ser o fator chave para que o problema fosse resolvido. Foram fixados os parâmetros de 0,25 g de iniciador (BPO) e o valor da concentração da solução de agente de suspensão (PVA) foi aumentado de 2 g.L^{-1} para 16 g.L^{-1} obtendo assim reações estáveis durante as 3 horas e foi verificada a formação de partículas, como apresentadas na Figura 4.3.

A partir dos testes preliminares e com os parâmetros (concentração de agente de suspensão e iniciador) fixados foi possível dar continuidade aos testes com as argilas Brasgel e Verde-Lodo organofílicas.

FIGURA 4.3 Material obtido nas polimerizações *in situ* ao adicionar argila organofílica utilizando solução de 16 g/L de PVA B-24.



Na Tabela 4.0 estão apresentadas as reações obtidas, os tempos de reação determinados e as percentagens de argila em casa reação.

TABELA 4.0 Reações de polimerização, tempo de reação e percentagem de argila determinada para cada reação.

Reação	Material	Tempo (h)	Quantidade de argila (%)	Nomenclatura
1	Pivalato de Vinila puro	5	0%	PVi-5
2	Pivalato de Vinila puro	3	0%	PVi-3
3	Brasgel (Praepagen)	3	5%	BP-5%
4	Brasgel (Dodigen)	3	5%	BD-5%
5	Brasgel (Genamin)	3	5%	BG-5%
6	Verde-Lodo (Praepagen)	3	5%	VLP-5%
7	Verde-Lodo (Dodigen)	3	5%	VLD-5%

8	Verde-Lodo (Genamin)	3	5%	VLG-5%
9	Brasgel (Praepagen)	3	2,5%	BP-2,5%
10	Brasgel (Dodigen)	3	2,5%	BD-2,5%
11	Brasgel (Genamin)	3	2,5%	BG-2,5%
12	Verde-Lodo (Praepagen)	3	2,5%	VLP-2,5%
13	Verde-Lodo (Dodigen)	3	2,5%	VLD-2,5%
14	Verde-Lodo (Genamin)	3	2,5%	VLG-2,5%

Na Tabela 4.1 estão apresentadas a formulação básica e as condições reacionais empregadas na polimerização *in situ* em suspensão e na etapa de esfoliação das argilas Brasgel e Verde-Lodo organofílicas.

TABELA 4.1 Condições reacionais empregadas na polimerização *in situ* em suspensão do pivalato de vinila e argilas organofílicas.

Componentes	
Monômero (Pivalato de Vinila)	50 g
BPO	0,25 g
Solução de PVA (16 g/L)	117 mL
Solução de Lavagem (Hidroquinona/ dodecilsulfato de sódio/água destilada)	400 mL
Argila Organofílica	2,5 e 5% baseado no monômero
Condições do Acondicionamento	
Temperatura	Ambiente
Agitação	500 rpm
Tempo	15 horas
Condições da Polimerização	
Temperatura	80 °C
Agitação	1000 rpm
Tempo	3 horas

4.2.3. Caracterização dos nanocompósitos poli(pivalato de vinila)/argilas Brasgel e Verde-Lodo organofílicas.

As amostras de nanocompósitos poli(pivalato de vinila)/argilas Brasgel e Verde-Lodo foram caracterizadas a partir das seguintes técnicas:

- Difração de Raios X (DRX)
- Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)
- Análise Termogravimétrica (TG)
- Microscopia Óptica (MO)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

4.2.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Para analisar as Curvas de Raios X das amostras resultantes das reações de polimerização *in situ* em suspensão foi utilizado o mesmo equipamento e as mesmas condições apresentadas em 3.1.3.1.

4.2.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)

Os espectros de FTIR foram obtidos em comprimentos de onda na faixa de 600-4000 cm^{-1} e com resolução de 2 cm^{-1} . A análise foi realizada pelo método ATR. Os materiais foram previamente secos em estufa a 105°C por 3h e colocados nos porta amostras. O equipamento utilizado foi Espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

4.2.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas dos nanocompósitos poliméricos foram realizadas em equipamento da Shimadzu, modelo TG-60H. Nos ensaios, utilizou-se

uma massa de amostra de 8,0 a 10,0 mg colocada em cadinhos de platina. As análises foram feitas sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 30 mL/min⁻¹ e aquecimento foi de 40°C a 800°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min⁻¹.

4.2.3.4. Microscopia Óptica (MO)

A morfologia dos materiais obtidos foram analisadas através de Microscopia Óptica em microscópio ótico trinocular da Carl Zeiss, modelo Axio Imager A2 (Carl Zeiss Microscopy, EUA).

4.2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas poliméricas foi determinada através de microscopia eletrônica de varredura (Jeol, modelo JSM-7001F, Tóquio, Japão).

4.2.3.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A caracterização térmica das amostras foi realizada com um calorímetro Shimadzu DSC-60 (Shimadzu Scientific Instruments), sob atmosfera de nitrogênio. As análises seguiram o mesmo perfil: rampa de aquecimento de -80 °C a 200 °C, arrefecimento de 200 °C a -80 °C, e uma outra rampa de aquecimento de -80 °C a 200 °C. As taxas de aquecimento e arrefecimento foram constantes (10 ° C/ min⁻¹) e os dados obtidos a partir da segunda rampa de aquecimento foram utilizadas para determinar a temperatura de transição vítrea.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Difração de raios X

De acordo com o tipo de dispersão da argila no polímero, três tipo de morfologias podem ser produzidos: microcompósitos, nanocompósitos intercalados e nanocompósitos esfoliados. No microcompósito, o polímero não penetra nas lamelas

da argila e a argila age como uma carga em um compósito convencional, ou seja, a estrutura do nanocompósito é formada por tactóides de argila com as camadas agregadas na forma não intercalada. Um nanocompósito intercalado é obtido quando o polímero penetra nas lamelas da argila e o registro entre as camadas é mantido. Em um sistema esfoliado, também conhecido como delaminado, uma excelente nanodispersão do silicato em camadas dentro da matriz polimérica é acompanhada por uma perda do registro entre as camadas, e neste caso, a ordem do empilhamento das camadas da argila é completamente perdida (RAO & POCHAN, 2007; MANZI-NSHUTI & WILKIE, 2007; ANADÃO, 2012).

A curva de raios X permite determinar a distância entre as camadas das esmectitas e identificar se as lamelas se encontram dispersas ou se a estrutura ordenada está mantida na matriz polimérica, formando nanocompósitos esfoliados ou intercalados respectivamente. A presença do pico na curva da difração de raios X do nanocompósito polimérico em posição próxima ao pico da curva de difração de raios X da argila (entre 1° e 5°) demonstra a intercalação de cadeias poliméricas entre as lamelas da argila (ANADÃO, 2012).

A introdução do polímero entre as camadas da argila e o conseqüente aumento no espaçamento interlamelar provoca um deslocamento do pico característico do plano $d_{(001)}$ para ângulos menores. Caso a introdução do polímero aumente a distância entre as camadas além de um valor limite, fica impossibilitada a visualização do pico característico do plano $d_{(001)}$. A inexistência do pico normalmente indica a formação de uma estrutura esfoliada (RAY & OKAMOTO, 2003; RAMOS FILHO et al., 2005; ANADÃO, 2012).

Nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 são apresentadas as curvas de difração de raios X dos materiais obtidos através da polimerização *in situ* adicionando 5% e 2,5% de argilas Verde-Lodo e Brasgel organofilizadas com os distintos sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin).

Os picos localizados próximo dos valores $2\theta=8^\circ$ e $2\theta=17^\circ$ em todos os difratogramas referem-se à matriz do poli(pivalato de vinila). Para determinar o grau de dispersão da argila na matriz é preciso observar a existência de algum pico de difração característico (entre 2° e 10°) no qual os picos da argila Brasgel e Verde-

Lodo se encontram, conforme foi apresentado nos difratogramas das argilas nas Figuras 3.3 e 3.4.

As Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 mostram o comparativo entre os valores de espaçamentos basais das amostras, diferenciando as argilas (Brasgel e Verde-Lodo) modificadas com os três sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin) e o poli(pivalato de vinila) sem adição de argila.

FIGURA 4.4 Curvas de raios X referentes ao material obtido com 5% de argila Verde-Lodo organofílica

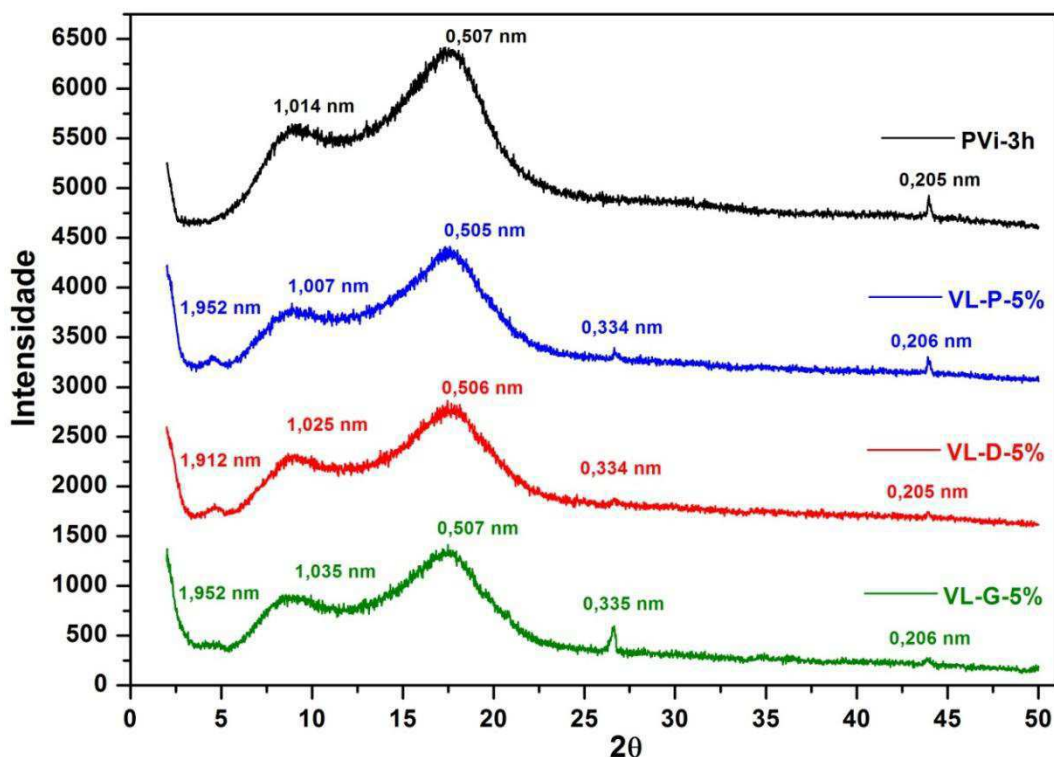


TABELA 4.2 Valores de espaçamento basal e diferença entre espaço final (nanocompósito) e inicial (argila) para a 5% de Verde-Lodo Organofílica.

Amostra	$d_{(001)}$ Argila (nm)	$d_{(001)}$ (nm)	Δd
VL-P-5%	1,962	1,952	-0,01
VL-D-5%	2,249	1,912	-0,337
VL-G-5%	2,492	1,952	-0,54

De acordo com a Figura 4.4 e a Tabela 4.2, onde são apresentados os valores de espaçamento basal $d_{(001)}$ para as amostras que foram adicionadas 5% de argila Verde-Lodo modificada com os sais: Praepagen, Dodigen e Genamin, é

possível observar a presença de picos em torno de $2\theta=4,5^\circ$ que corresponde ao espaçamento basal de aproximadamente 1,9 nm. Isto indica que após a reação de polimerização não ocorreu deslocamento significativo do pico característico das argilas organofílicas, apresentando espaçamento basal semelhante. A presença do pico no nanocompósito polimérico demonstra intercalação de cadeias poliméricas entre as lamelas da argila.

FIGURA 4.5 Curvas de raios X referentes ao material com 2,5% de argila Verde-Lodo organofílica

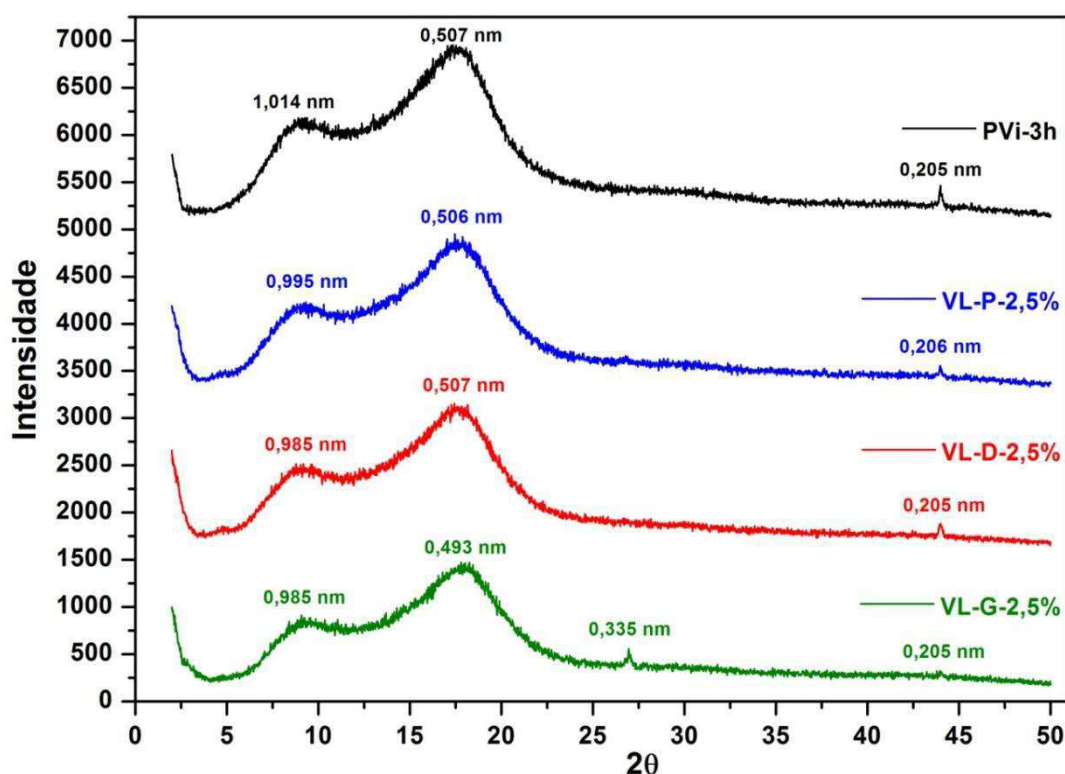


TABELA 4.3 Valores de espaçamento basal e diferença entre espaço final (nanocompósito) e inicial (argila) para 2,5% de Verde-Lodo Organofílica.

Amostra	$d_{(001)}$ Argila (nm)	$d_{(001)}$ (nm)	Δd
VL-P-2,5%	1,962	-	-
VL-D-2,5%	2,249	-	-
VL-G-2,5%	2,492	-	-

Observando a Figura 4.5 e a Tabela 4.3, referentes ao resultado dos materiais ao qual foram adicionados 2,5% da argila Verde-Lodo organofilizadas

com Praepagen, Dodigen e Genamin, são perceptíveis a ausência do pico característico da argila organofílica para as três amostras e quando, após a incorporação do poli(pivalato de vinila), o pico correspondente ao espaçamento basal desaparece, isto representa um forte indicativo de que as lamelas da argila se encontram completamente dispersas e afastadas uma das outras. Neste caso, os materiais podem ser considerados nanocompósitos e os mesmos podem ser classificados como esfoliados.

FIGURA 4.6 Curvas de raios X referentes ao material com 5% de argila Brasgel organofílica

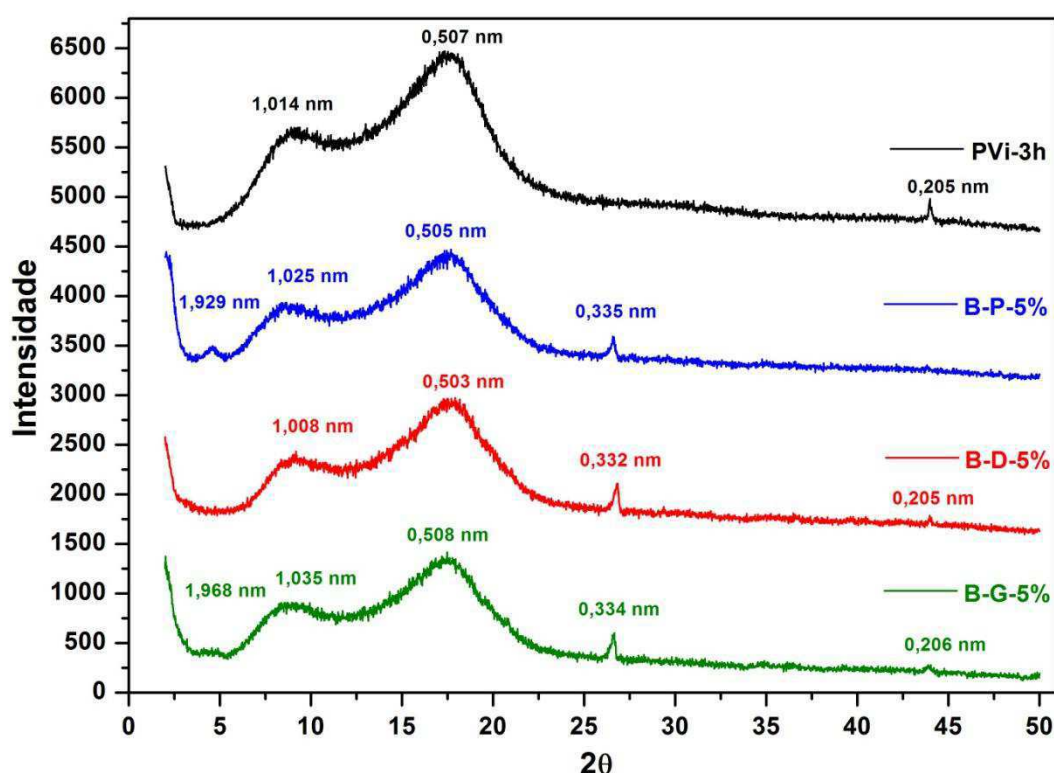


TABELA 4.4 Valores de espaçamento basal e diferença entre espaço final (nanocompósito) e inicial (argila) para 5% de Brasgel Organofílica.

<i>Amostra</i>	<i>d₍₀₀₁₎ Argila (nm)</i>	<i>d₍₀₀₁₎ (nm)</i>	<i>Δd</i>
B-P-5%	1,966	1,929	-0,037
B-D-5%	2,396	-	-
B-G-5%	2,131	1,968	-0,163

De acordo com a Figura 4.6 e a Tabela 4.4, observados os valores de espaçamento basal $d_{(001)}$ para as amostras que foram adicionadas 5% de argila

Brasgel modificadas com os sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin), é possível verificar a presença de picos em torno de $2\theta=4,5^\circ$ nas amostras B-P-5% e B-G-5%, pode-se observar que não ocorreu variação significativa, sendo ambos os picos correspondentes a um espaçamento basal em torno de 1,9 nm. Ou seja, pode-se indicar a intercalação de cadeias poliméricas entre as lamelas da argila. Ainda é possível observar a ausência do pico característico da argila na amostra B-D-5% indicando a formação de uma estrutura esfoliada.

FIGURA 4.7 Curva de raios X referentes às amostras com 2,5% de argila Brasgel organofílica

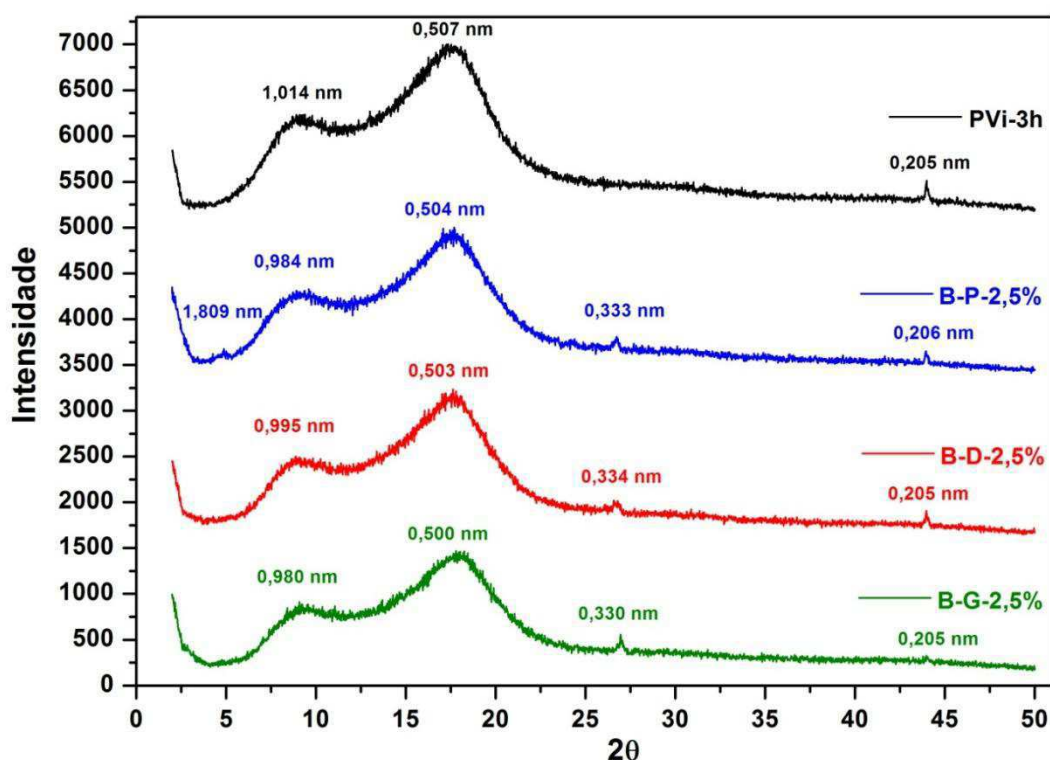


TABELA 4.5 Valores de espaçamento basal e diferença entre espaço final (nanocompósito) e inicial (argila) para 2,5% de Brasgel Organofílica.

Amostra	$d_{(001)}$ Argila (nm)	$d_{(001)}$ (nm)	Δd
B-P-2,5%	1,966	1,809	-0,157
B-D-2,5%	2,396	-	-
B-G-2,5%	2,131	-	-

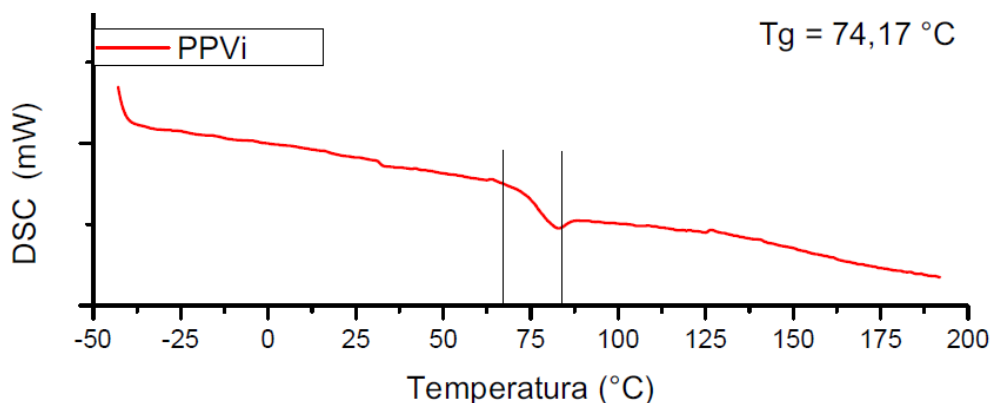
Avaliando a Figura 4.7 e a Tabela 4.5, onde estão expostos os resultados das amostras provenientes das reações adicionando 2,5% de argila Brasgel organofilizadas com os surfactantes Praepagen, Dodigen e Genamin, verificou-se o aparecimento do pico característico da amostra polimerizada com 2,5% argila Brasgel tratada com o sal Praepagen, localizado em $2\theta=4,88^\circ$ que corresponde ao espaçamento basal de 1,809nm, valor próximo ao da argila (1,966 nm) indicando assim a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila.

As argilas Brasgel modificadas com os sais Dodigen e Genamin pode-se observar a ausência dos picos indicando o esfoliamento das amostras, ou seja, as lamelas da argila se encontram completamente dispersas e afastadas uma das outras.

4.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é uma análise térmica que registra o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. A obtenção de nanocompósitos geralmente acarreta o desenvolvimento de melhores propriedades, sendo assim as propriedades térmicas dos nanocompósitos polímero/argila foram analisadas a partir da análise de DSC para a determinação das temperaturas vítreas (T_g) dos materiais obtidos e encontram-se apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9 e na Tabela 4.6.

FIGURA 4.8 Curva de DSC das amostra de poli(pivalato de vinila) sem adição de argila.



O efeito da incorporação de argila modificada na temperatura vítrea (T_g) de nanocompósitos polímero/argila tem sido amplamente estudado por pesquisadores.

Alguns deles atribuem o aumento no valor da Tg (YASMIN, et al., 2003; ZHANG, et al., 2007), enquanto outros observaram uma ligeira diminuição ou nenhuma alteração nos valores de Tg (GRUPTA, et al., 2007; JIA, et al., 2007). O aumento da Tg tem sido reportado ao retardamento do movimento molecular devido a interação das cadeias poliméricas com a alta área superficial da argila dispersa na matriz e a redução tem sido atribuída a fatores com efeito plastificante dos íons orgânicos empregados na organofilização da argila, ruptura da estrutura reticulada ou aprisionamento do monômeros residuais nas lamelas da argila (ZHANG, et al., 2007). No presente trabalho observou-se aumento de aproximadamente 2°C na Tg de duas amostras de nanocompósito poli(pivalato de vinila)/argila: B-G-5% e VL-G-5%. A amostra VL-D-5% apresentou um aumento pouco significativo, 74,80°C e todas as outras amostras apresentaram diminuição no valor da Tg.

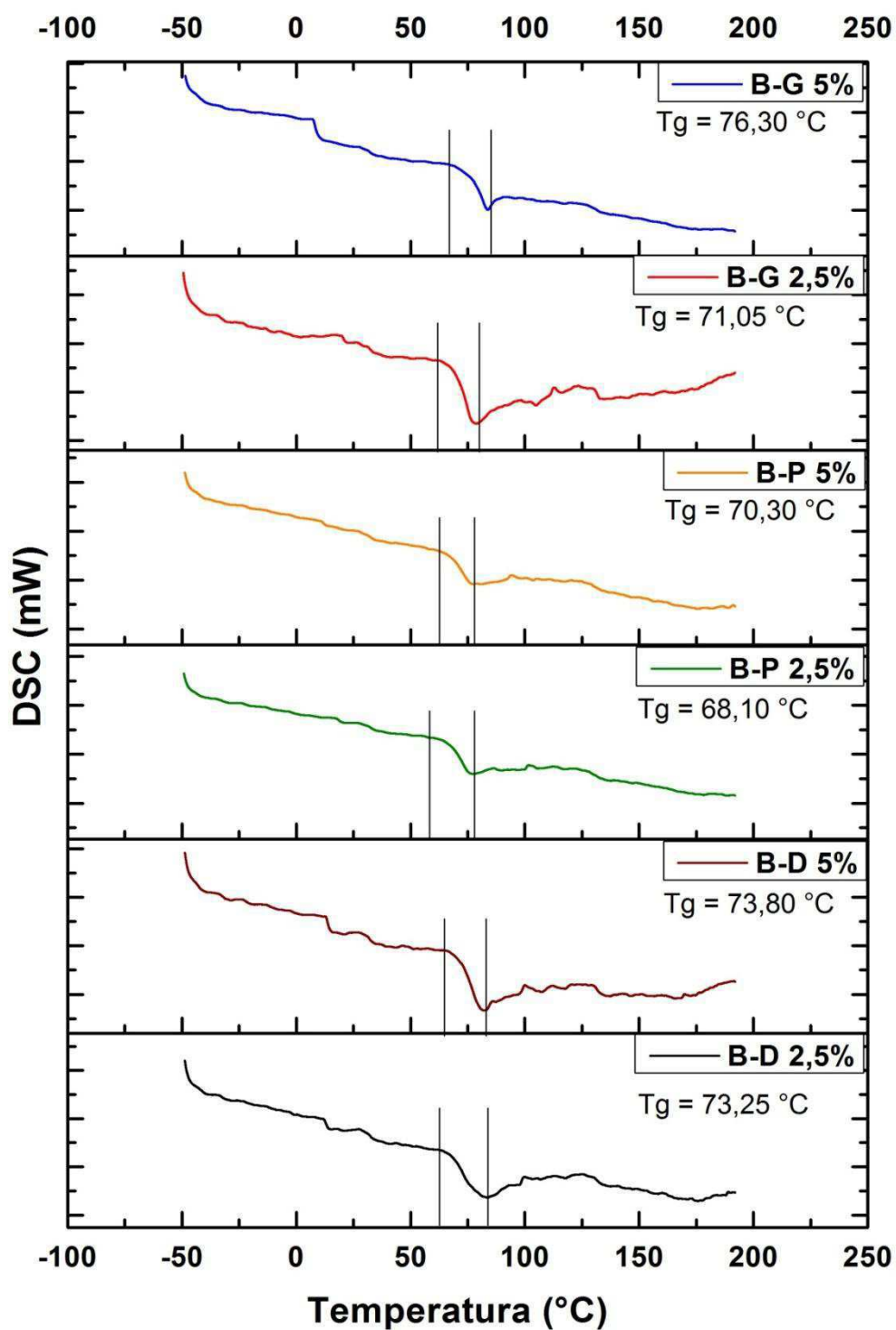
Na Tabela 4.6 estão apresentadas as conversões e as temperaturas de transição vítrea (Tg) dos materiais poliméricos observadas para cada condição experimental avaliada.

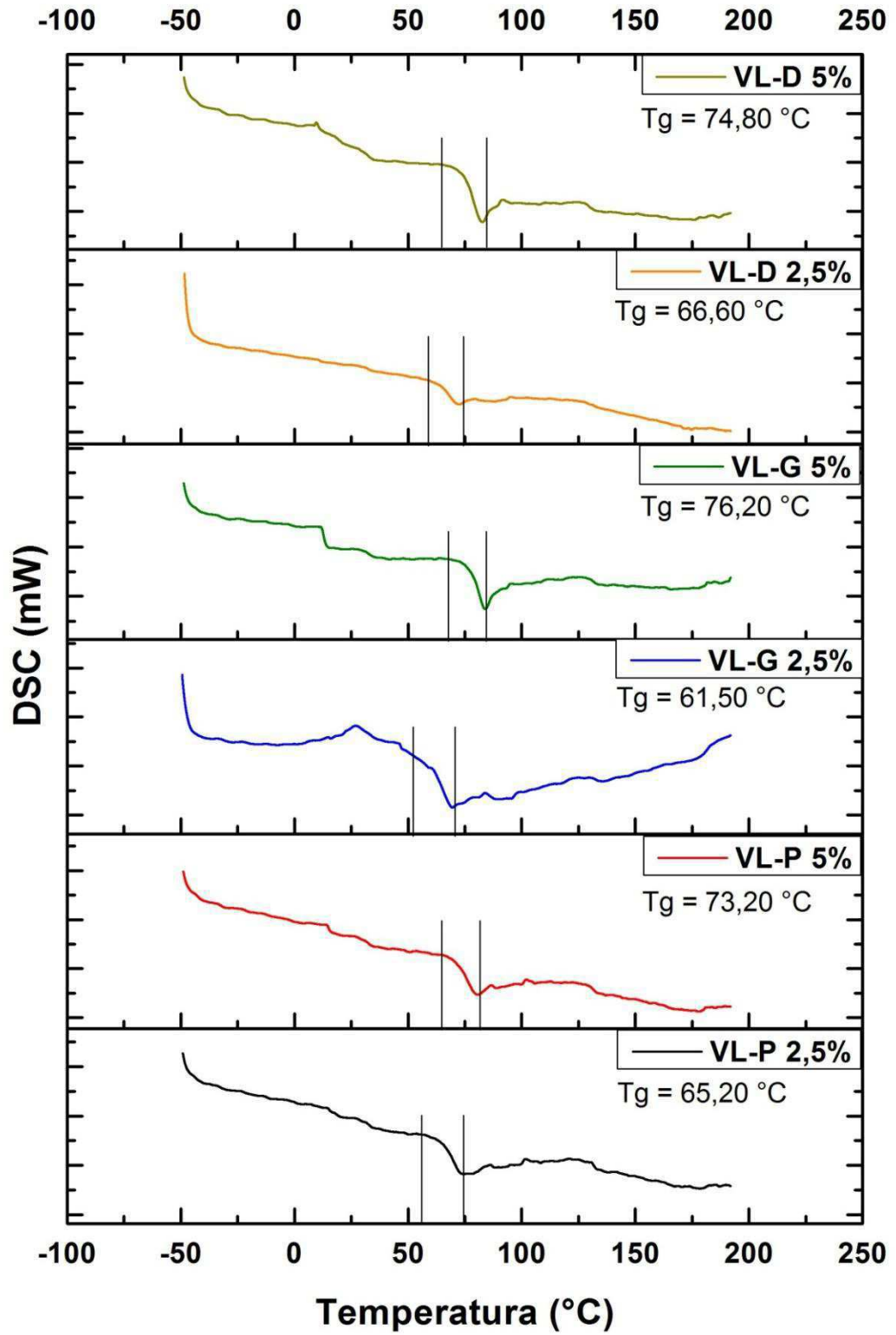
TABELA 4.6 Temperaturas vítreas e conversões das amostras de poli(pivalato de vinila) puro e do nanocompósito poli(pivalato de vinila)/argila com 5% e 2,5% das argilas Brasgel e Verde-Lodo organofílicas.

Amostra	Concentração	Conversão	Tg(°C)
P-PVi	0%	77	74,17
B-P	5%	78,94	70,30
B-D	5%	92,48	73,80
B-G	5%	70,81	76,30
B-P	2,5%	75,36	68,10
B-D	2,5%	79,37	73,25
B-G	2,5%	86,07	71,05
VL-P	5%	83,31	73,20
VL-D	5%	62,77	74,80
VL-G	5%	82,35	76,20
VL-P	2,5%	80,23	65,20
VL-D	2,5%	82,49	66,60
VL-G	2,5%	72,14	61,50

Diante dos resultados apresentados na Tabela relacionados a conversão, o valor mais elevado foi obtido pela amostra com 5% de argila Brasgel (Dodigen) com 92% de conversão.

FIGURA 4.9 Curvas de DSC das amostras de nanocompósitos com 5% e 2,5% das argilas Brasgel (A) e Verde-Lodo (B) organofílicas.

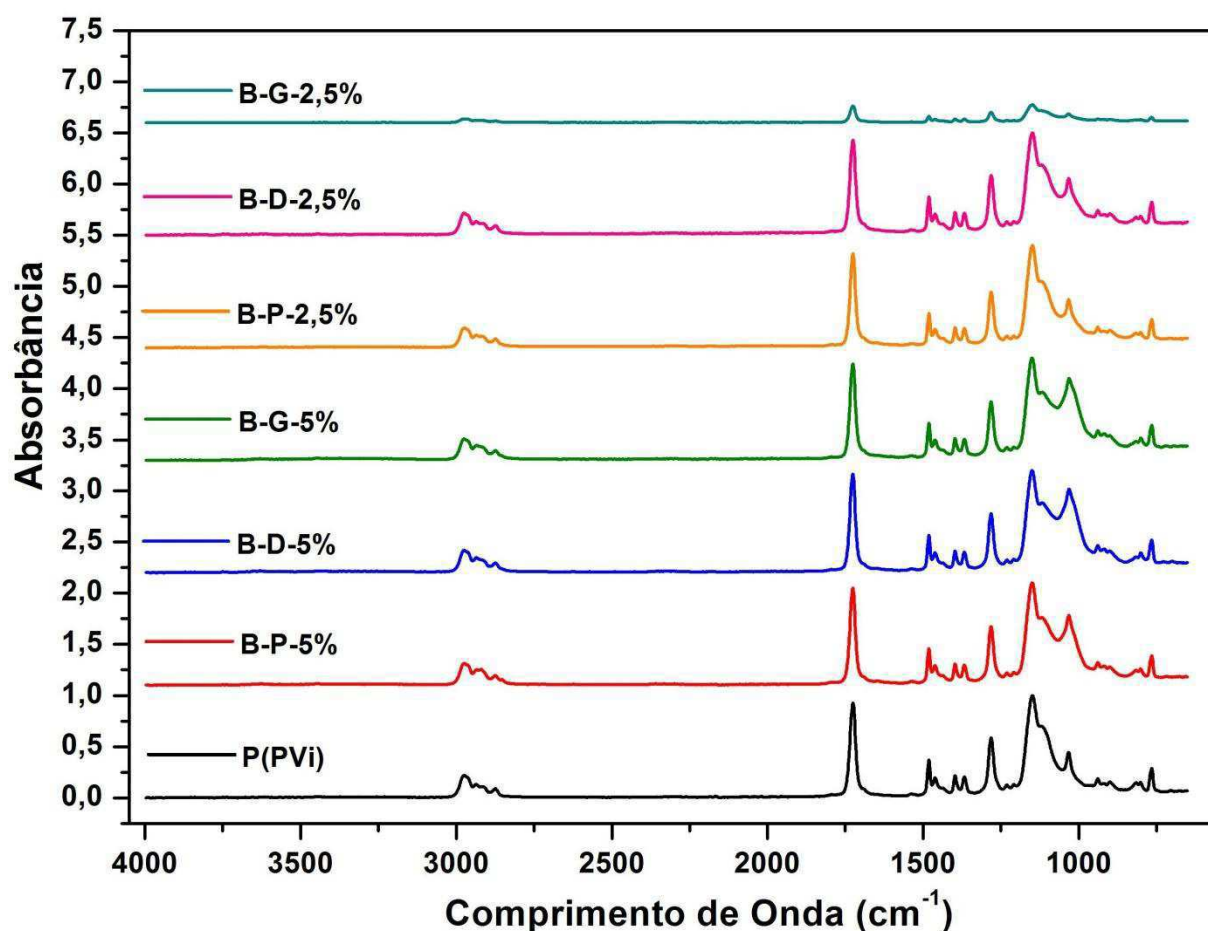




4.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)

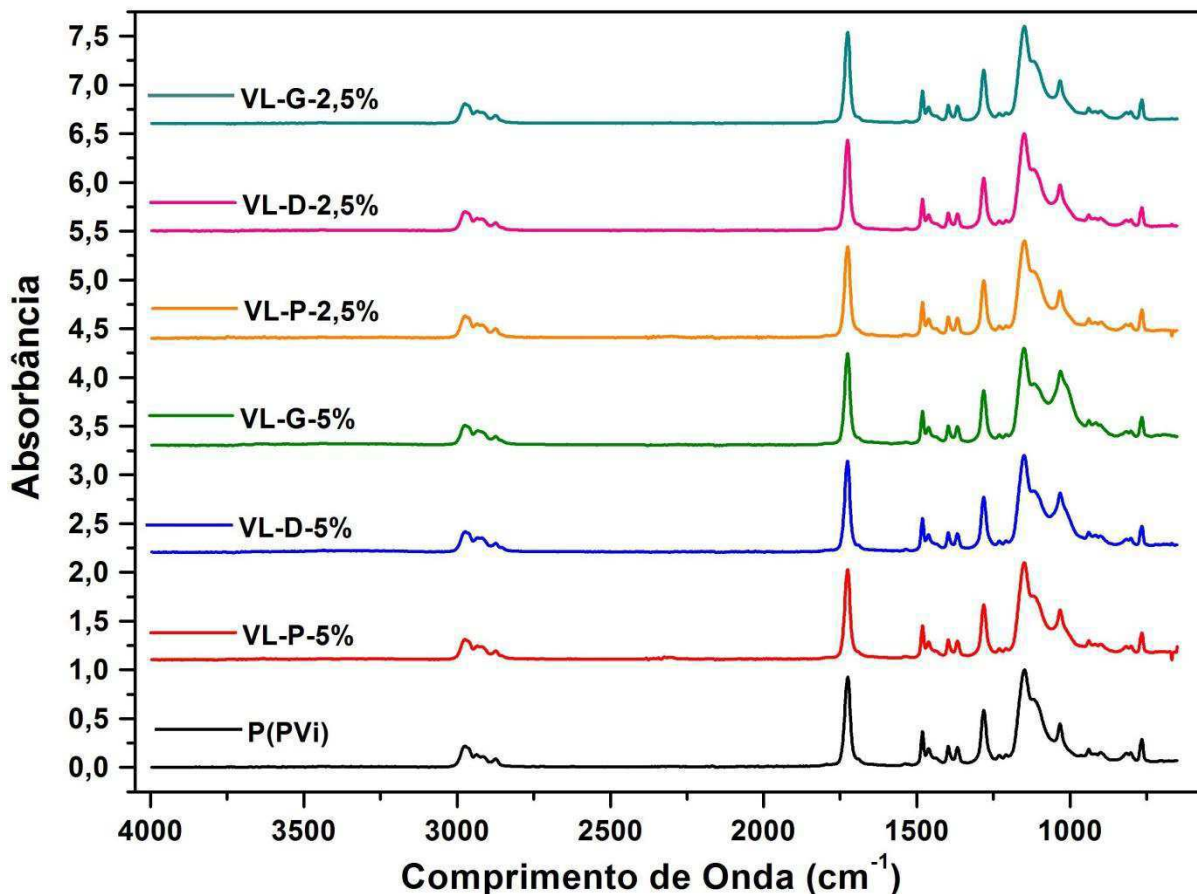
As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho do poli(pivalato de vinila) puro e dos nanocompósitos gerados a partir da adição de 2,5% e 5% das argilas Brasgel e Verde-Lodo organofilizadas com os sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Genamin) estão apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11.

FIGURA 4.10 Espectros na região do infravermelho dos nanocompósitos poli(pivalato de vinila)/argilas Brasgel organofílicas.



Podem ser observados os picos característicos do P(PVi) como a banda próxima a 1724 cm^{-1} referente a deformação axial do grupo $\text{C}=\text{O}$, as bandas em 1028 cm^{-1} , 1146 cm^{-1} e 1283 cm^{-1} referentes aos estiramentos do grupo $\text{C}-\text{O}$ e a banda presente em 2975 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do grupo CH_2 .

FIGURA 4.11 Espectros na região do infravermelho dos nanocompósitos poli(pivalato de vinila)/argilas Verde-Lodo organofílicas.



Nas Figuras 4.10 e 4.11 são mostrados os espectros de absorção de infravermelho para os nanocompósitos obtidos, os quais contêm concentrações de argilas Brasgel e Verde-Lodo iguais a 2,5% e 5%. Percebe-se que os espectros dos nanocompósitos são muito similares ao espectro obtido para o Poli(pivalato de vinila), independente da concentração da argila introduzida na matriz polimérica do P-PVi.

4.3.4. Análise Termogravimétrica (TG)

Nas Figuras 4.12 e 4.13 são mostradas curvas termogravimétricas para o P(PVi) puro e para os nanocompósitos poliméricos reforçados com as argilas organofílicas (Brasgel e Verde-Lodo). Na Tabela 4.7 são apresentadas as principais informações da análise termogravimétrica obtida.

FIGURA 4.12 Curvas de TG das amostras de nanocompósitos com 5% e 2,5% de argila Brasgel organofílica.

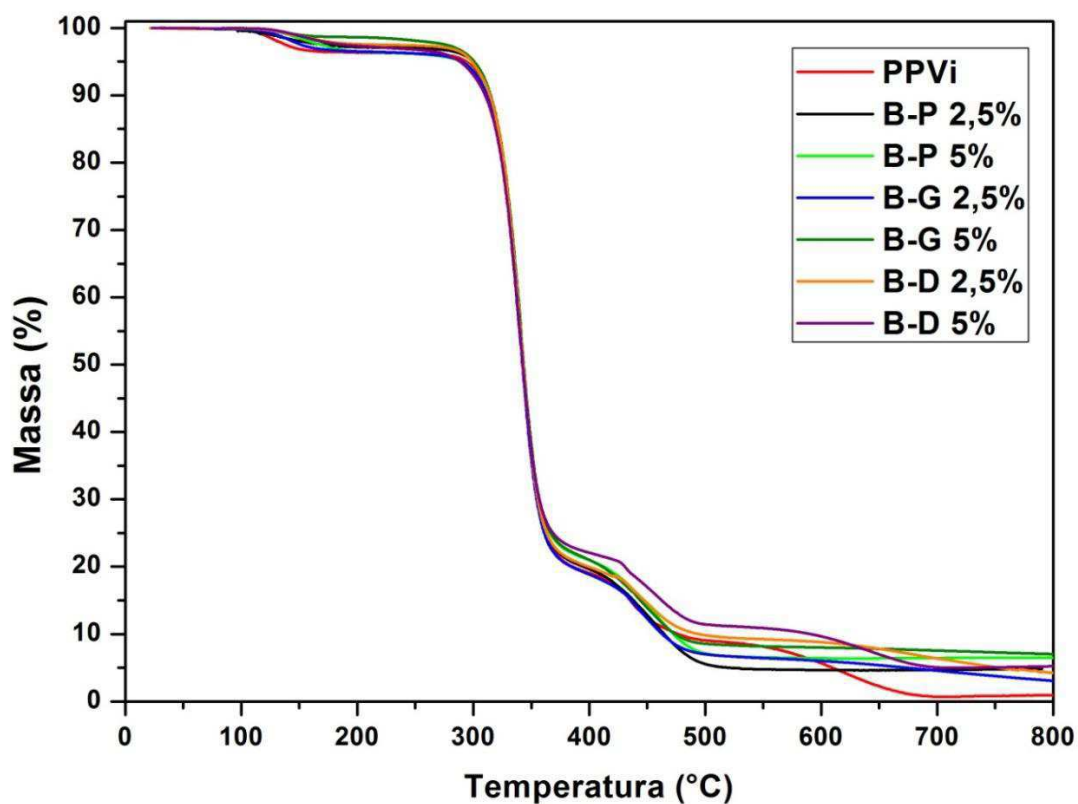
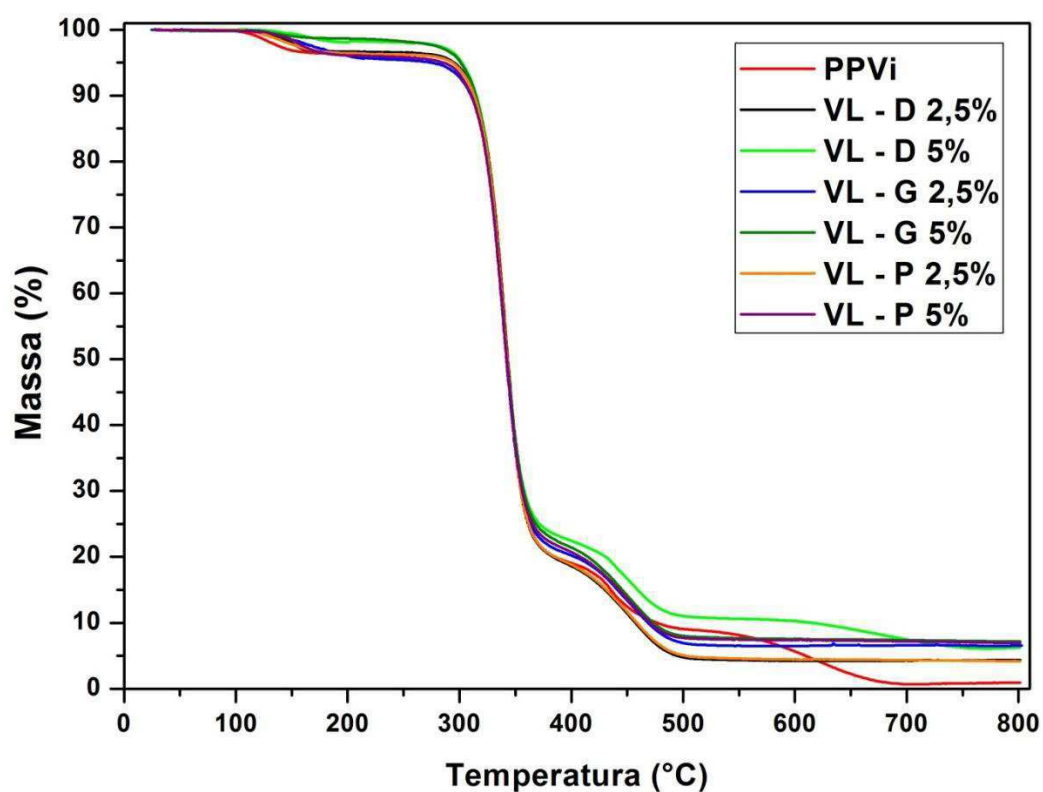


FIGURA 4.13 Curvas de TG das amostras de nanocompósitos com 5% e 2,5% de argila Verde-Lodo organofílica.



É possível avaliar a partir das Figuras 4.12, 4.13 e pela Tabela 4.7 que os nanocompósitos apresentaram temperatura inicial de decomposição térmica (T_{10}) muito parecida com aquela encontrada para o poli(pivalato de vinila) puro. Quando 50% de perda de massa (T_{50}) foi um ponto de comparação, as amostras contendo argila organofílica não apresentaram alterações significativas na temperatura de degradação em relação ao polímero puro.

As temperaturas máximas de decomposição (T_D) para os nanocompósitos onde as argilas organofílicas foram utilizadas como cargas não apresentaram melhorias na estabilidade térmica quando comparadas com a temperatura do poli(pivalato de vinila) puro, apresentaram apenas uma leve diminuição no valor da temperatura, variando a diminuição de 3 a 10 °C.

Zhao et al. (2006), em estudos com nanocompósitos polímero/argila, concluíram que a argila organofílica tem duas funções na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila, que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra, é o efeito catalítico da argila que pode provocar a degradação da matriz polimérica, diminuindo a estabilidade térmica. No estudo do presente trabalho, aparentemente o segundo efeito foi observado, a argila organofílica provocou a degradação da matriz polimérica, diminuindo assim a estabilidade térmica. Outros trabalhos existentes na literatura não encontraram nenhuma diferença na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila organofílica (GILMAN et al., 1997, FORNES et al., 2001, PRAMODA et al., 2003).

TABELA 4.7 Temperaturas de degradação para o poli(pivalato de vinila) puro e das amostras contendo 2,5% e 5% de argila organofílica (Brasgel e Verde-Lodo)

Amostra	T_{10}(°C)	T_{50}(°C)	T_D(°C)
P-PVi	314	343	510
B-P-5%	313	349	502
B-D-5%	312	341	507
B-G-5%	314	341	502
B-P-2,5%	314	343	507
B-D-2,5%	315	343	504
B-G-2,5%	311	343	504

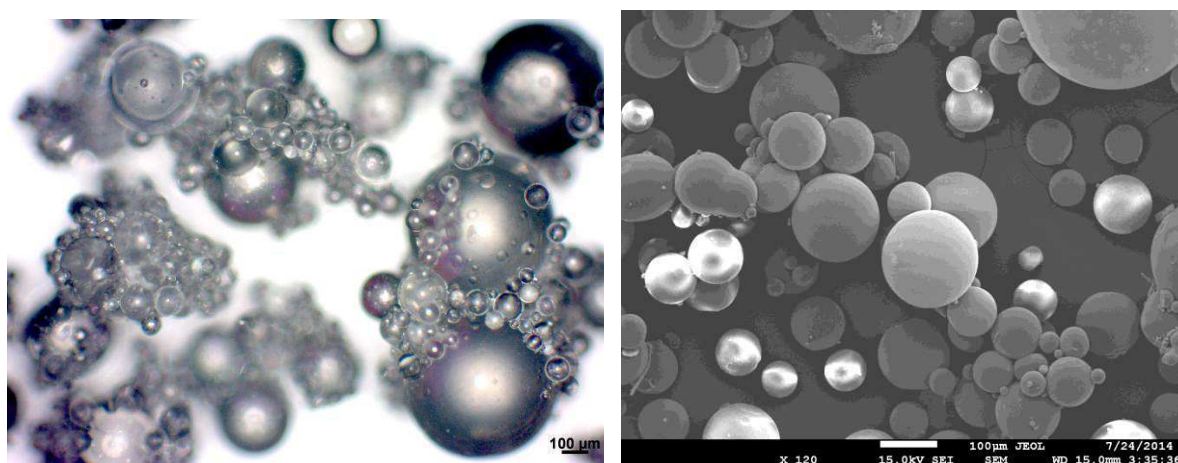
VL-P-5%	311	341	506
VL-D-5%	315	341	500
VL-G-5%	314	339	504
VL-P-2,5%	311	333	507
VL-D-2,5%	314	343	509
VL-G-2,5%	311	341	501

4.3.5. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras de 4.14 a 4.26 estão apresentadas as micrografias obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de poli(pivalato de vinila) puro e das que contém argilas Verde-Lodo e Brasgel organofílicas.

Na Figura 4.14, onde estão apresentadas as imagens obtidas por MEV do poli(pivalato de vinila) sem adição de argila modificada, é possível observar partículas esféricas e com a superfície lisa.

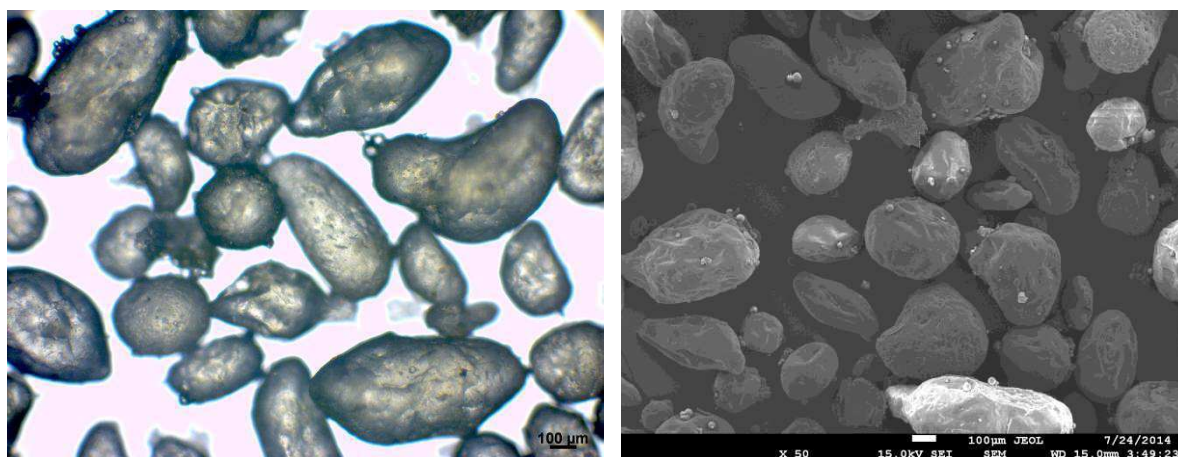
FIGURA 4.14 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de P-PVi puro.



Na Figura 4.15, onde estão apresentadas as imagens de MO e MEV-de poli(pivalato de vinila) com 5% de Brasgel modificada com o sal Praepagen (B-5%-

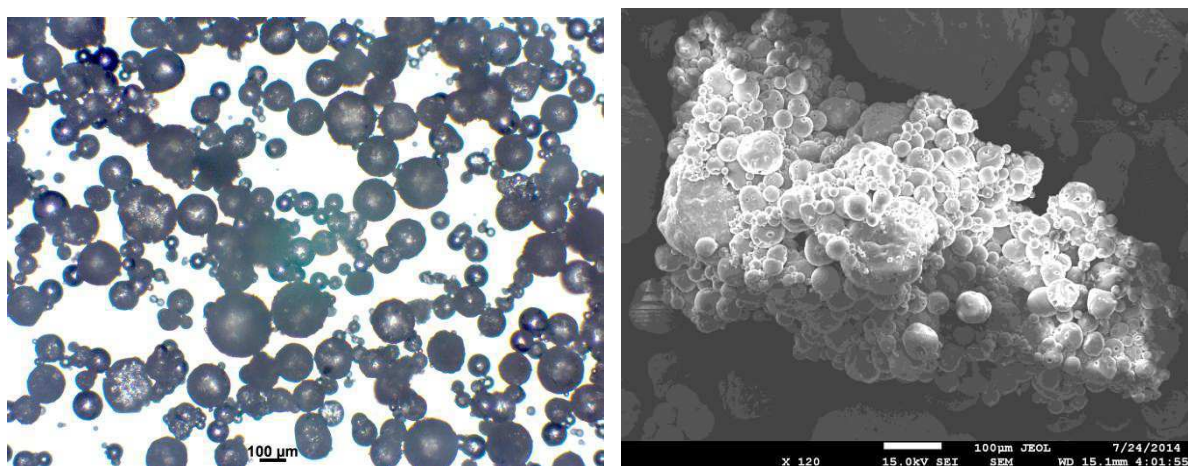
P), é possível observar a obtenção de partículas irregulares, apresentando assim uma forma ovalada. E ainda comparando a amostra B-5%-P com o poli(pivalato de vinila) puro temos a notória diferença no tamanho da partícula, ao ter argila em sua estrutura o tamanho da partícula é nitidamente maior que a amostra sem argila.

FIGURA 4.15 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-P-5%.



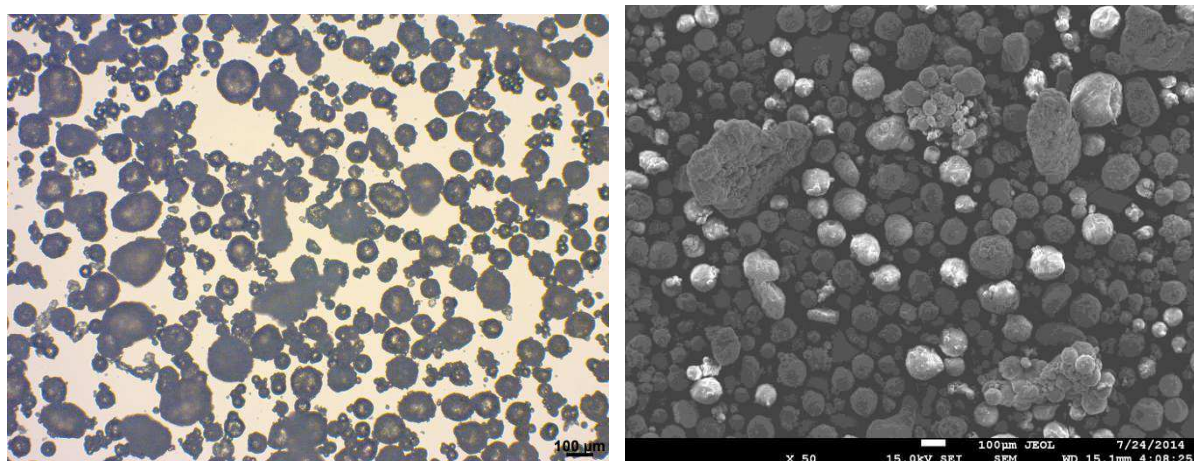
Para o nanocompósito utilizando 5% de argila Brasgel organofilizada com o sal Dodigen as imagens obtidas por MO e o MEV estão apresentadas na Figura 4.16 e comparando as microscopias com o poli(pivalato de vinila) puro observa-se partículas irregulares e com tamanho de partícula maior.

FIGURA 4.16 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-D-5%.



Na Figura 4.17 estão apresentadas as imagens obtidas por MO e o MEV do nanocompósito polímero/argila com 5% de argila Brasgel modificada com o sal Genamin o comportamento é semelhante, partículas irregulares e maiores quando comparada com o poli(pivalato de vinila) puro.

FIGURA 4.17 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-G-5%.



Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 estão apresentadas as imagens de MO e MEV das amostras de nanocompósitos polímero/argila com 5% de argila Verde-Lodo modificadas com os sais Praepagen, Dodigen e Genamin respectivamente. As amostras apresentam comportamentos semelhantes. Observa-se, assim como nas amostras com a argila Brasgel, alteração na morfologia após a adição da argila indicando partículas irregulares e nitidamente maiores.

FIGURA 4.18 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-P-5%.

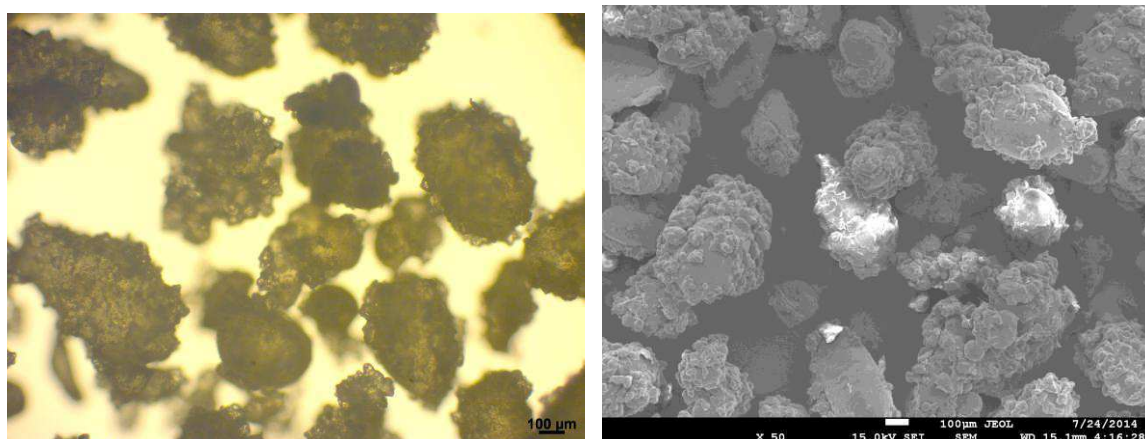


FIGURA 4.19 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-D-5%.

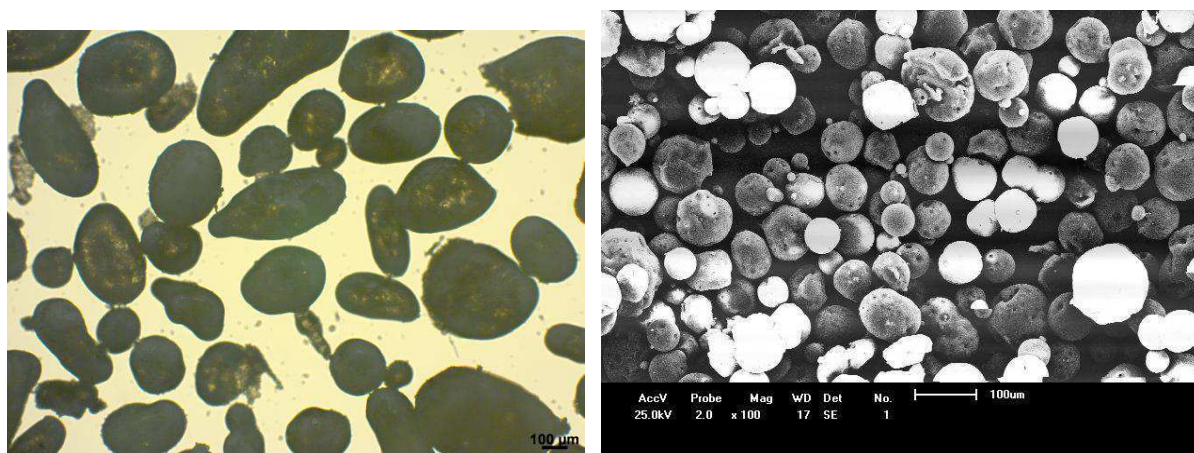
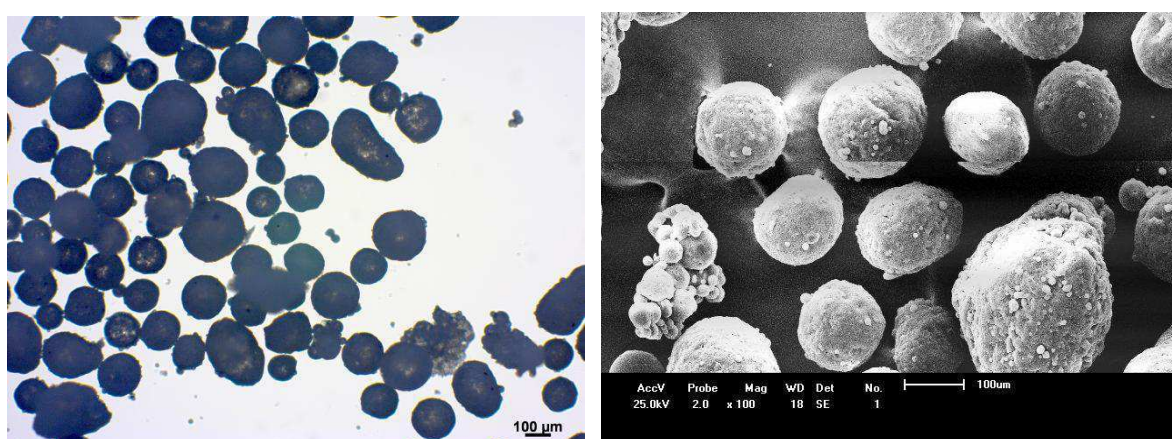


FIGURA 4.20 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-G-5%.



A partir das Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, pode-se verificar o comportamento morfológico das amostras de nanocompósitos polímero/argila contendo 2,5% de argila Brasgel modificadas com os sais quaternários de amônio Praepagen, Dodigen e Genamin respectivamente. Segundo KIM et al. (2005), ao adicionar 2% de argila bentonita obtiveram partículas esféricas de poli(metacrilato de metila), porém ao aumentar essa percentagem, ou seja, para concentrações maiores de argila, a morfologia das partículas se tornou irregular. O tamanho das partículas e a viscosidade do sistema aumentaram significativamente na presença da argila.

O mesmo pode ser observado na morfologia das amostras utilizando 2,5% da argila Brasgel organofílicas, partículas irregulares.

FIGURA 4.21 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) da amostra B-P-2,5%.

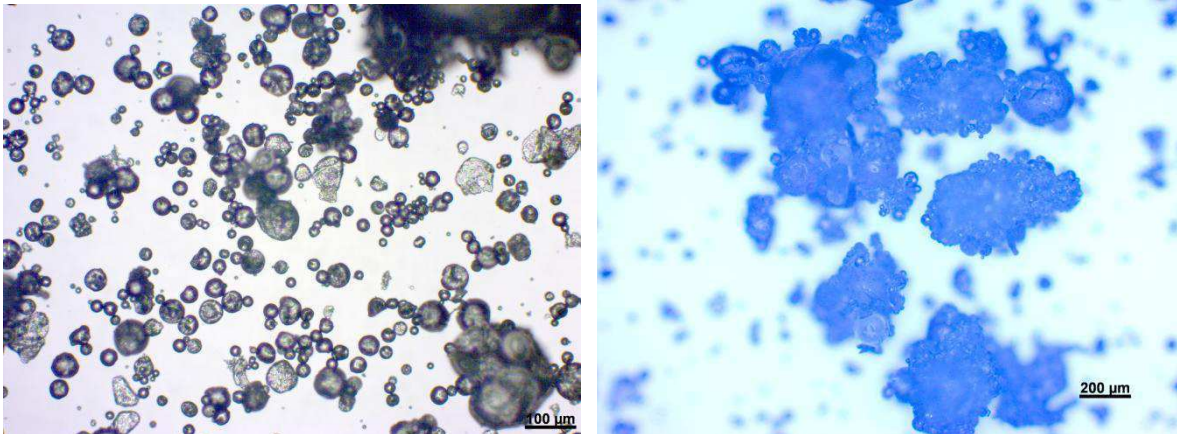


FIGURA 4.22 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-D-2,5%.

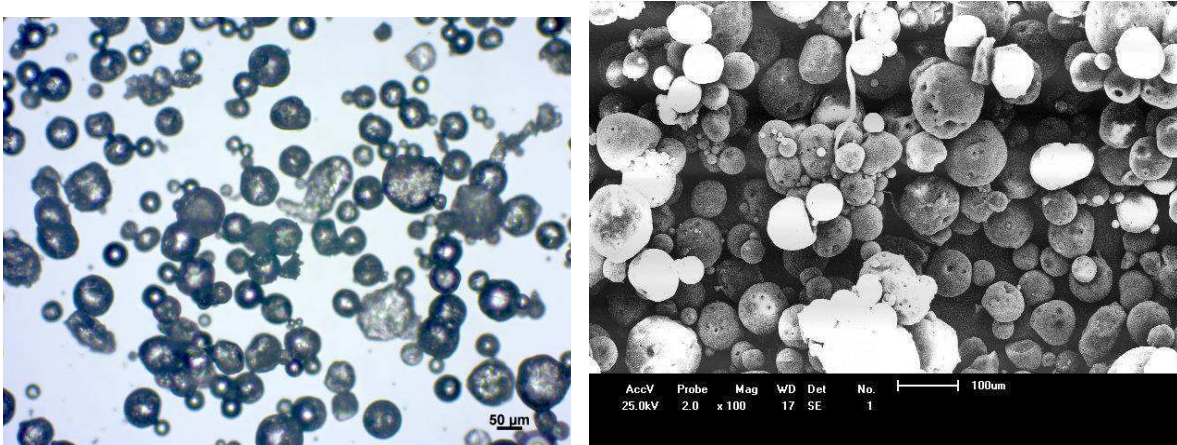
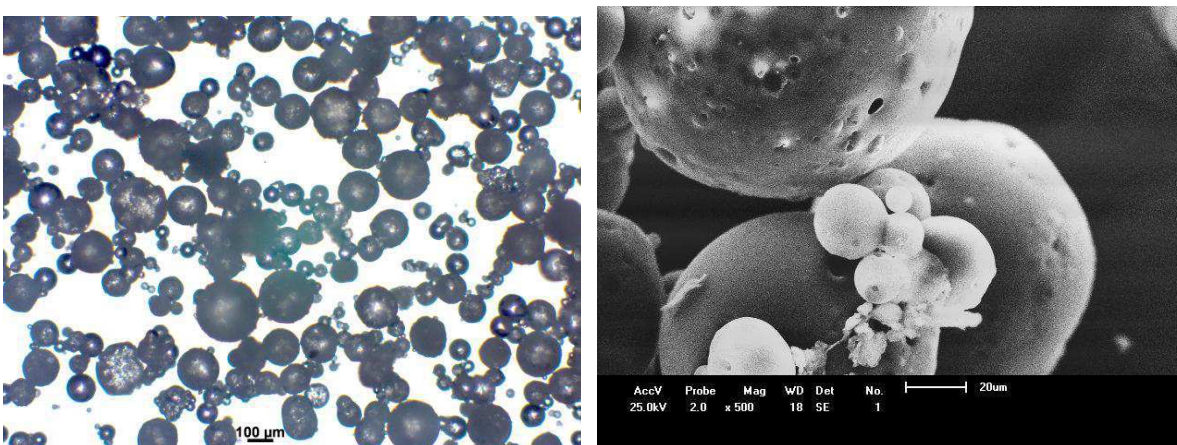


FIGURA 4.23 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B-G-2,5%.



Observando as micrografias das amostras com 2,5% da argila Verde-Lodo organofilizadas com os sais quaternários de amônio Praepagen, Dodigen e Genamin não existe diferença na morfologia confirmando que a adição da carga além de modificar a partícula tornando-a irregular, ocorreu também o aumento da viscosidade do meio e aumentando assim o tamanho da partícula. Comportamento este verificado nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26.

FIGURA 4.24 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) da amostra VL-P-2,5%.

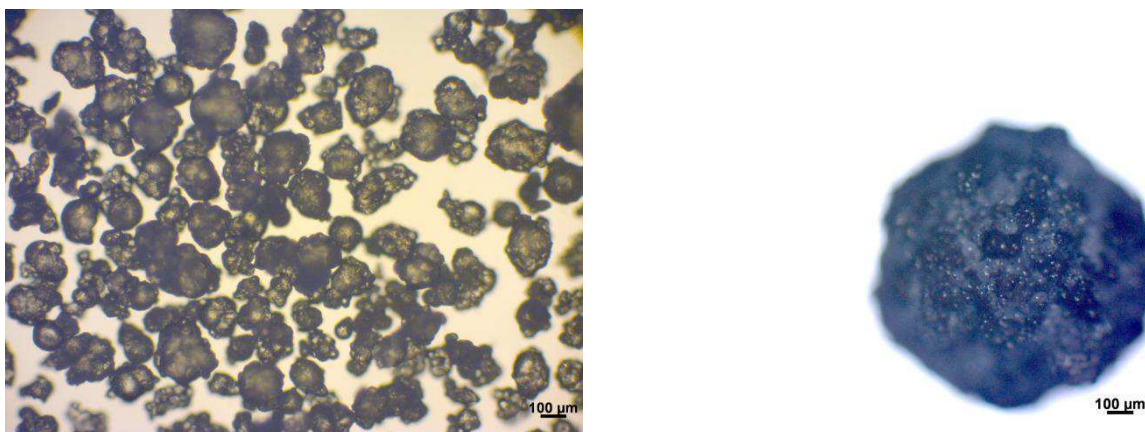


FIGURA 4.25 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-D-2,5%.

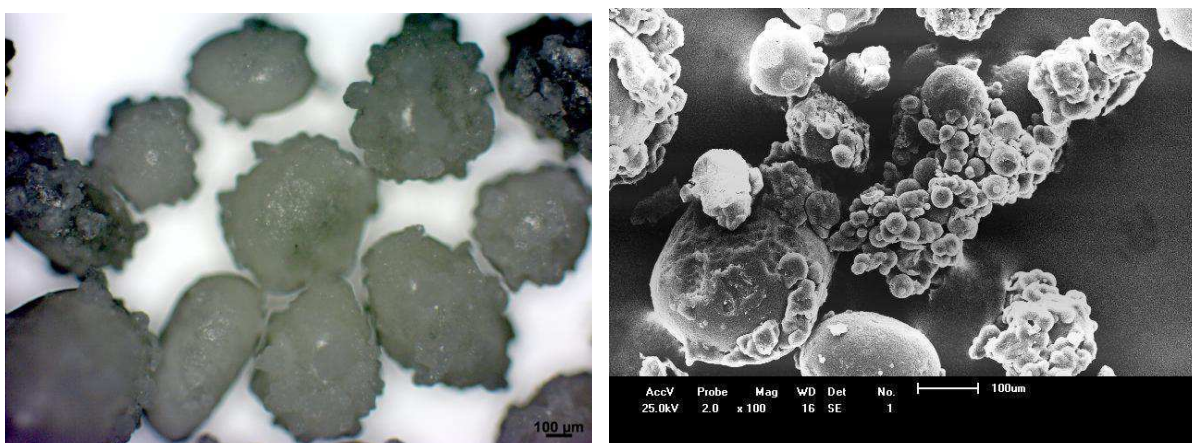
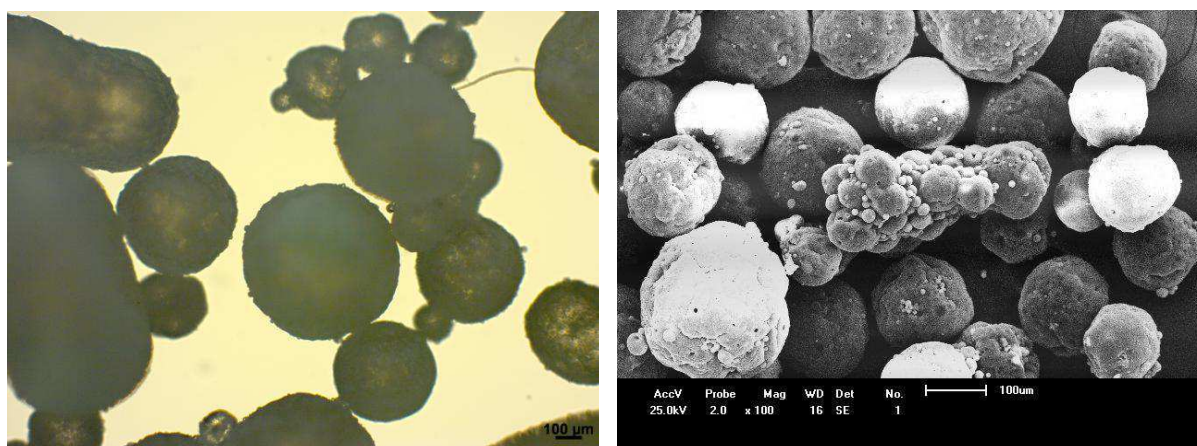


FIGURA 4.26 Imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra VL-G-2,5%.



As mudanças na morfologia podem ser explicadas por dois fatores fundamentais. Um deles é o aumento da viscosidade na presença de argilas e a modificação das propriedades interfaciais do meio disperso.

O aumento da viscosidade causa redução das taxas de quebramento, provocando o deslocamento da distribuição de tamanhos no sentido das partículas maiores e estabilizando estruturas alongadas e não esféricas.

4.4. Referências

ANADÃO, P., Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila. São Paulo- Artliber Editora, p.112, 2012.

FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKLA, H.; PAUL, D.R., Nylon 6 Nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. Elsevier Science, Polymer, v.42, p.9929-9940, 2001.

GILMAN, J.W.; KASHIWAGI, T.; LICHTENHAN, J.D., Nanocomposites: a revolutionary a new flame retardant approach. International sampe symposium and exhibition, v.42, p. 1078, 1997.

JIA, Q.M.; ZHENG, M.; ZHU, Y.C.; LI, J.B.; XU, C.Z. Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks. European Polymer Journal. v.43, p.35-42, 2007.

KIM, S.S.; PARK, T.S.; SHIN, B.C.; KIM, Y.B., Polymethyl Methacrylate/Montmorillonite Nanocomposite Beads Through a Suspension Polymerization-derived Process, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, p.2340–2349, 2005.

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

PRAMODA, K.P.; LIU, Z.; HE, C.; SUE, H.J., Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer degradation and Stability* v.81, p.47-56, 2003.

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

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

RAY, S. S.; OKAMOTO, M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, v.28, p. 1539–1641, 2003.

YASMIN, A.; ABOT, J. L.; DANIEL, I. M., Processing and characterization of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. *Scripta Materials*, v.49, p.81-86, 2003.

ZHAO, C.; QIN, H.; GONG, F.; FENG, M.; ZHANG, S. & YANG, M., Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, v.87, p.183, 2005.

ZHANG, R. X.; NI, Q. Q.; NATSUKI, T.; IWAMOTO, M., Mechanical Properties of Composites Filled with SMA Particles and Short Fibers, *Composite Structures*, v.79, p.501, 2007.

5. OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO/ARGILA VERDE-LODO IN-SITU VIA PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* EM MASSA-SUSPENSÃO

As reações de polimerização *in situ* em massa-suspensão do poli(metacrilato de metila) foram conduzidas em um sistema experimental montado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB). As reações foram realizadas em reator de vidro borossilicato com capacidade de 200 mL equipado com condensador de refluxo, acoplado a um corrente de água fria. O agitador mecânico IKA RW 20 digital (IKA Works, Inc., São Paulo, Brasil) equipado com impelidor do tipo palhetas inclinadas.

5.1. Materiais e Métodos

5.1.1. Materiais

Os reagentes empregados na polimerização *in situ* em massa-suspensão do metacrilato de metila, listados, foram utilizados diretamente como recebidos sem purificação adicional.

- ✓ Metacrilato de Metila (MMT) e o Acrilato de Etila (AE), fornecidos pela Aldrich (Sigma-Aldrich Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) com pureza mínima de 99%, usados como monômero.
- ✓ Peróxido de benzoíla (BPO, LUPEROX 78), com pureza de 75 wt-% (contendo 25 wt-% de água estabilizante, com oxigênio ativo equivalente a 5 wt-%) foi gentilmente doado pela Arkema Química Ltda, São Paulo, Brasil usado como iniciador.
- ✓ Poli(álcool vinílico) (PVA, DENKA POVAL B24 com grau de hidrólise na faixa de 86-89 %), foi gentilmente doado pela Denka, Tóquio, Japão.
- ✓ Água destilada, usada como fase contínua e para a lavagem do polímero final.

- ✓ Dodecilsulfato de sódio, fornecido pela Quimibrás (Quimibrás Indústrias Químicas S/A, Rio de Janeiro, Brasil) e a Hidroquinona, fornecida pela Merck (Rio de Janeiro, Brasil), foram utilizados para remoção de monômero residual e para inibir a continuidade da reação de polimerização no final do processo.
- ✓ Argilas Verde-Lodo modificadas com os sais quaternários de amônio, utilizadas como cargas.

5.1.2. Metodologia Experimental

Nesta seção será descrito o procedimento experimental empregado nas polimerizações *in situ* em massa-suspensão do metacrilato de metila, na presença de argilas modificadas por diferentes sais quaternários de amônio.

Antes de iniciar as reações de polimerização em massa-suspensão, para garantir a difusão do monômero na estrutura lamelar das argilas modificadas (inchamento das micropartículas com objetivo de aumentar o espaçamento basal), foi realizado um estágio de acondicionamento entre o monômero e as argilas organofílicas. Esse estágio é caracterizado pelo contato entre os constituintes da primeira etapa da polimerização em massa-suspensão: Argila organofílica, BPO e Metacrilato de Metila, por meio de agitação magnética vigorosa, a temperatura ambiente por aproximadamente 20 horas.

As reações de polimerização do tipo massa-suspensão foram conduzidas com uma fração de fase orgânica equivalente a 25%, e concentrações de iniciador e agente de suspensão iguais a 6 g/L e 16 g/L, respectivamente. A argila Verde-Lodo na sua forma natural (VL-N), modificada com o sal quaternário de amônio Praepagen (VL-P), com o sal Dodigen (VL-D) e modificada com a mistura dos sais quaternários Praepagen e Dodigen (VL-P/D) foram usadas nas polimerizações com uma fração mássica de 3%.

A reação de polimerização em massa-suspensão foi conduzida em duas etapas:

- 1) Polimerização em Massa
- 2) Polimerização em Suspensão

A etapa 1 é caracterizada pela dispersão das micropartículas de argila Verde-Lodo natural e organofilizada com os sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e mistura de sais Praepagen + Dodigen) no metacrilato de metila sob agitação constante de 400 rpm a temperatura de 80°C até uma conversão pré-estabelecida (55%) e a etapa 2 é caracterizada pela adição de água e estabilizante (PVA) ao meio reacional altamente viscoso sob forte cisalhamento (750 rpm) com duração de 5 horas e temperatura de 80°C.

Ao término da reação da polimerização *in situ* massa-suspensão, a mistura foi resfriada até temperatura ambiente e lavada com a solução de lavagem (Dodecilsulfato de Sódio e Hidroquinona) com o objetivo de eliminar o monômero residual e inibir a continuidade da reação.

Na Tabela 5.0 estão apresentadas as condições reacionais empregadas na polimerização *in situ* em massa-suspensão do metacrilato de metila e argilas organofílicas.

TABELA 5.0 Condições reacionais empregadas na polimerização *in situ* em massa-suspensão do metacrilato de metila e argila Verde-Lodo natural e organofílicas.

Argila		Monômero		Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	tempo (h)
		MMA (%)	AE (%)			
3 %	VL-N	100	-	80	400/750	5
	VL-P					
	VL-D					
	VL-P/D					
0%	MMT	100	-	80	400/750	5
3 %	VL-N	95	5	80	400/750	5
	VL-P					
	VL-D					
	VL-P/D					
0%	MMT/AE5	95	5	80	400/750	5
3 %	VL-N	90	10	80	400/750	5
	VL-P					
	VL-D					
	VL-P/D					
0%	MMT/AE10	90	10	80	400/750	5

5.1.3. Caracterização dos nanocompósitos poli(metacrilato de metila)/argila Verde-Lodo organofilizadas.

Os nanocompósitos polímero/argila Verde-Lodo foram caracterizadas a partir das seguintes técnicas:

- Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)
- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)
- Análise Termogravimétrica (TG)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.1.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)

Análises de espectroscopia na região do infravermelho (Jasco, FT/IR-4100) em célula de ATR foram conduzidas com o auxílio de um espectrômetro FT/IR-4100 (Jasco, Essex, Reino Unido).

5.1.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições térmicas dos materiais poliméricos foram avaliadas via calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um calorímetro Shimadzu DSC-60 (Maryland, USA) usando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de hélio mantido a uma vazão $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.1.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada através de análises termogravimétricas (TG/DTA) com o auxílio de uma termobalança Shimadzu modelo TA-60WS (Tóquio, Japão), operada a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio mantido a uma vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.1.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas poliméricas foi determinada através de microscopia eletrônica de varredura (Jeol, modelo JSM-7001F, Tóquio, Japão).

5.2. Resultados e Discussão

5.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV)

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho do poli(metacrilato de metila) puro e com 3% de argila Verde-Lodo em suas formas natural e organofilizadas com os sais Praepagen, Dodigen e mistura de sais (Praepagen + Dodigen) estão apresentadas nas Figuras 5.0, 5.1 e 5.2.

FIGURA 5.0 Espectros na região do infravermelho dos nancompósitos poli(metacrilato de metila)/argila Verde-Lodo natural e organofílicas.

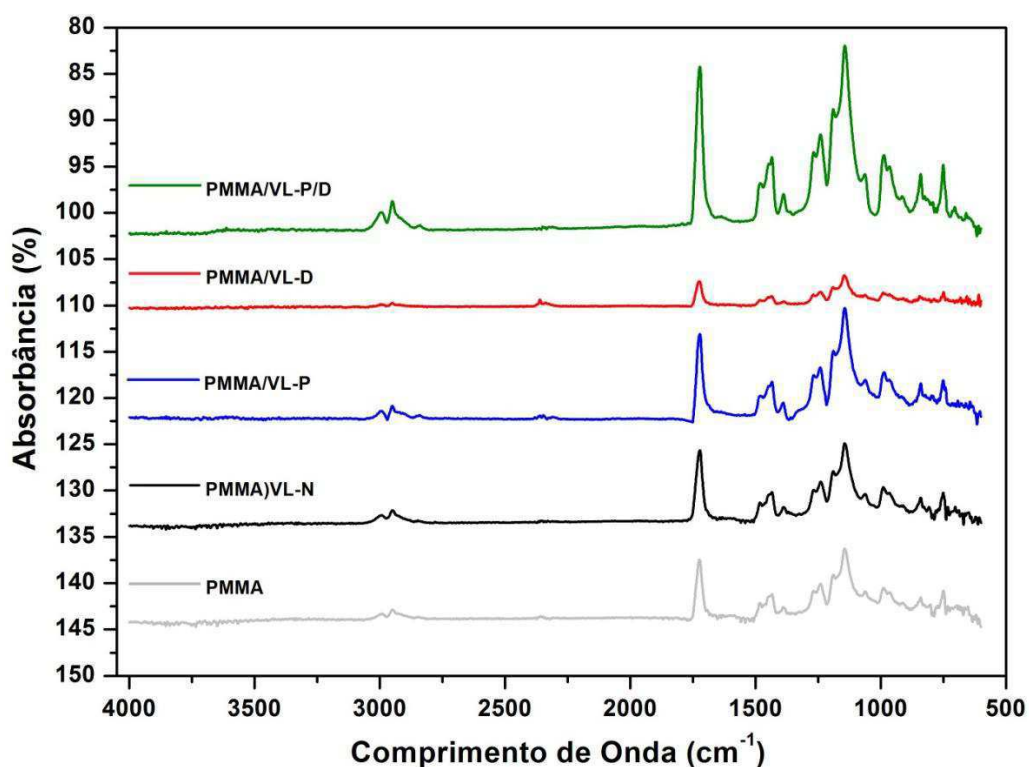


FIGURA 5.1 Espectros na região do infravermelho dos nancompósitos poli(metacrilato de metila) 5%(acrilato de etila)/argila Verde-Lodo natural e organofílicas.

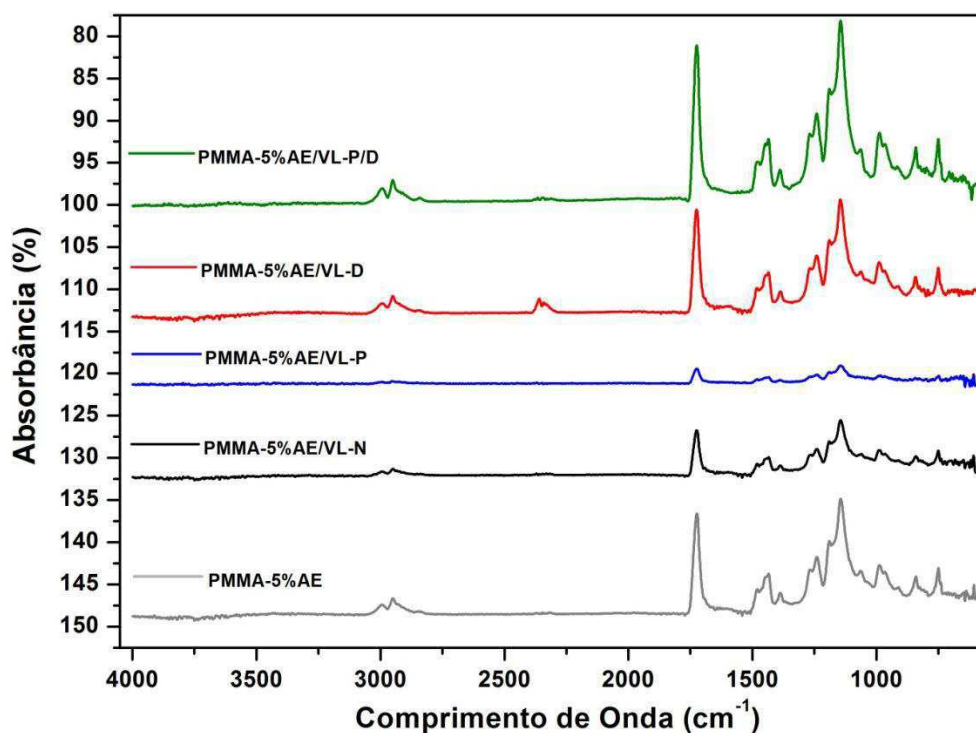
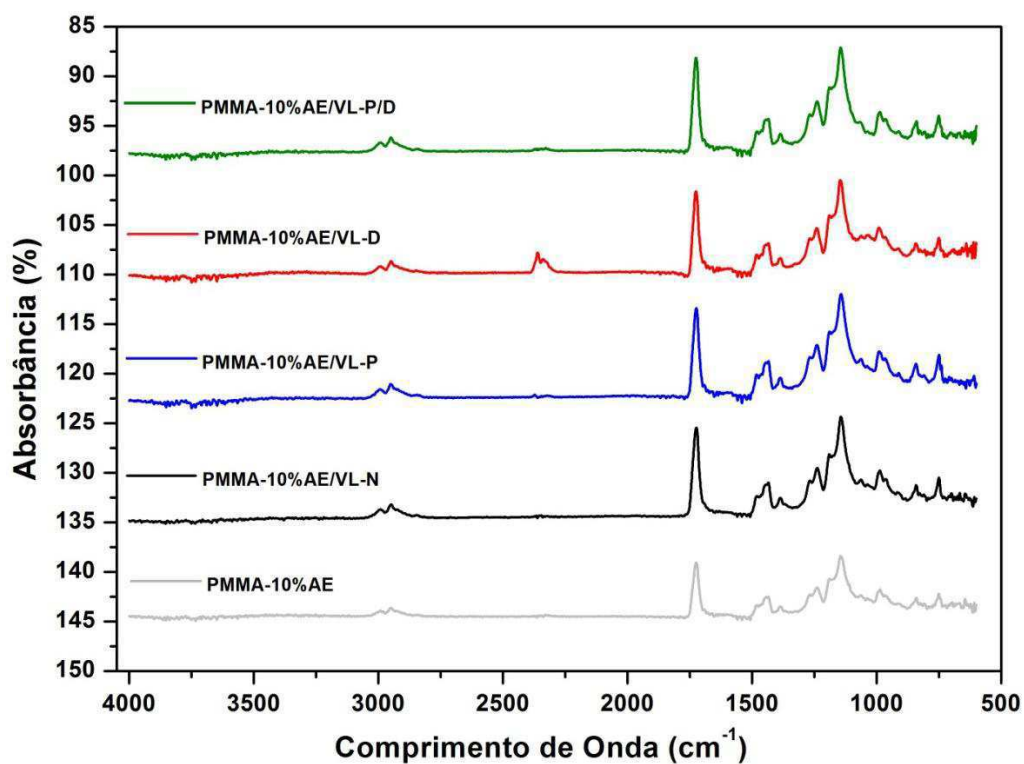


FIGURA 5.2 Espectros na região do infravermelho dos nancompósitos poli(metacrilato de metila) 10%(acrilato de etila)/argila Verde-Lodo natural e organofílicas.



A partir dos espectros de infravermelho dos nanocompósitos poliméricos sintetizados, percebe-se que estes compostos exibem bandas de absorção características do poli(metacrilato de metila) - (PMMA). Banda de absorção da deformação axial do grupo C=O aparece próximo a 1720 cm^{-1} e ainda bandas próximas a 1150 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} correspondentes à deformação axial do grupo C-O, características do PMMA. Fica difícil atribuir bandas de absorção características das argilas Verde-Lodo natural e organofílicas com os sais quaternários de amônio Praepagen, Dodigen e mistura de sais (Praepagen + Dodigen) nos espectros de infravermelho dos nanocompósitos poliméricos devido à sobreposição destas bandas em relação às bandas características do PMMA puro, além da baixa concentração das argilas utilizadas no polímero.

5.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) do poli(metacrilato de metila) – (PMMA) e dos nanocompósitos gerados adicionando argila (Verde-Lodo) natural e organofílicas (Praepagen, Dodigen e a mistura de sais – Praepagen + Dodigen) foi realizada a partir da calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Na Tabela 5.1 estão apresentados os resultados da conversão e a temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais poliméricos observadas para cada condição experimental avaliada. Como podem ser observadas conversões na faixa de 72% a 95% são atingidas, sendo tais valores influenciados pela concentração do acrilato de etila.

TABELA 5.1 Conversão e Temperatura de Transição Vítrea dos Materiais Poliméricos (nanocompósitos).

Amostra	Metacrilato de Metila (%)	Acrilato de Etila (%)	Conversão (%)	T_g (°C)
PMMA [‡]	100	0	95	120,2
PMMA/VL-P	100	0	95	120,1
PMMA/VL-D	100	0	85	120,2
PMMA/VL-P/D	100	0	80	119,5

PMMA/VL-N	100	0	90	120,2
PMMA-AE 5 [‡]	95	5	85	110,3
PMMA-AE 5/VL-P	95	5	87	110,1
PMMA-AE 5/VL-D	95	5	78	110,5
PMMA-AE 5/VL-P/D	95	5	72	110,1
PMMA-AE 5/VL-N	95	5	83	109,8
PMMA-AE 10 [‡]	90	10	80	101,2
PMMA-AE 10/VL-P	90	10	85	100,3
PMMA-AE 10/VL-D	90	10	76	101,3
PMMA-AE 10/VL-P/D	90	10	70	100,5
PMMA-AE 10/VL-N	90	10	80	101,3
PAE [‡]	100	0	90	-15,8

[‡] Reação de polimerização na ausência de argila. Em todas as outras reações foi utilizada uma fração mássica de 3 % de argila, em relação à massa total de monômeros.

A partir dos dados da temperatura de transição vítrea das amostras apresentados na Tabela 5.1 foi possível avaliar que a adição de argila Verde-Lodo modificada com os sais quaternários de amônio Praepagen, Dodigen e a mistura de sais (Praepagen + Dodigen) como reforço ao PMMA não alterou significativamente as temperaturas em questão. Apenas observou-se a diminuição (de 10°C a 20°C) da temperatura de transição vítrea a medida que a percentagem de acrilato de etila (AE) aumentou, o que reflete o caráter elastomérico das cadeias poliméricas contendo AE.

5.2.3. Perfil de Conversão

A obtenção de nanocompósitos a base de poli(metacrilato de metila)-PMMA e argila Verde-Lodo organofilizadas depende de dois fatores principais: *i*) dispersão apropriada da argila microparticulada na matriz termoplástica de PMMA e do copolímero de PMMA/AE; *ii*) delaminação (esfoliação) das argilas organofílicas.

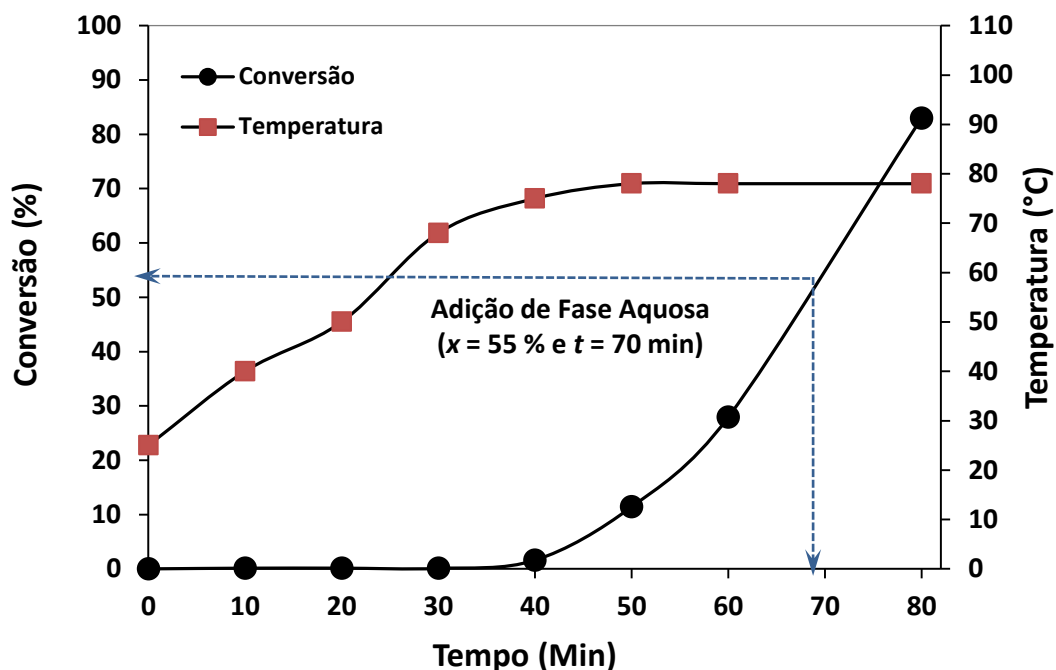
A etapa inicial da reação é decisiva para a obtenção satisfatória destes materiais nanocompósitos, principalmente devido à diferença de densidade entre as

fases líquida (rica em monômero) e sólida (argila Verde-Lodo natural e modificada com surfactantes). Neste cenário, a dispersão satisfatória das argilas é garantida no início da reação pela utilização de uma etapa de polimerização em massa, permitindo a esfoliação das argilas.

A Figura 5.3 está exemplificando o comportamento típico da primeira etapa do processo de polimerização sequencial do tipo massa-suspensão. O tempo de condução da etapa de polimerização em massa equivale a 70 minutos, o que corresponde a uma conversão de aproximadamente 55 %. Neste ponto da reação, a etapa de polimerização em suspensão clássica é iniciada com a adição da solução a solução aquosa de PVA, sob agitação de 750 rpm.

Assim, conversões mais baixas são obtidas devido a menor reatividade desse monômero quando comparado com o metacrilato de metila durante as reações de copolimerização.

FIGURA 5.3 Perfil de Conversão da polimerização em massa de metacrilato de metila.



5.2.4. Análise Termogravimétrica (TG)

Foram realizadas medidas de Análise Termogravimétrica (TG) visando a caracterização e buscando também comprovar melhores propriedades térmicas com o objetivo de estudar a estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos, realizando-se comparações com o poli(metacrilato de metila) puro e poli(metacrilato de metila/acrilato de etila) puro.

Esta questão de propriedades térmicas ainda apresenta alguns desafios. Diferentes autores (ZHENG et al., 2006; MORGAN & HARRIS, 2004; HORROCKS et al., 2005) afirmam que a adição de argilas organofílicas e consequente obtenção de nanocompósitos, realça as propriedades térmicas dos novos materiais frente aos polímeros puros. Esta afirmação tem sido confirmada, em escala microscópica e por análises de TG.

Na Figura 5.4 são apresentados os perfis de decomposição térmica do poli(metacrilato de metila) puro e as amostras contendo 3% de argilas organofílicas e a Tabela 5.2 apresenta as principais informações da análise termogravimétrica.

FIGURA 5.4 Curvas de TG do PMMA puro e PMMA com as argilas (Verde-Lodo natural e organofílicas).

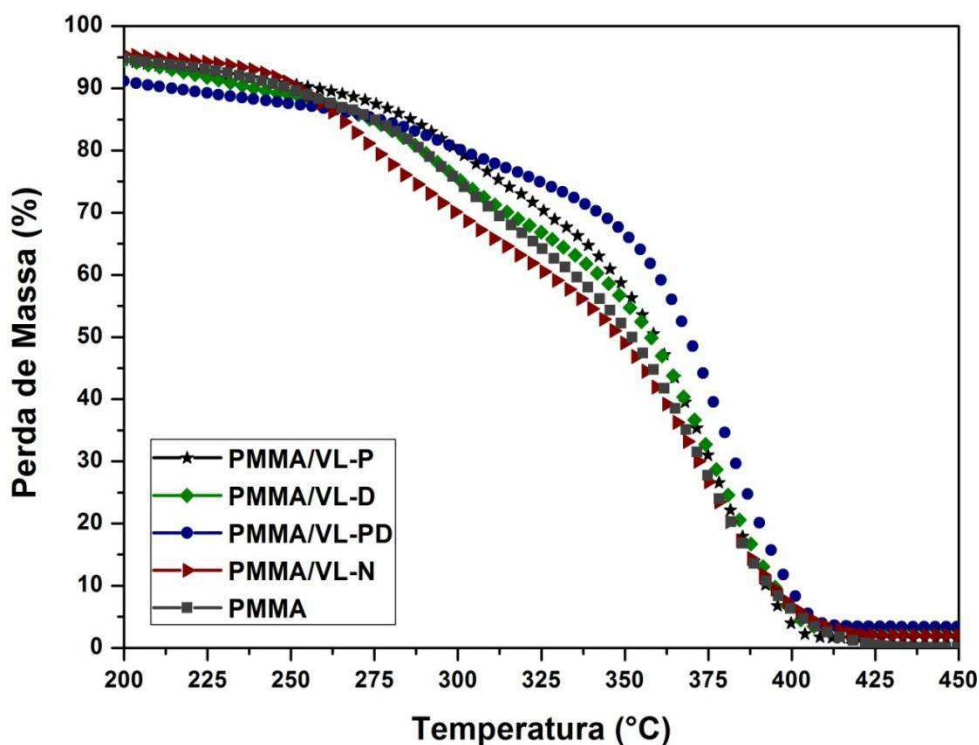


TABELA 5.2 Temperaturas de degradação para o PMMA puro e das amostras contendo 3% de argilas naturais e organofílicas (Verde-Lodo).

Amostra	T₁₀(°C)	T₅₀(°C)	T_D(°C)
PMMA	251	352	441
PMMA-VL-N	251	347	428
PMMA-VL-P	263	359	415
PMMA-VL-D	240	357	420
PMMA-VL-P/D	216	366	440

É possível avaliar a partir da Figura 5.5 e pela Tabela 5.2 que os nanocompósitos possuindo a argila Verde-Lodo natural e organofílicas apresentaram temperatura inicial de decomposição térmica (T_{10}) muito semelhante com a encontrada na amostra de PMMA puro. Exceto para o PMMA-VL-P/D, onde a temperatura foi 35°C menor que o PMMA. Para 50% de perda de massa (T_{50}), não houve alterações na temperatura de degradação. E em relação a temperatura final de decomposição (T_D), houve diminuição em todas as temperaturas após a adição das argilas quando comparadas com o PMMA puro. Neste caso, provavelmente, as camadas de argila organofílica não agiram como um isolante e barreira aos produtos voláteis. Esse mesmo comportamento também foi observado em trabalhos da literatura (GILMAN et al., 1997, FORNES et al., 2001, PRAMODA et al., 2003).

Na Figura 5.5 estão apresentados os perfis de decomposição térmica do Poli(Metacrilato de Metila) com 5% de Acrilato de Etila (PMMA-5% AE) e as amostras contendo 3% de argilas Verde-Lodo organofílicas e a na Tabela 5.3 estão apresentadas as principais informações da análise termogravimétrica.

Pode-se perceber a partir da Figura 5.5 e dos dados apresentados na Tabela 5.3 que os nanocompósitos apresentaram temperatura inicial de decomposição térmica (T_{10}) mais elevada que o PMMA-5%AE puro, exceto para a amostra possuindo argila Verde-Lodo natural, onde ocorreu diminuição de 9°C. Quando 50% de perda de massa foi avaliada, percebe-se que ocorre aumento da temperatura de decomposição para os nanocompósitos reforçados com argila VL-N, VL-D e VL-P/D

quando comparados com o PMMA-10%AE. E para a temperatura final de decomposição térmica não ocorreram mudanças significativas.

FIGURA 5.5 Curvas de TG do PMMA-5%AE e PMMA-5%AE com as argilas (Verde-Lodo natural e organofílicas).

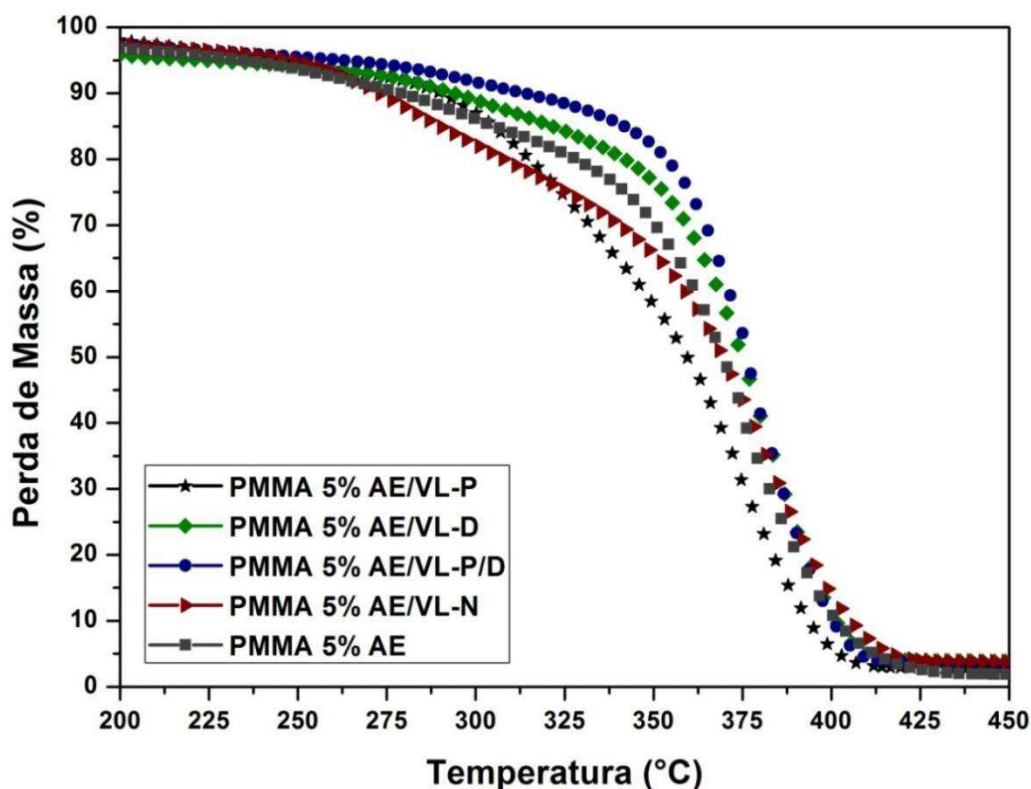


TABELA 5.3 Temperaturas de degradação para o PMMA-5%AE e PMMA-5%AE com as argilas Verde-Lodo organofílicas.

Amostra	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _D (°C)
PMMA-5%AE	281	368	441
PMMA-%5AE/VL-N	272	370	443
PMMA-%5AE/VL-P	291	359	422
PMMA-%5AE/VL-D	295	374	428
PMMA-%5AE/VL-(P/D)	318	376	426

Na Figura 5.6 estão apresentados os perfis de decomposição térmica do Poli(Metacrilato de Metila) com 10% de Acrilato de Etila (PMMA-5% AE) e as amostras contendo 3% de argilas organofílicas e na Tabela 5.4 estão apresentadas as principais informações da análise termogravimétrica.

FIGURA 5.6 Curvas de TG o PMMA-10%AE e PMMA-10%AE com as argilas (Verde-Lodo natural e organofílicas).

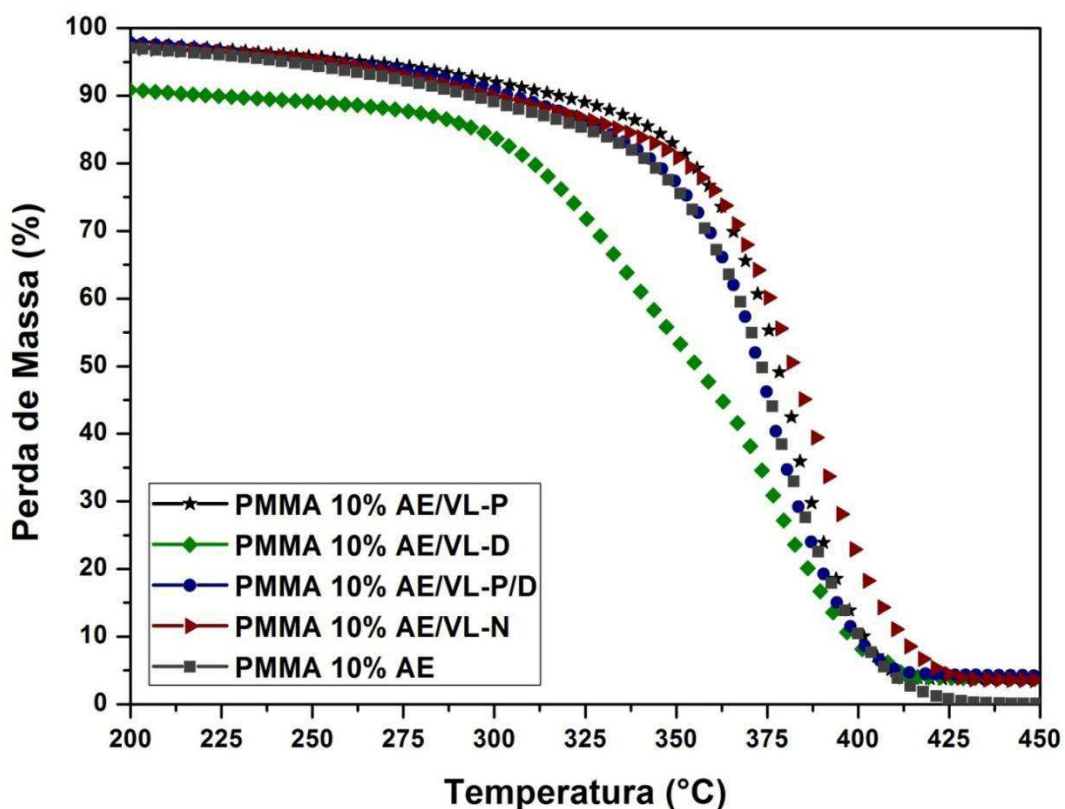


TABELA 5.4 Temperaturas de degradação para o PMMA-10%AE e PMMA-10%AE com as argilas Verde-Lodo natural e organofílicas.

Amostra	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _D (°C)
PMMA-10%AE	295	371	444
PMMA-%10AE/VL-N	298	383	439
PMMA-%10AE/VL-P	317	375	438
PMMA-%10AE/VL-D	213	356	434
PMMA-%10AE/VL-(P/D)	305	373	427

Com a decomposição de 10% e 50% da massa, é possível observar que não ocorreu alteração na temperatura de degradação comparando com a temperatura do PMMA-10%AE puro.

As temperaturas de decomposição final (T_D) para os nanocompósitos de PMMA-10%AE com as argilas não revelaram melhorias da estabilidade térmica do nanocompósito quando as argilas foram introduzidas na matriz polimérica. Este comportamento pode estar associado ao tipo de morfologia com predominância de um maior número de regiões esfoliadas de camadas de argila no nanocompósito. Melhorias na estabilidade térmica de nanocompósitos poliméricos são geralmente atribuídas à criação de um caminho tortuoso, resultante da dispersão da argila e da lenta difusão de substâncias oxidativas pelo material (MORAWIEC et al., 2005). Segundo a literatura (BHARTOLMAI & SCHARTEL, 2004; STOEFFLER et al., 2008) o aumento da estabilidade térmica depende não apenas da quantidade de argila, mas também da qualidade da dispersão da argila e do tipo de estrutura formada no nanocompósito.

5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras dos polímeros puros (PMMA, PMMA-5%AE e PMMA-10%AE) e reforçados com 3% de argila Verde-Lodo organofilizadas com os sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Praepagen + Dodigen) foram analisadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Nas Figuras 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 estão apresentadas as imagens obtidas a partir da polimerização do PMMA puro e das amostras possuindo argilas Verde-Lodo natural (VL-N) e organofílicas (VL-P, VL-D e VL-P/D) e a partir delas observa-se que a adição da argila organofílica na matriz polimérica não alterou a morfologia das partículas de PMMA, que permaneceram esféricas para as três amostras (VL-P, VL-D e VL-P/D). Para a amostra reforçada com a VL-N, ainda é possível perceber a presença de argila recobrando a superfície da partícula indicando que a incorporação da VL-N não foi completa e que existe pouca interação entre o monômero metacrilato de metila e a argila na sua forma natural.

FIGURA 5.7 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) puro.

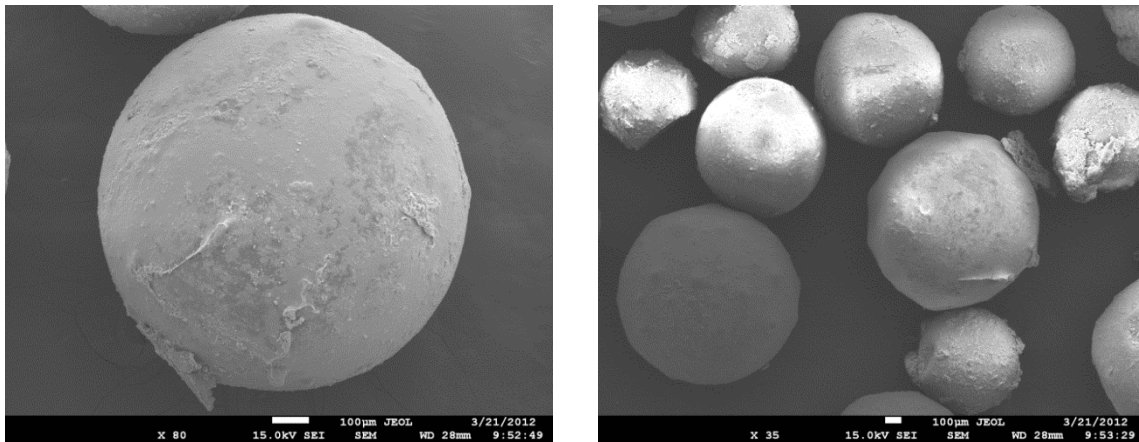


FIGURA 5.8 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) reforçado com 3% de VL-N.

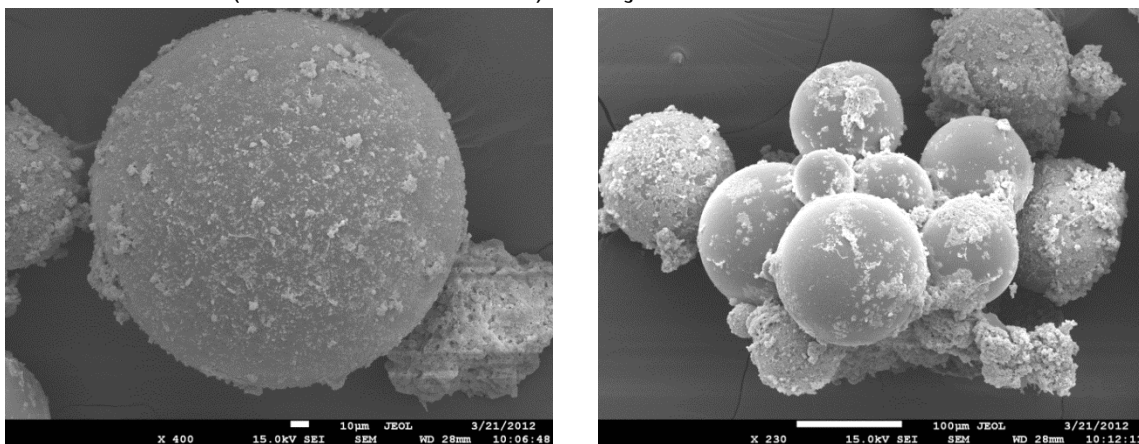


FIGURA 5.9 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) reforçado com 3% de VL-P.

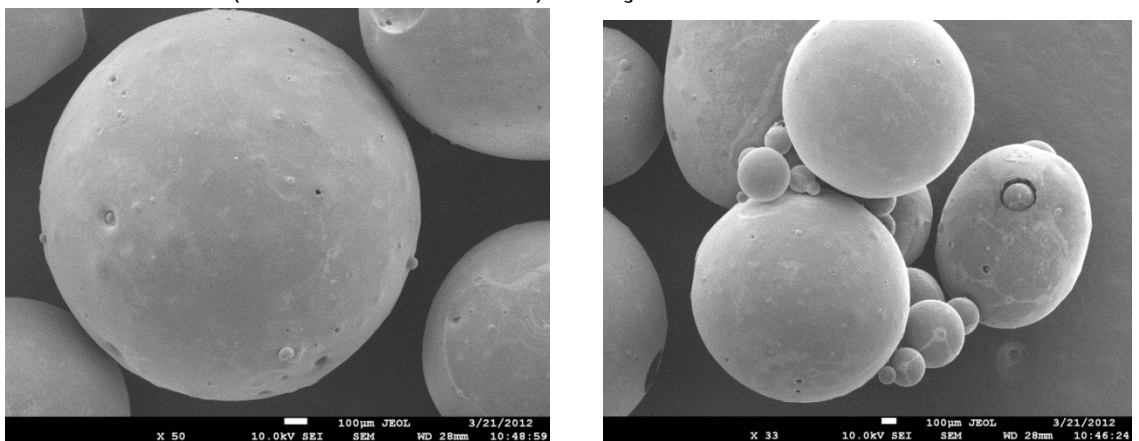


FIGURA 5.10 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) reforçado com 3% de VL-D.

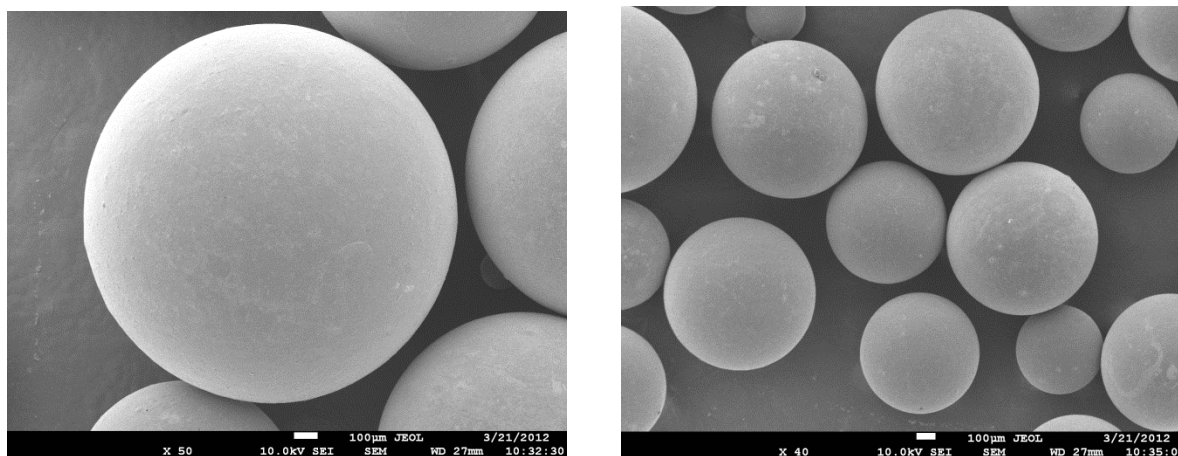
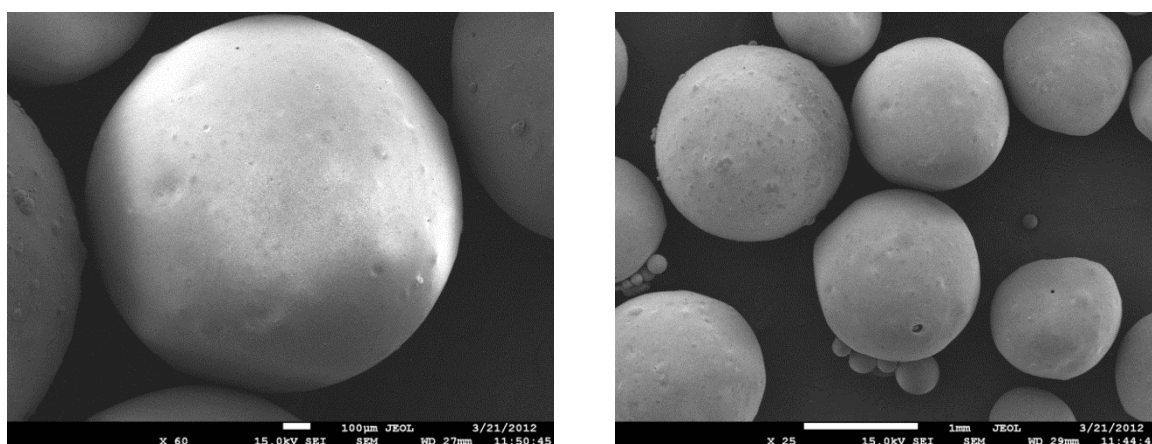


FIGURA 5.11 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) reforçado com 3% de VL-P/D.



Nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 estão apresentadas as imagens obtidas a partir da polimerização do PMMA -5%AE puro e das amostras possuindo argilas Verde-Lodo natural (VL-N) e organofílicas (VL-P, VL-D e VL-P/D).

De acordo com as morfologias apresentadas, levando-se em consideração apenas os aspectos superficiais das partículas, observa-se que os nanocompósitos formados a partir das argilas modificadas (VL-P, VL-D e VL-P/D) apresentam partículas poliméricas com superfície totalmente lisa, característica não observada nas partículas contendo argila natural. A morfologia das partículas dos nanocompósitos poliméricos obtidos é significativamente influenciada pela afinidade entre a argila Verde-Lodo e o monômero metacrilato de metila,

FIGURA 5.12 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE).

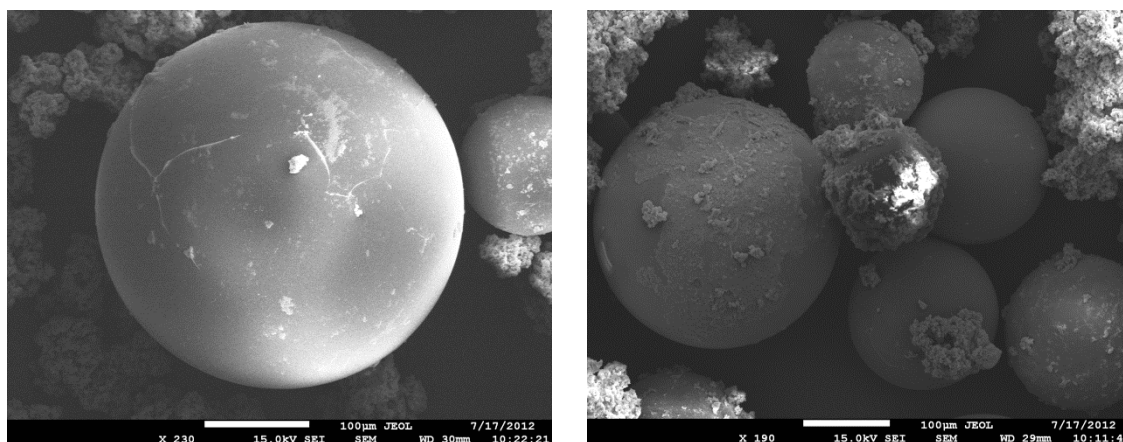


FIGURA 5.13 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE) reforçado com VL-N.

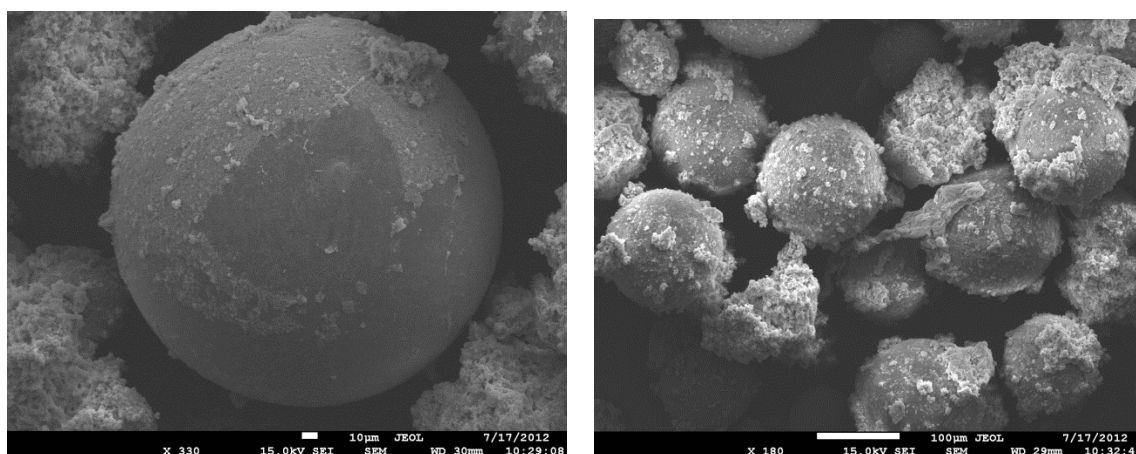


FIGURA 5.14 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE) reforçado com VL-P.

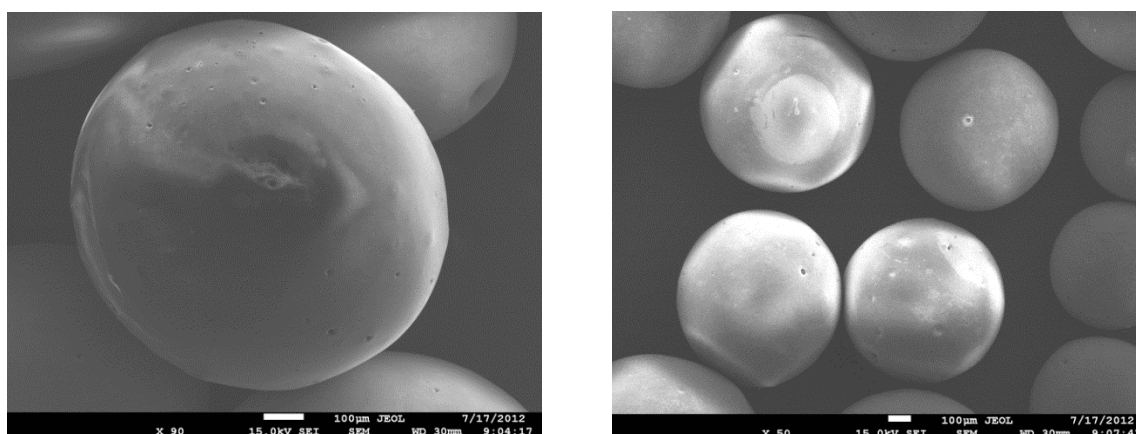


FIGURA 5.15 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE) reforçado com VL-D.

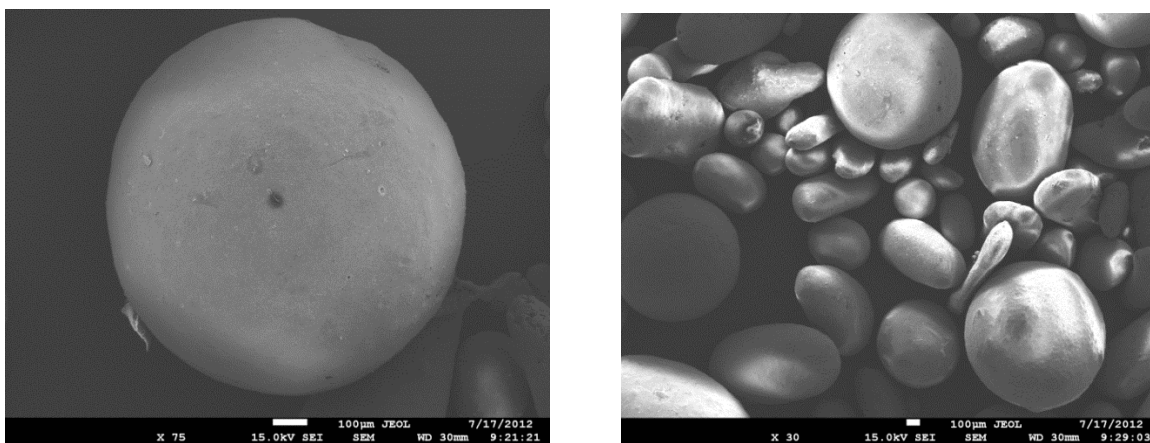
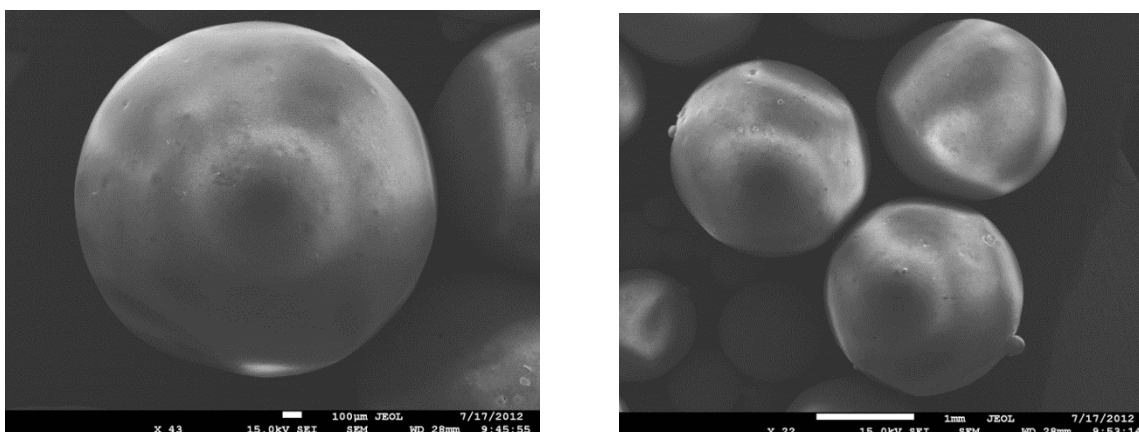


FIGURA 5.16 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 5% Acrilato de Etila (PMMA-5%AE) reforçado com VL-P/D.



Nas Figuras 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 estão apresentadas as micrografias obtidas a partir da polimerização do PMMA -10%AE puro e das amostras possuindo argilas Verde-Lodo natural (VL-N) e organofílicas (VL-P, VL-D e VL-P/D).

O comportamento é semelhante ao apresentado anteriormente, onde é possível observar morfologia regular com partículas lisas e esféricas para as amostras utilizando argilas organofílicas e morfologia irregular e recoberta de argila Verde-Lodo na partícula para a amostra com argila VL-N por falta de afinidade entre a argila e o monômero metacrilato de metila.

FIGURA 5.17 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE).

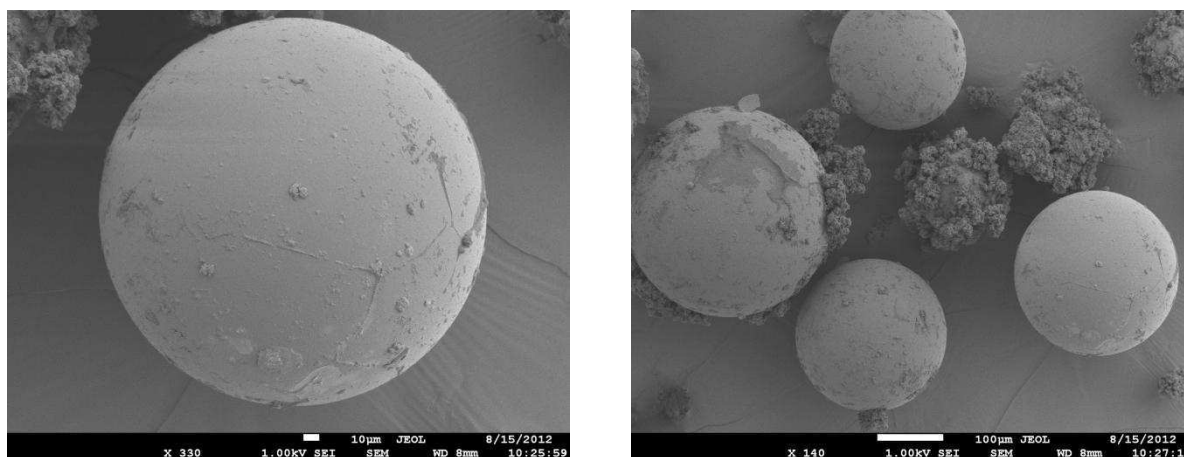


FIGURA 5.18 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE) reforçado com VL-N.

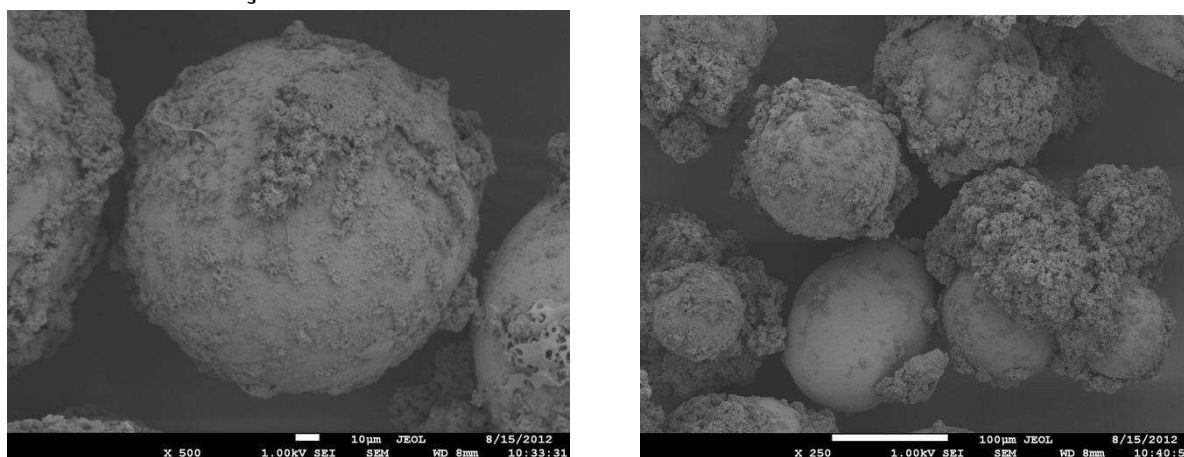


FIGURA 5.19 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE) reforçado com VL-P.

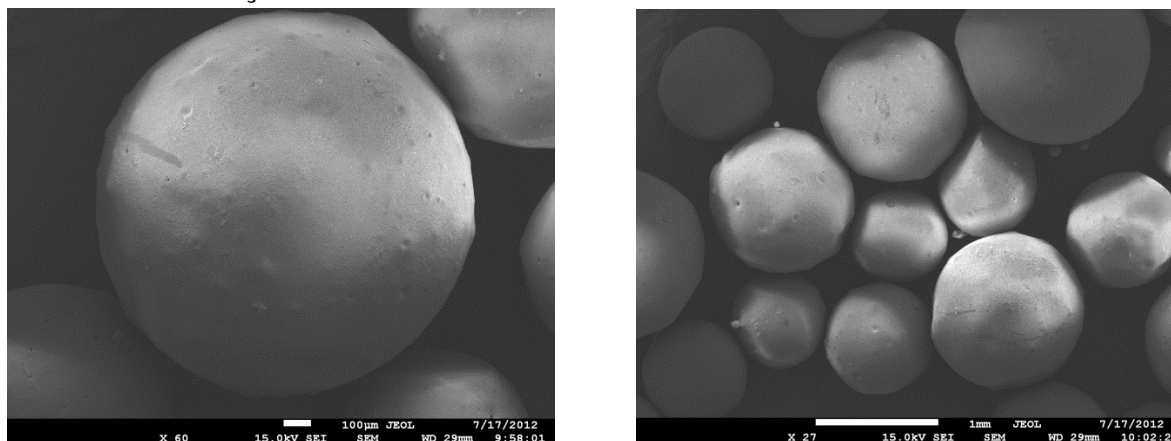


FIGURA 5.20 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE) reforçado com VL-D.

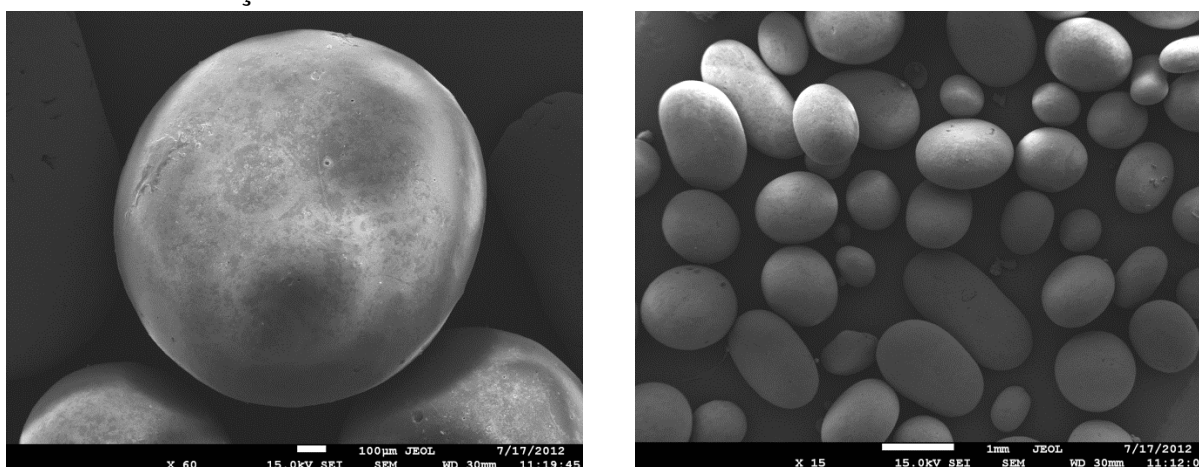
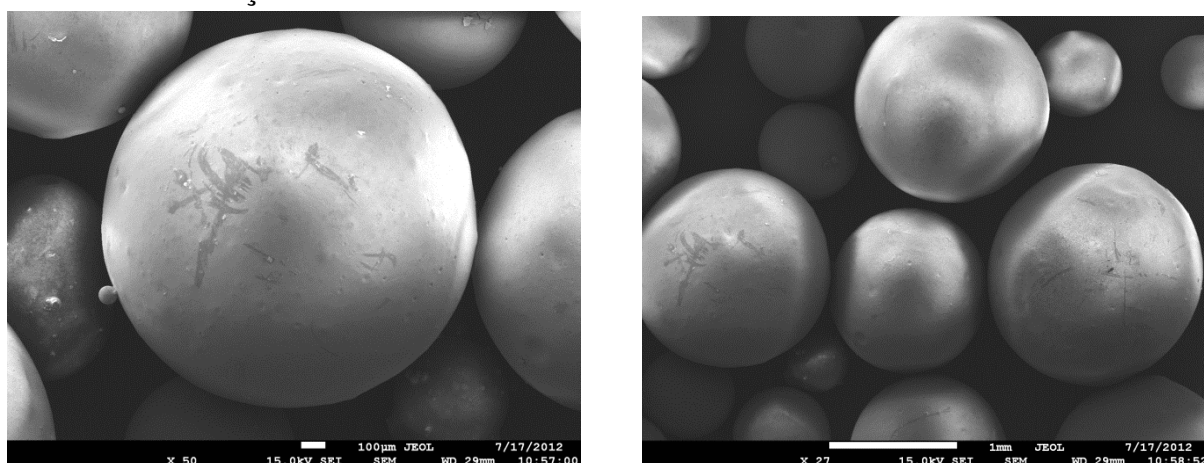


FIGURA 5.21 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Poli(Metacrilato de Metila) 10% Acrilato de Etila (PMMA-10%AE) reforçado com VL-P/D.



5.3. Referências

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

FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKLA, H.; PAUL, D.R., Nylon 6 Nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. Elsevier Science, *Polymer*, v.42, p.9929-9940, 2001.

GILMAN, J.W.; KASHIWAGI, T.; LICHTENHAN, J.D., Nanocomposites: a revolutionary a new flame retardant approach. International sampe symposium and exhibition, v.42, p. 1078, 1997.

HORROCKS, A. R., KANDOLA, B. K., DAVIES, P. J., ZHANG, S., PADBURY, S. A., Developments in flame retardant textiles – a review. *Polymer Degradation and Stability*, v.88, p.3-12, 2005.

Morawiec, J.; Pawlak, A.; Slouf, M.; Galeski, A.; Piorkowska, E.; Krasnikowa, N., Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, v.41, p.1115-1122, 2005

MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D., Exfoliated polystyrene-clay nanocomposites synthesized by solvent blending with sonication. *Polymer*, v.45, p.8695-8703, 2004.

PRAMODA, K.P.; LIU, Z.; HE, C.; SUE, H.J., Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer degradation and Stability* v.81, p.47-56, 2003.

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

ZHENG, X.; JIANG, D. D.; WANG, D.; WILKIE, C. A., Flammability of styrenic polymer clay nanocomposites based on a methyl methacrylate oligomerically-modified clay. *Polymer Degradation and Stability*, v.91, p.289-297, 2006

6. CONCLUSÕES

Quanto á organofilização das argilas Verde-Lodo e Brasgel a partir das técnicas de caracterizações utilizadas neste trabalho é possível verificar as seguintes modificações de uma forma geral:

- ✓ Ficou evidenciado o processo de organofilização das duas argilas (Verde-Lodo e Brasgel) com todos os sais quaternários de amônio estudados (Praepagen, Dodigen e Genamin) e ainda mistura de sais (Praepagen + Dodigen) na argila Verde-Lodo, resultados comprovados através da técnica de DRX e IV.
- ✓ Dados obtidos por TG apresentaram modificações nos valores de perda de massa, onde foi possível verificar a eficiência da troca do íon Na^+ com o sal quaternário de amônio. As curvas mostraram duas etapas de degradação que correspondem à água residual de adsorção e desidratação, seguida pela decomposição do sal quaternário de amônio.
- ✓ Comparando a argila Verde-Lodo e argila Brasgel em relação à capacidade de adsorção em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel) comportamento semelhante foi observado, ou seja, as argilas aumentaram a capacidade de adsorver os compostos orgânicos após o processo de organofilização.
- ✓ Em relação ao Inchamento de Foster, a maior parte das amostras apresentou alto inchamento para a gasolina e os melhores resultados quando o teste foi efetuado com agitação.

As argilas organofílicas (Brasgel ou Verde-Lodo) foram utilizadas para produzir nanocompósitos utilizando polimerização *in situ* em suspensão. Neste processo o pivalato de vinila foi utilizado como monômero. A partir dos resultados obtidos neste processo pode-se concluir que:

- ✓ Foram obtidos híbridos de poli(pivalato de vinila)/argilas (Verde-Lodo e Brasgel) organofílicas via polimerização *in situ* em suspensão para todas as argilas selecionadas.
- ✓ Os resultados de DRX indicaram a obtenção de nanocompósitos esfoliados para os nanocompósitos utilizando 2,5% de argila Verde-Lodo com todos os sais quaternários utilizados (Praepagen, Dodigen e Genamin), utilizando 5% de Brasgel organofilizada com o sal Dodigen e 2,5% de Brasgel utilizando os sais Dodigen e Genamin. Obteve-se nanocompósitos intercalados utilizando 5% de Verde-Lodo com os três sais (Praepagen, Dodigen e Genamin), utilizando 5% de Brasgel tratada com os sais(Praepagen e Genamin) e 2,5% de Brasgel tratada com o sal Praepagen.
- ✓ Os resultados de análises termogravimétricas (TG) mostraram que todos os nanocompósitos não apresentaram alterações significativas nas temperaturas máximas de degradação quando comparadas com a temperatura do poli(pivalato de vinila) puro, apresentaram apenas uma leve diminuição no valor da temperatura, variando a diminuição de 3 a 10 °C.
- ✓ Espectros na região do infravermelho indicaram bandas características do poli(pivalato de vinila) puro e ainda que após a adição das argilas Verde-Lodo ou Brasgel organofílicas os espectros não foram alterados.
- ✓ As análises de DSC permitiram avaliar a temperatura de transição vítrea do poli(pivalato de vinila) puro e dos nanocompósitos. Os nanocompósitos apresentaram temperatura de transição vítrea próxima ao do poli(pivalato de vinila), indicando que a presença da argila organofílica pouco influencia no processamento do polímero.
- ✓ As imagens obtidas por MEV mostraram que as partículas obtidas após a introdução da argila Verde-Lodo ou Brasgel na matriz polimérica apresentam aparência regular e com superfície lisa indicando interação do monômero pivalato de vinila com as argilas utilizadas.

As argilas organofílicas (Verde-Lodo) foram utilizadas para produzir nanocompósitos utilizando polimerização *in situ* em massa-suspensão. Neste processo o metacrilato de metila foi utilizado como monômero. A partir dos resultados obtidos neste processo pode-se listar como principais conclusões:

- ✓ Espectros na região do infravermelho mostraram bandas características do poli(metacrilato de metila) - PMMA puro e indicaram que 3% de argila Verde-Lodo natural e organofilizadas não alteraram os espectros, sendo todos similares ao do PMMA puro.
- ✓ As análises de DSC avaliaram a temperatura de transição vítrea do poli(metacrilato de metila) puro e dos nanocompósitos utilizando 3% de argila Verde-Lodo organofilizada com os sais Praepagen, Dodigen e mistura de sais (Praepagen + Dodigen). Os nanocompósitos apresentaram temperatura de transição vítrea próxima ao do poli(metacrilato de metila), indicando que a presença da argila organofílica pouco influencia no processamento do polímero.
- ✓ Os resultados de análises termogravimétricas (TG) exibiram que todos os nanocompósitos apresentaram alterações pouco significativas nas temperaturas máximas de degradação quando comparadas com a temperatura do poli(metacrilato de metila) puro.
- ✓ As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que a adição da argila na matriz polimérica não alterou a morfologia das partículas de poli(metacrilato de metila), porém a morfologia da amostra a qual adicionou-se argila Verde-Lodo natural indicou que existe pouca interação entre o monômero e a argila pois apresentou presença de argila recobrindo a superfície da partícula.

Ao término deste trabalho, pode-se enumerar diversas sugestões para a continuidade deste estudo, ou mesmo para novos trabalhos. Entre as sugestões destacam-se:

- Aprofundamento do estudo de obtenção de nanocompósitos via polimerização in situ em suspensão, com especial atenção para estudos de estabilidade de suspensões.
- Estudo de propriedades mecânicas dos nanocompósitos, para comparação com os polímeros puros.
- Utilização dos nanocompósitos obtidos no tratamento de efluentes oleosos.