

**PEDRO GARCIA LINS**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PS /  
ARGILA ESMECTÍCA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Engenharia.

**SÃO PAULO  
2010**

**PEDRO GARCIA LINS**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PS /  
ARGILA ESMECTÍCA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:  
Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nicole Raymonde Demarquette.

**SÃO PAULO  
2010**

*“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,  
mas na intensidade com que acontecem.  
Por isso existem momentos inesquecíveis,  
coisas inexplicáveis e  
pessoas incomparáveis”.*  
**(Fernando Pessoa)**

## **AGRADECIMENTOS**

A Professora Dra. Nicole R. Demarquette e a Professora Dra. Ticiane S. Valera, pela grande orientação, amizade, e também constante estímulo. Por proporcionar um trabalho que em sua execução me agregou muito conhecimento.

A minha mãe Sonia, ao meu pai Idermario e a minha irmãzinha Paula que me proporcionaram todas as condições possíveis não só para realizar este trabalho mas também por me apoiarem e aconselharem nos momentos mais difíceis.

Ao pessoal do Laboratório Douglas, Camila, Leice, Patricia, Roberta, Fabio, Rafael, Kleber, Danilo, Cássia, Marcio, Laércio, Adriana que sempre estiveram aqui para discussões, bagunças e outros, facilitando o grande tempo que passamos juntos.

Aos Professores do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais que sempre foram solícitos em auxiliar e aconselhar o trabalho. E também aos funcionários do departamento que auxiliaram no término deste trabalho.

A todos os meus amigos que me deram forças para alçar mais este degrau em minha vida.

A Basf, a Clariant e a BUN pelo fornecimento dos materiais.

A Fapesp, a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho foram investigados a obtenção de argilas organofílicas e nanocompósitos de Poliestireno com estas argilas. A primeira parte deste trabalho teve como objetivo a modificação de argilas esmectíticas naturais brasileiras, tornando-as organofílicas e adequadas à aplicação em nanocompósitos de matriz poliméricas. Para modificação foram utilizados sais quaternários e foi avaliado quais parâmetros do processo de obtenção mais influenciam nas propriedades das argilas organofílicas. Para tanto foi utilizada a argila Brasgel (fornecida pela BUN, e naturalmente cálcica), e foram propostos diferentes métodos de preparo de argilas, onde quatro parâmetros foram avaliados: os sais quaternários amônio; a granulometria da argila (#400 e coloidal), a temperatura de processamento (ambiente e a 70°C) e os tempos utilizados durante o processo de incorporação dos sais quaternários na estrutura dos materiais argilosos. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), ensaios de inchamento de Foster e análise térmica diferencial (DTA). Obteve-se incremento do espaçamento basal com todas as argilas utilizadas. Mostrou-se que os dois principais parâmetros determinantes na incorporação das argilas são o tempo de mistura e a temperatura (de 70°C) empregada. A segunda parte do trabalho teve como objetivo obter nanocompósitos de PS com argilas organofílicas (sendo uma argila obtida na primeira parte e uma comercial, Cloisite 20A) via intercalação no polímero fundido. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora de rosca dupla e em misturador interno. As argilas foram adicionadas ao polímero fundido na forma de um pó e em suspensão de etanol. Os nanocompósitos obtidos foram moldados por compressão e injeção (com variações nas condições de injeção para avaliar a influencia na estrutura final), para realização da caracterização. A principal técnica de caracterização utilizada foi a caracterização reológica com ensaios de cisalhamento de pequenas amplitudes (COPA) e de varredura de tempo. Os materiais foram caracterizados também por técnicas auxiliares como DRX, microscopia eletrônica de transmissão (MET), análises térmicas diferenciais (DTA) e ensaios mecânicos. Obteve-se nanocompósitos de estrutura intercalada. Os materiais obtidos no misturadores mostraram as melhores dispersões de argila. . Verificou-se que o

tempo de residência dos materiais é um dos fatores mais importantes na obtenção dos nanocompósitos. Os ensaios mecânicos não mostraram alteração significativa.

**Palavras chave:** Nanocompósitos; Argila organofílicas; Poliestireno; Reologia.

## ABSTRACT

In this work, the obtention of organoclays and nanocomposites of polystyrene (PS) using these modified clays was studied. In a first part Brazilian smectites clays were modified to be used in clay containing polymer nanocomposites. Several quaternary ammonium salts and experimental methods to modify the clays were used. In particular four parameters were evaluated: the type of ammonium salt, the particle clay size, the temperature and time used during the process of modification. The samples obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), Foster swelling test and differential thermal analysis (DTG). The results indicated that the most two important parameters in the process of modification are the time and the temperature used. In a second part nanocomposites of PS with organoclays (one obtained in the first part, and commercial clay, named cloisite 20A) were obtained by melt intercalation method using a twin screw extruder and an internal mixer. The clays were incorporated to the polymer as a fine dried powder and as a suspension of ethanol. Nanocomposites were molded by compression and injection. The injection conditions were modified to evaluate their influence on the morphology of the samples. The nanocomposites samples were characterized by XRD, transmission electronic microscopy (TEM), DTG and mechanical tests. Small amplitude oscillatory shear (SAOS) and time sweep tests were carried out. Nanocomposites of intercalated structure were obtained. The ones obtained using the internal mixer were shown to present a finer microstructure. The experimental results revealed that the residence time was showed the most important parameter in obtention of nanocomposites.

**Keywords:** Nanocomposites; Organoclay; Polystyrene; Rheology.

## ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Revisão da literatura	3
<b>3.1. Argilas</b>	<b>3</b>
3.1.1. Estrutura cristalina dos argilominerais	5
3.1.2. Classificação dos argilominerais	7
3.1.3. Argilas esmectitas	9
3.1.4 Argilas esmectitas e a capacidade de troca	10
3.1.5. Argilas Organofílicas	11
3.1.6 Arranjo dos cátions orgânicos no espaço interlamelar	13
3.1.7 Cátions orgânicos mais utilizados em argilas organofílicas	15
3.1.8 Método de Preparo de Argilas Organofílicas	16
<b>3.2 Nanocompósitos de matriz polimérica / argila</b>	<b>27</b>
3.2.1 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos	28
3.2.2 Reologia de nanocompósitos	30
3.2.3 Poliestireno	36
3.2.3.1 Introdução	36
3.2.3.2 Nanocompósitos de Poliestireno	36
4. Materiais e Métodos	40
<b>4.1. Materiais</b>	<b>40</b>
4.1.1. Argilas	40
4.1.2. Sais Quaternários	40
4.1.3. Polímero	41
4.1.4. Outros compostos	42
<b>4.2. Métodos</b>	<b>42</b>
4.2.1. Obtenção das Argilas	43
4.2.2 Caracterização das argila	46
4.2.2.1 Difração de raios-X	46
4.2.2.2 Análise da distribuição granulométrica	46
4.2.2.3 Determinação de CTC	46
4.2.2.4 Caracterização Química	47



4.2.2.5	Análise térmica das argilas	47
4.2.2.6	Determinação da afinidade das argilas com compostos orgânicos	47
4.2.3	Obtenção dos Nanocompósitos de PS / argila	48
4.2.4	Caracterização dos Nanocompósitos de PS / argila	49
4.2.4.1	Ensaio Mecânicos	49
4.2.4.2	Ensaio Reológicos	50
4.2.4.3	Análises Térmicas	53
4.2.4.3	Análises de Difração de Raios-X	53
4.2.4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	54
5.	Resultados	55
5.1.	<b>Argilas</b>	<b>55</b>
5.1.1.	Caracterização das argilas	55
5.1.2.	Avaliação dos métodos de preparação	58
5.1.3.	Influência do tamanho de partícula	61
5.1.4.	Análises térmicas	63
5.2.	<b>Nanocompósitos de PS/argila</b>	<b>69</b>
5.2.1	Caracterização dos nanocompósitos preparados no misturador interno e na extrusora	70
5.2.2	Caracterização dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por compressão e por injeção	75
5.2.3	Obtenção dos nanocompósitos: condições de injeção	83
5.2.4	Obtenção dos nanocompósitos: propriedades de engenharia	85
5.2.4.1	Análises térmicas	85
5.2.4.2	Propriedades mecânicas	86
6.	Conclusões	88
7.	Sugestões para trabalhos futuros	90
8.	Referências	91
Anexo 1	– Resultados preliminares de SAXS	100

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela	Página
<b>Tabela 1:</b> Distinção entre argila e argilomineral (adaptado de Weaver, 1973)	4
<b>Tabela 2:</b> Esquema de classificação dos filossilicatos de acordo com a AIPEA [Bailey, 1980].	8
<b>Tabela 3:</b> Exemplo de cátions orgânicos utilizados na organofilização.	16
<b>Tabela 4:</b> Resumo de alguns trabalhos dedicados a obtenção de argilas organofílicas	17
<b>Tabela 5:</b> Sais quaternários de amônio utilizados na modificação das argilas (Delbem et al., 2007).	41
<b>Tabela 6:</b> Principais propriedades do PS (Polystyrol 145D) apresentadas no site do fabricante (BASF, 2010).	42
<b>Tabela 7:</b> Resumo das amostras de nanocompósitos de poliestireno / argila.	49
<b>Tabela 8:</b> Condições de injeção dos corpos de prova para ensaios mecânicos.	50
<b>Tabela 9:</b> Condições de injeção dos corpos de prova de injeção.	52
<b>Tabela 10</b> Resumo das condições de injeção.	53
<b>Tabela 11:</b> Composição química das argilas Brasgel sódicas: #400 e coloidal.	56
<b>Tabela 12:</b> Área superficial das partículas, tamanho médio de partícula e capacidade de troca catiônica (CTC).	58
<b>Tabela 13:</b> Resultados de DRX da argila #400, sódica e organofílica (d = espaçamento basal) Resultados em partes obtidos no INSA de Lyon, França pelo Dr Jean Marc Chenal..	60
<b>Tabela 14:</b> Resultados de inchamento de Foster (em ml) em tolueno.	61
<b>Tabela 15:</b> Resultados de espaçamento basal das argilas organofílicas modificadas com Praepagen, malha #400 e coloidal.	63

<b>Tabela 16:</b> Resultados de inchamento de Foster (em ml) em tolueno.	63
<b>Tabela 17:</b> Resultados de DTG das argilas organofílicas, modificadas com os sais Praepagen, CTAC e Dodigen.	67
<b>Tabela 18:</b> Resultados de DTG das argilas organofílicas, modificadas com Praepagen e com dois tamanhos de partícula.	67
<b>Tabela 19:</b> Valores de espaçamento basal das argilas organofílicas e dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldadas na prensa.	70
<b>Tabela 20:</b> Valores de espaçamento basal das argilas organofílicas e dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por injeção e compressão.	76
<b>Tabela 21:</b> Valores de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) tomados para frequência de $0,03s^{-1}$ . Valores arredondados.	80
<b>Tabela 22:</b> Sumarização dos resultados de análise termogravimétrica dos nanocompósitos obtidos no misturador com posterior injeção.	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
<b>Figura 1:</b> Estruturas octaédrica e tetraédrica que compõem as camadas dos argilominerais. (Demarquette et al. 2008).	5
<b>Figura 2:</b> a) estrutura dioctaédrica; b) estrutura trioctaédrica (Demarquette et al., 2008).	6
<b>Figura 3:</b> Representação da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas (Demarquette et al. 2008).	10
<b>Figura 4:</b> Reações interlamelares de argilominerais 1:1 e 2:1. (Adaptada de Bergaya et al., 2006).	12
<b>Figura 5:</b> Arranjo dos íons de alquil amônio no espaço interlamelar das esmectitas: (a) monocamadas; (b) bicamadas; (c) pseudo arranjo trimolecular, e (d,e) arranjo parafínico de cátions de dialquil amônio com diferentes ângulos de inclinação. (figura adaptada da referência Bergaya et al., 2006)	13
<b>Figura 6:</b> Influência da carga presente na camada e do tamanho da cadeia alquílica no arranjo dos sais quaternários de amônio. n = número de átomos de carbono na cadeia alquílica. (adaptado de Bergaya et al., 2006).	14
<b>Figura 7:</b> Estruturas possíveis de um composto de matriz polimérica e silicato em camadas (adaptado de Alexandre e Dubois, 2000).	27
<b>Figura 8:</b> Ilustração da estrutura tipo “castelo de cartas” formada pelos tactóides.	31
<b>Figura 9:</b> Representação esquemática das transições reológicas observadas em nanocompósitos PS/montmorilonita (Zhao et al., 2005).	34
<b>Figura 10:</b> Fluxograma dos métodos utilizados no preparo das argilas.	46
<b>Figura 11:</b> Difração de raios-X da argila Brasgel sódica: #400 e coloidal.	55
<b>Figura 12:</b> Distribuição do tamanho das partículas de argila sódica: (a) como recebida; (b) após passagem em peneira ASTM #400; (c) coloidal.	57
<b>Figura 13:</b> Curvas de DRX da argila #400, antes e depois da modificação com Dodigen.	59

<b>Figura 14:</b> Ensaio de DRX das argilas ((a) #400 e (b) coloidal) modificadas com Praepagen.	62
<b>Figura 15:</b> Curvas da derivada da temperatura para os sais quaternários de amônio: CTAC, Dodigen e Praepagen.	64
<b>Figura 16:</b> Curvas da derivada da massa das argilas modificadas com Praepagen: (a) tamanho das partículas de argila <math><38\mu\text{m}</math>, e (b) coloidal.	65
<b>Figura 17:</b> Ensaio de COPA dos polímeros puros, após processamento no misturador e na extrusora, e moldagem na prensa (compressão). (a) Viscosidade complexa versus frequência e (b) $G'$ e $G''$ versus frequência. Ensaio realizado a $200^\circ\text{C}$ com amplitude de 300 a $0,01\text{ rad/s}$	71
<b>Figura 18:</b> Ensaio de COPA dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados na prensa. Curvas de Viscosidade complexa versus frequência e dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) versus frequência.	72
<b>Figura 19:</b> Ensaio de COPA dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados na prensa. Curvas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) versus frequência.	73
<b>Figura 20:</b> Micrografias obtidas por MET de amostras processadas no misturador e moldadas por compressão, com 7% em massa de (a) argila Brasgel tratada com Praepagen e dispersa em etanol e de (b) Cloisite 20A dispersa em etanol (b).	75
<b>Figura 21:</b> Ensaio de COPA dos polímeros puros obtidos no misturador moldados por compressão e injeção, curvas de viscosidade complexa versus frequência e dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) versus frequência. Ensaio realizado a $200^\circ\text{C}$ com amplitude de 300 a $0,01\text{ rad/s}$ .	77
<b>Figura 22:</b> Ensaio de COPA dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por compressão e injeção, curvas de viscosidade complexa versus frequência.	78
<b>Figura 23:</b> Ensaio de COPA dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por compressão e injeção. Curvas de $G'$ e $G''$ versus frequência.	79
<b>Figura 24:</b> Micrografias das amostras de nanocompósitos de PS com 7% em massa de Cloisite 20A, dispersa em etanol, após (a) moldagem por injeção e (b) moldagem por compressão. A seta em vermelho indica a direção de alinhamento das lamelas de argila.	81
<b>Figura 25:</b> Ensaio de varredura de tempo, realizados a temperatura de $200^\circ\text{C}$ , com frequência de $0,1\text{s}^{-1}$ e deformação de 7%. Curvas de viscosidade complexa em função do tempo.	82
<b>Figura 26:</b> Ensaio de DRX para amostras obtidas utilizando as condições de injeção 1 e 5.	83
<b>Figura 27:</b> Ensaio de COPA do polímero PS puro, após moldagem por injeção, segundo condições 1 a 4. Curvas de viscosidade complexa versus frequência.	84

<b>Figura 28:</b> Ensaio de COPA dos nanocompósitos obtidos por 6 diferentes condições de moldagem por injeção de corpos-de-prova. Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus frequência.	85
<b>Figura 29:</b> Resultado de análise termogravimétrica dos nanocompósitos obtidos no misturador com posterior injeção.	86
<b>Figura 30:</b> Resultado de ensaio de impacto Izod dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados por injeção.	87
<b>Figura 31:</b> Resultado de tensão de ruptura dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados por injeção.	87
<b>Figura 32:</b> Resultado de módulo de elasticidade dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados por injeção.	87

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

**AIPEA** – “*Association Internationale pour l'étude des Argiles*”

**ASTM** – “*American Society for Testing and Materials*”

**BUN** – Bentonit União Nordeste

**CMS** – “*Clay Minerals Society*”

**COPA** – Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes

**CTC** – Capacidade de Troca Catiônica

**DRX** -Difração de Raios – X

**DSST** – Ensaio de Varredura de Deformação

**DTA** – Analise Térmica Diferencial

**DTG** – Analise Termogravimétrica

**JNCs** – “*Joint Nomenclature Commitees*”

**MET** – Microscopia Eletronica de Transmissão

**MMT** – Montmorilonita

**MO** – Microscopia Óptica

**P.A.** – Padrão Analítico

**PS** – Poliestireno

**SAXS** – Espalhamento de Raios-X de Baixo Anglo

**VEL** – Viscoelasticidade Linear

**VENL** – Viscoelasticidade não Linear

**d** – Espaçamento Basal

**d<sub>001</sub>** – Espaçamento Basal do Plano 001

**G'** – Módulo de Armazenamento

**G''** – Módulo de Perda

$\gamma$  – Deformação Total

$\eta^*$  - Viscosidade Complexa

$\sigma$  – Tensão

$\omega$  – Frequencia

## 1. Introdução

Há muito tempo, sendo um dos primeiros trabalhos publicados por Blumstein (1961), vem se estudando uma nova classe de materiais poliméricos, os compósitos com fase dispersa da ordem de nanômetros (1 - 100 nm), denominados de nanocompósitos (Kickelbick, 2003). Porém, foi somente há cerca de 15 anos atrás que o interesse por nanocompósitos com matriz polimérica se concretizou, quando as pesquisas feitas nos laboratórios da Toyota sobre polímeros reforçados com argila, resultaram em aplicações industriais (Alexandre; Dubois, 2000). Tais materiais mostraram ter propriedades ímpares, mesmo quando comparados aos compósitos convencionais. Nanocompósitos de Nylon-6 (ou Poliamida-6), por exemplo, possuem resistência à tração 50% superior e temperatura de distorção térmica aumentada de 65°C para 145°C, em relação ao polímero sem adição de cargas (Kickelbick, 2003; Herrera et al., 2000).

O sucesso desta classe de materiais foi obtido, em parte, pelo fato de se utilizar como carga argilas esmectíticas, as quais se caracterizam por serem materiais facilmente encontrados na natureza e de relativo baixo custo. O principal objetivo dos estudos sobre nanocompósitos polímero/argila é que as cadeias poliméricas penetrem entre as lamelas da argila esmectítica, ou seja, presença de camadas interestratificadas de argila no interior da matriz polimérica. A argila esmectítica, entretanto, é um material hidrofóbico, possuindo pouca afinidade com materiais poliméricos. Para que a intercalação do polímero entre as lamelas de argilas ocorra é fundamental que haja compatibilidade entre o polímero e a argila. Isto pode ser obtido com auxílio de um sal orgânico que modifica a superfície da argila tornando-a organofílica. No processo de modificação das argilas, ocorre uma troca entre os cátions metálicos, presentes no espaço interlamelar existente na estrutura das argilas, por cátions orgânicos, como os encontrados no sais quaternários de amônio.

É importante ressaltar que há um vasto campo de aplicação de argilas organofílicas, como por exemplo, na retenção de poluentes químicos presentes em resíduos perigosos e resíduos industriais, como agente dispersante e estabilizante de tintas com solvente orgânico, como dispersante de solvente orgânico para cosméticos, como aditivo tixotrópico em fluidos de perfuração de petróleo, como barreira química de vazamentos de petróleo e na redução do nível de herbicidas no



solo (Rodrigues et al., 2004; Ramos e Guazzeli, 2005; Lee e Kim, 2002), além do uso como carga em nanocompósitos de matriz polimérica, que é o foco deste trabalho. Os sais orgânicos, presentes na estrutura das argilas organofílicas possuem a função de surfactantes: ponta polar e cauda apolar. A primeira se liga à lamela de argila, enquanto a outra (parte orgânica) é responsável pelo aumento do espaçamento basal e pelo ancoramento das cadeias poliméricas na superfície das lamelas da argila, durante a síntese dos materiais poliméricos ou durante seu processamento. Para que o processo de troca dos cátions metálicos pelos cátions orgânicos seja um processo efetivo para facilitar a obtenção de nanocompósitos poliméricos, faz-se necessário que ocorra o maior afastamento entre as lamelas individuais de argila possível, tornando as lamelas praticamente independentes. Também, se os nanocompósitos são processados via métodos convencionais de conformação de materiais poliméricos, é necessário que o sal seja resistente à temperatura.

O presente trabalho concentrou-se na obtenção de argilas esmectíticas nacionais organofílicas e na sua incorporação em poliestireno (PS), por intercalação da argila no polímero fundido, utilizando métodos convencionais de processamento de materiais poliméricos. O trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira etapa concentrou-se na investigação de métodos de preparo de argilas organofílicas. A segunda etapa concentrou-se no método de incorporação das argilas organofílicas à matriz polimérica. O principal objetivo foi avaliar os principais parâmetros para compatibilização e dispersão das argilas nos compósitos formados.

## **2. Objetivos**

Os objetivos do presente trabalho podem ser assim resumidos:

- Estudar o método de obtenção de argilas organofílicas a partir de argilas esmectíticas naturais nacionais.
- Estudar sistematicamente o método de preparo de nanocompósitos de PS / argila, via intercalação no polímero fundido.
- Caracterizar reologicamente os nanocompósitos obtidos, no regime de viscoelasticidade linear, utilizando a reologia como técnica principal e às demais técnicas de caracterização estrutural como técnicas complementares.

### 3. Revisão da literatura

A terceira parte deste trabalho apresenta uma breve revisão da literatura, onde são abordados os temas mais relevantes ao tema estudado: definição do termo argila, nanocompósitos poliméricos, estrutura dos argilominerais e dos nanocompósitos, métodos de obtenção de argilas organofílicas e nanocompósitos e as propriedades reológicas, no regime de viscoelasticidade linear, dos nanocompósitos.

#### 3.1. Argilas

Segundo Bergaya et al. (2006), ainda não existe um consenso sobre a definição do termo **argila**. Entretanto, há um grande esforço em busca de se unificar as diferentes definições propostas, por exemplo, pelo “*Joint Nomenclature committees*” -JNCs, pela “*Associatio Internaconale pour l’Etude des Argiles*” - AIPEA e pela “*Clay Minerals Society*” – CMS. Apresentam-se, assim, as definições propostas pelo JNCs e pelo Prof. Dr. Pérsio de Souza-Santos (autor de dois livros escritos em português sobre o tema argila, os quais apresentam dados únicos sobre argilas nacionais). A JNCs define o termo argila como um material de ocorrência natural, composto principalmente por minerais com granulação fina, que possuem plasticidade a conteúdos apropriados de água, e que endurecem quando secos ou queimados. O Professor Souza-Santos (1989a) apresenta a seguinte definição: argilas são rochas que, devido ao seu processo de formação, contém geralmente grande parte de seus minerais constituintes na forma de partículas finamente divididas. As argilas são constituídas essencialmente por uma categoria de minerais característicos, chamados argilominerais, mas podem conter outros minerais que não são contados dentro dessa categoria, como, por exemplo, calcita, dolomita, gibsita, quartzo, pirita, goethita e hematita, bem como matéria orgânica (ácidos húmicos, por exemplo) e outras impurezas.

Observa-se que o parâmetro chave para definir argila é, segundo todas as definições propostas, o tamanho de partícula. Em geologia e engenharia de minas, por exemplo, o tamanho limite da fração argila de um material é menor que  $4\mu\text{m}$  e em ciência de colóides o tamanho limite é menor que  $1\mu\text{m}$ . Buscando um consenso sobre o limite de tamanho de partícula, em 1973 Weaver (1973) sugeriu que o termo

argila deve ser usado para materiais com tamanho de partícula menor que 4 $\mu$ m. O JNCs também estabeleceu que a propriedade plasticidade não precisa ser quantificada, por ser afetada por muitos fatores como composição química e agregação de partículas.

Adicionalmente, o JNCs estabeleceu que para aplicação industrial as argilas podem ser divididas e quatro categorias:

1. bentonita com montmorilonita como argilomineral principal;
2. caulim contendo caulinita;
3. paligorsquita e sepiolita;
4. argila comum (geralmente representada por uma mistura de illita e esmectita, usada na indústria cerâmica).

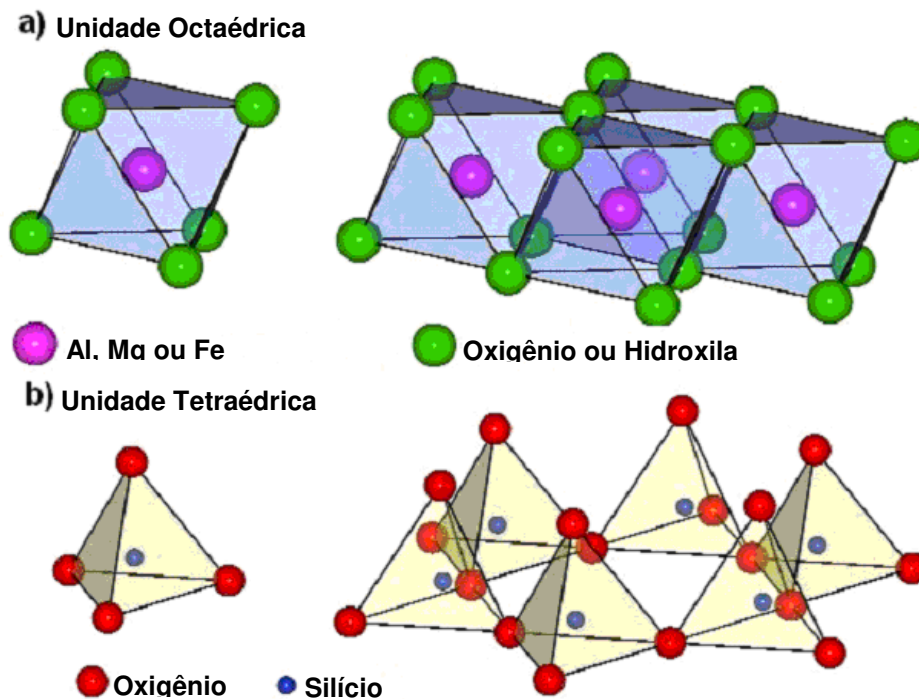
A fim de se compreender as argilas, apresenta-se também a definição de seu principal constituinte, os argilominerais. Novamente, encontram-se diferentes definições para o termo argilomineral. Segundo a AIPEA, argilominerais são minerais que pertencem à família dos filossilicatos; contém folhas tetraédricas bidimensionais contínuas com os tetraedros ligados por três vértices comuns e com o quarto vértice apontado para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas, na unidade estrutural, às folhas octaédricas. Por outro lado, o JNCs apresenta uma definição mais ampla do termo argilomineral: são minerais filossilicato ou não, que conferem á argila a propriedade de plasticidade e de endurecer, quando seca ou queimada. A Tabela 1 apresenta um resumo referente à distinção entre argila e argilomineral, segundo a definição do JNCs.

**Tabela 1:** Distinção entre argila e argilomineral (adaptado de Weaver, 1973).

<b>Argila</b>	<b>Argilomineral</b>
Natural	Natural ou Sintética
Com granulação fina (tamanho de partícula menor que 2 ou 4 $\mu$ m)	Não há critério de tamanho
Filossilicatos como principal constituinte	Pode incluir não filossilicatos
Plástico	Plástico
Endurece na secagem ou queima	Endurece na secagem ou queima

### 3.1.1. Estrutura cristalina dos argilominerais

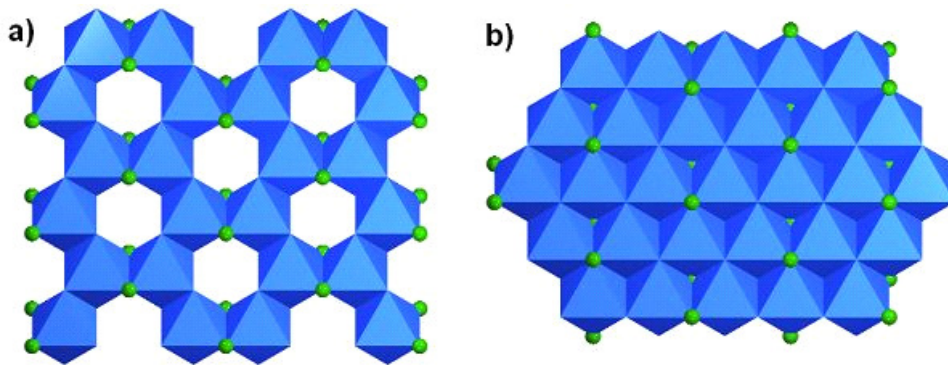
A estrutura atômica dos argilominerais é composta por duas unidades com coordenações diferentes, uma tetraédrica e outra octaédrica. A unidade tetraédrica é formada por um átomo central de silício com átomos equidistantes de oxigênio ao seu redor e a octaédrica por um átomo central de alumínio, magnésio ou ferro com oxigênios ou hidroxilas ao seu redor. A representação esquemática das duas unidades se encontra na Figura 1.



**Figura 1:** Estruturas octaédrica e tetraédrica que compõem as camadas dos argilominerais. (Demarquette et al. 2008).

Quando na estrutura octaédrica o cátion central é trivalente, como o alumínio, somente dois terços das posições possíveis são ocupadas, para que haja equilíbrio das cargas, e estas estruturas formam uma folha chamada dioctaédrica. Quando o cátion trivalente é o alumínio, a folha é chamada de gibsita ( $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ) (Santos, 1989a; Grim, 1968). Se ao contrario, as posições são preenchidas por cátions bivalentes como o magnésio, todas as posições são preenchidas e forma-se a folha trioctaédrica. A folha trioctaédrica é denominada brucita, quando o cátion bivalente é o magnésio ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ). As estruturas encontram-se esquematizadas na Figura 2,

sendo que a Figura 2a representa o arranjo dioctaédrico e a Figura 2b o arranjo trioctaédrico.



**Figura 2:** a) estrutura dioctaédrica; b) estrutura trioctaédrica (Demarquette et al., 2008).

A combinação de folhas octaédricas e tetraédricas de um argilomineral é denominada de lamela ou camada e estas podem ser separadas umas das outras por materiais interlamelares tais como cátions, cátions hidratados e moléculas orgânicas. O conjunto formado por lamela e material interlamelar recebe o nome de unidade estrutural e o empilhamento de unidades estruturais compõe o cristal do argilomineral (usualmente denominado de tactóide) (Santos, 1989a; Santos1989b).

A lamela ou camada formada pelo arranjo de tetraedros e octaedros pode conter 1 folha tetraédrica e 1 folha octaédrica, denominada de camada 1:1 ou difórmica, ou pode ser formada por 1 folha octaédrica entre 2 folhas tetraédricas, denominada camada 2:1 ou trifórmica. Assim, a célula unitária da camada 1:1 é formada por 6 sítios octaédricos e 4 sítios tetraédricos. A célula da camada 2:1 é formada por 6 sítios octaédricos e 8 sítios tetraédricos. Deve-se ressaltar, que a formula estrutural dos argilominerais é reportada em relação a metade da célula unitária, ou seja, em relação a 3 sítios octaédricos.

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas se unem para formar as lamelas ou camadas, a estrutura obtida pode ser neutra ou negativamente carregada. Segundo Bergaya et al. (2006) a estrutura cristalina do argilomineral (em relação à metade da sua célula unitária) será neutra se:

I - dois dos octaedros apresentarem cátion trivalente,  $R^{3+}$  ( $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) e uma lacuna no terceiro octaedro [ $R_2^{3+}(OH)_6$ ];

II - cátions bivalentes em todos os octaedros,  $R^{2+}$  ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) [ $R_3^{2+}(OH)_6$ ];

III - e as folhas tetraédricas tiverem  $Si^{4+}$  em todos os tetraedros.

Para estrutura do argilomineral ser negativamente carregada, Bergaya et al. [2006] apresenta outras três possibilidades:

I – Substituição de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  em posições tetraédricas;

II – Substituição de  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{3+}$  por cátions de menor valência nas posições octaédricas;

III – Presença de lacunas.

Esta variação de carga é uma das propriedades mais importantes das argilas e essencial para este trabalho, pois a variação de carga induz a presença de cátions trocáveis no espaço interlamelar.

### 3.1.2. Classificação dos argilominerais

Existem mais de 45 tipos diferentes de argilominerais catalogados (Bayle, 1980), mas os mais importantes, e objeto de estudo no presente trabalho, são os argilominerais com estrutura lamelar. Segundo a Associação Internacional *pour l'Etude des Argiles* AIPEA, os argilominerais cristalinos podem ser divididos em duas classes: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas, lamelar ou filossilicatos e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Os principais argilominerais são os filossilicatos e podem ser classificados de acordo com sua estrutura cristalina e química. Segundo o Comitê de Nomenclatura da Associação Internacional *pour l'Etude des Argiles* os filossilicatos podem ser divididos em dois grupos:

- Os difórmicos ou camadas 1:1;
- Os trimórficos ou camadas 2:1.

Como já descrito, os dimórficos são formados por uma camada octaédrica seguida por uma camada tetraédrica. Já os trimórficos são formados por uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas. Cada grupo contém subgrupos dioctaédricos e trioctaédricos e cada subgrupo é dividido em espécies minerais. Estas subdivisões se originam da evolução dos métodos de caracterização. A Tabela 2 apresenta um resumo da classificação atual dos filossilicatos, de acordo com a AIPEA, junto com uma representação esquemática da sua estrutura cristalina e as propriedades cristalinas dos principais filossilicatos (Bailey, 1980).

**Tabela 2** – Esquema de classificação dos filossilicatos de acordo com a AIPEA [adaptada de Bailey, 1980].

Tipo de Camada	Grupo	Subgrupo	Espécies	Estrutura de empilhamento (Cristal)	Carga / unidade de repetição	Espaçamento Basal (nm)
1:1	Caulinita/ Serpentina	Caulinita	Caulinita, diquita, Halosita		~ 0	0,7
		Serpentina	Crisotilita, lizardita, amesita			
2:1	Pirofilita / Talco	Pirofilita	Pirofilita		~ 0	0,9
		Talco	Talco			
	Esmectita	Esmectita dioctaédrica	Montmorilonita, Beidelita		~ 0,2-0,6	1,3- 1,5(completamente hidratada) 1,0(desidratada)
		Esmectita trioctaédrica	Saponita, hectorita, sauconita			
	Vermiculita	Vermiculita Dioctaédrica	Vermiculita Dioctaédrica		~ 0,6-0,9	1,4 (completamente hidratada) 0,9 (desidratada)
		Vermiculita Trioctaédrica	Vermiculita Trioctaédrica			
	Mica (muscovita)	Mica dioctaédrica	Muscovita, Paragonita		~ 0,6-1,0 (mica verdadeira)	1,0
		Mica trioctaédrica	flogopita, biotita, lepidolita		~ 1,8-2,0 (mica frágil)	
		Mica frágil dioctaédrica	Margarita			
		Mica frágil trioctaédrica	Clintonita, anandita			
Clorita	Clorita dioctaédrica	Donbassita		Variável	1,4	
	Clorita Ditrioctaédrica	Cookeita, sudoita				
	Clorita trioctaédrica	<i>Clinochlore</i> , chamosita, nimita				

I = substituição isomórfica  
R<sup>+</sup> = cátion hidratado interlamelar  
 = camada tetraédrica  
 = camada octaédrica

Muitos argilominerais são compostos por mais de uma espécie de argilomineral. Há dois tipos de argilominerais formados por mais de uma espécie.

Existem misturas de argilominerais onde ocorrem no mesmo lugar por exemplo clorita e mica. Outro tipo de argilominerías formados por mais de uma espécie, são os interestratificados, os quais possuem lamelas de diferentes tipos de argilominerais formando seus tactóides, e podem ser de dois tipos: o regular, onde a repetição das camadas é regular na direção z (observar na Figura 3 a direção z); e o irregular, onde não há repetição uniforme nas camadas [Grim, 1968; Alexandre; Dubois, 2000].

A seguir apresenta-se uma descrição mais detalhada do grupo da esmectita, por se tratar do grupo empregado no presente estudo.

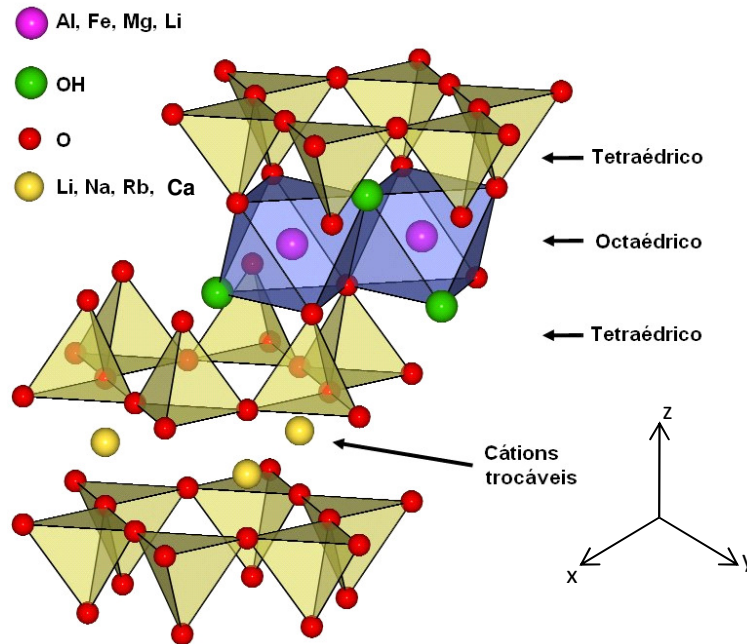
### 3.1.3. Argilas esmectitas

Esmectitas são filossilicatos 2:1 com densidade de carga total entre as lamelas de 0,2 a 0,6 por célula unitária. Essa célula é formada, como já apresentado anteriormente, por uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas, sua estrutura é esquematizada na Figura 3. A folha octaédrica é ocupada principalmente por cátions trivalentes (esmectita dioctaédrica) ou cátions divalentes (esmectita trioctaédrica).

A fórmula geral para as esmectitas dioctaédricas é  $(M^{x+y} \times nH_2O)(R^{3+}_{2-y}R^{2+}_y)(Si^{4+}_{4-x}Al^{3+}_x)O_{10}(OH)_2$  e para as espécies trioctaédricas é  $(M^x \times nH_2O)(R^{2+}_{3-y}R^{3+}_y)(Si^{4+}_{4-x}Al^{3+}_{x+y})O_{10}(OH)_2$ , onde x e y representam a carga resultante gerada por substituições nas posições tetraédricas e octaédricas, respectivamente;  $R^{2+}$  e  $R^{3+}$  se referem a cátions genéricos; e  $M^+$  refere-se a um cátion genérico no espaço interlamelar (Bergaya et al., 2006).

Muitos tipos de cátions podem ocupar as posições tetraédricas, octaédricas e o espaço interlamelar, e afetam diretamente a quantidade de carga presente na sua estrutura. Esta variação de carga na estrutura é a responsável por muitas propriedades físicas das esmectitas, como a capacidade de inchamento e o comportamento reológico (Bergaya et al., 2006).





**Figura 3:** Representação da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas (Demarquette et al. 2008).

Cada camada tem espessura da ordem de 1 nm e nas duas outras dimensões apresentam ordem de 30 nm a muitos micrômetros. As camadas se empilham por forças de van der Waals, e podem, como já citado anteriormente, ter diferentes tipos de cátions no espaço interlamelar. Dependendo da quantidade de cátions entre as lamelas o argilomineral pode apresentar diferentes configurações, que vão desde o empilhamento, onde a distância entre camadas é da ordem de 0,1 nm (quando nenhuma molécula de água ou molécula polar se apresenta no espaço interlamelar), até uma estrutura totalmente esfoliada onde cada camada se apresenta sozinha, sem interações com outras camadas.

### 3.1.4 Argilas esmectitas e a capacidade de troca

Uma das mais importantes propriedades das argilas esmectíticas é a possibilidade da troca dos íons presentes no espaço interlamelar. Esta capacidade é resultado do desequilíbrio de cargas residuais, devido às substituições isomórficas na unidade estrutural, às quebras de ligações nos arredores das arestas das partículas, e substituição de hidrogênio, provindo de hidroxilas expostas, por um cátion que pode ser trocado. Esta capacidade é medida pela CTC (capacidade de troca catiônica), que é medida em centimol por kilograma (cmol/Kg) de argila (Bergaya et al., 2006) (comumente na literatura é utilizada a denominação de

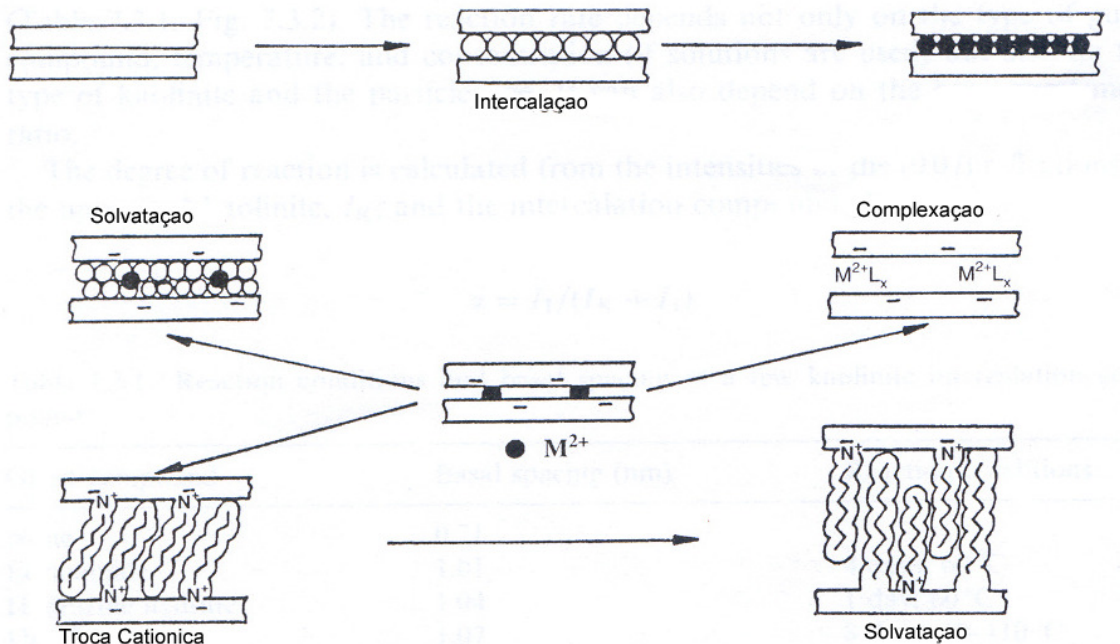
miliequivalente por cem gramas de argila (meq/100g) que recentemente foi atualizada para denominação cmol/Kg, em valores as duas unidades se equivalem).

Dependendo do tipo de argilomineral, a CTC terá diferentes origens e conseqüentemente diferirá em magnitude. A CTC da caulinita, clorita e sepiolita deve-se a quebra de ligações, resultando na presença de cátions trocáveis nas arestas das camadas. Por isso, esses argilominerais possuem uma CTC baixa, da ordem de 3-15 cmol/Kg. Já no grupo da esmectita e vermiculita, as ligações quebradas representam apenas 20% da CTC, o restante resulta em substituições isomórficas na sua estrutura. No caso da montmorilonita (grupo da esmectita) a maior parte dos cátions trocáveis estão localizados no espaço interlamelar, resultando em elevada CTC (80-100 cmol/Kg), quando comparada a caulinita (Santos, 1989a; Grim, 1968; Bailey, 1980).

A alta capacidade de troca catiônica da montmorilonita é certamente a propriedade mais importante para o presente trabalho. Os cátions metálicos podem ser substituídos por cátions orgânicos, que irão promover um aumento da afinidade destas argilas por compostos orgânicos, como os polímeros. Usualmente, os íons metálicos são substituídos por sais quaternários de amônio ou de outro heteroátomo, como o antimônio. As substituições em geral ocorrem em ambiente aquoso, com temperatura e pH controlados. Para que os cátions sejam espécies dominantes na solução, o pH deve ser pelo menos uma ou duas unidades abaixo do pK. A temperatura ideal para as trocas catiônicas é por volta de 60 a 70°C, pois a taxa de troca aumenta com o aumento da temperatura. Outros fatores que também influenciam o sucesso da troca é a estrutura química da argila, o tamanho de partícula, e a valência do íon metálico, pois estes parâmetros determinam a força da atração eletrostática entre camadas e a mobilidade dos cátions trocáveis.

### **3.1.5. Argilas Organofílicas**

Argilominerais podem reagir com diferentes tipos de compostos orgânicos. Essa reação ocorre de maneiras particulares, e estão simplificadaamente representadas na Figura 4.



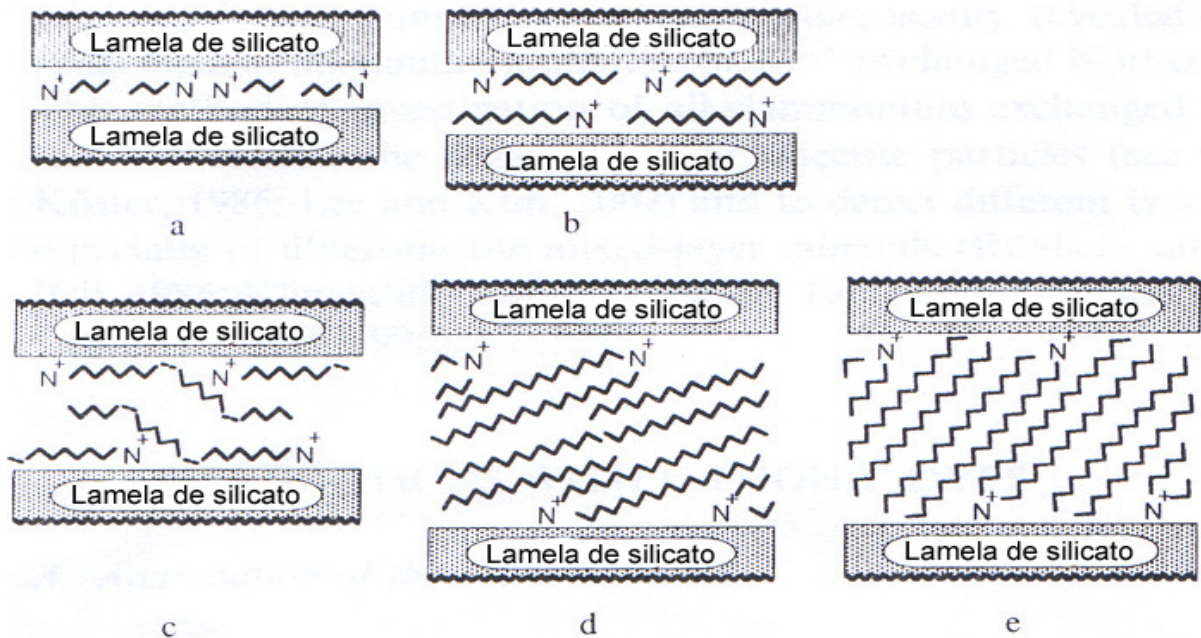
**Figura 4:** Reações interlamelares de argilominerais 1:1 e 2:1. (Adaptada de Bergaya et al., 2006).

A penetração de moléculas orgânicas no espaço interlamelar é chamada intercalação. A penetração do composto orgânico nas galerias das argilas promove uma mudança na característica da superfície do material. Quando contém somente cátions metálicos a argila apresenta um comportamento hidrofílico, mas quando ocorre a troca do cátion metálico pelo cátion orgânico a mesma muda seu comportamento e passa a ser organofílica.

Devido às características estruturais, os filossilicatos mais utilizados na obtenção de argilas organofílicas são as montmorilonitas, hectoritas e saponitas (Alexandre; Dubois, 2000; Fornes et al., 2002; Vaia et al.; 1996). No presente trabalho foi utilizada a montmorilonita (MMT), que é composta por lamelas com alta capacidade de absorção/adsorção, capacidade de troca catiônica elevada e grande área superficial (Fornes et al., 2002; Xi et al., 2004; Paul et al.; 2005). Estas são propriedades fundamentais para o aumento do espaçamento basal e para formação dos nanocompósitos, já que são entre as lamelas de argila que ocorrem as reações químicas e o ancoramento das cadeias poliméricas.

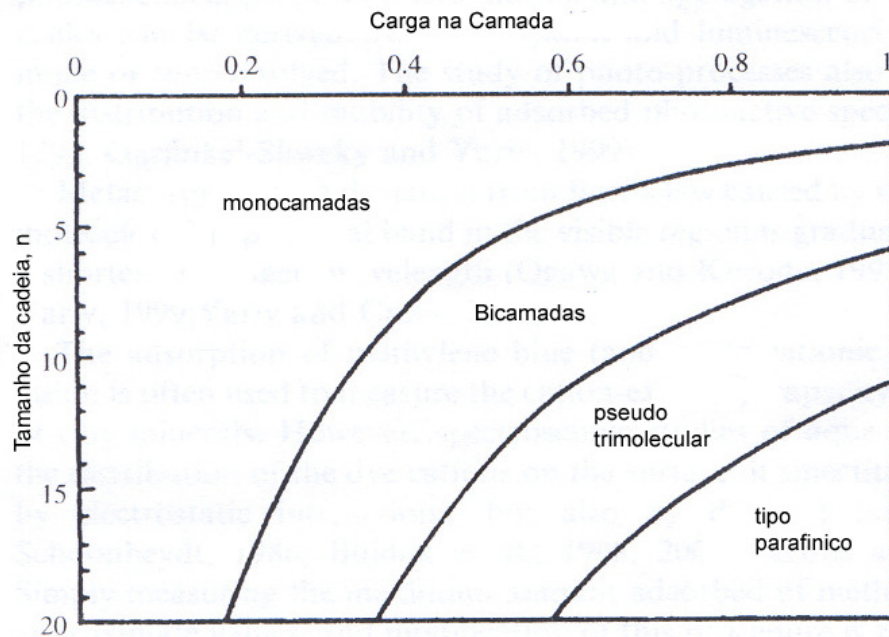
### 3.1.6 Arranjo dos cátions orgânicos no espaço interlamelar

Muitos estudos já foram conduzidos de forma a determinar a estrutura dos compostos orgânicos no espaço interlamelar. Bergaya et al. (2006) propôs, basicamente, 4 tipos de arranjos dos cátions orgânicos interlamelares: monocamada; bicamada; arranjo pseudo trimolecular, e arranjo parafínico. A Figura 5 apresenta uma representação esquemática do arranjo dos cátions orgânicos. As Figuras 5 a até c apresentam arranjos de um sal quaternário de amônio com uma cadeia alquílica longa a as Figuras 5d e 5e apresentam o arranjo de um sal com duas cadeias alquílicas longas.



**Figura 5:** Arranjo dos íons de alquil amônio no espaço interlamelar das esmectitas: (a) monocamadas; (b) bicamadas; (c) pseudo arranjo trimolecular, e (d,e) arranjo parafínico de cátions de dialquil amônio com diferentes ângulos de inclinação. (figura adaptada da referência Bergaya et al., 2006)

O tipo de arranjo que irá se formar depende diretamente da quantidade de carga da camada e do tamanho da cadeia alquílica. A Figura 6 mostra a influência da carga presente na estrutura dos argilominerais e do tamanho das cadeias alquílicas presentes nos sais quaternários de amônio, no arranjo que o mesmo adquire no espaço interlamelar.



**Figura 6:** Influência da carga presente na camada e do tamanho da cadeia alquílica no arranjo dos sais quaternários de amônio.  $n$  = número de átomos de carbono na cadeia alquílica. (adaptado de Bergaya et al., 2006).

Através da Figura 6 pode-se observar que íons alquil amônio pequenos são arranjados em monocamadas, íons maiores são arranjados em bicamadas, com a cadeia alquílica paralela a camada do silicato. A monocamada tem um espaçamento basal de aproximadamente 1,4 nm, e as bicamadas de aproximadamente de 1,8 nm. Arranjos em tricamada de cadeias alquílicas são observados quando a esmectita apresenta grande quantidade de carga estrutural e/ou com surfactantes de cadeia longa. Este pseudo arranjo trimolecular apresenta espaçamento basal de aproximadamente 2,2 nm. O termo pseudo é utilizado porque os grupos surfactantes positivos presos à camada do silicato não possuem realmente três camadas, mas estão emaranhados dando a impressão de apresentarem três camadas.

Arranjos do tipo parafínico, no espaço interlamelar das esmectitas, são formados por íons quaternários de amônio com cadeias alquílicas longas e possuem o maior valor de espaçamento basal. Se todas as cadeias carbônicas tiverem conformação do tipo *trans*, as moléculas estarão inclinadas formando uma estrutura em **V**. Uma orientação quase paralela das cadeias gera a ocorrência de conformações do tipo *gauche* (isto significa que as cadeias possuem dobras aleatórias aliadas às conformações do tipo *trans*). A conformação do tipo *gauche* permite um melhor empacotamento das moléculas do surfactante em filmes mono e bimoleculares.

É importante entender o tipo de arranjo que os íons alquil amônio de cadeia longa irão formar dentro do espaço interlamelar, pois este arranjo irá determinar o aumento do espaço interlamelar e por fim a eficiência da troca do cátion metálico pelo orgânico e do sal quaternário utilizado no processo.

### 3.1.7 Cátions orgânicos mais utilizados em argilas organofílicas

A Tabela 3 apresenta alguns cátions orgânicos empregados na modificação de argilas. Em relação aos cátions orgânicos pode-se dizer que os mesmos podem ser divididos em quatro categorias:

1- cátions não reativos, formados por uma cabeça polar e uma ou mais caudas ou cadeias não funcionais (cátions numerados de 1 a 5, apresentados na Tabela 3);

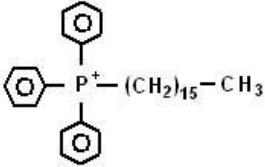
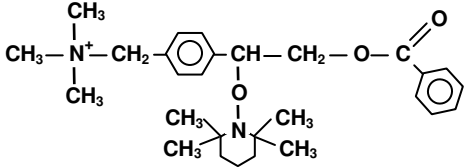
2 - cátions reativos, onde a cauda ou cadeia contém grupos funcionais que reagem com o polímero matriz ou monômero (cátion número 6 apresentado na Tabela 3);

3 - cátion iniciador, utilizado como iniciador da polimerização, no caso de obtenção de nanocompósitos via polimerização *in situ* (cátion número 7 apresentado na Tabela 3);

4 - cátion oligômero ou polimérico, onde as moléculas da cauda são polímeros ou oligômeros (cátion número 8 apresentado na Tabela 3).

Uma revisão sobre modificação orgânica de argilas pode ser encontrada no “*Handbook of Clay Science*”, capítulo 7 – “*Clay Mineral Organic Interations*” (Bergaya et al., 2006).

**Tabela 3:** Exemplo de cátions orgânicos utilizados na organofiliação.

nº	Estrutura	Nome
1	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{17}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	octadecil amônio
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{15}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	hexadecil trimetil amônio
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{17}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	octadecil trimetil amônio
4		hexadecil trifenil fosfônio
5	$\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_3-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{P}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{17}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{(CH}_2\text{)}_3-\text{CH}_3 \end{array}$	octadecil tributil fosfônio
6	$\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{T} \\   \\ \text{(CH}_2\text{)}_2-\text{OH} \end{array} \quad \text{T} \left\{ \begin{array}{l} \sim 65\% \text{ C}_{18} \\ \sim 30\% \text{ C}_{16} \\ \sim 5\% \text{ C}_{14} \end{array} \right.$	metil sebo di-2-hidroxietyl amônio (Cloisite 30B)
7		iniciador derivado de amina
8	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{(CH}_2\text{)}_n \end{array}$	poliestireno terminado com amônio

### 3.1.8 Método de Preparo de Argilas Organofílicas

Há diversos parâmetros a serem estudados na obtenção de argilas organofílicas, para utilização em nanocompósitos. O preparo de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos deve, principalmente, maximizar a entrada de cátions orgânicos, como surfactantes, no espaço interlamelar, sem que para isso haja um grande excesso de cátions orgânicos livres.

Um método genérico de preparo de argilas organofílicas foi proposto por Bergaya et al. (2006) e consiste em: misturar dispersões aquosas de um

argilomineral e um sal quaternário de amônio. O produto desta dispersão deve ser separado por centrifugação ou filtração e repetidamente lavado.

Muitos estudos foram realizados sobre o efeito da mudança de parâmetros tais como quantidade de argila empregada, tempo e temperatura de processamento na eficiência da obtenção de argilas organofílicas. A Tabela 4 mostra um resumo dos principais artigos encontrados na literatura que relatam métodos de preparo de argilas organofílicas, entre os anos de 2002 a 2008. Pode-se observar que a troca dos cátions metálicos por cátions orgânicos pode ser realizada em meio aquoso ou em estado sólido (entende-se por estado sólido as trocas que ocorrem a baixas concentrações de água, geralmente menor do que 10% em massa). Cerca de 90% dos trabalhos consultados envolvem o uso de argilas provenientes dos Estados Unidos, e aproximadamente 70% dos estudos utilizam como cátions orgânicos sais quaternários de amônio, em detrimento a sais de fosfônio ou imidazólio, por exemplo. Pode-se ainda observar que não há um consenso sobre a metodologia adequada à preparação de argilas organofílicas. A partir das informações descritas na Tabela 4 foram propostos, neste trabalho, 6 métodos de obtenção de argilas organofílicas, onde os principais parâmetros estudados foram: a temperatura de troca do cátion metálico pelo cátion orgânico, o tempo de agitação do sistema argila/água e do sistema argila/água/sal quaternário e o tamanho das partículas de argilas.



**Tabela 4:** Resumo de alguns trabalhos dedicados a obtenção de argilas organofílicas

Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
(Kim and Kim, 2008)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	200 cmol/Kg	(1) vinylbenzil dimetildodecil amonio; (2) siloxano diaminoamonio	(1) 10h a temperatura ambiente e (2) 12h a 40°C	Nd	(1) 24h a temperatura ambiente; (2) 24h a 40°C	Nd
(Mingliang and Demin, 2008)	Montmorillonita sódica da Fenghong Chemical Co. (China)	15g de sal para 50g de argila	(1) Brometo hexadeciltrimetilamonio; (2) $\gamma$ -Glicidoxipropil trimetoxi silano	Método de estado sólido se suspensão	Nd	8h a 80°C	Agitação mecânica vigorosa
(Patro et al., 2008)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	120 cmol/Kg	(1) Cloreto de hexadecilpiridino; (2) Brometo de octadeciltrifenilfosfonio	60°C até formar a dispersão	Agitação magnética	12h a 60°C	Agitação magnética
(Stoeffler et al., 2008)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	CTC	(1) brometo de hexadecil piridínio; (2) brometo de 1-vinil hexadecil imidazolio; (3) brometo de 1- vinil octadecil imidazólio; (4) brometo de tributil hexadecil fosfonio; (5) brometo de dihexadecil imidazólio; (6) brometo dioctadecil imidazólio; (7) cloreto de dimetil dioctadecil amônio	3h a 70°C	Agitação mecânica vigorosa	3h a 70°C	Agitação mecânica vigorosa
(Bellucci et al., 2008)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	--	(1) Cloreto de dimetil dihidrogenado alquil amônio; (2) cloreto de octadecil amônio	1h a 60°C	Agitação mecânica vigorosa	24h a 80°	Agitação mecânica vigorosa
(Lai et al., 2008)	Montmorillonita sódica da Pai-Kong ceramic Co. (Taiwan) com CTC de 116 cmol/Kg	Diferentes razões dos dois sais na concentra	(1) Brometo hexadeciltrimetilamônio bromide; (2) Melamina	Durante a noite a temperature ambiente	Agitação mecânica	Durante a noite a temperature ambiente	Agitação mecânica vigorosa

Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
		ção da CTC					
(Calderon et al., 2008)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	CTC	(1) Cloreto de tributil-tetradecil fosfonio; (2) Cloreto de Tributil-tetradecil fosfonio; (3) Brometo de tetraoctil fosfonio; (4) Cloreto de tetraoctil fosfonio	(1) e (4) 24h a temperatura ambiente (50g de argila em 5l de agua); (2) e (3) 24h a temperatura ambiente	Agitação mecânica (Kaframo com uma faca de dispersão)	(1) e (4) 12h a temperatura ambiente (solução de sal em 1l de água); (2) e (3) 12h a temperatura ambiente (solução de sal em 1l de éter dietético)	(1) e (4) agitadas mecanicamente; (2) e (3) agitação moderada
(Zhua and Zhub, 2008)	Bentonita cálcica da Inner-Mongolia (China)	20 a 200% CTC	Brometo de Cetiltrimetilamônio	--	--	10h a 60°C	Agitação mecânica
(Du et al., 2008)	Montmorillonita sódica da Kunimine Co. (Japão) com CTC de 119 cmol/Kg	CTC	(1) 1-dodecanosulfonato de sódio; (2) 1-octanosulfonato de sódio; (3) 1-pentanosulfonato de sódio	30min a 80°C	Agitação mecânica vigorosa	3,5h a 80°C	Agitação mecânica vigorosa
(Yu-Hai et al., 2008)	Montmorillonita sódica da Nanhai Inorganic Factory (China). Com CTC de 90 cmol/Kg	--	vinil trietoxi silano	--	--	Por um tempo a 100°C (solução de sal e tetraetileno pentamina)	Agitação mecânica vigorosa
(Rodrigues et al., 2007)	Montmorillonita cálcica (chocolate) da Paraíba (Brasil); (sodificação anterior)	12,31g de sal para 19.44g de argila	Cloreto de Dimetil fenil tetradecil	Utiliza método do supernadante. Não	--	20min a temperatura ambiente, então	Agitação mecânica

Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
				precisa desta etapa		repousar por 24h	
(Cárdenas et al., 2007)	Bentonita sódica de Tolsa (Espanha). Purificada (purificação reportada anteriormente) com CTC de 96 cmol/Kg	CTC	(1) dimetil dialquil amônio; (2) benzil dimetil alquil amônio		Método 1 (molhado): argila/água/ sal foram agitados vigorosamente	Método 2 (semi-molhado): uma borra de argila e agua na proporção de 1:2 foi sovada por 20 min e deixada em repouso por 24h; o processo de sova foi repetido três vezes	
(Tan and Nie, 2007)	Montmorillonita sódica da Liufangzi Clay Factory (China) com CTC de 78 cmol/Kg	CTC	Iniciador baseado em amina	2h a 50°C	Agitação magnética	5h a 50°C (solução de iniciador e etanol)	Agitação magnética
(Marras et al., 2007)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	0,15 to 3 CTC	Sal de hexadecil trimetil amônio	--	--	24h a 75°C (3% em massa de argila em água)	Agitação mecânica vigorosa
(Nagendira m et al., 2007)	Montmorillonita K10 da Aldrich Chemicals	5,7g de sal para 15g de argila	Brometo de cetil amônio	--	--	1h a 80°C	Agitação mecânica vigorosa
(Xua and Zhua, 2007)	Montmorillonita cálcica da Inner Mongolia (China) com CTC de 108 cmol/Kg	de 0,25 a 0,6 CTC	(1) Brometo de hexametonio; (2) tetrametil amônio	--	--	24h a 80°C	Agitação mecânica
(Chavarria et al., 2007)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	95 cmol/Kg	(1) Cloreto de trimetil alquil amônio; (2) cloreto de dimetil dialquil amônio	--	--	1,5 h a 80°C	Agitação mecânica
(Othmani-Assmann et al., 2007)	Duas montmorillonitas cálcicas do Sul da Tunísia	0,3 to 4 CTC	(1) Cloreto de benziltetradecildimetilamônio; (2) Cloreto de benzildodecildimetilamônio	Dois métodos foram utilizados: argila como um pó fino e argila em	Nd	24h a temperatura ambiente	Agitação mecânica a 250 rpm

Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
				suspensão com água			
(Zhou et al., 2007a)	Montmorillonita cálcica da Neimeng (China) com CTC de 90,8 cmol/Kg	0,5 to 2,5 CTC	Brometo de hexadeciltrimetilamônio	--	--	2h a 80°C	Agitação mecânica branda
(Zhou et al., 2007b)	Montmorillonita cálcica da Neimeng (China) com CTC de 90,8 cmol/Kg	0,2 to 1,7 CTC	Brometo de metiltrioctadecilamônio	--	--	2h a 80°C	Agitação mecânica branda
(Akelah et al., 2006)	Montmorillonita sódica da Kunimine Industry (Japão)	CTC	(1) cloreto de trifenil(4-vinilbenzil) fosfonio; (2) cloreto de tri-n-butil(4-vinilbenzil) fosfonio; (3) cloreto de n-octadecil(4-vinilbenzil) amônio; (4) N,N-dimetil-n-octadecil(4-vinilbenzil) amônio	1 - 24h a temperatura ambiente; 2 – adição de metanol; 3 - 2h a temperatura ambiente	Agitação mecânica	4h a temperatura ambiente	Agitação mecânica
(Carmody et al., 2006)	Montmorillonita sódica do Estado de Wyoming (EUA) com CTC de 76,4 cmol/Kg	CTC	(1) brometo de octadeciltrimetilamônio; (2) brometo de dodecildimetilamônio; (3) cloreto de di(alquil hidrogenado) dimetilamônio	10h a temperatura ambiente	Agitação mecânica	24h a temperatura ambiente	Agitação mecânica
(Zeng and Lee, 2001)	Montmorillonita sódica do Clay Source Repository, University of Missouri (EUA), com CTC de 76,4 cmol/Kg	5,3g sal / 10g argila	Brometo de 2-metacrilolioxietilhexadecildimetilamônio	--	--	24h a temperatura ambiente	Agitação mecânica
(Wang et al., 2006)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	137,2 cmol/Kg	Polioxipropilene-triamina (sal reativo)	30 min a 60 °C	Agitação mecânica a 300 rpm	1h a 60°C, em solução de HCl	Agitação mecânica a 300 rpm
(Upson and Burns,	Montmorillonita sódica da American Colloid Company	25 to 100 % CTC	(1) brometo de hexadeciltrimetilamônio; (2)	--	--	Primeiro uma solução de	Agitação mecânica

Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
2006)	(EUA) com CTC de 69.1 cmol/Kg		cloreto de benziltriethylamônio			sal e água foi preparada e aquecida a 65°C. A argila foi adicionada e agitada por 30 min. A suspensão foi deixada em repouso por 24h.	
(He et al., 2006)	Montmorillonita cálcica de Hebei (China), com CTC de 80.1 cmol/Kg	0,2-4,0 CTC	Acetatos de cloro-hexidinas	Nd	Agitado	Uma solução de sal e metanol foi adicionada a argila, então agitada por dois dias a temperatura ambiente	Agitação mecânica
(Hsu et al., 2000)	Montmorillonita sódica do Source Clay Repository (EUA), Vermiculita do W.R. Clay Repository (EUA) e argila de deposição de Charng-Bin (Taiwan) com CTC respectivamente de 80.5, 71.3 and 54.0 cmol/Kg	0,6 to 3,0 CTC	hexadeciltrimetil-amônio	--	--	Tratada 3 vezes por 8h	Nd
(Ferreira et al., 2008)	Bentonita cálcica da Paraíba (Brasil)	1.0 CTC	(1) cloreto de alquiltrimetil amônio; (2) Brometo de alquiltrimetil amônio; (3) cloreto de dialquildimetil amônio; (4) cloreto de alquilbenzildimetil	--	--	(1), (2), (3) 20min de agitação a temperatura ambiente; (4)	Agitação mecânica

Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
			amônio			24h a 60°C	
(Campbell and Liang, 2006)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	100 cmol/Kg	(1) dodecilamina; (2) octadecilamina; 2,2'-dimetilbenzidina	--	--	3h a 60°C (com HCl) Repetido três vezes	Agitação mecânica
(Kawasumi et al., 1997)	Montmorillonita sódica da Kunimine Co. (Japão) com CTC de 119 cmol/Kg	143,75 cmol/Kg	Estearilamina	60°C	Homogeiniza do	5 min a 60°C	Homogeiniza das (agitação vigorosa)
(Letaïef et al., 2006)	Montmorillonita sódica do Source Clay Repository of the Clay Minerals Society (EUA), Esmectita rica em ferro de Gafsa (Tunisia), Vermiculita de Benahavis (Espanha) com CTC de 76, 99, 136 cmol/Kg respectivamente	3x CTC	Brometo de cetiltrimetilamônio	80°C por 30 min	Agitação mecânica	2h a 80°C, seguido de ultrasonificação por 15 min – No caso da vermiculita o ultimo passo levou um dia	Agitação mecânica
(Baldassari et al., 2006)	Montmorillonita sódica do Source Clay Minerals Repository (EUA), com CTC de 80 cmol/Kg e mica sintética	1,4 x CTC	[(1) decyl-, (2) dodecyl-, (3) tetradecyl-, (4) hexadecyl-, (4) octadecyl-]trimetilamônio; (5) didecil-dimetilamônio	--	--	Em um sistema de microondas em tempos de 5 a 360 min a 60°C. Em um sistema convencional (água/argila/sal) a 60°C por 15 min	
(Xi et al., 2005)	Montmorillonita sódica do Clay Minerals Society (EUA), Com CTC de 76,4 cmol/Kg	0.6 , 1.5 and 4 times the CTC	Brometo de octadeciltrimetilamônio	16h a temperatura ambiente	Agitação magnética a 600 rpm (equipamento da Heidolph)	60°C por 30 min	Ultrasonificação em equipamento Branson Ultrasonics modelo 250

Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
							com saída de 40 mV
				10 min a temperatura ambiente	Agitação magnética a 600 rpm (equipamento da Heidolph)	110°C por 48h	Recipientes de Teflon para reação hidrotérmica
(Krishnan et al., 2005)	Montmorillonita sódica da Kuimmine Ind.Co. (Japan) com CTC de 119 cmol/Kg	100 cmol/Kg	(1) piperazina; (2) 1,3-bis(4-piperidinil); (3) Propano; (4) 4,4'-bipiperidina	Primeiro foi formada uma solução de sal/água/HCl por 15 min a 80°C	Agitação mecânica	5h a temperatura ambiente em atmosfera de N <sub>2</sub>	Agitação mecânica vigorosa
(He et al., 2005)	Montmorillonita cálcica de Hebey (China) com CTC de 57,9 cmol/Kg	0.2 to 5 CTC	Brometo de hexadeciltrimetilamônio	--	--	10h a 80°C	Agitação mecânica
(Seki and Yurdakoç, 2005)	Bentonita de Edirne/Enez (Turquia) com CTC de 97 cmol/Kg	> CTC	Cloretos de [(1) nonil-(2)dodecil] amônio	--	--	24h a 25°C	Agitação mecânica
(Fu and Qutubuddin, 2005)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	30 cmol/Kg	(1) octadecilamina; (2) Brometo de hexadeciltrimetilamônio; (3) cloreto de benzalkônio; (4) cloreto de vinilbenzilalquildimetilamônio	Por muitas horas	Agitação mecânica	Primeiro agitado por 30 min então uma solução de HCl foi adicionada e o sistema foi agitado por 3h	Agitação mecânica
(Balakrishnam and Ragavan, 2005)	Montmorillonita sódica da Southern Clay Products Inc. (EUA), com CTC de 92 cmol/Kg	2.5g sal/7,5 de argila	(1) cloreto de octadecil amônio; (2) hidrocloreto de 13(14) hidroxil-cis-10-nonadecenil amina	3h a 80°C	Agitação magnética	3h a 80°C	Agitação magnética

Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
(Carriozza et al., 2004)	Montmorillonita Arizona, Montmorillonita Wyoming e Hectorita do Source Clays Repository of the Clay Minerals Society (EUA) com CTC de 120, 76 and 44 cmol/Kg respectivamente.	50 e 100% CTC	(1) octadecilamônio; (2) dioctadecilamônio			24h a 20°C	Agitado em Shaker
(Nam et al., 2004)	Montmorillonita sódica da Kuimine Co. (Japan) com CTC de 108.6 cmol/Kg	1666 cmol/Kg	Sais de (1) trimetil octadecil- (2) dimetil dioctadecil- (3) bis(4-hydroxi butil) metil octadecil-amônio	A 70°C	Suspensão	1h a temperatura ambiente	Agitação mecânica
(Zheng et al. 2004)	Montmorillonita sódica da Zhejiang Fenghong Clay Chemicals Co. (China) com CTC de 110 cmol/Kg	115 cmol/Kg	(1) cloreto de hexadeciltrimetil amônio; (2) cloreto de octadeciltrimetil amônio; (3) cloreto de distearildimetil amônio	A 80°C até obter uma suspensão	Agitação magnética	5 min a 80°C	Agitação mecânica vigorosa
(Gültek et al., 2004)	Bentonita sódica da Reşadiye (Turquia)	25 cmol/Kg	Cloreto de hexadecilpiridinio	--	--	Agitado por dois dias	Agitação mecânica
(Morgana and Harris, 2003)	Mica sintética fluoretada da Co-op Chemical, Japão.	1 mol of organic to 1 mol exchange able sodium	Cloreto de dialquil dimetil amônio	--	--	Nd	Facas impulsoras do tipo Cowles a 1000 rpm
(Triantafidilis et al., 2002)	Montmorillonita sódica da Nanocor Inc. (EUA) com CTC de 120 cmol/Kg	> CTC	polioxipropileno diamina	--	--	48h a temperatura ambiente com solução de HCl	Agitação mecânica
(Redding et al., 2002)	Montmorillonita sódica da American Colloid Company (EUA) com CTC de 69,1 cmol/Kg	0,25 to 1 CTC	(1) hexadeciltrimetilamônio; (2) benziltriethylamônio	--	--	30 min a 60°C e então deixada em repouso por	Agitação mecânica



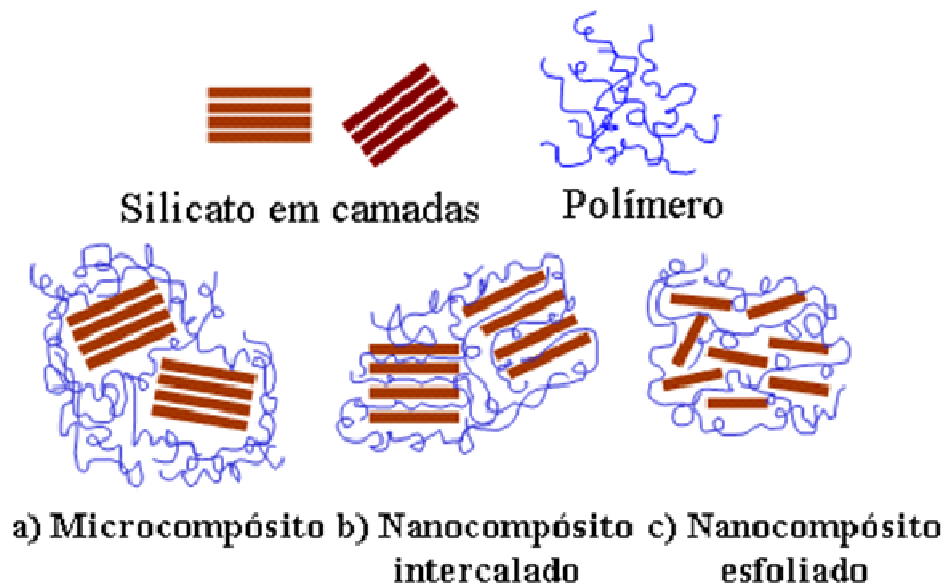
Referencia	Argila	Concentração de modificador utilizada	Cátion Orgânico	Tempo de agitação e temperatura da suspensão de argila/água	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água	Tempo de agitação e temperatura da suspensão argila/água/cátion orgânico	Modo empregado na agitação da suspensão argila/água/cátion orgânico
						24h a temperatura ambiente	
(Bonczek et al., 2002)	Montmorillonita sódica do Source Clay Repository of the Clay Minerals Society (EUA) com CTC de 81,9 cmol/Kg	0,2 a 2 CTC	Hexadeciltrimetilamônio	--	--	Durante a noite a temperatura ambiente	Incubados

CTC - cmol/kg

Não descrito = nd

### 3.2 Nanocompósitos de matriz polimérica / argila

De acordo com o tipo de filossilicato ou silicato em camada, do cátion orgânico introduzido entre as lamelas do silicato e do polímero utilizado como matriz, os nanocompósitos obtidos podem apresentar três tipos de estruturas (Alexandre e Dubois, 2000). Quando não é possível intercalar o polímero entre as lamelas do silicato, obtém-se um microcompósito. Se as cadeias de polímero se intercalam entre as lamelas do silicato, obtém-se um nanocompósito com estrutura intercalada. Neste caso as cadeias do polímero estendidas são inseridas dentro do espaço interlamelar, entre as camadas individuais de silicato, aumentando a distância entre as camadas. Quando as camadas dos silicatos são dispersas de maneira uniforme no polímero, obtém-se uma estrutura delaminada ou esfoliada. Entretanto, na prática é muito difícil se obter uma estrutura esfoliada, o que se obtém realmente é uma mistura de estruturas, com predominância de alguma delas. A Figura 7 apresenta esquematicamente os três tipos de estrutura que podem se formar.



**Figura 7:** Estruturas possíveis de um compósito de matriz polimérica e silicato em camadas (adaptado de Alexandre e Dubois, 2000).

Para se identificar o tipo de microestrutura obtida, duas técnicas são geralmente utilizadas: difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Quando uma cadeia de polímero é inserida dentro do espaço interlamelar, este espaço aumenta (em comparação com o espaço das argilas esmectíticas originais), e o difratograma mostra um deslocamento do pico referente às reflexões basais 001

(espaço interlamelar) para ângulos menores, em relação ao silicato organofílico. Quando uma microestrutura esfoliada é obtida, o pico referente à reflexão basal 001 desaparece porque o espaço entre as camadas excede um determinado valor limite (maior do que 4 nm), ou porque as camadas de silicato estão dispersas de maneira totalmente aleatória ao longo da matriz. Neste caso, a microscopia eletrônica de transmissão pode ser utilizada como técnica complementar para caracterizar a estrutura do nanocompósito (Alexandre e Dubois, 2000).

### **3.2.1 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos**

Há basicamente três principais técnicas utilizadas para se obter nanocompósitos poliméricos com argilas: polimerização *in situ*, intercalação no polímero fundido e em solução. Um método combinado também pode ser utilizado, o qual consiste na combinação de duas das técnicas, ou mais, combinadas (Demarquette et al., 2008).

#### **Polimerização *in situ***

A técnica consiste em dispersar a argila com um monômero (ou solução do monômero) e então realizar a reação de polimerização. O monômero deve ter uma boa afinidade com a argila para que o sistema argila/monômero tenha uma dispersão fina e homogênea. A maior parte dos nanocompósitos esfoliados foram obtidos utilizando este método, porque pode-se escolher os reagentes e a rota de polimerização mais adequada para se obter uma boa afinidade entre o polímero e a argila. A argila é em geral tratada com cátions orgânicos, e é comum utilizar cátions funcionalizados que irão reagir com o monômero durante a polimerização. Cátions iniciadores também podem ser utilizados, e neste caso as cadeias poliméricas crescem a partir da superfície da argila.

#### **Solução**

Esta técnica consiste em utilizar um solvente que disperse bem o polímero e a argila. O sistema pode ser agitado de forma que o mesmo se torne homogêneo e por fim o solvente pode ser retirado por evaporação. A partir desta técnica as

cadeias poliméricas ficam adsorvidas na superfície da argila, resultando em um nanocompósito. Entretanto, em muitos sistemas a argila se rearranja em tactóides durante a evaporação do solvente, portanto é difícil se obter um sistema final esfoliado. A técnica também não é muito indicada para produção de nanocompósitos em escala industrial, devido a grande quantidade de solvente orgânico utilizado no processo, podendo levar a problemas ambientais com o descarte destes solventes.

### **Intercalação no polímero fundido**

Nesta técnica a argila é incorporada ao polímero que se encontra no estado fundido. Se houver uma boa afinidade entre o polímero e a argila, as macromoléculas irão difundir entre as lamelas da argila por reptação, gerando uma estrutura intercalada, e em poucos casos, proporcionando alguma esfoliação. Estatisticamente a intercalação pode ocorrer, entretanto a cinética de difusão pode não ser rápida o bastante por causa da lenta difusão das cadeias poliméricas (Vaia et al, 1995; Vaia e Giannelis, 1997). A aplicação de cisalhamento no processo melhora a dispersão das argilas, portanto equipamentos comuns ao processamento de polímeros, como misturadores e extrusoras, podem ser utilizados na obtenção de nanocompósitos. Estudos comparativos entre tipos diferentes de extrusoras (Dennis et al., 2001) e os efeitos da velocidade de rotação das roscas nas propriedades dos nanocompósitos (Tanque et al., 2006) mostraram que a configuração das roscas e os parâmetros de processamento são diretamente responsáveis pelas morfologias e propriedades resultantes dos nanocompósitos. Este método apresenta diversas vantagens, em relação aos acima descritos. Entre elas, podemos citar: não requer a utilização de solventes, sendo menos danoso ao meio ambiente; ser compatível com o parque industrial instalado. Contudo, é difícil se obter estruturas esfoliadas com a maioria dos polímeros utilizando esta técnica.

### **Métodos combinados**

Esta técnica se baseia na utilização de duas ou mais das técnicas descritas anteriormente. O processo se baseia na obtenção de *masterbatches* de nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* ou solução, com alta concentração de argila. O próximo passo seria incorporar o *masterbatch* ao polímero puro no

estado fundido, até que se alcance a concentração de argila desejada (Carastan e Demarquette, 2006). Com a utilização desta técnica é possível utilizar as vantagens de diferentes técnicas combinadas.

Outro método combinado foi proposto neste estudo, o qual consiste na dispersão de argila em solvente orgânico, com posterior mistura da dispersão ao polímero fundido, utilizando equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como o uso de extrusoras ou misturadores internos.

### **3.2.2 Reologia de nanocompósitos**

Durante o processamento, os polímeros estão sujeitos a vários tipos de deformações, em virtude da complexidade da geometria dos equipamentos utilizados nas operações de transformação. A morfologia e, conseqüentemente, as propriedades dos polímeros são determinadas por estas deformações, que podem ser: de cisalhamento, quando uma superfície do fluido polimérico desloca-se em relação à outra paralela; ou de extensão, quando acontece a alongação do fluido polimérico. Dependendo das magnitudes destas deformações um polímero terá um comportamento no regime de viscoelasticidade linear (VEL) ou não linear (VENL).

O comportamento viscoelástico mais simples que existe é o comportamento de viscoelasticidade linear. Neste tipo de comportamento, as macromoléculas de um polímero são perturbadas de sua configuração de equilíbrio apenas de uma maneira infinitesimal. Este é o caso onde polímeros são solicitados mecanicamente e cuja deformação total ( $\gamma$ ) é extremamente pequena, ou além de ser pequena, ocorre de uma maneira muito lenta (Dealy e Wissbrun, 1990). Neste caso, as respostas (por ex., deformação) passam a ser linearmente dependentes dos estímulos (por ex., tensão), de modo que as propriedades reológicas dos materiais (por ex., viscosidade, módulo de relaxação) passam a ser independentes de variáveis como deformação e taxa de deformação (Carreau et al., 1997). A VEL é importante porque traz informações sobre a microestrutura dos materiais, tornando-se um método de caracterização da microestrutura em seu estado de equilíbrio (Dealy e Wissbrun, 1990).

O comportamento de viscoelasticidade não linear (VELN) é mais complexo, pois as propriedades viscoelásticas dos materiais passam a ser dependentes da

magnitude de deformação, da taxa de deformação e da cinemática de deformação (Dealy e Wissbrun, 1990). Isto ocorre porque para deformações maiores as moléculas e componentes microscópicos do material saem de sua condição de equilíbrio. Entretanto, o estudo da VENL é importante porque, além de também refletir informações microestruturais, tem grande aplicação do ponto de vista industrial, pois os fluxos durante o processamento de polímeros estão sempre no regime não linear. Contudo neste trabalho somente as propriedades do regime linear são avaliadas.

Um dos principais ensaios de VEL é o cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Este ensaio pode ser realizado para monitorar propriedades do material como os módulos de armazenamento ( $G'$ ) (referente a resposta elástica do material) e de perda ( $G''$ ) (referente a resposta viscosa do material) e o módulo da viscosidade complexa ( $|\eta^*|$ ) em função da frequência de oscilação ( $\omega$ ). No ensaio o material é submetido a uma deformação oscilatória ( $\gamma(t)$ ) constante de amplitude constante (ou tensão ( $\sigma(t)$ )), e é feita uma varredura de frequências ( $\omega$ ). A deformação aplicada faz com que ocorra uma tensão ( $\sigma(t)$ ) na amostra de amplitude ( $\sigma_0(t)$ ). A deformação e a tensão estão defasadas de um ângulo  $\delta$  devido ao comportamento viscoelástico do polímero, como mostra a equação:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

onde  $\omega$  é a frequência.

A partir da avaliação da tensão, dois módulos podem ser inferidos.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \quad (3)$$

onde  $G'$  é o módulo de armazenamento.

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen}\delta \quad (4)$$

onde  $G''$  é o módulo de perda.

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad (5)$$

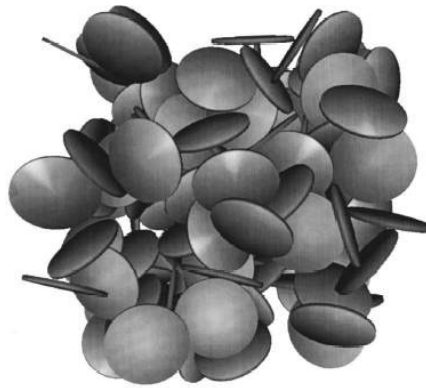
onde  $\eta^*$  é a viscosidade complexa.

Os primeiros trabalhos sobre reologia de nanocompósitos foram realizados por Krishnamoorti e colaboradores, que estudaram o comportamento no regime de viscoelasticidade linear de nanocompósitos esfoliados de Nylon-6 (ou poliamida-6)

(Krishnamoorti et al., 1996). Os autores reportaram que à medida que a concentração de argila aumenta,  $G'$  e  $G''$  sofrem um aumento considerável nas regiões de baixa frequência. Para o caso de homopolímeros, os valores de  $G'$  e de  $G''$  nas zonas de baixa frequência apresentam inclinações terminais características iguais a 2 e a 1, respectivamente, em escala logarítmica. Entretanto, a introdução de argila no material faz com que ocorra um desvio desse comportamento, de modo que a inclinação dos módulos tende a diminuir gradualmente, formando quase um patamar, principalmente no caso do  $G'$ . Entretanto, o efeito não é exclusivo de nanocompósitos esfoliados, pois foi observado em materiais com microestrutura intercalada (Ren et al., 2000; Lim e Park, 2001; Solomon et al., 2001; Gallgali et al., 2001).

A viscosidade complexa ( $|\eta^*|$ ) é também outro parâmetro que pode demonstrar comportamento não terminal. Para nanocompósitos com estrutura intercalada pôde-se observar que à medida que se aumenta a concentração de argila o início da região de pseudoplasticidade se desloca para frequências cada vez menores, até o limite em que não se pode observar o patamar da região linear para nenhuma frequência (Ray et al., 2003; Maiti, 2003; Lee e Han, 2003; Jeon et al., 2003; Ren e Krishnamoorti, 2003; Ren et al., 2003).

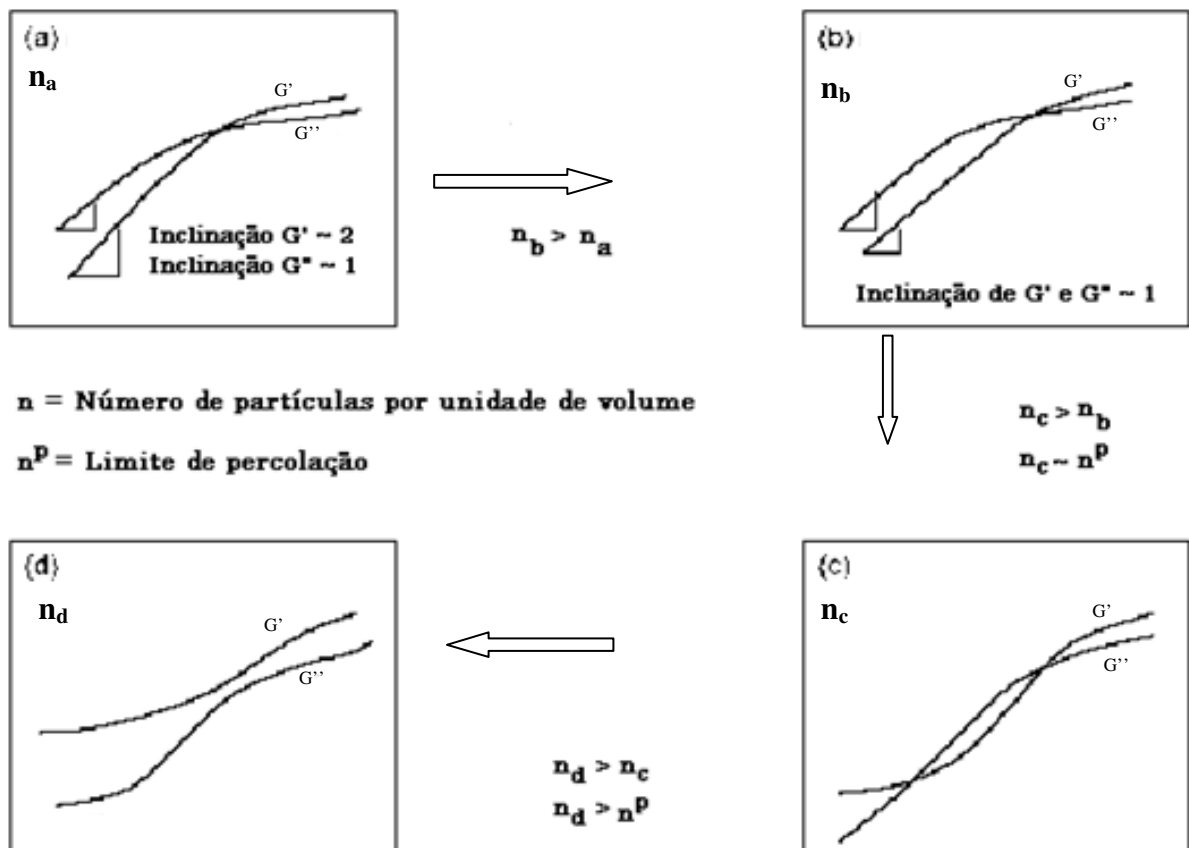
O efeito não terminal em baixas frequências quase tende ao comportamento reológico de um pseudo-sólido. É utilizado o termo “pseudo” porque no caso de um sólido real o valor de  $G'$  é várias ordens de magnitude mais alto do que o  $G''$ , o que não ocorre para os nanocompósitos. Krishnamoorti e colaboradores (Krishnamoorti, 1996) propuseram uma explicação para o efeito pseudo-sólido em função da estrutura do material. Mesmo sendo compostos por pilhas de dezenas de lamelas individuais, os tactóides apresentam uma anisotropia considerável e, a partir de certa concentração, formam uma rede tridimensional cuja percolação impede que os tactóides individuais rotacionem e relaxem completamente. Esta estrutura do tipo “castelo de cartas”, portanto, seria a responsável pelo efeito não terminal destes nanocompósitos. A Figura 8 apresenta um esquema ilustrativo da estrutura de castelo de cartas.



**Figura 8:** Ilustração da estrutura tipo “castelo de cartas” formada pelos tactóides.

Desde a descoberta de Krishnamoorti (1996), muitos trabalhos vem sendo elaborados na investigação do comportamento reológico dos nanocompósitos (Ren et al., 2003; Carastan e Demarquette, 2006; Fornes et al., 2002; Galgaly et al., 2001; Lee e Han, 2003; Lee e Park; 2001; Ray et al., 2003; Ren e Krishnamoorti, 2003; Solomon et al., 2001; Treece e Oberhauser, 2007; Zhao et al., 2005). Zhao e colaboradores (Zhao et al., 2005) realizaram um amplo estudo reológico de nanocompósitos de PS/montmorilonita preparados por solução e sistematizaram o comportamento reológico de materiais híbridos de matriz polimérica com argila. As respostas reológicas foram correlacionadas com a concentração de argila presente nos nanocompósitos e seu grau de dispersão. Os autores mostraram que a resposta reológica dos nanocompósitos depende do número de partículas de argila dispersas na matriz polimérica por unidade de volume. Quando os nanocompósitos foram submetidos ao ensaio de COPA, foi observado uma variação nas curvas de  $G'$  e  $G''$  em função do aumento do número de partículas, o qual está relacionado ao grau de dispersão ou a concentração de argila. As amostras apresentaram desde um comportamento terminal típico de um polímero puro, até um comportamento de pseudo-sólido, com  $G' > G''$  para todas as frequências. A Figura 9 apresenta um esquema das transições de comportamento reológico descritas por Zhao e colaboradores (Zhao et al., 2005).





**Figura 9:** Representação esquemática das transições reológicas observadas em nanocompósitos PS/montmorilonita (Zhao et al., 2005).

Os comportamentos reológicos apresentados na Figura 9 podem ser assim descritos:

- Figura 9 (a) – Observa-se uma pequena variação na viscosidade e nos valores dos módulos de  $G'$  e  $G''$ . O material se comporta exatamente como um homopolímero e as lamelas de argila não influenciam o comportamento da fase matriz. A microestrutura predominante é a de um microcompósito.
- Figura 9 (b) – Há um aumento na viscosidade do compósito, que gera uma mudança na inclinação de  $G'$ , que inicialmente apresentava valores de 2, e passa a apresentar valores próximos a 1. A microestrutura predominante é a de um nanocompósito intercalado. O número de partículas de argila aumenta, com o aumento do grau de dispersão das mesmas. Os tactóides dificultam o movimento de outros tactóides e das lamelas individuais de argila.
- Figura 9 (c) e (d) - Os valores das inclinações de  $G'$  e  $G''$  tendem a zero, resultando na resposta pseudo-sólida, descrita anteriormente. A

microestrutura predominante é a de um nanocompósito esfoliado ou interlacado (com alto grau de dispersão das partículas de argila). A dispersão e a afinidade polímero/argila é aumentada, resultando em um maior número de partículas de argila por unidade de volume.

Outro estudo importante sobre o comportamento reológico de nanocompósitos foi realizado por Oberhauser e colaboradores (Treece e Oberhauser, 2007). O estudo foi baseado no trabalho desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Dr. Krishnamorti (Ren e Krishnamoorti, 2003; Ren et al., 2003), que mostrou que a viscosidade de nanocompósitos, medida por cisalhamento oscilatório de grandes amplitudes (em regime de viscoelasticidade não linear), é maior do que a viscosidade medida por cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), para toda faixa de frequência estudada. Se o compósito é submetido a uma grande deformação, seguido de um ensaio de COPA, a viscosidade torna-se menor do que a obtida por cisalhamento de grandes amplitudes. Os trabalhos de Krishnamorti (Ren e Krishnamoorti, 2003; Ren et al., 2003) também mostraram que os nanocompósitos apresentam uma tensão limite de escoamento, uma vez que a viscosidade dos mesmos sofre uma queda acentuada, a partir de uma determinada tensão de cisalhamento aplicada. O comportamento deve-se a quebra da estrutura tridimensional dos tactóides, em função da deformação ou tensão aplicada, dando origem ao comportamento pseudo-sólido. A partir dos comportamentos reológicos descritos pelo grupo de pesquisa de Krishnamorti, Oberhauser e colaboradores (Ren et al., 2003) mostraram que o comportamento reológico dos nanocompósitos evolui com o tempo. Após a aplicação de cisalhamento, a estrutura de lamelas se orienta. Porém essa orientação não se mantém por muito tempo, e a desorientação ocorre rapidamente, e não depende apenas do movimento browniano das moléculas poliméricas. Nanocompósitos submetidos à aplicação de cisalhamento estão fora do seu estado de equilíbrio (lamelas orientadas). Quando mantidos a temperatura constante, durante um intervalo de tempo, observa-se que a viscosidade complexa aumenta logaritmicamente com o tempo, devido ao reestabelecimento do equilíbrio (desorientação). Este comportamento foi denominado de dinâmica vítrea macia (*soft glassy dynamic*).

### 3.2.3 Poliestireno

#### 3.2.3.1 Introdução

O poliestireno é uma resina termoplástica. Devido a sua fácil processabilidade, é utilizado em descartáveis, embalagens, brinquedos, construção civil, eletrônicos e utensílios domésticos. Há basicamente três tipos de resinas de poliestireno: 1) para uso geral (em geral chamada de poliestireno cristal apesar de ser material amorfo), 2) de alto impacto e 3) expandido. Dentre os tipos de resina podemos encontrar também variedades de “grades”, que seriam variações das resinas.

O poliestireno é uma das resinas mais importantes comercialmente, sendo considerado um “commodity”, ou seja, um produto vendido em larga escala por diferentes empresas, com cotação internacional. O mercado de poliestireno é muito grande sendo a demanda por resinas em 2008 de 16.012 mil toneladas e a esperada para 2012 de 19.085 mil toneladas (Shariq e Funada, 2008). Entre os principais produtores figuram empresas de grande porte com atuação mundial, entre elas podemos citar: BASF (Alemanha), INEOS NOVA (Suíça); Total Petrochemicals (França); Dow Chemical (Estados Unidos).

Observando o crescente mercado para este polímero é importante que novas aplicações sejam estudadas e pesquisadas a fim de se incrementar as aplicações do poliestireno.

#### 3.2.3.2 Nanocompósitos de Poliestireno

O PS é um dos materiais cujos nanocompósitos com argilas esmectíticas têm sido mais amplamente estudados. A intercalação de silicatos com PS foi primeiramente observada por Friedlander e Grink (2002), e, desde então, estes materiais têm sido obtidos por diversas técnicas. Porém, a utilização destas técnicas não assegura a obtenção de nanocompósitos esfoliados, fato creditado ao fato do PS ser um polímero apolar.

Existem diversos estudos de preparação de nanocompósitos de PS a partir da intercalação de polímeros fundidos. Estes estudos tiveram início com o grupo de Giannelis (Vaia e Giannelis, 1997). Neste estudo foram utilizadas argilas

esmetíticas modificadas com sais alquilamônio e mostraram que a intercalação depende, fundamentalmente, do tamanho destes sais, pois é necessário que exista uma área livre entre as camadas para que as moléculas do polímero possam penetrar.

A partir dos trabalhos iniciais de Gianellis, muitas estratégias foram propostas a fim de se obter um material esfoliado. Assim, partindo-se do uso de técnicas de processamento convencionais e técnicas combinadas, as principais estratégias utilizadas para a obtenção de estruturas predominantemente esfoliadas podem ser assim resumidas:

- Uso de argilas modificadas com **sais não reativos** em processos de mistura convencionais. Neste caso esperava-se que a presença de fluxo cisalhante e/ou extensional, além da temperatura, contribuísse para o processo de separação das lamelas de argila, facilitando a difusão das moléculas poliméricas no espaço interlamelar. Entretanto, na maioria dos casos o que se observa é a presença de estruturas predominantemente intercaladas (Carastan e Demarquette, 2007; Tanque et al., 2006).
- Uso de **sais reativos**, contendo, para o caso de matriz estirênica, estireno na cadeia ou calda. Neste caso, ainda não se obteve sucesso no processo de intercalação. Sugere-se que o motivo esteja ligado ao processo de degradação do sal (Wang et al., 2002).
- Uso de **sais mais estáveis termicamente**. Estima-se que a obtenção de estruturas não intercaladas ou esfoliadas nos nanocompósitos de argila modificada com sais não reativos pode estar relacionada à baixa estabilidade térmica destes sais. Entretanto, na faixa de temperatura de processamento do PS (entre 160 e 200°C) os sais vêm se mostrando estáveis, pois estruturas intercaladas são usualmente obtidas. Mas, se a temperatura de processamento é aumentada (Yoon et al., 2001) a intercalação pode deixar de ser estável, pois o cátion orgânico exsuda das galerias da argila, por degradação, dificultando a entrada das moléculas poliméricas. Para eliminar o efeito de degradação do sal no processo de intercalação, há trabalhos que relatam o uso de sais mais resistentes termicamente, como os sais de fosfônio (Gilman et al., 2002; Zhu et al., 2001; Zhao et al., 2005; Morgan e Harris, 2004).
- Modificar a argila com **sais que contém cadeias poliméricas ou oligoméricas**. Os trabalhos utilizam como cátions orgânicos sais de amônio,

fosfônio ou imidazólio. Para o caso de matriz estirênica, a cauda pode conter poliestireno. Esta constitui uma das únicas estratégias empregada na obtenção de nanocompósitos PS/argila que levou a obtenção de materiais com estrutura esfoliada. Além de alguns sais serem mais estáveis termicamente que os sais quaternários de amônio (não reativos), a presença de moléculas com maior massa molar aumenta a intercalação inicial da argila, facilitando a posterior entrada do polímero (Hoffmann et al., 2000; Su et al., 2004a; Su et al., 2004b).

- **Modificar quimicamente o polímero matriz.** Neste caso o PS pode ser modificado por adição de grupos que tenham maior afinidade pela superfície do argilomineral, tal como anidrido maleico. Neste caso, obtiveram-se, também, estruturas predominantemente esfoliadas (Hasegawa et al., 1999).

- Outra estratégia utilizada foi a de **mudança no processo** de obtenção dos nanocompósitos. Também, partindo-se de técnicas convencionais de processamento e conformação de polímeros, Okamoto e colaboradores (Saito et al., 2007) propuseram o processamento no estado sólido, onde amostras de polímero / argila, ambos em forma de pó, são submetidas à pressão uniaxial, utilizando uma prensa aquecida. O material é submetido a repetidas prensagens, a temperatura ambiente ou utilizando temperaturas acima da temperatura de fusão do cátion orgânico ou surfatante (abaixo de 150°C). Os resultados reportados pelos autores sugerem que as moléculas poliméricas penetram no espaço interlamelar, mesmo a temperaturas abaixo da sua temperatura de fusão. Os autores relatam que a intercalação de moléculas de polímero no interior das lamelas de argila é atribuída à compressão dos grãos de polímero contra as partículas de argila. Essa compressão causa uma transferência de tensão (do polímero para a argila) que facilita a esfoliação das lamelas de argilas. A delaminação é também promovida pelas moléculas do surfatante, que aquecidas a temperaturas acima da sua temperatura de fusão, molham as lamelas de argila, facilitando seu deslizamento. Maiores detalhes sobre nanocompositos de compostos estirenicos podem ser achados em Carastan e Demarquette (2007), Demarquette et al. (2008).

Recentemente Coelho em sua dissertação de Mestrado estudou nanocompósitos de PS com argilas esmectíticas com intercalação no polímero fundido, sendo este trabalho precursor da segunda parte do presente trabalho. Como o presente trabalho é uma continuação de trabalho do Coelho (2008) o trabalho é resumido a seguir. No seu trabalho de Mestrado Coelho preparou

nanocompósitos por intercalação no polímero fundido por três técnicas diferentes: adição de argila em suspensão de álcool etílico por uma bomba dosadora de líquidos durante a extrusão, adição de argila em pó por um alimentador mecânico durante a extrusão e adição de suspensão de argila em álcool etílico na matriz fundida em um misturador. Foram utilizados quatro tipos de argila: argila brasileira modificada Cloreto de alquil trimetil amônio; argila brasileira modificada Cloreto de alquil dimetil benzil amônio; argila brasileira modificada com cloreto de dialquil dimetil amônio e argila comercial Cloisite 20A. A concentração de argila empregada foi de 5 e 7% em massa. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) e ensaios reológicos de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes (COPA). As propriedades térmicas foram analisadas por análise termogravimétrica (DTG) e as propriedades mecânicas foram analisadas por ensaios de tração e impacto Izod. No seu trabalho, Coelho observou que o cisalhamento pode ser um fator fundamental na formação da estrutura do nanocompósito. Quanto menores as taxas de cisalhamento, mais dispersas tendem a ser as argilas. Ele, também observou que todos os compósitos possuíam temperaturas de início de degradação mais altas em relação ao PS Puro e que as propriedades mecânicas dos compósitos eram piores para os compostos do que para os polímeros puros. Ele observou que apenas a adição da argila Cloisite 20A resultava em um aumento significativo de aproximadamente 15% no módulo de elasticidade para os dois métodos de obtenção (extrusora e misturador). Ele mostrou também que a adição de argila não resultou numa alteração das propriedades de impacto do material. Por fim os resultados obtidos mostraram que a adição da argila modificada com Praepagem resultava em melhor desempenho do compósito do que para os outros sais.

## **4. Materiais e Métodos**

### **4.1. Materiais**

#### **4.1.1. Argilas**

Foram utilizados dois tipos de argilas esmectíticas, predominantemente montmorilonitas, com estrutura semelhante à apresentada na Figura 3. A primeira é uma argila natural e policatiônica, provinda do estado da Paraíba, e fornecida pela Bentonit União do Nordeste (BUN). Para efeito de comparação com a argila nacional, também foi utilizada uma argila comercial organofílica denominada Cloisite 20A, adquirida junto à empresa Southern Clay Products Inc., provinda dos Estados Unidos da América.

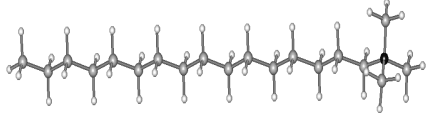
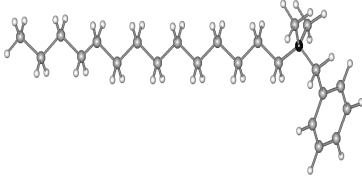
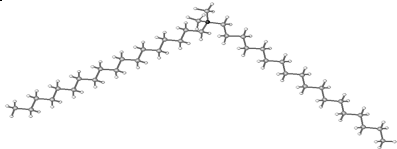
A primeira argila é a Brasgel PBS-50, vendida na forma moída, com granulometria de 75  $\mu\text{m}$  (peneira ASTM #200) e modificada quimicamente, ou seja, já apresenta como íon metálico predominante o sódio.

A argila Cloisite 20A foi adquirida na forma de um pó fino, com granulometria de 13 $\mu\text{m}$ . A argila Cloisite 20A é organofílica, e apresenta como sal orgânico o cloreto de dimetil dialquil amônio (as cadeias alquílicas possuem, em média, 18 carbonos). A concentração de sal utilizada na etapa de troca do cátion metálico pelo orgânico é de 95 cmol/Kg de argila.

#### **4.1.2. Sais Quaternários**

No presente trabalho foram utilizados três tipos de sais quaternários de amônio comerciais, fornecidos pela empresa Clariant: o cloreto de hexadecil trimetil amônio, nome comercial CTAC-50, o cloreto de alquil dimetil benzil amônio, nome comercial Dodigen 226 e o cloreto de dimetil dioctadecil amônio, nome comercial Praepagen WB. A Tabela 5 apresenta as principais propriedades dos sais quaternários.

**Tabela 5:** Sais quaternários de amônio utilizados na modificação das argilas (Delben et al., 2007).

Sal quaternário de amônio	Fórmula química	Teor de ativos (%)	Nome comercial	Representação da estrutura molecular
Cloreto de cetil trimetil amônio	$[(CH_3)_3R N^+] Cl^-$ ; R = principalmente C18	75.2	CTAC-50	
Cloreto de alquil dimetil benzil amônio	$[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)R N^+] Cl^-$ R = principalmente C18	49.5	Dodigen 226	
Cloreto de dimetil distearil amônio	$[(CH_3)_2R_2 N^+] Cl^-$ R = principalmente C18	50.8	Praepagen WB	

A representação dos sais na Tabela 5 é apenas esquemática, na realidade os sais podem adquirir diversas conformações.

#### 4.1.3. Polímero

O polímero utilizado para obtenção dos nanocompósitos foi o poliestireno (PS) cristal comercial, fornecido pela Basf, com nome comercial Polystyrol 145 D. A Tabela 6 apresenta as principais propriedades do material encontradas no site do fabricante (BASF, 2010).



**Tabela 6:** Principais propriedades do PS (Polystyrol 145D) apresentadas no site do fabricante (BASF, 2010).

<b>Propriedades do PS (Polystyrol 145D)</b>	
<b>Propriedades Mecanicas</b>	
Tensão de ruptura	40 MPa
Modulo de Young	2380 MPa
Deformação na fratura	2%
Resistencia a flexão	94 MPa
Resistencia ao impacto Izod com entalhe	2.5 MPa
<b>Propriedades térmicas</b>	
Temperatura de amolecimento Vicat VST/A/50	95 °C
Temperatura de amolecimento Vicat VST/B/50	89 °C
<b>Processamento</b>	
Taxa de volume fundido	14 ml/10 min
Faixa de temperatura de amolecimento	180-260°C
Encolhimento no molde	0,3-0,6 %

#### 4.1.4. Outros compostos

Nos procedimentos experimentais do presente trabalho foram também utilizados água deionizada, carbonato de sódio anidro (P.A.) da marca Synth, e solução 0,1 molar de nitrato de prata, para verificação de traços de íons cloreto, após a lavagem das argilas.

#### 4.2. Métodos

O objetivo do trabalho foi estudar a obtenção das argilas organofílicas e, posteriormente, a sua incorporação no polímero. Os métodos experimentais foram, portanto, divididos em duas partes. A primeira descreve os diversos métodos utilizados na preparação das argilas organofílicas, os parâmetros que influenciam na etapa de preparação e as técnicas de caracterização. A segunda parte descreve o

procedimento para obtenção dos nanocompósitos, associada às respectivas técnicas de caracterização.

#### **4.2.1. Obtenção das Argilas**

Os métodos de preparo de argilas organofílicas utilizados neste trabalho foram baseados na metodologia descrita por Valenzuela-Diaz (1994). As modificações realizadas no processo acima descrito foram propostas a partir de um amplo levantamento da literatura (ver Tabela 04) e de estudos realizados pelo grupo de pesquisa no qual o presente trabalho foi realizado.

Primeiramente em 2005, Donatti (2005) realizou a modificação do processo descrito por “Valenzuela-Diaz (1994) e Vianna (2005)”. O processo utilizado por Donatti (2005) consistia primeiramente em uma etapa de dispersão da argila em água (concentração de 4%, em massa, de sólidos na suspensão) por 30 minutos sob agitação mecânica. Então a suspensão argila + água era levada a um banho ultra-sônico por 30 minutos. Esta etapa tinha como finalidade desaglomerar a argila e melhorar a dispersão de argila em água. A etapa de banho ultra-sônico foi anteriormente proposta por Xi et al. (2004). Então, a suspensão era colocada novamente sob agitação mecânica, a temperatura ambiente, por 30 minutos, adicionando-se, posteriormente, a solução de sal quaternário (na concentração de  $1,3 \times \text{CTC}$  da argila).

No presente trabalho, a etapa de banho ultra-sônico da suspensão argila / água foi substituída por agitação vigorosa, em dispersor de alta rotação, por 15 minutos. Esta modificação foi proposta porque o dispersor se mostrou mais efetivo para desaglomerar as partículas de argila em água, obtendo-se uma dispersão fina (Lins, 2007).

A metodologia experimental padrão para o processo de troca dos íons metálicos por orgânicos foi dividida em quatro etapas:

- A primeira parte corresponde à agitação mecânica da suspensão argila sódica / água: consiste em preparar uma dispersão aquosa com 4% em massa de argila, e submetê-la a agitação mecânica (utilizando agitador Eurostar – IKA-WERKE, a 1000rpm) por 30 minutos, a temperatura ambiente.

- A segunda parte corresponde à agitação vigorosa da suspensão argila sódica/água: consiste em colocar a dispersão sob agitação num dispersor de alta

rotação (utilizando dispersor Ultra Turrax T25 – IKA-WERKE, a 24.000 rpm), por 15 minutos, a temperatura ambiente.

- A terceira parte corresponde à troca catiônica: consiste em adicionar o sal quaternário à dispersão e deixar sob agitação (utilizando agitador Eurostar – IKA-WERKE, a 1000rpm), por 30 minutos, a temperatura ambiente. A quantidade de sal utilizada foi de 1,3 x CTC da argila sódica.

- A quarta parte consiste na lavagem, secagem e desagregação. A lavagem foi efetua em funil de Büchner, a vácuo. O processo de lavagem é interrompido após teste com nitrato de prata. O teste consiste em adicionar solução de nitrato de prata à água de lavagem e verificar a presença de íon cloro, por precipitação de cloreto de prata. A amostra lavada é, então, seca a temperatura ambiente e desagregada em almofariz.

Outro parâmetro estudado na etapa de troca iônica foi a granulometria das partículas de argila. A argila utilizada neste trabalho foi moída, em moinho de bolas, e foi realizada a classificação granulométrica em peneira, passando-se a argila em peneira ASTM #400, com abertura de 38  $\mu\text{m}$ .

Outro método de classificação granulométrica utilizado foi a separação por sedimentação das partículas grosseiras (com tamanho de partícula maior que 1 $\mu\text{m}$ ) em suspensão aquosa. As partículas finas foram obtidas dispersando a argila moída em um béquer de dois litros com água destilada. Após 48 horas de descanso, o material que se encontrava suspenso nos primeiros 1000mL de água, segundo graduação do béquer, foi retirado. Alguns autores intitulam este processo de purificação da argila (Rodrigues et al., 2007; He et al., 2006; Nam et al., 2004) por retirar apenas a fração coloidal de argila, a qual contém o argilomineral, enquanto a fração grosseira (sedimento) contém também os minerais acessórios. A dispersão coloidal obtida foi, então, colocada em capela à temperatura ambiente, para evaporação da fase aquosa, até que a concentração de sólidos fosse de aproximadamente 1% em massa. Esta dispersão foi seca em um *spray drier* e o pó obtido foi utilizado neste trabalho. A argila sódica obtida foi denominada, ao longo deste trabalho, de coloidal.

Utilizando-se argilas de duas diferentes granulometrias (passável em peneira ASTM#400 e coloidal), 6 diferentes métodos de troca dos cátions metálicos por cátions orgânicos foram propostos, os quais representam variações do método padrão relatado anteriormente. Estes métodos são descritos abaixo:

---

Método 1: O processo padrão descrito anteriormente.

Método 2: Como no método 1, sendo que na primeira parte o tempo de agitação de água mais argila foi elevado para 48h.

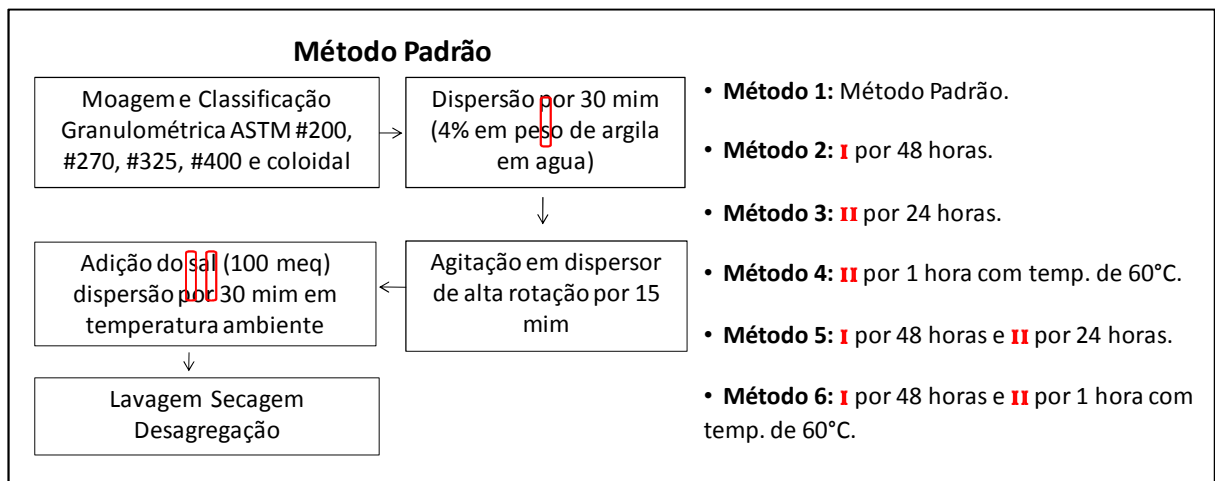
Método 3: Como no método 1, sendo que na terceira parte o tempo de troca do íon sódio pelo sal foi aumentado para 24h.

Método 4: Como no método 1, sendo que na terceira parte a troca catiônica foi realizada a 60°C e por 1h.

Método 5: Como no método 1, sendo que na primeira parte o tempo de agitação água mais argila foi aumentado para 48h e na terceira parte o tempo de troca foi de 24h.

Método 6: Como no método 1, sendo que na primeira parte o tempo de agitação água mais argila foi de 48h e na terceira parte a troca foi realizada a 60°C por 1h.

A Figura 10 mostra, esquematicamente, um resumo dos seis métodos propostos.



**Figura 10:** Fluxograma dos métodos utilizados no preparo das argilas.

## **4.2.2 Caracterização das argilas**

### **4.2.2.1 Difração de raios-X**

Para determinar o espaçamento basal das argilas, tanto antes quanto após a organofilização, foi utilizado um difratômetro Philips XPERT-MPD com radiação  $K\alpha$  de Cu (comprimento de onda 1,5405 Å) do Groupe d'Etude de métallurgie Physique et de Physique de matériaux do INSA – Lyon - França. Para amostras analisadas de  $2\theta=1,15$  a  $10^\circ$ , foi utilizada uma taxa de  $0,02^\circ/\text{min}$ . Para amostras analisadas de  $2\theta=1,15$  a  $90^\circ$ , foi utilizada a taxa de  $0,2^\circ/\text{min}$ . Com a utilização da lei de Bragg e observando o pico correspondente ao plano (001) da argila, foi denominado o espaçamento basal ( $d_{001}$ ). Todas as amostras foram secas por pelo menos 48hs a  $90^\circ\text{C}$  antes da análise.

### **4.2.2.2 Análise da distribuição granulométrica**

A distribuição granulométrica do material foi analisada por dispersão de laser, em instrumento Malvern Mastersizer E, presente no Departamento de Engenharia Química da EPUSP. A análise foi realizada com as partículas de argila em suspensão aquosa sob agitação, e sem a presença de aditivos ou defloculantes, de maneira que alguma aglomeração de partículas é sempre esperada. A área superficial específica das partículas de argila foi analisada pelo método BET (adsorção de nitrogênio) em equipamento Micromeritics Gemini III 2375, localizado no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia da USP.

### **4.2.2.3 Determinação de CTC**

A CTC das argilas sódicas foi determinada pelo método da destilação de amônia de Kjeldahl, descrito por Kitsopoulos (1999).

#### 4.2.2.4 Caracterização Química

A caracterização química da argila Brasgel, a diferentes granulometrias, foi realizada por fluorescência de raios-X, em aparelho Philips modelo PW2400, no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP.

#### 4.2.2.5 Análise térmica das argilas

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento SDT 600 (TA Instruments), que realiza o ensaio de TGA (análise termogravimétrica) e DTA (análise térmica diferencial) simultaneamente. Equipamento presente no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos - LMPSol do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP. Foram utilizadas 2 etapas de aquecimento: a primeira de 25 a 100°C, e com taxa de aquecimento de 10°C/min, e patamar de 1 hora a 100°C, e a segunda de 100°C até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de Nitrogênio, com vazão de 100 ml/min. Para garantir a retirada de água livre, além da primeira etapa de aquecimento e patamar de 1 hora a 100°C, as amostras foram secas em estufa por 48hs a 90°C antes do ensaio se iniciar.

#### 4.2.2.6 Determinação da afinidade das argilas com compostos orgânicos

A interação da argila com compostos orgânicos foi testada, com base no procedimento experimental descrito por Foster (Foster, 1953). O procedimento consiste em adicionar de 1 grama de argila à uma proveta de 100 mL, previamente preenchida com 50mL de solvente orgânico, no caso, tolueno e n-hexano. Transcorrido o tempo de 24 horas as provetas são agitadas e após 48 horas mede-se a variação de volume do sedimento de argila inchado. Os resultados obtidos são depois classificados, de acordo com os critérios estabelecidos por Valenzuela-Díaz (1994):

- *Não inchamento*: valores iguais ou inferiores a 2mL/g.
- *Inchamento baixo*: valores de 3mL/g a 5mL/g.

- *Inchamento médio*: valores de 6mL/g a 8mL/g.
- *Alto inchamento*: valores superiores a 8mL/g.

#### 4.2.3 Obtenção dos Nanocompósitos de PS / argila

A incorporação das argilas ao polímero poliestireno (PS), no estado fundido, foram realizadas em uma câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque da Thermo Haake (PolyLab900 / Rheomix 3000p) com volume interno de 210 cm<sup>3</sup>. Todas as amostras foram processadas por 15min a 200°C, com velocidade de rotação de 100rpm. Em todas as misturas estudadas, utilizou-se o preenchimento de 70% do volume interno da câmara de mistura.

Foram obtidos nanocompósitos de Poliestireno com a argila Brasgel modificada pelo “Método 1”, utilizando o sal Praepagen, e com a argila comercial Cloisite 20A. As concentrações de argila foram de 5% e 7% em massa. O poliestireno foi adicionado à câmara de mistura e decorrido o tempo de 3 minutos, ou seja, quando o polímero estava no estado fundido (no presente texto utiliza-se o termo fundido para o poliestireno, termo amplamente utilizado na indústria de polímeros, porém se esclarece que o termo correto seria amolecido, uma vez que se trata de um polímero amorfo). A determinação do tempo necessário para completa fusão do poliestireno foi determinada pela curva de torque versus tempo, fornecida pelo reômetro de torque, durante a etapa de mistura. Duas formas de adicionar a argila ao polímero fundido foram propostas:

- na primeira, argila previamente seca em estufa (48hs a 90°C) foi adicionada na forma de pó ao polímero fundido;
- na segunda, foi preparada uma suspensão de etanol com argila (15% em massa de argila) e a suspensão foi adicionada ao polímero fundido.

A Tabela 7 traz um resumo das amostras obtidas e a nomenclatura que será utilizada para designar as amostras ao longo do trabalho.

Polímero	Tipo de Argila	Forma de incorporação	Quantidade	Nomenclatura
PS	--	--	--	PS Puro
	Cloisite 20A	Argila em Pó	5%	PS 5% Cloisite Pó
			7%	PS 7% Cloisite Pó
		Argila em suspensão com etanol	5%	PS 5% Cloisite álcool
			7%	PS 7% Cloisite álcool
	Brasgel + Praepagem	Argila em Pó	5%	PS 5% Praepagen Pó
			7%	PS 7% Praepagen Pó
		Argila em suspensão com etanol	5%	PS 5% Praepagen álcool
			7%	PS 7% Praepagen álcool

**Tabela 7:** Resumo das amostras de nanocompósitos de poliestireno / argila.

## 4.2.4 Caracterização dos Nanocompósitos de PS / argila

### 4.2.4.1 Ensaios Mecânicos

As amostras preparadas na câmara de mistura foram moldadas por injeção, para obtenção de corpos-de-prova para teste de resistência à tração e ao impacto, as amostras e os testes foram realizados segundo norma ASTM D638-08. Foi utilizada uma injetora Demag Ergotech pro 35-115, diâmetro de rosca 25 mm e L/D 20. As condições de injeção utilizadas encontram-se na Tabela 8. As propriedades mecânicas foram medidas em máquina de ensaio universal EMIC DL-2000. O módulo de elasticidade e a resistência à tração foram determinados por ensaio de tração, com velocidade de teste de 1mm/min. Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em máquina de impacto WinPEN CEAST, com martelo de 1 Joule e velocidade de impacto de 3,46 m/s. Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório D&A da Rhodia Engineering Plastics.



**Tabela 8:** Condições de injeção dos corpos de prova para ensaios mecânicos.

<b>Condições de injeção - corpos de prova mecânicos</b>	
Temperatura na zona de aquecimento 1 (°C)	180
Temperatura na zona de aquecimento 2 (°C)	185
Temperatura na zona de aquecimento 3 (°C)	190
Temperatura na zona de aquecimento 4 (°C)	195
Velocidade de injeção (rps)	30
Pressão de injeção (Bar)	78
Pressão de recalque (Bar)	65
Contra pressão (Bar)	25
Dosagem (mm)	37
Tempo de Dosagem (s)	1
Tempo de residencia no molde para resfriamento (s)	15
Temperatura do molde (°C)	25

#### 4.2.4.2 Ensaios Reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro Rheometrics ARES, do Laboratório de Análise e Reologia de Materiais Poliméricos do PMT-USP.

Inicialmente foram obtidos corpos-de-prova na forma de discos prensados de 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, a partir dos materiais preparados na câmara de mistura. Os discos foram preparados em prensa hidráulica, com pressão de 18MPa. A prensagem ocorreu em três etapas: na primeira sem pressão por 4 min para fusão do material; na segunda com pressão total por 7 min; entre a segunda e terceira parte a um alívio da pressão e novamente a amostra fica sob pressão total por mais 4 min.

Antes de se realizar o ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) foi necessário verificar a região de viscoelasticidade linear (VEL) dos materiais estudados. Na região de viscoelasticidade linear as propriedades do material, como módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ), são independentes da deformação (ou tensão de cisalhamento), a temperatura e frequência constantes.

A região de VEL foi determinada por ensaios de Varredura de Deformação (DSST). O ensaio foi realizado com geometria de placas paralelas com gap (espaço entre as placas paralelas de 0,9 mm, em atmosfera de nitrogênio, a altas e baixas frequências: foram utilizadas frequências de 0,1; 1; 10 e 100 rad/s, a temperatura 200 °C, e deformação de 0,01 a 40%. Assim, determinou-se que se utilizando a deformação de 7% todos os materiais estudados encontram-se na região de VEL.

Os ensaios de COPA foram realizados com geometria de placas paralelas com diâmetro de 25 mm, com frequências que variaram de 300 a 0,01 rad/s, temperatura de 200 °C, em atmosfera de nitrogênio com gap entre as placas de 0,9 mm. Antes do início do ensaio de COPA o material permaneceu no equipamento por cinco minutos.

Em uma segunda etapa do trabalho, além de se avaliar as propriedades reológicas de amostras obtidas por prensagem de corpos-de-prova, as amostras para ensaios reológicos foram obtidas por moldagem por injeção. Assim, partindo-se dos mesmos materiais obtidos na câmara de mistura, foram também injetados corpos-de-prova na forma de discos de 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, idênticos aos obtidos por prensagem, a diferença entre o gap utilizado (0,9mm) e a espessura da amostra (1,5mm) é eliminada por prensagem no reometro (o excesso é retirado para que não interfira no resultado). Os corpos-de-prova foram injetados em injetora Demag Ergotech pro 35-115. O mesmo procedimento experimental realizado nos ensaios reológicos dos discos prensados foi utilizado para os discos injetados. Também para o caso dos discos injetados, os ensaios de Varredura de Deformação (DSST) mostram que utilizando-se uma deformação de 7%, todos os materiais encontram-se na região de VEL.

Os resultados reológicos das amostras injetadas, os quais serão apresentados no capítulo 5, mostraram que a moldagem por injeção de corpos-de-prova tem um papel decisivo no comportamento das amostras. Portanto, um novo estudo reológico foi proposto. O estudo utilizou somente as amostras que apresentaram maior variação de propriedades reológicas, quando se comparou as propriedades reológicas da amostra moldada por pressão com a amostra moldada por injeção. As amostras estudadas foram: nanocompósitos de PS com 7% em massa de argila, utilizando-se a argila Cloisite 20A, adicionada à câmara de mistura na forma de pó e na forma de suspensão etanol/argila. As amostras foram injetadas utilizando-se uma condição de injeção denominada de **padrão**, “Condição 1”

descrita no próximo parágrafo, e a partir da condição padrão, algumas variáveis do processo de injeção foram alteradas. As variáveis escolhidas foram temperatura do molde, tempo em que a amostra permanece no molde para resfriamento, e velocidade da rosca de injeção. As condições de injeção utilizadas, incluindo a condição padrão “Condição 1”, encontram-se na Tabela 9, tantos os dados referentes às condições de injeção padrão e as outras 5 condições.

**Tabela 9:** Condições de injeção dos corpos de prova de injeção.

Condições de injeção - Corpos de prova de injeção						
	Cond. 1	Cond. 2	Cond. 3	Cond. 4	Cond. 5	Cond. 6
Temperatura na zona de aquecimento 1 (°C)	180					
Temperatura na zona de aquecimento 2 (°C)	185					
Temperatura na zona de aquecimento 3 (°C)	190					
Temperatura na zona de aquecimento 4 (°C)	195					
Velocidade de injeção (rps)	30	30	60	30	30	60
Pressão de injeção (Bar)	78					
Pressão de recalque (Bar)	65					
Contra pressão (Bar)	25					
Dosagem (mm)	23					
Tempo de Dosagem (s)	1					
Tempo de residencia no molde para resfriamento (s)	15	25	15	15	25	15
Temperatura do molde (°C)	25	25	25	60	60	60

**Condição 1:** condição padrão, com molde a temperatura ambiente (aproximadamente 30°C), tempo de residência no molde de 15s e velocidade de rosca de 30 rps;

**Condição 2:** igual a condição padrão com tempo de residência no molde de 25s;

**Condição 3:** igual a condição padrão com velocidade de rosca de 60 rps;

**Condição 4:** igual a condição padrão com temperatura do molde a 60°C;

**Condição 5:** igual a condição padrão com temperatura de molde a 60°C e tempo de residência de no molde de 25s;

**Condição 6:** igual a condição padrão com temperatura do molde a 60°C e velocidade de rosca de 60 rps.

A Tabela 10 traz um resumo das variáveis de injeção.

**Tabela 10:** Resumo das condições de injeção.

Condição 1	Padrão (Molde Frio)
Condição 2	Maior Tempo de Residencia (Molde Frio)
Condição 3	Maior Velocidade de Injeção (Molde Frio)
Condição 4	Padrão (Molde Quente)
Condição 5	Maior Tempo de Residencia (Molde Quente)
Condição 6	Maior Velocidade de Injeção (Molde Quente)

Foram realizados ensaios de Varredura de Tempo, afim de investigar a evolução do material com o tempo. O ensaio é realizado aplicando uma deformação e uma frequência ( $\omega$ ) constantes registrando os valores de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ). Foram utilizados os seguintes parâmetros: 7% de deformação; frequência de 0,1 rad/s a 200°C por 3 horas.

Todas amostras utilizadas nos ensaios reológicos foram secas em estufa a 50°C por no mínimo 48hs.

#### 4.2.4.3 Análises Térmicas

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento SDT Q600, da TA Instruments. Os ensaios foram realizados de temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 100 mL/min, e taxa de aquecimento de 10°C/min. Todas as amostras foram secas em estufa, por no mínimo 24hs, a temperatura de 50°C, antes das análises serem realizadas.

#### 4.2.4.3 Análises de Difração de Raios-X

Ensaio de difração de raios-X (DRX) foram realizados em difratômetro Philips X'Pert-MPD, com radiação  $K\alpha$  de Cu (comprimento de onda 1,5405 Å) do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP. A taxa de varredura foi de 0,02°(2 $\theta$ )/min. A análise foi realizada de 2 $\theta$ =1,15 a 15°. As amostras estudadas foram àquelas preparadas para os ensaios reológicos: discos moldados por prensagem e moldados por injeção.

Também foram realizados ensaios dos corpos-de-prova para ensaios mecânicos. Em ambos os casos, amostras para ensaios reológicos e mecânicos, as análises de DRX foram realizadas antes dos ensaios. Todas as amostras foram secas em estufa a vácuo, por 48 horas, a temperatura de 50°C.

#### **4.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As amostras de nanocompósitos foram observadas no microscópio eletrônico de transmissão Jeol-1010, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Medicina da USP. A tensão de aceleração utilizada foi de 80 kV, com aumentos de até 200.000 vezes. As amostras visualizadas por MET foram primeiramente cortadas, na forma de lâminas com espessura de cerca de 50 a 70 nm, utilizando o ultramicrótomo localizado no PMT – USP.

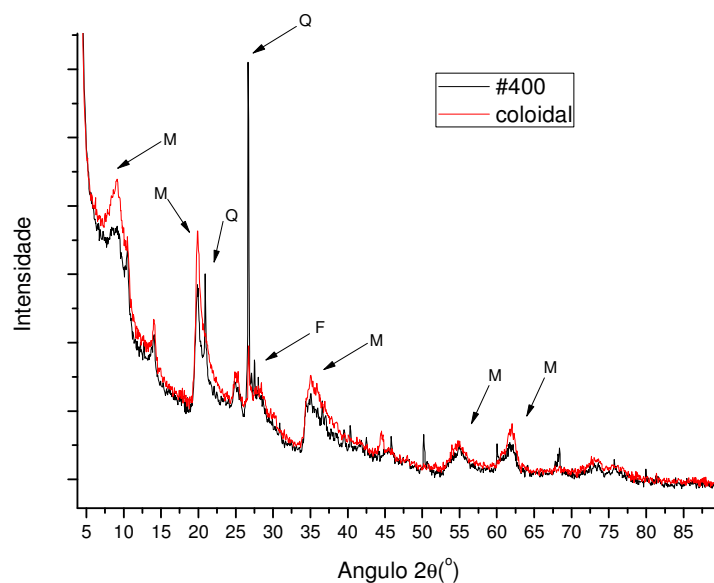
## 5. Resultados

Os resultados são apresentados em duas partes. A primeira parte apresenta os resultados de caracterização das argilas sódica e organofílicas. A segunda parte apresenta os resultados da incorporação das argilas, sendo uma comercial (Cloisite 20A) e uma nacional (Brasgel) modificada com o sal praepagen segundo o método 1, na matriz de poliestireno, formando os nanocompósitos.

### 5.1. Argilas

#### 5.1.1. Caracterização das argilas

A argila Brasgel foi moída em moinho de bolas e separada granulometricamente por passagem em peneira ASTM #400 (aqui denominada argila #400). Outro método empregado na separação granulométrica foi a separação por sedimentação das partículas grosseiras em suspensão aquosa (aqui denominada argila coloidal). A Tabela 11 apresenta os resultados de fluorescência de raios-X e a Figura 11 apresenta os resultados de DRX das argilas sódicas #400 e coloidal. Os diferentes símbolos presentes na Figura 11 identificam os picos correspondentes a cada fase: M= montmorilonita, Q= quartzo e F= feldspato.



**Figura 11:** Difração de raios-X da argila Brasgel sódica: #400 e coloidal.

**Tabela 11:** Composição química das argilas Brasgel sódicas: #400 e coloidal.

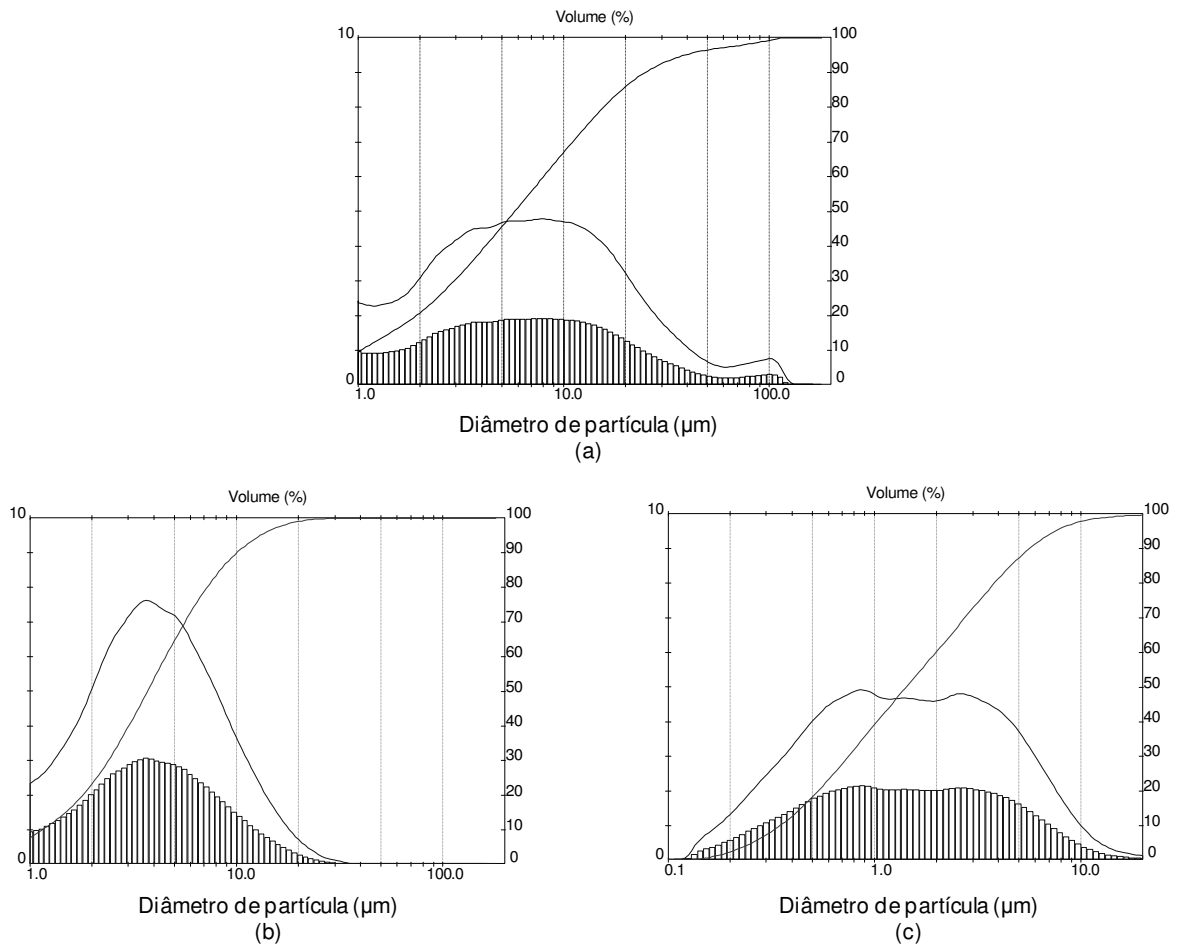
Óxido	Coloidal	#400
	% em massa	% em massa
Na <sub>2</sub> O	3.77	15.21
MgO	4.23	2.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.38	19.33
SiO <sub>2</sub>	74.82	49.88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.09
SO <sub>3</sub>	0.02	0.11
Cl	0.23	2.75
K <sub>2</sub> O	1.98	1.21
CaO	1.27	0.04
TiO <sub>2</sub>	1.53	1.01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	nd
Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.02
MnO	0.04	nd
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.82	7.95
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.01	nd
NiO	nd	0.02
ZnO	0.01	0.02
Rb <sub>2</sub> O	0.01	0.02
SrO	0.01	nd
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01
ZrO <sub>2</sub>	0.01	<0.01
BaO	0.08	nd
PbO	0.01	nd

nd= não detectado

A Tabela 11 mostra que não houve alteração significativa na fração de óxidos, exceto no caso do óxido de sódio. A maior fração de sódio observada para a argila #400, em relação à argila coloidal, pode ser atribuída ao tratamento realizado pelo fabricante, após a etapa de extração da argila. Como a argila Brasgel original apresenta como cátion metálico interlamelar predominante o cálcio, a empresa realiza um processo de troca do cátion cálcio por sódio, operando com quantidades de íon sódio em excesso, ou seja, bem acima da capacidade de troca da argila. Assim, a fração de íons sódio apresentada na Tabela 11 deve-se a presença do mesmo no espaço interlamelar da argila #400 e, principalmente, ao excesso de íons adicionado na etapa de troca. No caso da argila coloidal, o íon sódio em excesso foi disperso em água, retirando-se prioritariamente a fração argilomineral (deixando a suspensão aquosa rica em íons sódio e na fração grosseira de argila). A Figura 11 mostra as curvas de difração de raios-X das argilas #400 e coloidal. Pode ser

observado que as argilas possuem intensidade de picos de difração diferentes. A argila coloidal apresenta maior intensidade dos picos referentes à fase montmorilonita e redução significativa da intensidade dos picos referentes às fases quartzo e feldspato, quando comparada a argila #400. Como esperado, os resultados de difração da argila coloidal indicam remoção de impurezas e aumento da fração de argilomineral.

A Figura 12 apresenta os resultados de espalhamento a laser da argila Brasgel como recebida (Figura 12a), depois de passar em peneira ASTM#400 (Figura 12b) e da fração coloidal (12c). A Tabela 12 apresenta os resultados de tamanho médio de partícula, de área superficial e de capacidade de troca catiônica, medida pelo método de Kjeldahl.



**Figura 12:** Distribuição do tamanho das partículas de argila sódica: (a) como recebida; (b) após passagem em peneira ASTM #400; (c) coloidal.



**Tabela 12:** Área superficial das partículas, tamanho médio de partícula e capacidade de troca catiônica (CTC).

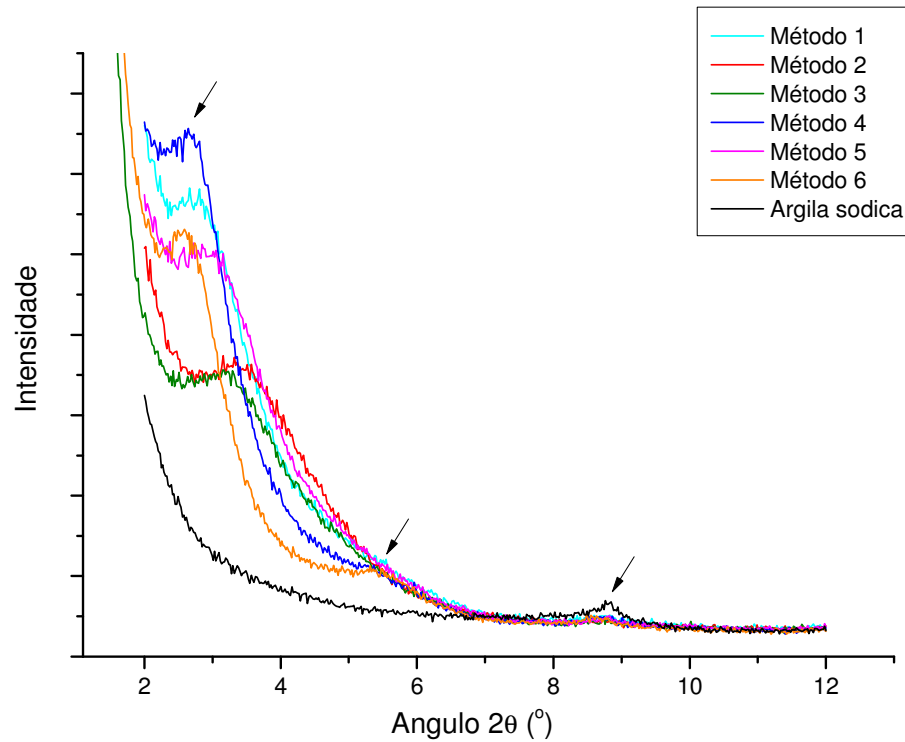
Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho médio de partícula (μm)	CTC (cmol/Kg)
# 400	86,9	3,7	69
Coloidal	104,4	1,4	89

Pode-se observar na Figura 12 e Tabela 12 que os processos de desagregação e sedimentação resultaram em redução do tamanho médio de partícula. O resultado de área superficial confirma o resultado de tamanho médio de partícula, porque a área superficial aumentou com a diminuição do tamanho médio de partícula.

A CTC aumentou com a diminuição do tamanho de partícula, uma vez que a fração mais fina da argila (fração coloidal) é mais rica em argilomineral do que a fração grosseira (com tamanho médio de partícula > 1,5 μm).

### 5.1.2. Avaliação dos métodos de preparação

A Figura 13 apresenta as curvas de DRX da argila#400, antes e depois da etapa de preparo das argilas organofílicas, utilizando o sal Dodigen e os seis métodos de preparo propostos. As setas presentes na Figura 13 indicam o pico de difração correspondente ao plano 001. Curvas de difração semelhantes foram obtidas para as amostras tratadas com os sais Praepagen e CTAC. Um sumário dos resultados de DRX das argilas #400 tratadas com os sais CTAC, Praepagen e Dodigen é apresentado na Tabela 13. O processo de troca do íon metálico interlamelar pelos sais quaternários foi qualitativamente avaliado por inchamento de Foster. A Tabela 14 mostra os valores de inchamento em tolueno e hexano.



**Figura 13:** Curvas de DRX da argila #400, antes e depois da modificação com Dodigen.

Na Tabela 13, o espaçamento basal da argila sódica foi de 0,98 nm, o que está de acordo para argilas montmorillonitas anidras (Moore; Reynolds, 1989). A Figura 13 e a Tabela 13 mostram que as argilas modificadas com Praepagen apresentam um valor de espaçamento basal maior em comparação com aquelas modificadas com CTAC e Dodigen. Na Figura 13, os picos menores indicados correspondem as reflexões 002 e 003 da argila esmectita. Estes picos de ordem mais alta, denominados outros picos na Tabela 13, sugerem que as argilas organofílicas obtidas apresentam uma estrutura lamelar ordenada. Em particular, as argilas organofílicas modificadas com o sal Praepagen exibem reflexões de mais alta ordem, com picos de difração correspondentes as reflexões de 002 a 004, possivelmente devido a um aumento do ordenamento lamelar. As argilas organofílicas apresentaram um espaçamento referente ao pico d(001) superior a 2,8nm, indicando que os íons alquilamônios estão arranjados numa conformação do tipo parafínica no espaço interlamelar (Bergaya et al., 2006).

**Tabela 13:** Resultados de DRX da argila #400, sódica e organofílica (d = espaçamento basal)  
Resultados em partes obtidos no INSA de Lyon, França pelo Dr Jean Marc Chenal.

Amostras	Pico principal		Outros picos		
	2 $\theta$ °	D <sub>(001)</sub> /nm	2 $\theta$ °	2 $\theta$ °	2 $\theta$ °
<b>Argila sódica #400</b>	9.00	0.98	-	-	-
<b>CTAC- Método 1</b>	2.50	3.53	5.00	8.70	-
<b>CTAC- Método 2</b>	3.1	2.85	7.0	-	-
<b>CTAC- Método 3</b>	3.1	2.85	-	-	-
<b>CTAC- Método 4</b>	2.2	4.01	4.4	8.8	12.4
<b>CTAC- Método 5</b>	2.2	4.01	4.3	-	-
<b>CTAC- Método 6</b>	2.2	4.01	4.3	6.8	8.7
<b>Praepagen- Método 1</b>	2.1	4.20	4.6	7.1	8.8
<b>Praepagen- Método 2</b>	2.1	4.20	4.6	7.1	8.8
<b>Praepagen- Método 3</b>	2.1	4.20	4.6	7.1	8.8
<b>Praepagen- Método 4</b>	2.2	4.01	4.7	7.2	8.8
<b>Praepagen- Método 5</b>	2.0	4.41	4.4	6.8	8.7
<b>Praepagen- Método 6</b>	2.2	4.01	4.7	7.1	8.8
<b>Dodigen- Método 1</b>	2.7	3.27	4.8	8.7	12.4
<b>Dodigen- Método 2</b>	3.3	2.68	-	8.7	-
<b>Dodigen- Método 3</b>	3.1	2.85	-	8.8	-
<b>Dodigen- Método 4</b>	2.6	3.40	4.5	8.7	12.3
<b>Dodigen- Método 5</b>	2.9	3.04	-	8.8	-
<b>Dodigen- Método 6</b>	2.6	3.40	5.4	8.8	-

A modificação superficial das argilas organofílicas foi avaliada por inchamento de Foster em tolueno. Pode-se observar na Tabela 14 que o grau de afinidade de todas as argilas organofílicas com o composto orgânico foi maior quando comparado com a argila sódica. As argilas modificadas utilizando-se o método 4 apresentaram maior grau de inchamento. Outra constatação é a de que as argilas modificadas com Praepagen apresentaram um inchamento maior que aquelas tratadas com CTAC e Dodigen, principalmente quando avaliado o inchamento em hexano. Para conseguir

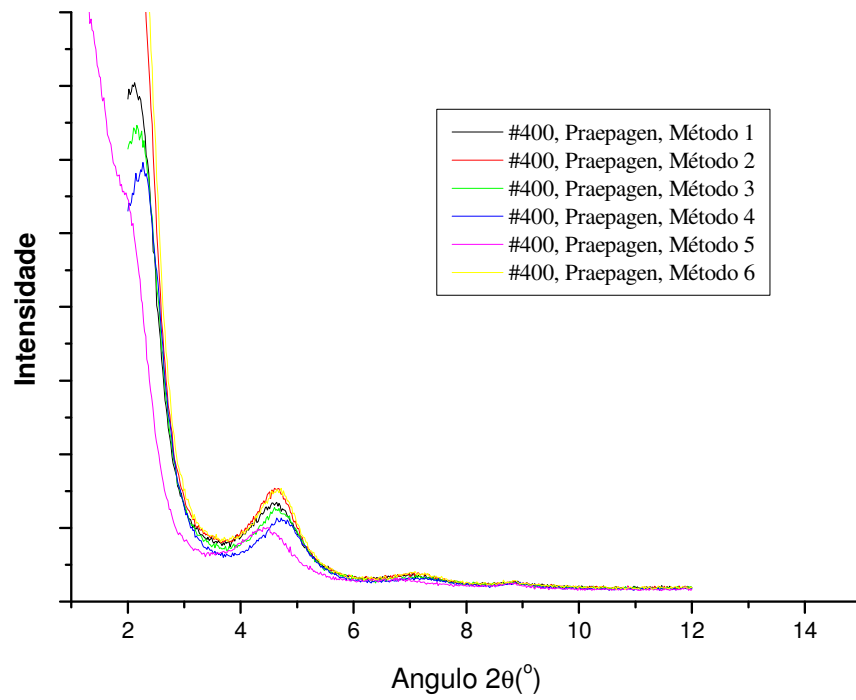
elucidar melhor os resultados de DRX e inchamento de Foster, as argilas foram submetidas a análises térmicas, os resultados estão presentes no capítulo 5.1.4.

**Tabela 14:** Resultados de inchamento de Foster (em ml) em tolueno.

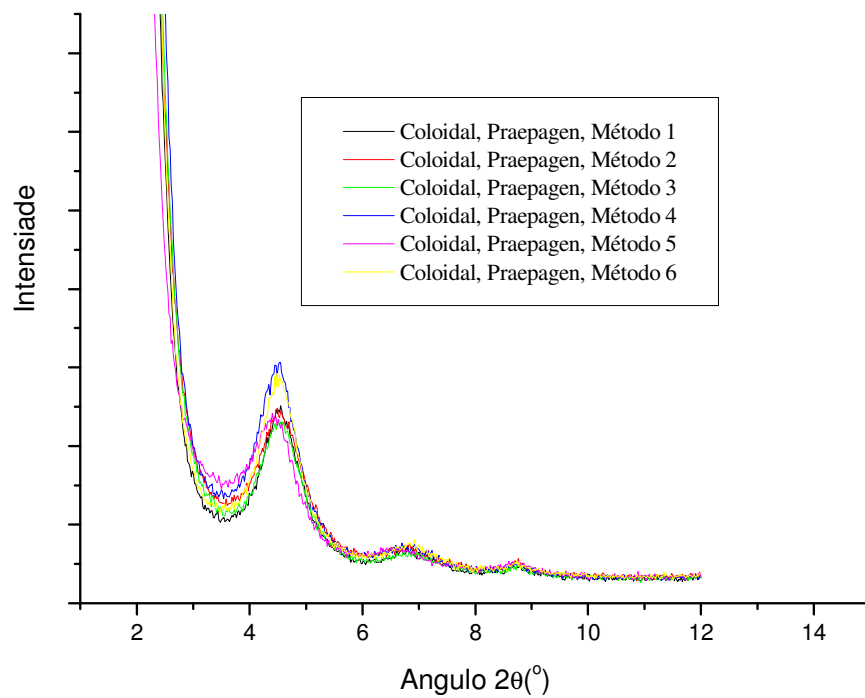
Amostra/Solvente	Valores de inchamento de Foster (mL)					
	Tolueno			Hexano		
	CTAC	Praepagen	Dodigen	CTAC	Praepagen	Dodigen
Argila sódica #400	não incha			não incha		
Método 1	7	11	10	<5	12	<5
Método 2	8	11	7	<5	11	<5
Método 3	9	10	9	<5	11	<5
Método 4	11	14	11	<5	12	<5
Método 5	9	10	9	<5	11	<5
Método 6	7	11	10	<5	9	<5

### 5.1.3. Influência do tamanho de partícula

A Figura 14 apresenta os resultados de DRX das argilas antes e depois do tratamento com Praepagen, utilizando os seis métodos propostos. As argilas modificadas com Praepagen apresentam dois tamanhos de grão distintos: abaixo de 38  $\mu\text{m}$  (passante em peneira #400) e coloidal. Os valores de espaçamento basal ( $d_{001}$ ) das argilas organofílicas são apresentados na Tabela 15. A Tabela 16 apresenta o resultado de inchamento de Foster em tolueno para estas argilas.



(a)



(b)

**Figura 14:** Ensaio de DRX das argilas ((a) #400 e (b) coloidal) modificadas com Praepagen.

**Tabela 15:** Resultados de espaçamento basal das argilas organofílicas modificadas com Praepagen, malha #400 e coloidal.

Amostras	$d_{(001)}$ (nm)	
	#400	Coloidal
Método 1	4.20	4.20
Método 2	4.20	4.20
Método 3	4.20	4.20
Método 4	4.41	4.20
Método 5	4.01	4.10
Método 6	4.01	4.20

**Tabela 16:** Resultados de inchamento de Foster (em ml) em tolueno.

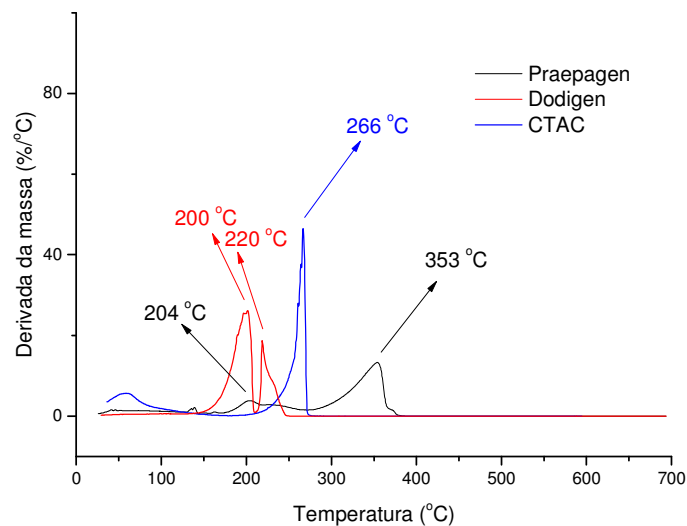
Amostras/ Tamanho de partícula	Inchamento de Foster (ml)	
	#400	Coloidal
Argila sódica	-	-
Método 1	11	13.5
Método 2	11	14
Método 3	10	10
Método 4	14	15
Método 5	10	11
Método 6	10	11

Pode-se observar na Figura 14 e na Tabela 15 que o tamanho de grão não interfere no espaçamento basal das argilas organofilizadas. A fração fina de argila é mais rica em argilomineral que a fração mais grosseira. Por conta deste fato, observamos na Tabela 16 um maior grau de inchamento das argilas coloidais.

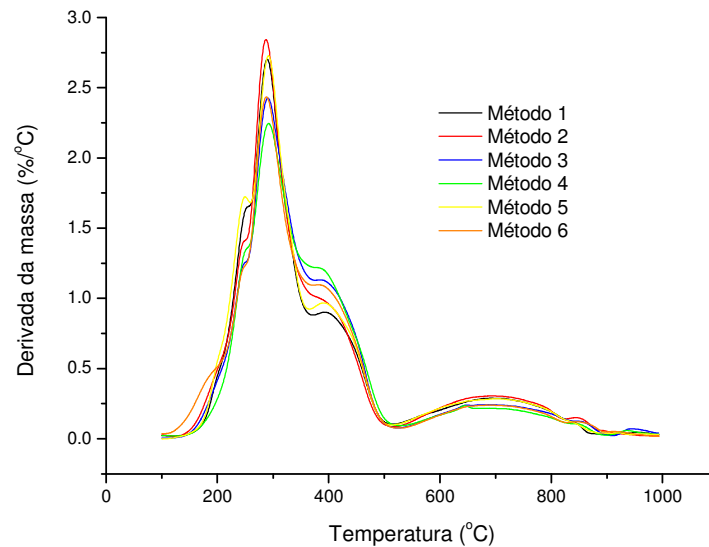
#### 5.1.4. Análises térmicas

As Figuras 15 e 16 apresentam, respectivamente, resultados das análises de termogravimetria derivada (DTG) dos sais de amônio e das argilas modificadas com Praepagen. Na Figura 16 se apresentam resultados de argilas malha #400 (Figura

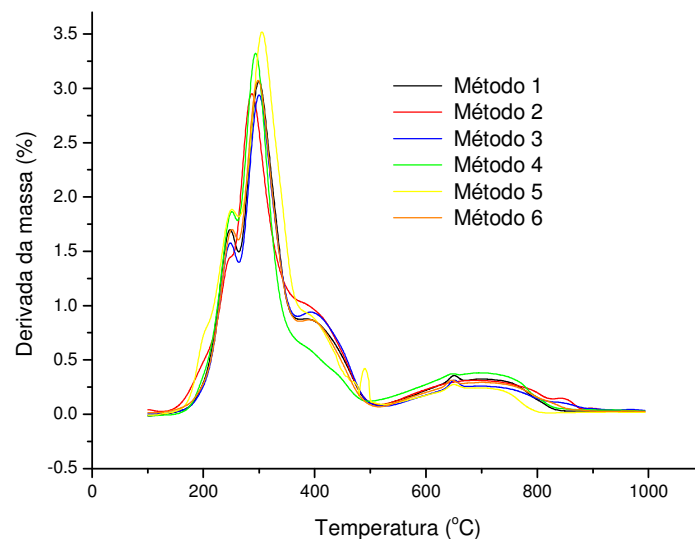
16(a)) e coloidal (Figura 16(b)). A tabela 17 apresenta os resultados de termogravimetria (DTG) das argilas: a perda de massa das argilas organofílicas, correspondente a decomposição dos cátions orgânicos (sais de amônio), e o pico de temperatura (a temperatura de máxima perda de massa) correspondente a degradação dos cátions orgânicos. As porcentagens de perda de massa do cátion orgânico das argilas organofílicas foram estimadas subtraindo a perda de massa da argila sódica, de 120 a 800°C, devido a desidroxilação, do total de massa perdida pelas argilas organofílicas, de 120 a 800°C (Hedley et al., 2007). A Tabela 18 apresenta os resultados de DTG para as argilas com tamanho de grão <math><38\mu\text{m}</math> (resultado adicionado aqui para comparação, pois se apresenta na Tabela 17) e para argila coloidal, modificadas com sal Praepagen.



**Figura 15:** Curvas da derivada da temperatura para os sais quaternários de amônio: CTAC, Dodigen e Praepagen.



**a**



**b**

**Figura 16:** Curvas da derivada da massa das argilas modificadas com Praepagen: (a) tamanho das partículas de argila  $<38\mu\text{m}$ , e (b) coloidal.

As curvas de DTG dos sais comerciais mostraram que a degradação destes ocorre em etapas. A perda de massa devida à decomposição principal dos sais ocorre em picos de temperatura que variam de 200 a 220°C para o Dodigen, por volta de 260°C para o CTAC, e de 220 a 350°C para o Praepagen (Fig. 15).

Na Figura 15 (a) e (b), os picos presentes na curva de DTG correspondem a: decomposição do sal quaternário de amônio (entre 150 e 500°C); desidroxilação das lamelas da esmectita e decomposição de resíduos carbonosos dos sais orgânicos (entre 500 e 800°C); e formação de novas fases na argila (entre 850 e 1000°C). A



presença de múltiplos picos presentes entre 150 e 500°C indica que a decomposição do sal orgânico ocorre em etapas. Isto se deve ao fato de existirem diferentes posições moleculares que o sal orgânico pode ocupar nas argilas organofílicas devido sua diferente localização nos possíveis ambientes moleculares nas argilas organofílicas (Xi et al., 2007): 1- localizada no espaço interlamelar através da troca catiônica e ligada a superfície da lamela da argila por interações eletrostáticas; 2 – localizada na superfície externa do argilomineral, fisicamente adsorvidas; 3 – localizada no espaço interlamelar (adsorvida por forças de Van der Waals as cadeias de outros cátions). Os múltiplos picos, que correspondem a saída do surfactante, foram divididos em quatro eventos, chamados de 1 a 4 nas Tabelas 17 e 18. Pode-se observar nas Tabelas 17 e 18 que os picos correspondentes ao primeiro estágio da decomposição do sal têm temperatura menor que a temperatura de degradação dos sais puros. Por conseqüência, a fase inicial de degradação dos sais presente nas argilas organofílicas pode ser associada a decomposição dos sais fracamente ligados a superfície das partículas de argila. Os estágios de decomposição com temperatura maior (destacados em negrito e sublinhados nas Tabelas 17 e 18) correspondem à decomposição de cátions orgânicos localizados no espaço interlamelar, os picos ocorrem em temperaturas mais elevadas que a dos sais puros devido ao efeito protetor das lamelas de argila.

**Tabela 17:** Resultados de DTG das argilas organofílicas, modificadas com os sais Praepagen, CTAC e Dodigen.

Amostra	CTAC					Praepagen					Dodigen				
	Pico de temperatura (°C)				Perda de massa do sal (%)	Pico de temperatura (°C)				Perda de massa do sal (%)	Pico de temperatura (°C)				Perda de massa do sal (%)
	1	2	3	4		1	2	3	4		1	2	3	4	
<b>Método 1</b>	175	245	<b>288</b>	<b>383</b>	23.99	250	290	<b>394</b>	-	37.74	<b>263</b>	<b>336</b>	<b>390</b>	-	19.44
<b>Método 2</b>	170	243	<b>294</b>	<b>383</b>	21.43	247	287	<b>382</b>	-	39.25	<b>260</b>	<b>332</b>	<b>392</b>	-	21.07
<b>Método 3</b>	173	246	<b>284</b>	<b>392</b>	23.58	250	290	<b>385</b>	-	37.33	<b>258</b>	<b>332</b>	<b>395</b>	-	23.11
<b>Método 4</b>	245	<b>305</b>	-	-	18.17	246	290	<b>390</b>	-	35.77	<b>236</b>	<b>344</b>	<b>400</b>	-	21.02
<b>Método 5</b>	246	<b>289</b>	-	-	23.79	250	293	<b>394</b>	-	38.46	<b>236</b>	<b>260</b>	<b>330</b>	<b>386</b>	22.71
<b>Método 6</b>	248	<b>384</b>	-	-	26.25	247	288	<b>387</b>	-	37.51	<b>209</b>	<b>260</b>	-	-	24.14
<b>Sal Puro</b>	266				-	204/353				-	200/220				-

**Tabela 18:** Resultados de DTG das argilas organofílicas, modificadas com Praepagen e com dois tamanhos de partícula.

Amostra/ Tamanho de particular da argila	Coloidal					#400				
	Pico de temperatura (°C)				Perda de massa do sal (%)	Pico de temperatura (°C)				Perda de massa do sal (%)
	1	2	3	4		1	2	3	4	
<b>Método 1</b>	250	296	<b>400</b>	-	37.44	250	290	<b>394</b>	-	37.74
<b>Método 2</b>	244	287	<b>380</b>	-	39.82	247	287	<b>382</b>	-	39.25
<b>Método 3</b>	248	301	<b>393</b>	-	36.73	250	290	<b>385</b>	-	37.33
<b>Método 4</b>	250	295	<b>395</b>	-	35.75	246	290	<b>390</b>	-	35.77
<b>Método 5</b>	253	307	<b>394</b>	-	41.87	250	293	<b>394</b>	-	38.46
<b>Método 6</b>	250	298	<b>390</b>	-	37.06	247	288	<b>387</b>	-	37.51

Pode-se observar nas Figuras 16 (a) e (b), e nas Tabelas 17 e 18, que quando a concentração de surfactante nas argilas organofílicas é maior, fato que ocorre nas argilas modificadas com os sais Praepagen e CTAC, um maior número

de cátions pode estar adsorvido na superfície externa das partículas, aumentando o pico correspondente a temperaturas menores do que a decomposição do sal puro. Para as argilas modificadas com Praepagen, por exemplo, a intensidade do pico localizado entre 250 e 290°C é maior que aquele localizado por volta de 390°C (fato observado na Figura 16(a) e Tabela 18). Diferentemente do que ocorre com as argilas modificadas com os sais CTAC e Praepagen, argilas tratadas com Dodigen apresentam somente sal intercalado no espaço interlamelar.

Argilas tratadas com Praepagen apresentam um maior valor de espaçamento basal e inchamento que as argilas modificadas com Dodigen e CTAC. Pequena concentração de sal no espaço interlamelar, associada a alto valor de espaçamento basal, conduz a um alto volume livre (espaços vazios entre as cadeias de íons alquílicos) nas galerias de argilas, portanto as moléculas de solvente orgânico podem entrar mais facilmente no espaço interlamelar de argilas modificadas com Praepagen, do que quando comparadas as argilas obtidas com CTAC e Dodigen.

Pode-se observar que, independente do sal utilizado para modificar as argilas sódicas e o tamanho de partícula, as argilas tratadas de acordo com o método 4 apresentaram a menor concentração de sal, e um maior valor de espaçamento basal. Ademais, o método 4 exibe uma tendência de maior grau de inchamento (devido a maior concentração de espaços vazios na estrutura das argilas). Outro fato a se destacar é que uma maior concentração de sais orgânicos nas argilas organofílicas, no espaço interlamelar ou adsorvida na superfície da argila, pode levar a um empacotamento mais denso das moléculas do sal na estrutura do argilomineral, o que é prejudicial a adsorção de moléculas orgânicas. É digno de atenção que quando empregamos o método 4 o aumento no volume livre dentro das galerias, é independente do sal utilizado (ver tabela 15) ou do tamanho de partícula empregado (ver Tabela 18). O aumento do volume acessível foi obtido somente controlando a tempo de agitação das suspensões água/argila sódica e água/argila sódica/sal orgânico, e a temperatura em que o procedimento é realizado.

## 5.2 Nanocompósitos de PS/argila

Esta seção apresenta resultados de caracterização dos nanocompósitos de PS e argila. A caracterização contemplou, principalmente, a caracterização das propriedades reológicas dos nanocompósitos, a qual foi complementada por técnicas de caracterização via Microscopia Eletrônica de Transmissão e por Difração de Raios-X (DRX). A caracterização reológica tem como vantagens a análise do *bulk* dos compósitos obtidos, enquanto as demais técnicas permitem apenas a análise da superfície (DRX) ou de uma pequena fatia do material (TEM).

Os nanocompósitos foram preparados em 2 equipamentos de mistura: **uma extrusora e um misturador interno**, e foram utilizados 2 métodos de moldagem de corpos-de-prova: **por compressão e por injeção**. Os dados referentes à obtenção dos compósitos utilizando uma extrusora foram obtidos por Caio P.D. Coelho (Coelho, 2008) e reportados em sua dissertação de mestrado. Os nanocompósitos foram preparados com 5 e 7% em massa de argila, e a argila foi adicionada ao polímero fundido na forma de pó, ou dispersa em etanol. Também 2 tipos de argila foram utilizados: a **argila brasileira** modificada com o sal Praepagen (segundo o método de preparo 1, descrito em Materiais e Métodos) e a argila **Cloisite 20A**, argila organofílica comercial, que possui o mesmo sal quaternário utilizado na argila brasileira. Assim, a notação utilizada para identificar as amostras segue o seguinte código: **nome da matriz + concentração de argila + tipo de argila (Cloisite ou Praepagen, no caso da argila brasileira) + forma da adição de argila ao polímero (em pó ou dispersa em etanol)**.

As caracterizações abaixo descritas seguem a seguinte seqüência:

1. Caracterização dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados na prensa
2. Caracterização dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por compressão e por injeção e avaliação da estabilidade da sua morfologia
3. Avaliação das condições de injeção dos corpos-de-prova preparados no misturador e moldados por injeção
4. Propriedades mecânicas e térmicas das amostras preparadas no misturador e injetadas.

### 5.2.1 Caracterização dos nanocompósitos preparados no misturador interno e na extrusora

A Tabela 19 apresenta os valores de espaçamento basal obtidos por análises de difração de raios-X, das argilas e dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora. Os nanocompósitos foram posteriormente moldados na forma de discos de 1,5 mm de espessura e 25 mm de diâmetros, utilizando-se uma prensa aquecida.

**Tabela 19:** Valores de espaçamento basal das argilas organofílicas e dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldadas na prensa.

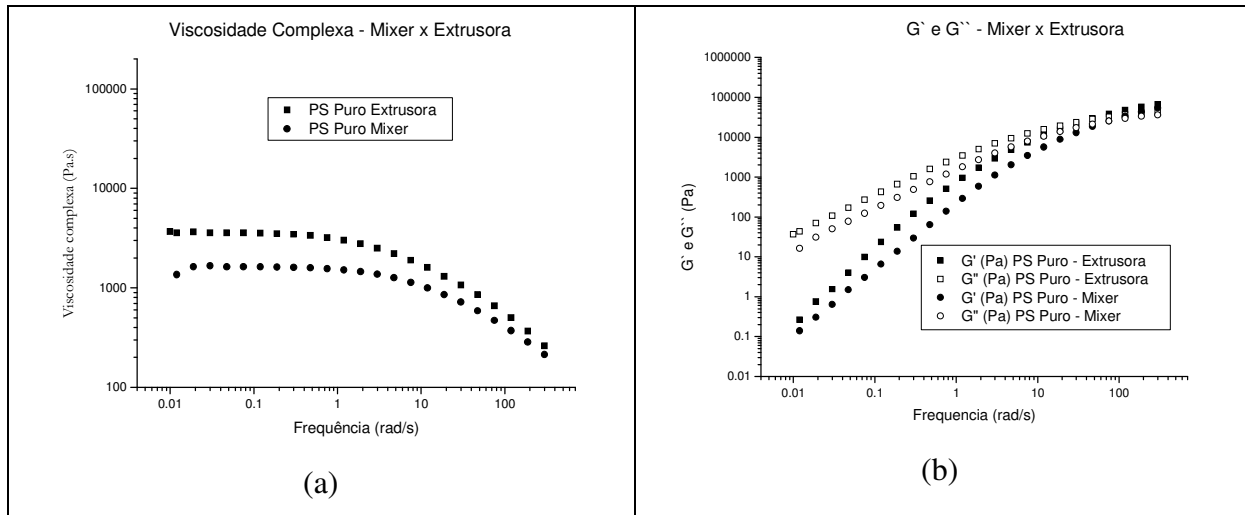
Amostras / Equipamento usado no preparo dos nanocompósitos	Espaçamento Basal (Å)	
	Extrusora	Misturador
PS Puro	--	--
Cloisite 20A	2,38	
PS 5% Cloisite Pó	2,42*	2,42*
PS 7% Cloisite Pó	2,42*	2,42*
PS 5% Cloisite etanol	2,42*	3,55
PS 7% Cloisite etanol	2,42*	3,83
Brasgel com Praepagen	4,20	
PS 5% Praepagen Pó	3,96*	3,96*
PS 7% Praepagen Pó	3,96*	3,96*
PS 5% Praepagen etanol	3,96*	4,26
PS 7% Praepagen etanol	3,96*	4,14

\*Resultados obtidos da dissertação de mestrado de Caio P. D. Coelho.

Os resultados apresentados na Tabela 19 indicam que todos os nanocompósitos apresentam estrutura intercalada ou parcialmente exfoliada. No caso dos nanocompósitos preparados com a argila brasileira e sal Praepagen, há uma redução no valor de espaçamento basal da argila após sua adição à matriz polimérica e para os nanocompósitos com Cloisite 20A observa-se o comportamento inverso.

A Figura 17 apresenta resultados do ensaio reológico de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) para os polímeros puros, após serem

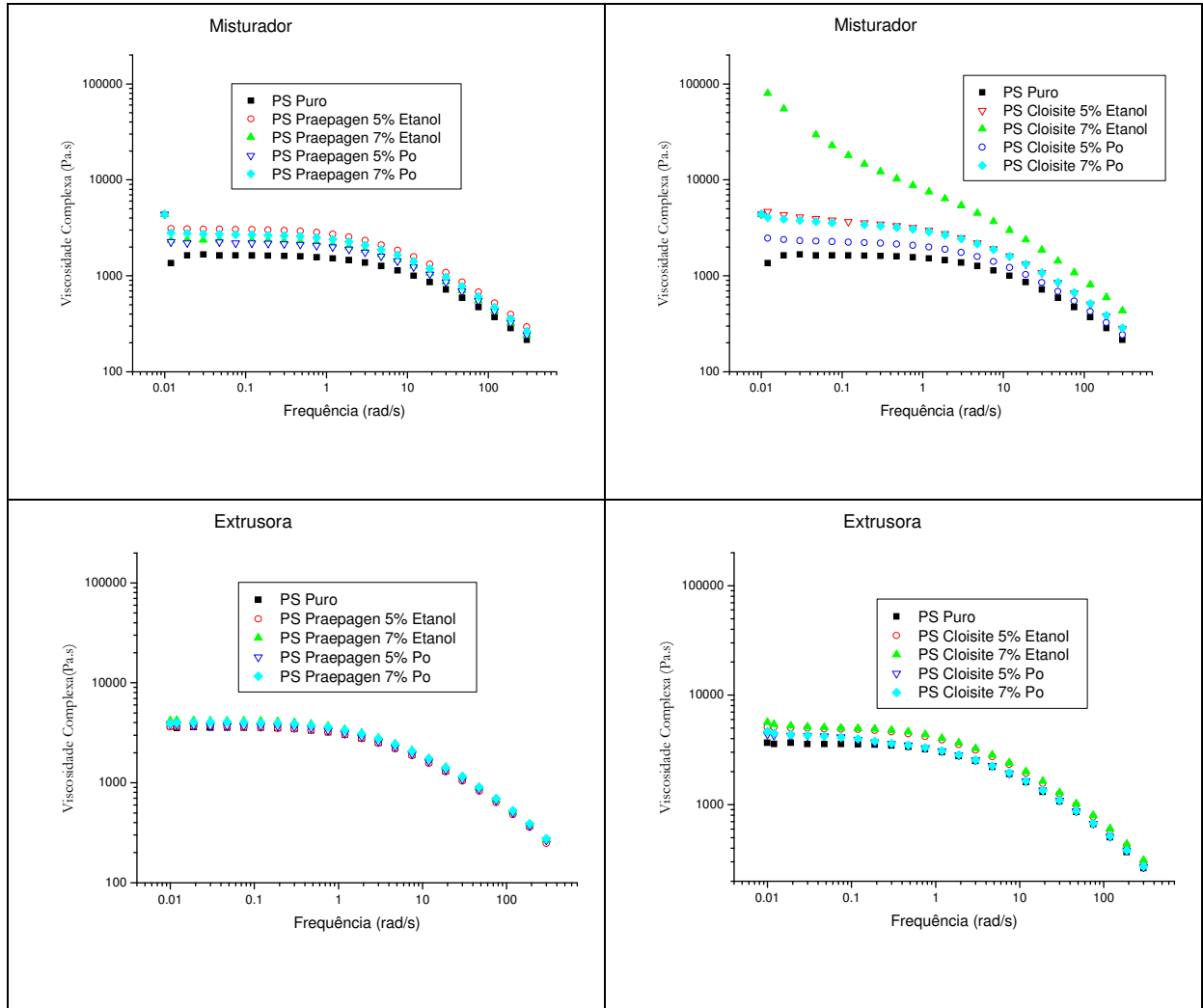
processados na extrusora e no misturador, e moldados na prensa. São apresentados gráficos de viscosidade complexa versus frequência (Figura 17 (a)). e gráficos de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência (Figura 17 (b)).



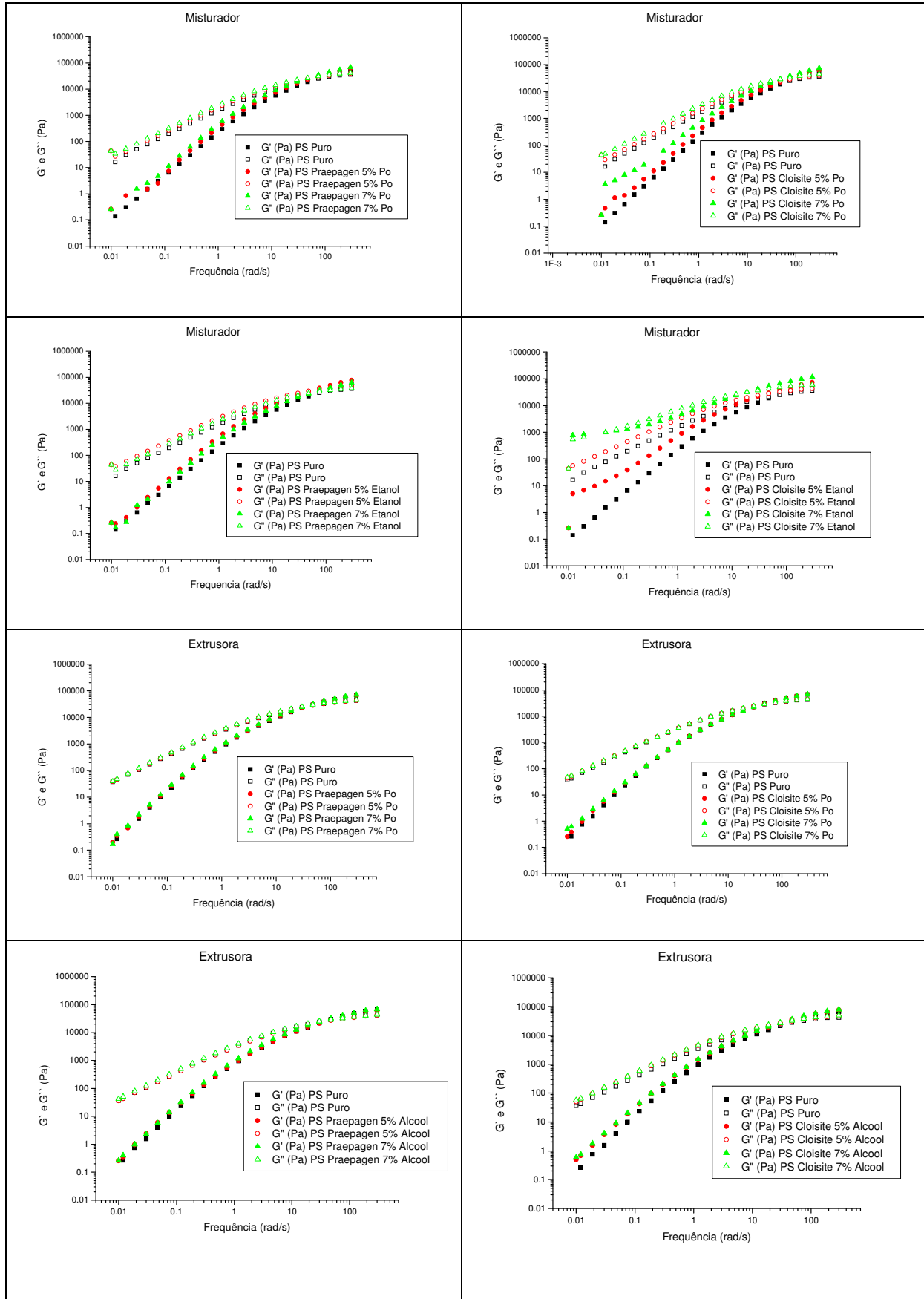
**Figura 17:** Ensaios de COPA dos polímeros puros, após processamento no misturador e na extrusora, e moldagem na prensa (compressão). (a) Viscosidade complexa versus frequência e (b)  $G'$  e  $G''$  versus frequência. Ensaio realizado a 200° C com amplitude de 300 a 0,01 rad/s

Pode-se observar na Figura 17 que houve uma queda nos valores de viscosidade complexa e dos módulos de armazenamento e perda do polímero processado no misturador, quando comparado ao processado na extrusora. Este comportamento pode ser atribuído ao fato do polímero ser exposto a altas temperaturas, por um tempo muito maior, no misturador do que na extrusora, ocasionando maior degradação.

As Figuras 18 e 19 apresentam resultados dos ensaios de COPA dos nanocompósitos. São apresentados gráficos da viscosidade complexa versus frequência (Figura 18) e gráficos de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) versus frequência (Figura 19), para amostras preparadas na extrusora e no misturador, moldadas por compressão.



**Figura 18:** Ensaios de COPA dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados na prensa. Curvas de Viscosidade complexa versus frequência.



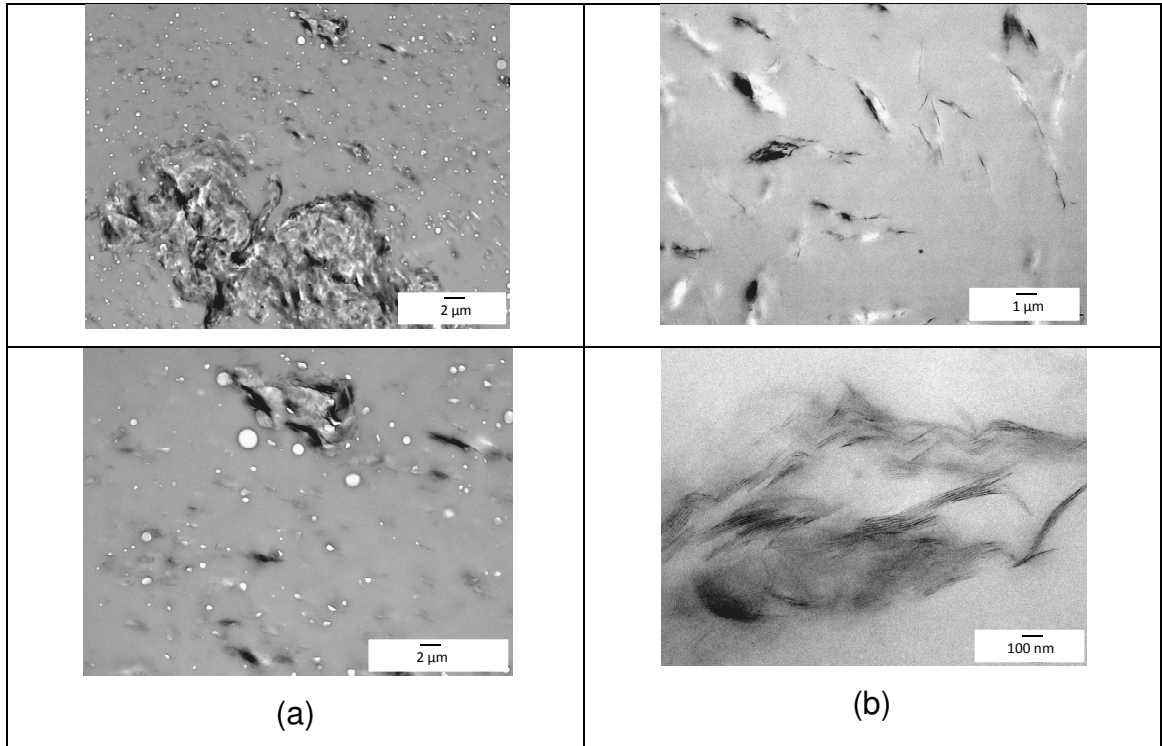
**Figura 19:** Ensaios de COPA dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados na prensa. Curvas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) versus frequência.



Pode-se observar nas Figura 18 e 19 que o comportamento reológico dos nanocompósitos preparados por extrusão e dos nacompósitos preparados no misturador, utilizando a argila brasileira tratada com sal Praepagen, são muito semelhantes aos do PS puro. Este comportamento mostra que a presença de argila não afeta, significativamente, as propriedades reológicas do PS, sendo descrito na literatura como um comportamento típico de materiais com microestrutura predominantemente de microcompósito (Zhao et al., 2005). A Figura 18 mostra que os nanocompósitos preparados no misturador, quando a argila é adicionada ao polímero na forma de dispersão em etanol, apresentam um aumento na viscosidade, em relação ao polímero puro. Em particular, o aumento foi muito pronunciado na amostra preparada no misturador, com 7% de Cloisite dispersa em etanol. As curvas de viscosidade complexa versus freqüência das amostras preparadas no misturador mostram uma tendência de deslocamento do início da região de pseudoplasticidade para freqüências menores, o que, segundo a literatura (Ray et al. 2003; Ren et al. 2003) caracteriza uma estrutura intercalada. Para a amostra com 7% de Cloisite, dispersa em etanol, atinge-se o limite em que o patamar da região linear não é observado, para nenhuma freqüência. (Vaia et al. 1995; Vaia e Giannelis, 1997).

Os nanocompósitos preparados no misturador com argila Cloisite 20A também apresentam um aumento nos valores de  $G'$  e  $G''$ , a baixas freqüências. A altas freqüências, os nanocompósitos apresentam comportamento próximo ao do polímero puro, devido ao alinhamento das lamelas de argila e das moléculas poliméricas. Em particular, a amostra com 7% de Cloisite, dispersa em etanol, que não exibiu patamar na região linear do gráfico de viscosidade complexa versus freqüência, mostra a presença de um patamar no gráfico de  $G'$  e  $G''$  versus freqüência, para baixos valores de freqüência. Este patamar foi descrito (Zhao et al. 2005) como resultado da resposta pseudo-sólida, que caracteriza uma microestrutura predominante de nanocompósito esfoliado e/ou intercalado, com alto grau de dispersão de partículas de argila na matriz polimérica.

A Figura 20 (a) apresenta micrografias obtidas por TEM da amostra preparada no misturador e moldada por compressão, com 7% em massa de argila brasileira tratada com Praepagen, dispersa em etanol, e as micrografias apresentadas na Figura 20 (b) mostram uma amostra preparada no misturador e moldada por compressão, com 7% em massa de argila Cloisite, dispersa em etanol.



**Figura 20:** Micrografias obtidas por MET de amostras processadas no misturador e moldadas por compressão, com 7% em massa de (a) argila Brasgel tratada com Praepagen e dispersa em etanol e de (b) Cloisite 20A dispersa em etanol.

As micrografias confirmam os comportamentos reológicos descritos anteriormente, pois o nanocompósito com Praepagen apresenta microestrutura de um microcompósito, com grandes aglomerados de argila dispersos na matriz polimérica. Por outro lado, o nanocompósito com Cloisite 20A, que mostrou a presença de patamar nas curvas de  $G'$  e  $G''$  versus frequência, mostra uma estrutura intercalada, com algumas lamelas esfoliadas, e bem dispersas ao longo da matriz. Uma possível explicação para a diferença na microestrutura dos nanocompósitos com a argila Cloisite 20A, em relação aos nanocompósitos com Praepagen, pode ser as diferenças nas propriedades das argilas, como na razão de aspecto, o grau de pureza, a localização do sal quaternário na partícula de argila, assim como sua conformação no espaço interlamelar.

### 5.2.2 Caracterização dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por compressão e por injeção

As amostras obtidas no misturador interno foram também moldadas por injeção. Assim, a Tabela 20 apresenta valores de espaçamento basal dos

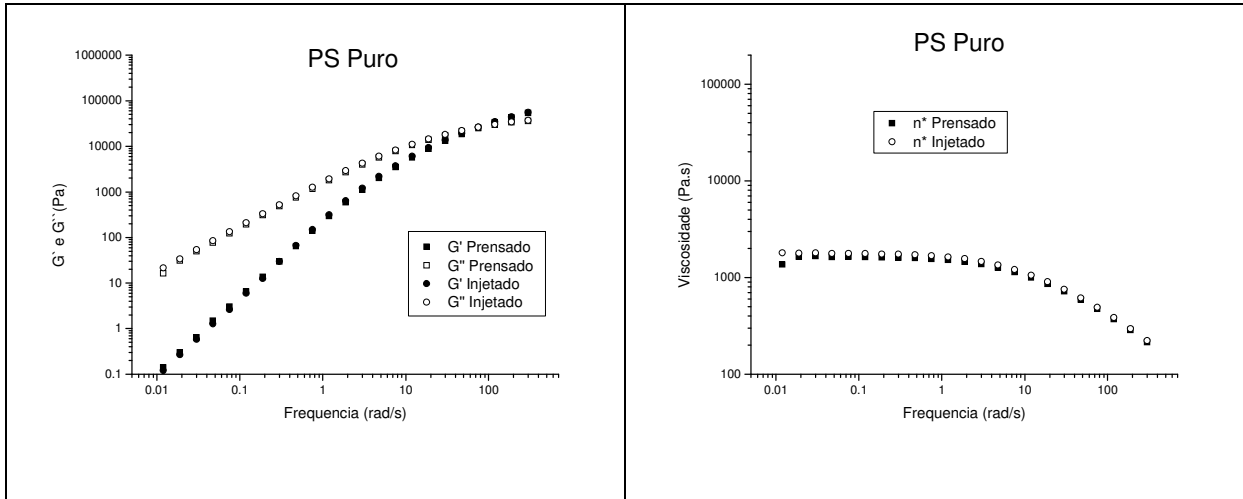
nanocompósitos preparados no misturador e moldados por compressão (novamente relatados, para melhor comparação entre resultados) e moldados por injeção.

**Tabela 20:** Valores de espaçamento basal das argilas organofílicas e dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por injeção e compressão.

Amostras / Equipamento usado na moldagem dos corpos-de-prova	Espaçamento Basal (Å)	
	Prensa	Injetora
PS Puro	--	
Cloisite 20A	2,38	
PS 5% Cloisite Pó	2,42*	3,26
PS 7% Cloisite Pó	2,42*	3,66
PS 5% Cloisite Alcool	3,55	3,35
PS 7% Cloisite Alcool	3,83	3,35
Brasgel com Praepagem	4,20	
PS 5% Praepagen Pó	3,96*	3,97
PS 7% Praepagen Pó	3,96*	3,80
PS 5% Praepagen Alcool	4,26	3,95
PS 7% Praepagen Alcool	4,14	3,72

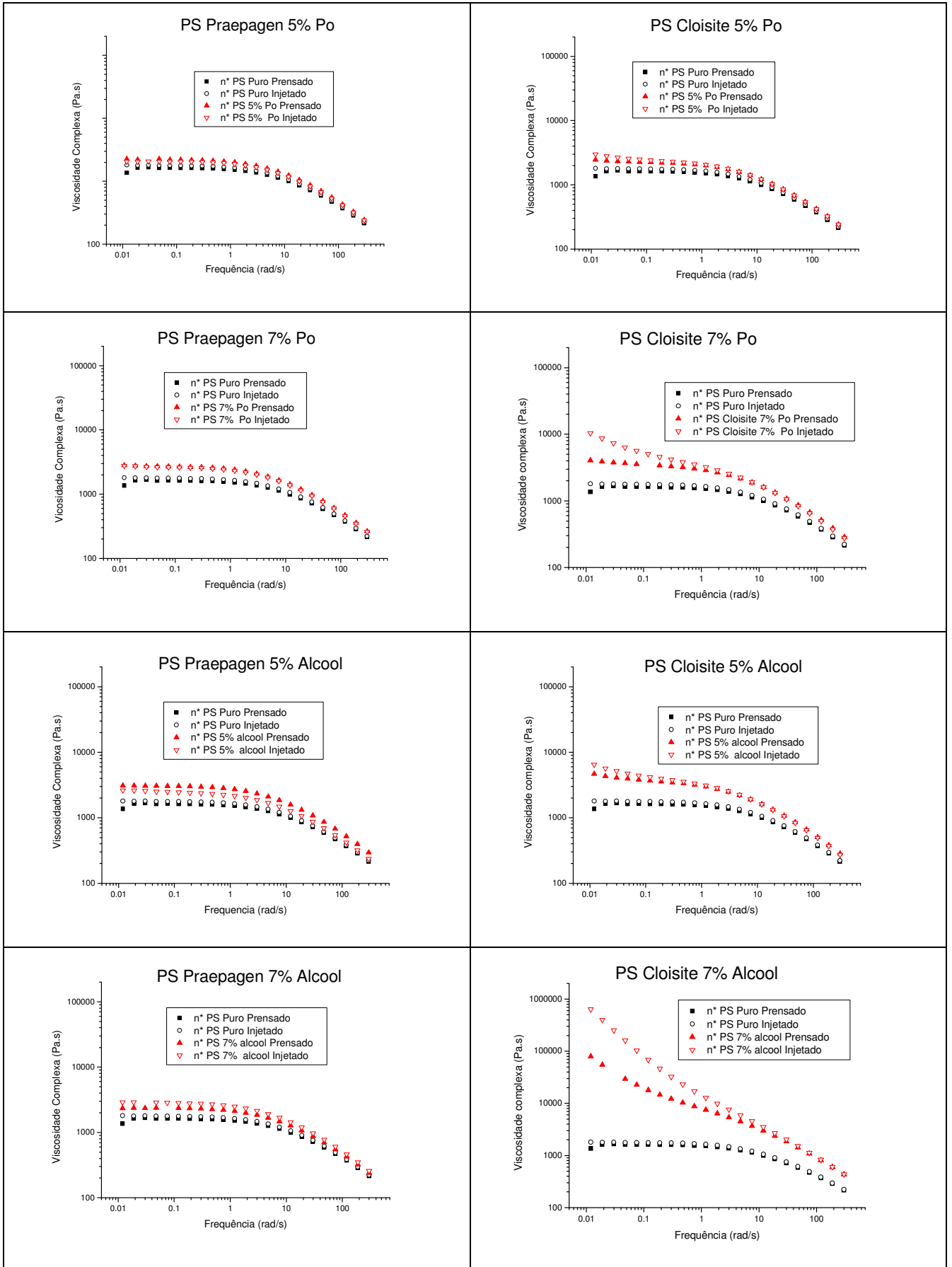
\* Dados obtidos da dissertação de mestrado de Caio P. D. Coelho.

Os resultados apresentados na Tabela 20 sugerem um pequeno aumento do espaçamento basal das amostras moldadas por compressão, em relação as amostras moldadas por injeção. Na compressão a amostra é submetida a altas temperaturas por um tempo maior, comparado ao tempo de injeção, e as cadeias poliméricas tem mais tempo para se difundir nas lamelas do argilomineral (Vaia et al. 1995; Vaia e Giannelis, 1997). A Figura 21 mostra curvas obtidos por COPA, de viscosidade complexa,  $G'$  e  $G''$  versus frequência, para os polímeros puros moldados por compressão e injeção.

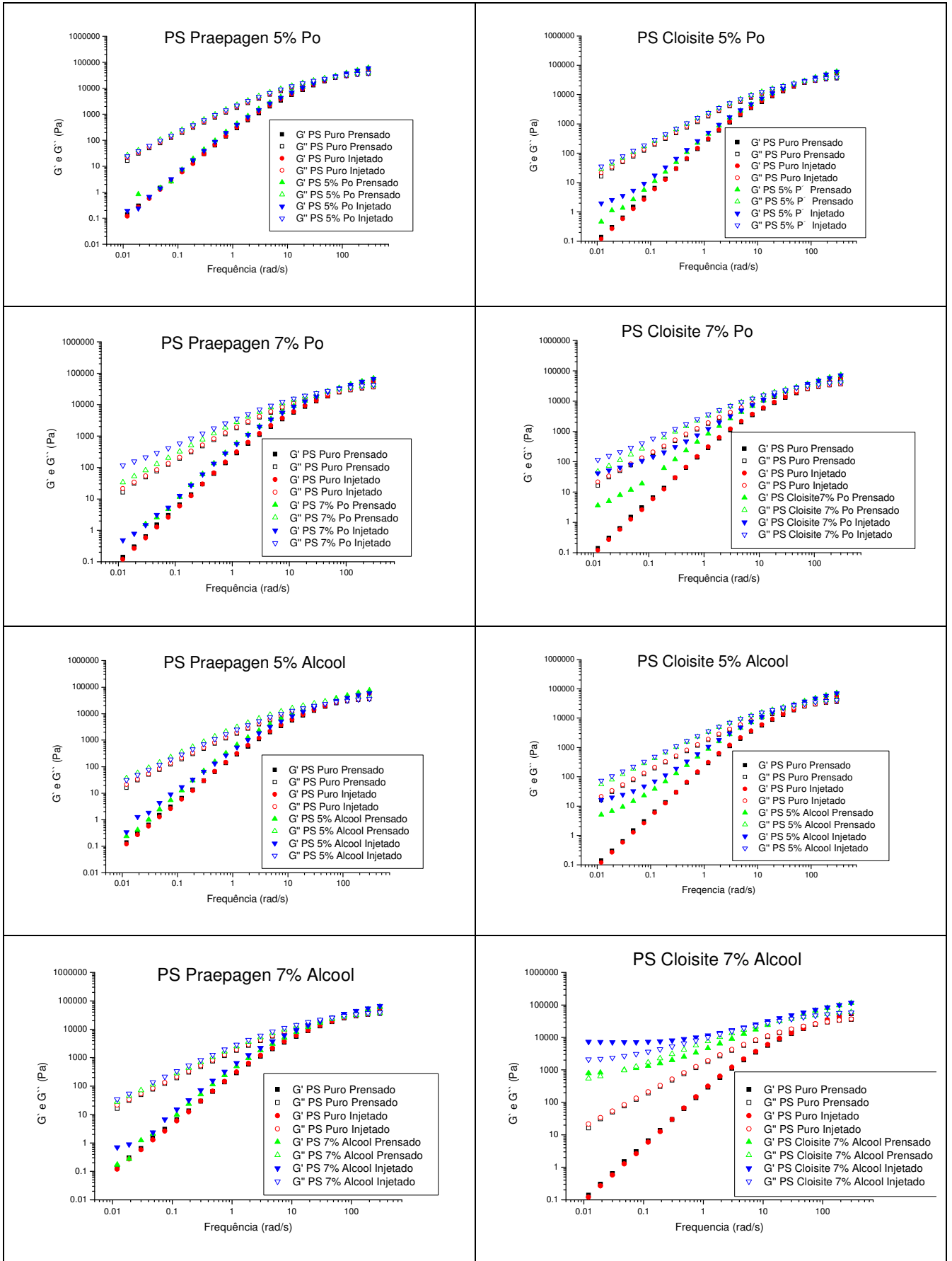


**Figura 21:** Ensaios de COPA dos polímeros puros obtidos no misturador moldados por compressão e injeção, curvas de viscosidade complexa versus frequência e dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) versus frequência. Ensaio realizado a 200°C com amplitude de 300 a 0,01 rad/s.

Pode-se observar na Figura 21 que não houve mudança na resposta reológica das amostras obtidas de polímero puro moldado por compressão e injeção, o que sugere que a degradação térmica sofrida pelo PS no processo de compressão e injeção é equivalente. As Figuras 22 e 23 apresentam os resultados de COPA das amostras de nanocompósitos moldados por compressão e injeção. Curvas de viscosidade complexa versus frequência (Figura 22) e de  $G'$  e  $G''$  versus frequência (Figura 23).



**Figura 22:** Ensaios de COPA dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por compressão e injeção, curvas de viscosidade complexa versus frequência.



**Figura 23:** Ensaios de COPA dos nanocompósitos preparados no misturador e moldados por compressão e injeção. Curvas de  $G'$  e  $G''$  versus frequência.

Para facilitar a compreensão dos dados apresentados nas Figuras 22 e 23, foi elaborada a Tabela 21, a qual apresenta os valores do módulo de armazenamento ( $G'$ ) e da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), para frequência de  $0,03\text{ s}^{-1}$ .

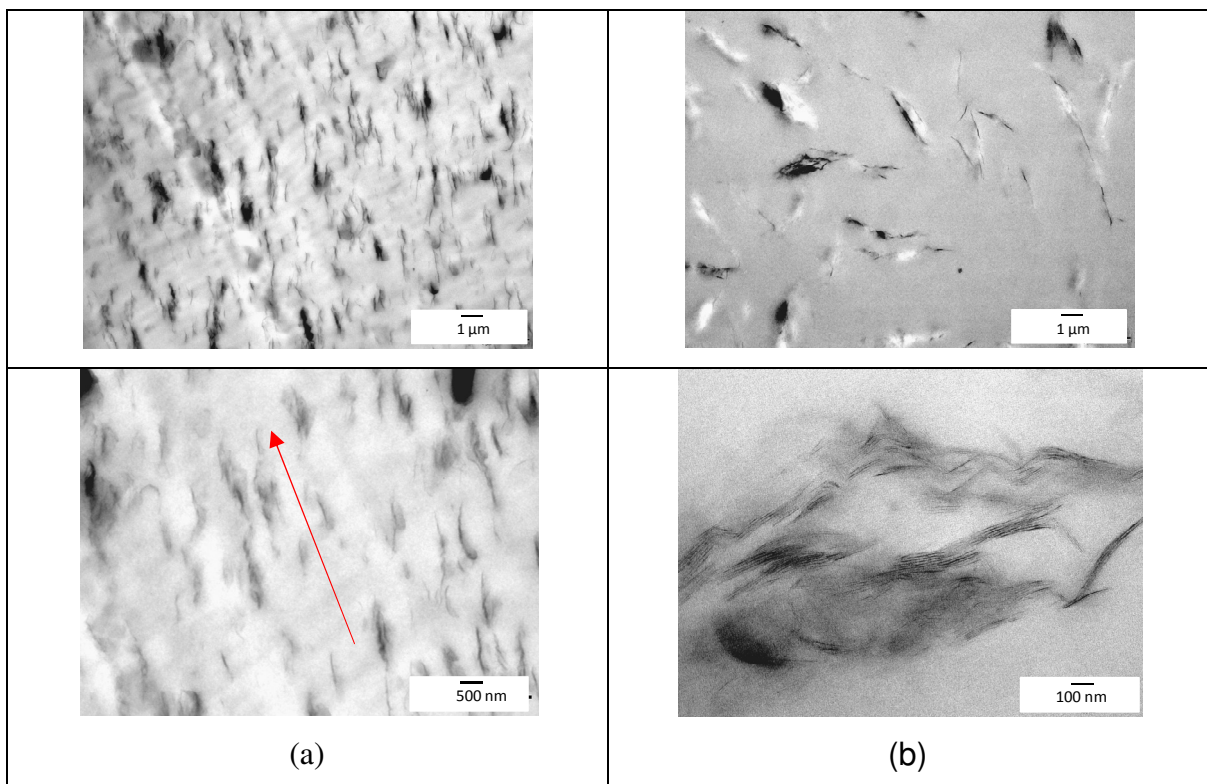
**Tabela 21:** Valores de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) tomados para frequência de  $0,03\text{ s}^{-1}$ . Valores arredondados.

amostras / $G'$ e $\eta^*$ a $0,03\text{ s}^{-1}$ de frequência	Injeção		Compressão	
	$G'$ (Pa)	$\eta^*$ (Pa.s)	$G'$ (Pa)	$\eta^*$ (Pa.s)
PS Puro	1	1792	1	1667
PS 5% Cloisite Pó	4	2657	1	2315
PS 7% Cloisite Pó	65	7379	8	3776
PS 5% Cloisite Álcool	25	5176	10	4097
PS 7% Cloisite Álcool	7171	251772	887	39149
PS 5% Praepagen Pó	1	2071	1	2202
PS 7% Praepagen Pó	1	2670	2	2715
PS 5% Praepagen Álcool	2	2580	1	3064
PS 7% Praepagen Álcool	1	2865	1	2359

Os resultados reportados nas Figuras 22 e 23 mostraram que somente as amostras com Cloisite 20A apresentam comportamento reológico diferente da fase matriz. Foi observado que após o processo de injeção há aumentos significativos nos valores de viscosidade complexa, em relação ao polímero puro, para os nanocompósitos moldados por compressão. Os módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  dos nanocompósitos injetados também apresentam aumentos superiores aos observados com as amostras moldadas na prensa, principalmente a baixas frequências. Destaca-se no caso das amostras moldadas por injeção que, para baixas frequências, os valores de  $G'$  ultrapassam os valores de  $G''$ . Na Tabela 21 pode ser comprovado que há maior aumento nos valores de viscosidade e dos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$ , em relação ao polímero puro, quando as amostras são injetadas. Em particular, as amostras com 7% em massa de Cloisite 20A, dispersa em etanol, apresentam incremento nos valores de  $G'$  e  $\eta^*$  de 1 ordem de grandeza, para o caso das amostras obtidas por compressão, o incremento é de duas ordens de grandeza, para as amostras injetadas, em comparação ao PS puro. Segundo a literatura (Ray et al. 2003; Ren et al. 2003), este comportamento, de pseudo-sólido,

indica que a dispersão das partículas de argila foi aumentada (maior número de partículas de argila por unidade de volume).

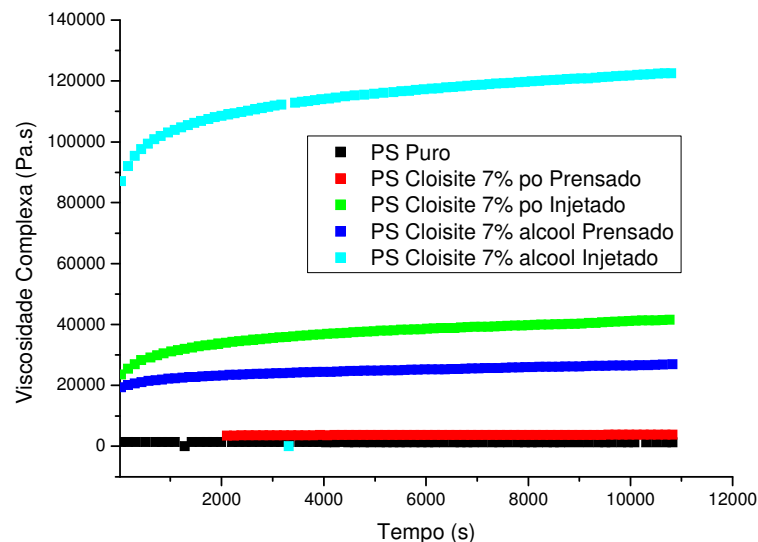
Os resultados reológicos foram confirmados por micrografias obtidas por MET. A Figura 24 (a) apresenta micrografias da amostra com 7% em massa de argila Cloisite 20A, dispersa em etanol, após moldagem por injeção. A Figura 24 (b) apresenta novamente a 24 (b), para fim de comparação, pois estas micrografias mostram o nanocompósito com 7% em massa de argila Cloisite 20A, dispersa em etanol, após moldagem por compressão. Observa-se na Figura 24 (a) uma distribuição uniforme dos tactóides e lamelas individuais de argila, ao longo da matriz, sem a presença de grandes aglomerados. Quando se comparada as Figuras 24 (a) e (b) pode-se notar a presença de uma morfologia mais fina e uma melhor dispersão das lamelas de argila na Figura 24 (a). Também se pode notar na Figura 24 (a) um alinhamento das lamelas, não observado na amostra prensada apresentada na Figura 24 (b) (Este alinhamento pode ser melhor observado no Anexo 1 com os ensaios prévios de SAXS).



**Figura 24:** Micrografias das amostras de nanocompósitos de PS com 7% em massa de Cloisite 20A, dispersa em etanol, após (a) moldagem por injeção e (b) moldagem por compressão. A seta em vermelho indica a direção de alinhamento das lamelas de argila.



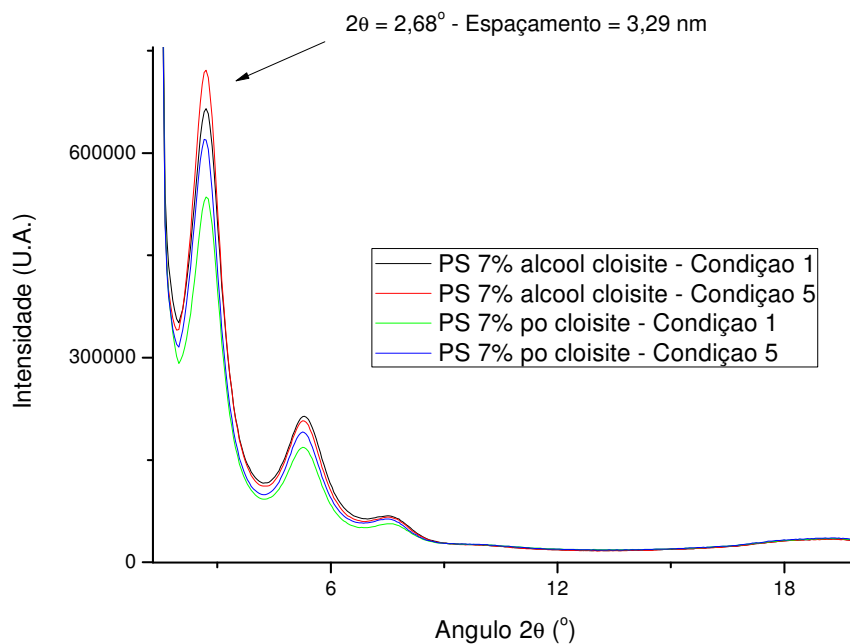
Para avaliar a estabilidade da estrutura dos nanocompositos em função do tempo, foram realizados ensaios de varredura de tempo. Resultados obtidos para amostras submetidas ao processo de injeção mostram que a orientação das lamelas, apresentados na Figura 24 (a), não se mantém por muito tempo. Os gráficos de viscosidade complexa em função do tempo (para ensaios realizados em 3 horas) mostram que a viscosidade complexa aumenta com o tempo, devido ao reestabelecimento da desorientação das lamelas de argila, “castelo de cartas”. O mesmo comportamento não é observado para amostras intercaladas, com pobre dispersão dos tactóides e lamelas de argila ao longo da matriz, sem orientação preferencial das lamelas. Para ilustrar este comportamento, a Figura 25 apresenta um gráfico de viscosidade complexa em função do tempo, para as amostras: PS 7% Cloisite, pó e etanol, injetadas e prensadas, que segundo a Figura 22, mostram o comportamento pseudo-sólido, com orientação preferencial das lamelas de argila, e para a amostra Cloisite 7% pó, prensada, preparada no misturador (que apresenta apenas um pequeno aumento na inclinação da curva de  $G'$  em função da frequência, ver Figura 22, e as micrografias obtidas por MET não mostram orientação preferencial das lamelas).



**Figura 25:** Ensaios de varredura de tempo, realizados a temperatura de 200°C, com frequência de  $0,1\text{s}^{-1}$  e deformação de 7%. Curvas de viscosidade complexa em função do tempo.

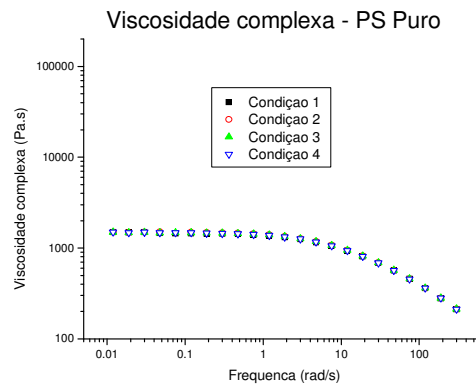
### 5.2.3 Obtenção dos nanocompósitos: condições de injeção

Para avaliar os efeitos das condições de injeção foram utilizadas amostras obtidas no misturador com 7% em massa de Cloisite 20A, incorporada ao polímero na forma de pó e dispersa em etanol, e utilizando a moldagem por injeção descrita na seção anterior, aqui chamada de condição 1. Foram propostos mais cinco condições de injeção, resumidas na Tabela 12, localizada na seção Materiais e Métodos. Foram realizados ensaios de DRX para avaliar se não ocorre mudança no espaçamento basal das lamelas de argila com as diferentes condições de injeção. Os resultados de DRX para amostras obtidas com as condições 1 e 5, com 7% em massa de Cloisite 20A, na forma de pó e dispersa em etanol, são apresentados na Figura 26. Pode-se observar que não houve alteração nos valores de espaçamento para as diversas amostras.



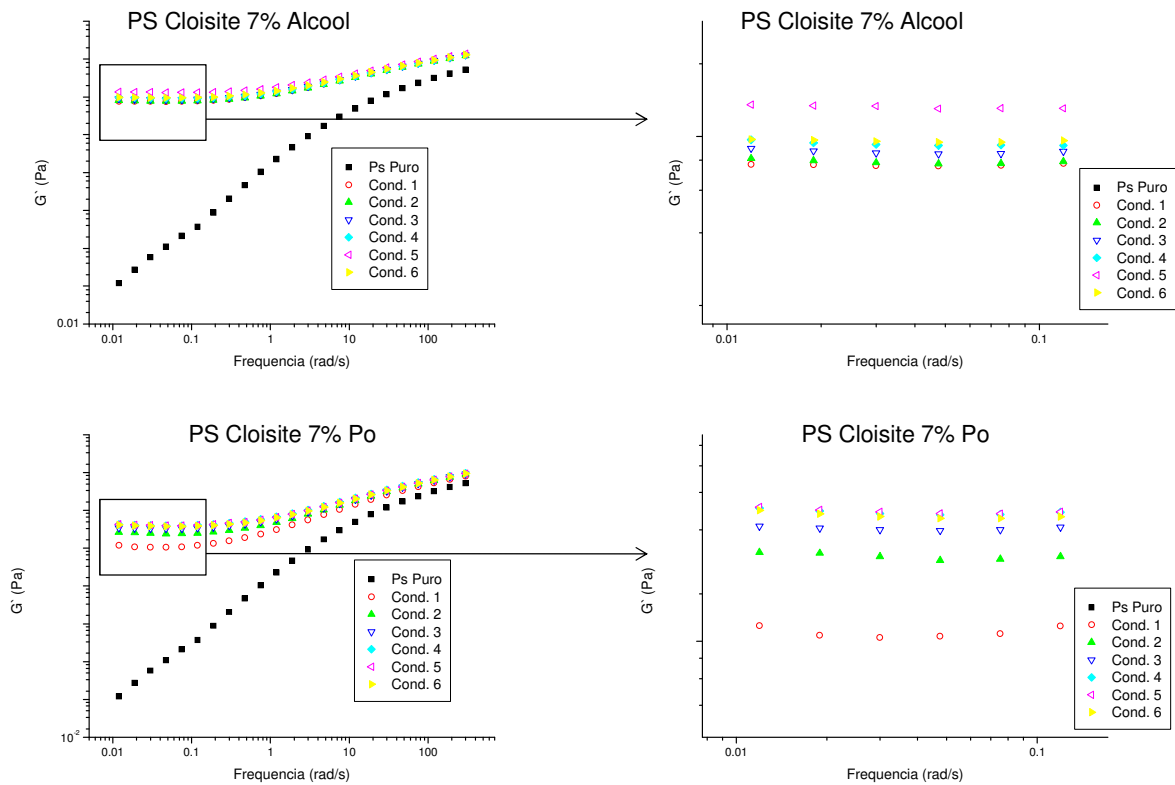
**Figura 26:** Ensaios de DRX para amostras obtidas utilizando as condições de injeção 1 e 5.

A Figura 27 apresenta os resultados dos ensaios de COPA das amostras preparadas no misturador e moldadas por injeção, segundo as condições de 1 a 4, para o PS puro. Apresentam-se curvas de viscosidade complexa versus frequência. Pode-se observar que não há alterações na matriz em função das condições de injeção empregadas.



**Figura 27:** Ensaio de COPA do polímero PS puro, após moldagem por injeção, segundo condições 1 a 4. Curvas de viscosidade complexa versus frequência.

A Figura 28 mostra gráficos de  $G'$  em função da frequência, para amostras onde Cloisite 20A adicionada na forma de pó e dispersa em etanol. Pode-se observar que, na região de baixa frequência, o aumento nos valores de  $G'$  é mais acentuado nas amostras com argila dispersa em etanol. Deve-se também destacar que os aumentos em  $G'$  são mais significativos para as amostras injetadas segundo a condição 5. Quando se compara a amostra com Cloisite 20A, pó, preparada no misturador e prensada (ver Figura 22) com a amostra Cloisite 20A, pó, preparada no misturador e injetada, segundo as 6 condições estudadas (apresentada na Figura 28), pode-se observar uma mudança na inclinação da curva de  $G'$ . O patamar observado a baixas frequências foi atingido na moldagem por injeção, para as 6 condições estudadas, e não foi observado nas amostras prensadas. Estes resultados indicam que o processo de injeção é efetivo para aumentar a dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica. Também ao se comparar as diversas condições de injeção, nota-se que os parâmetros de injeção que favorecem a dispersão são a temperatura do molde (molde aquecido) e o aumento do tempo de residência do material no molde, porque mostram o maior aumento nos valores de  $G'$  a baixas frequências.

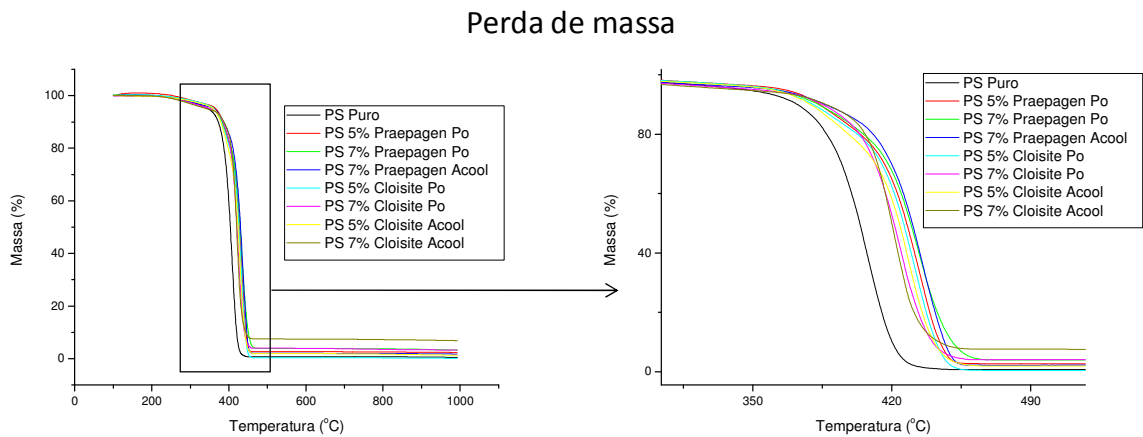


**Figura 28:** Ensaio de COPA dos nanocompósitos obtidos por 6 diferentes condições de moldagem por injeção de corpos-de-prova. Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus frequência.

## 5.2.4 Obtenção dos nanocompósitos: propriedades de engenharia

### 5.2.4.1 Análises térmicas

Para avaliar o comportamento térmico das amostras foram realizados ensaios de análise termogravimétricos (TG) das amostras obtidas no misturador com posterior injeção com 5 e 7% em massa de Praepagen e Cloisite na forma de pó e em álcool. A Figura 29 apresenta os gráficos de perda de massa em função da temperatura e a Tabela 22 apresenta a temperatura em que houve 2 e 30% de perda de massa. Pode-se observar que de forma geral o acréscimo de argila ocasionou um incremento na temperatura de degradação térmica. Não houve destaque para nenhuma das formulações analisadas sendo que o aumento médio da temperatura de degradação a 30% de perda de massa foi de 5,5%. Pode-se afirmar que de forma geral as argilas ocasionam um aumento na temperatura de degradação térmica.



**Figura 29:** Resultado de análise termogravimétrica dos nanocompósitos obtidos no misturador com posterior injeção.

**Tabela 22:** Sumarização dos resultados de análise termogravimétrica dos nanocompósitos obtidos no misturador com posterior injeção.

<b>Amostra</b>	<b>2 % de perda de massa (°C)</b>	<b>30 % de perda de massa (°C)</b>
PS Puro	291,85	394,77
PS 5% Cloisite Pó	306,02	414,91
PS 7% Cloisite Pó	282,72	411,67
PS 5% Cloisite álcool	298,89	411,83
PS 7% Cloisite álcool	276,22	412,78
PS 5% Praepagen Pó	308,21	416,33
PS 7% Praepagen Pó	303,28	418,15
PS 5% Praepagen álcool	--	--
PS 7% Praepagen álcool	289,93	419,80

#### 5.2.4.2 Propriedades mecânicas

Afim de avaliar as propriedades mecânicas das amostras corpos de prova foram obtidos com o misturador e com a extrusora (resultados obtidos por Caio (2007) e reportados aqui para comparação), com posterior injeção. As Figuras 30, 31 e 32 apresentam respectivamente os resultados de impacto Izod, Tensão de ruptura e Módulo de elasticidade. Não houve alterações significativas nas propriedades mecânicas das diversas amostras sendo em alguns casos até inferior ao polímero puro. Este resultado é similar ao de trabalhos anteriores (Demarquette et al. 2008), onde pela dificuldade de compatibilizar o PS com o argilomineral, torna

a interação da carga com a matriz fraca e gera estruturas mais grosseiras impossibilitando um incremento significativo nas propriedades mecânicas.

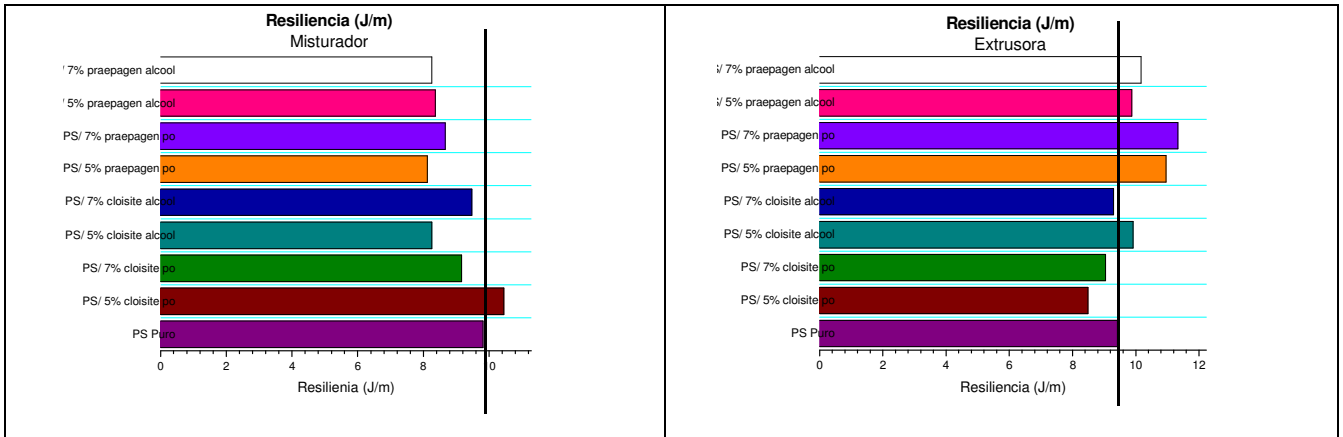


Figura 30: Resultado de ensaio de impacto Izod dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados por injeção.

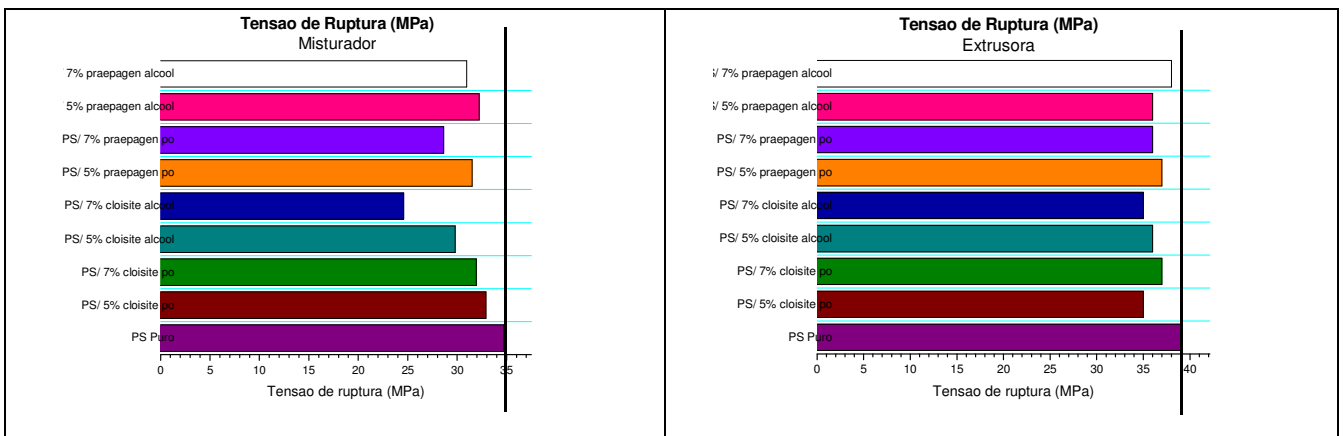


Figura 31: Resultado de tensão de ruptura dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados por injeção.

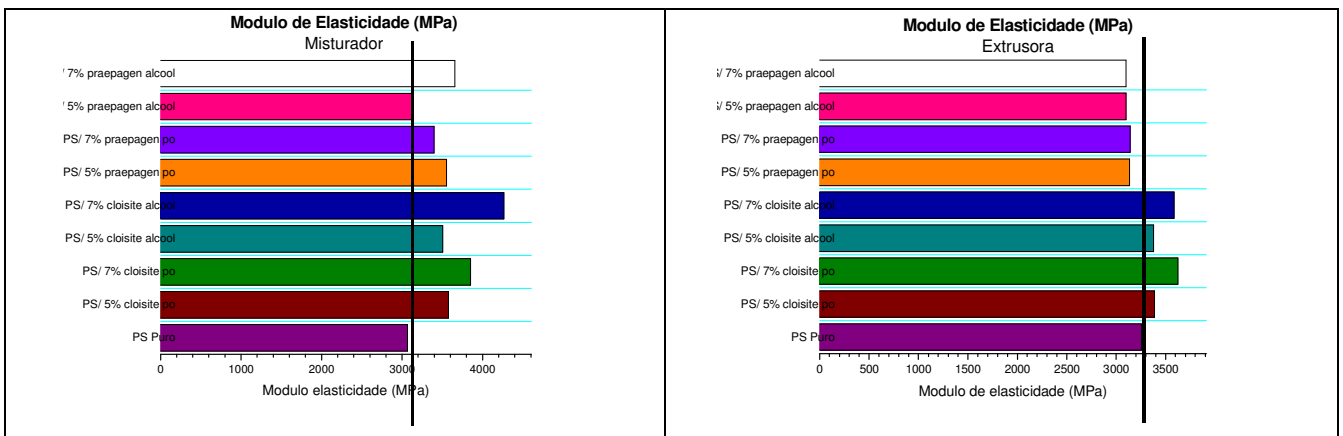


Figura 32: Resultado de módulo de elasticidade dos nanocompósitos preparados no misturador e na extrusora e moldados por injeção.

## 6. Conclusões

### Argilas

Na primeira parte do trabalho, uma argila esmectítica brasileira foi organofilizada utilizando seis diferentes métodos. Os métodos foram propostos para avaliar os parâmetros: tamanho de partícula da argila, tempo de dispersão do sistema argila/ água, tempo de dispersão do sistema argila/ água/ cátion orgânico, temperatura da troca catiônica. Três sais orgânicos foram utilizados: cloreto de alquil trimetil amônio (CTAC), cloreto de dialquil dimetil amônio (Praepagen) e cloreto de alquil benzil dimetil amônio (Dodigen). Todos os métodos geraram incremento do espaçamento basal, quando comparado ao espaçamento da argila sódica. Os resultados de inchamentos indicaram graus de inchamento médio a alto para todas as argilas quando comparados ao não inchamento da argila sódica. De acordo com as análises térmicas, nas modificações com os sais CTAC e Praepagen o sal se encontrou adsorvido na superfície das partículas de argila assim como no espaço interlamelar, enquanto com Dodigen o sal se encontrou adsorvido somente no espaço interlamelar. Argilas modificadas utilizando o método 4 (o qual utiliza temperatura de 70°C na etapa de troca do cátion metálico pelo sal quaternário de amônio) apresentaram o maior grau de inchamento, independente do tipo de sal ou do tamanho de partícula utilizado. O método 4 também apresentou a menor concentração de sal adsorvido. Uma importante conclusão desta parte do trabalho é que os dois parâmetros mais importantes na modificação de argilas para torná-las organofílicas foram o controle do tempo de mistura do sistema água/ argila sódica/ sal quaternário e a temperatura em que ocorre a troca catiônica. Controlando esses dois parâmetros, um empacotamento mais denso das partículas de sal orgânico na estrutura do argilomineral pode ser alcançado.

### Nanocompósitos

. Na segunda etapa do trabalho, foram obtidos nanocompósito de PS / argila organofílica. Todas as amostras mostraram, segundo o resultado de DRX, uma estrutura intercalada. Amostras obtidas com o misturador e posterior compressão apresentaram um incremento no módulo de armazenamento ( $G'$ ) e na viscosidade

complexa ( $\eta^*$ ), comportamento não observado nas amostras obtidas por extrusão, o que pode indicar melhor dispersão das argilas nas amostras processadas no misturador. As amostras que utilizaram como carga a argila Cloisite 20A com fração mássica de 7%, e incorporada ao polímero na forma de dispersão em etanol, mostraram um grande incremento nos módulos de armazenamento, chegando a formar um patamar na região de baixa frequência, o que indica que a fase argila estava bem dispersa e com predominância de estruturas exfoliadas e/ou intercaladas (Zhao et al., 2005). Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão confirmaram que a estrutura destas amostras se apresentavam mais dispersas. Nas amostras obtidas por injeção, os incrementos de  $G'$  e  $\eta^*$ , foram ainda mais destacados demonstrando ser este pós processamento importante para obtenção de estruturas mais finamente dispersas. O estudo da influencia das condições de injeção mostrou que o aumento do tempo de residência e a temperatura do molde são os fatores que mais influenciaram na obtenção de estruturas mais finas. Uma importante conclusão desta parte do trabalho foi demonstrar que a cinética de intercalação é um processo lento e que governa o grau de dispersão do argilomineral na matriz polimérica, sendo assim o tempo de residência do material no processamento e suma importância para obtenção de estruturas mais finas.



## 7. Sugestões para trabalhos futuros

Alguns temas de pesquisa que podem tomar como ponto de partida os resultados obtidos nesta dissertação são:

I) Estudar a influencia de outros pré processamentos (além da separação granulométrica) nas argilas recebidas, como a purificação das mesmas para retirada de óxidos, cations indesejados ou orgânicos residuais e avaliar sua influencia nos processamentos posteriores e no nanocompósito final.

II) Estudar outros métodos de organofilização e outros sais (como os de fosfônio e siloxanos), estudando sua influencia no processo de organofilização e como se dá a organização dos sais nos diversos ambientes da argila.

III) Estudar a obtenção de nanocompósitos com as argilas coloidais, este estudo poderia gerar resultados reológicos mais significativos que aqueles obtidos com argila com granulometria #400.

IV) Estudar mais profundamente a orientação da argila ao longo das amostras obtidas por injeção e compressão por SAXS e utilização de outras técnicas auxiliares.

V) Estudar outros ensaios de Varredura de Tempo alterando freqüência e deformação, afim de separar os efeitos de tempo de residência e cisalhamento e investigar a orientação da argila nas diversas posições das amostras.

VI) Estudar o comportamento reológico e a orientação da argila nas amostras com outros tipos de fluxos como os de extensão e alongação.

## 8. Referências

Akelah A., Rehab A., Agag T., Betiha M.. Polystyrene Nanocomposite Materials by In Situ Polymerization into Montmorillonite–Vinyl Monomer Interlayers. *J. Appl. Polym. Sci.*. 2006. 103, 3739–3750.

Alexandre, M.; Dubois, P.: “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*. 2000. 28:1-63.

Bailey, S. W.”Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clays minerals. *Am. Mineral.* 1980, 65, 1-7.

Balakrishnan S., Raghavan D.. Chemically Functionalized Clay Vinyl Ester Nanocomposites II - Vernonia Oil-based Surfactant. *J. Reinf. Plast. Compos.*. 2005. 24, 5-20.

Baldassari S., Komarneni S., Mariani E., Villa C.. Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays. *Appl. Clay Sci.*. 2006. 31, 134–141.

Basf; Informações sobre o produto: Polystyrol 145D, disponíveis em <<http://worldaccount.basf.com/wa/AP/Catalog/BASFPlastics/pi/BASF/prodline/polystyrol>>. Acesso em 22/06/2010.

Bellucci F., Terenzi A., Leuteritz A., Pospiech D., Frache A., Traverso G. Camino G., 2008. Intercalation degree in PP/organoclay nanocomposites: role of surfactant structure. *Polym. Adv. Technol.*. 2008. 19, 547–555.

Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.; *Handbook of Clay Science*, Vol. 1, Elsevier, 2006; Vol.1.

Blunsteim, A.. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex. *França. Bulletin de la Societe Chimique de France*. 1961. 899.

Bonczek J.L., Harris W.G., Nkedi-Kizza P.. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-Montmorillonite. *Clays Clay Miner.*. 2002. 50, 11-17.

Calderon J.U., Lennox B., Kamal M.R.. Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. . *Appl. Clay Sci.*. 2008. 40, 90-98.

Campbell S., Liang M.I.. High-Temperature Thermosetting Polyimide Nanocomposites Prepared with Reduced Charge Organoclay. *High Perform. Polym.*. 2006. 18, 71-82.

Cárdenas M.A., García-López D., Fernández J.F., Gobernado-Mitre I., Merino J.C., Pastor J.M., Martínez J.M., Barbeta J., Calveras D.. EVA Nanocomposites Elaborated with Bentonite Organo-Modified by Wet and Semi-Wet Methods. *Macromol. Mater. Eng.*. 2007. 292, 1035–1046.

Carastan, D.J.; Demarquette N.R.. Microstructures of Nanocomposites of Styrenic Polymers. *Macromolecular Symposia*. 2006. 233:152-160.

Carastan, D. J.; Demarquette, N. R.. "Polystyrene/clay nanocomposites", *International Materials Reviews*. 2007. 52:345-380.

Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S.. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays— Implications for oil spill remediation. *J. Colloid Interface Sci.*. 2006. 305, 17–24.

Carreau, P.J.; De Kee, D.C.R.; Chhabra, R.P.; *Rheology of polymeric systems*. Carl Hanser Verlag, Munich – Vienna – New York, 1997

Carriozza M.J., Hermosin M.C., Koskinen W.C., Cornejo J.. Interactions of two sulfonylurea herbicides with organoclays. *Clays Clay Miner.*. 2004. 52, 643–649.

Chavarria F., Nairn K., White P., Hill A.J., Hunter D.L., Paul D.R.. Morphology and Properties of Nanocomposites from Organoclays with Reduced Cation Exchange Capacity. *J. Appl. Polym. Sci.*. 2007. 105, 2910–2924.

Coelho, C.P.C.. Obtenção e caracterização morfológica e reológica de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas brasileiras. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2008.

Dealy, J. M.; Wissbrun, K. F.; *Melt Rheology and Its Role In Plastics Processing – Theory and Applications*, Van Nostram Reynhold, New York, 1990.

Delbem, M.F.; Valera, T.S.; Valenzuela-Diaz, F.R.; Demarquette, N.R.. Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. *Química Nova*. 2010. v. 33, p. 309-315.

Demarquette, N.R.; Carastan, D.; Valera. Clay containing compounds. In: *Recent advances in polymer nanocomposites*. Editors: Thomaz, S.; Zaikov. Editora nova science publishers, Nova York, 2008. 327-378.

Dennis, H. R.; Hunter, D. L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J. L.; Cho, J. W.; Paul, D. R. "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites", *Polymer*. 2001. 42:9513–22.

Donatti, D.C.. Estudo de argilas organofílicas para utilização em nanocompósitos. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso. EPUSP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

Du X., Jiang Z., Meng X., Wang Z., Yu H., Li M., Tang T.. Syntheses of Opened Hollow Clay Microspheres through a Spray-Drying Approach and Their Derivative Clay/Carbon Nanotubes Composites. *J. Phys. Chem.*. 2008. 112, 6638-6642.

Ferreira H.S., Menezes R.R., Ferreira H.S., Martins A.B., Neves G.A., Ferreira H.C.. Analysis of the influence of the purification treatment on the swelling behavior in non-aqueous media of organophilic clays. *Cerâmica*. 2008. 54, 77-85.

Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Hunter, D.L.; Keskkula, Paul, D.R.; "Effects of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties", *Polymer*. 2002. 43, 5915- 5933.

Foster, M.D.. The relation between composition and swelling composition and swelling in clays. *Am. Mineral*. 1953. 38, 205-220

Friedlander, H. Z.; Grink, C. R.; *Journal of Polymer Science – Polymer Letters Edition*, 2:475, 1964.

Fu X.A., Qutubuddin S.. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.*. 2005. 283, 373–379.

Galgali, G.; Ramesh, C.; Lele, A.. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34:852-858, 2001.

Gilman, J. W.; Awad, W. H.; Davis, R. D.; Shields, J.; Harris Jr., R. H.; Davis, C.; Morgan, A. B.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove, P. C.; DeLong, H. C.. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites from Thermally Stable Trialkylimidazolium-Treated Montmorillonite. *Chem. Mater.*. 2002, 14, 3776-3785.

Grim, R. E. *Clay Mineralogy*, 2<sup>a</sup> Ed., McGraw-Hill, New York, 1968.

Gültek A., İçduygu M.G., Seçkin T.. Preparation and characterization of polybenzimidazole–clay hybrid materials. *Mater. Sci. Eng., B*. 2004. 107, 166–171.

Hasegawa, N.; Okamoto, H.; Kawasumi, M.; Usuki, A.. Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 3359-3364.

He H., Ding Z., Zhu J., Yuan P., Xi Y., Yang D., Frost R.L.. Thermal Characterization of Surfactant-Modified Montmorillonites. *Clays Clay Miner.*. 2005. 53(3), 287-293.

He H., Yang D., Yuana P., Shen W., Frost R.L.. A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. *J. Colloid Interface Sci.*. 2006. 297, 235-243.

Hedley, C.B.; Yuan, G.; Theng, B.K.G.. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactant. *Appl. Clay Sci.*. 2007. 35, 180-188.

Herrera N.N., Letoffe J.M.; Putaux J.L.; David L.; Bourgeat-Lami E. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites, *Langmuir*. 2004. 20 (5): 1564-1571.

Hoffmann, B.; Dietrich, C.; Thomann, R.; Friedrich, C.; Mülhaupt, R.. Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 57-61.

Hsu Y.H., Wang M.K., Pai C.W., Wang Y.S.. Sorption of 2,4-dichlorophenoxy propionic acid by organo-clay complexes. *Appl. Clay Sci.* 2000. 16, 147-159.

Jeon, H. S.; Rameshwaram, J. K.; Kim, G.; Weinkauff, D. H.. Characterization of polyisoprene-clay nanocomposites prepared by solution blending. *Polymer.* 2003. 44:5749-5758.

Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. *Macromolecules.* 1997. 30, 6333-6338.

Kickelbick G.; Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale , *Progress in Polymer Science.* 2003. 28:83-114.

Kim Y.H., Kim D.S.. Effects of organic modifications of clay on the ultraviolet-curing behavior and structure of a polyester-acrylate/clay nanocomposite system. *Polym. Adv. Technol.* 2008. 19, 1236–1241.

Kitsopoulos K.P.. Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials; applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clays Clay Miner.* 1999. 47, 688-696

Krishnamoorti, R.; Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.* 1996. 8:1728-1734.

Krishnan P.S.G., Joshi M., Bhargava P., Valiyaveetil S., HeC.. Effect of Heterocyclic Based Organoclays on the Properties of Polyimide–Clay Nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. 5, 1148–1157.

Lai M., Jang G., Chang K., Hsu S., Hsieh M., Yeh J.. Comparative Studies for the Effect of Dual- and Mono- Organic Modifiers on the Physical Properties of Polyimide-Clay Nanocomposite Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. 109, 1730–1737.

Lee, K. M.; Han, C. D. Rheology of Organoclay Nanocomposites: Effects of Polymer Matrix/Organoclay Compatibility and the Gallery Distance of Organoclay *Macromolecules.* 2003. 36:7165-7178.

Lee, S.Y.; Kim, S.J.; Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites , *Colloids and Surfaces.* 2002. 19-26.

Letaïef S., Martín-Luengo M.A., Aranda P., Ruiz-Hitzky E.. A Colloidal Route for Delamination of Layered Solids: Novel Porous-Clay Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* 2006. 16, 401-409.

Lim, Y. T.; Park, O. O.. Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites *Rheol. Acta.* 2001. 40:220-229.

Lins, P.G.. Obtenção e caracterização de argilas esmectíticas e organofílicas para aplicação em nanocompósitos. Trabalho de Conclusão de Curso. EPUSP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

Maiti, P. Influence of Miscibility on Viscoelasticity, Structure, and Intercalation of Oligo-poly(caprolactone)/Layered Silicate Nanocomposites *Langmuir*. 2003. 19:5502-5510.

Marras S.I., Tsimpliaraki A., Zuburtikudis I., Panayiotou C.. Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration. *J. Colloid Interface Sci.*. 2007. 315, 520–527.

Mingliang G., Demin J.. Influence of Organoclay Prepared by Solid State Method on the Morphology and Properties of Polyvinyl Chloride/Organoclay Nanocomposites. *J. Elastomers Plast.*. 2008. 40, 223-235.

Moore, D.M.; Reynolds Jr., R.C.; X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press: New York, 1989

Morgan, A. B.; Harris, J. D. Exfoliated Polystyrene-Clay Nanocomposites Synthesized by Solvent Blending with Sonication. *Polymer*. 2004, 45, 8695–8703.

Morgana A. B., Harris J.D.. Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites. *Polymer*. 2003. 44, 2313-2320.

Nagendiran S., Premkumar S., Alagar M.. Mechanical and Morphological Properties of Organic–Inorganic, Hybrid, Clay-Filled, and Cyanate Ester/Siloxane Toughened Epoxy Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*. 2007. 106, 1263–1273.

Nam P.H., Fujimori A., Masuko T.. The Dispersion Behavior of Clay Particles in Poly(L-lactide)/ Organo-Modified Montmorillonite Hybrid Systems. *J. Appl. Polym. Sci.*. 2004. 93, 2711–2720.

Othmani-Assmann H., Benna-Zayani M., Geiger S., Fraisse B., Kbir-Arigoib N., Trabelsi-Ayadi M., Ghermani N.E., Grossiord, J.L.. Physico-Chemical Characterizations of Tunisian Organophilic Bentonites. *J. Phys. Chem. C*. 2007. 111, 10869-10877.

Patro T.U., Mhalgi M.V., Khakhar D.V., Misra A.,. Studies on poly(vinylidene fluoride)–clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers. *Polymer*. 2008. 49, 3486–3499

Paul, D.R.; Zeng, Q.H.; Yu, A.B.; Lu, G.Q.; “The interlayer swelling and molecular packing in organoclays”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. 92, 462-468.

Ray, S. S.; Okamoto, K.; Okamoto, M.. Structure-property relationship in biodegradable poly(butylenes succinate)/ layered silicate nanocomposites *Macromolecules*. 2003. 36:2355-2367.

Redding A.Z.; Burns S.E.; Upson R.T.; Anderson E.F, 2002. Organoclay Sorption of Benzene as a Function of Total Organic Carbon Content. *J. Colloid Interface Sci.* 250, 261-264.

Ren, J.; Casanueva, B. F.; Mitchell, C. A.; Krishnamoorti, R.. Disorientation Kinetics of Aligned Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules.* 2003. 36:4188-4194.

Ren, J.; Krishnamoorti, R. Non-linear Viscoelastic Properties of Layered-Silicate Based Intercalated Nanocomposites. *Macromolecules.* 2003. 36:4443-4451.

Ren, J.; Silva, A. S.; Krishnamoorti, R.. Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites *Macromolecules.* 2000. 33:3739-3746.

Rodrigues A.W., Brasileiro M.I., Araújo W.D., Araújo E.M., Neves G.A., Melo T.J.A.. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. *Pol. Cinc. E Tec.* 2007. 17, 219-227.

Rodrigues, M.G.F.; Silva, M.L.P.; Silva, M.G.C.; Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos , *Cerâmica.* 2004. V. 50 n.315.

Saito, T.; Okamoto, M.; Hiroi, R.; Minoru, Y. Shiroi, T.. Poly(p-phenylenesulfide)-based nano-composite formation: dealmination of organically modified layered filled via solid-state processing. *Polymer* 2007, 48, 4143-51.

Santos, P.S.: "Ciência e Tecnologia das argilas", 2ª Ed., Editora Edgard Blücher, S. Paulo, SP. 1989. vol.1.a

Santos P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Ed., Edgar Blucher, São Paulo, 1989; vol2.b

Seki Y., Yurdakoç K.,. Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. 287, 1–5.

Shariq, K., Funada, C.. Polystyrene. *Chemical economics handbook – SRI Consulting.* 2008. 1-136.

Solomon, M. J.; Almusallam, A. S.; Seefeldt, K. F.; Somwangthanaroj, A.; Varadan, P. Rheology of polypropylene/ clay hybrid materials. *Macromolecules.* 2001. 34:1864-1872.

Stoeffler K., Lafleur P.G., Denault J.. Effect of Intercalating Agents on Clay Dispersion and Thermal Properties in Polyethylene/ Montmorillonite Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2008. 48, 1449-1466.

Su, S.; Jiang, D. D.; Wilkie, C. A.. Study on the thermal stability of polystyryl surfactants and their modified clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 84, 269-277.a

Su, S.; Jiang, D. D.; Wilkie, C. A.. Novel polymerically-modified clays permit the preparation of intercalated and exfoliated nanocomposites of styrene and its copolymers by melt blending. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 83, 333–346.b

Tan H., Nie J.. Photopolymerization of Clay/Polyurethane Nanocomposites Induced by Intercalated Initiator. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. 106, 2656–2660.

Tanque, S.; Hasook, A.; Itoh, T.; Yanou, M.; Iemoto, Y.; Unryu, T.; “Effect of Screw Rotation Speed on the Properties of Polystyrene/Organoclay Nanocomposites Prepared by a Twin-Screw Extruder”, *Journal of Applied Polymer Science.* 2006. 101:1165-1173.

Trecce, M.A.; Oberhauser, J.P.. Softy glassy dynamics in polypropylene – Clay nanocompósitos. *Macromolecules*, 40:571-582, 2007.

Triantafillidis C.S., LeBaron P.C., Pinnavaia T.J., 2002. Homostructured Mixed Inorganic-Organic Ion Clays: A New Approach to Epoxy Polymer-Exfoliated Clay Nanocomposites with a Reduced Organic Modifier Content. *Chem. Mater.* 14, 4088-4095.

Upton R.T., Burns S.E.. Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclays. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. 297, 70-76.

Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. *Macromolecules* 1997, 30, 8000-8009.

Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P.. Kinetics of polymer melt intercalation. *Macromolecules.* 1995, 28, 8080-8085.

Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P.; “Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites”, *Chem. Mater.* 1996. 8:2628-2635

Valenzuela-Díaz, F.R.. Preparação, anível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese (Doutorado) – EPUSP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

Vianna, M.M.G.R.. Desenvolvimento de argilas organofílicas visando a remediação de áreas contaminadas por componentes da gasolina - Tese (Doutorado) - EPUSP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

Wang H., Hoa S.V., Wood-Adams P.M.. New Method for the Synthesis of Clay/Epoxy Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. 100, 4286-4296.



Wang, D.; Zhu, J.; Yao, Q.; Wilkie. A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites. *C. Chem. Mater.* 2002. 14, 3837-3843.

Weaver, C.E. and Pollard, L.D.. Smectite. Pp. 55–86 in: *The Chemistry of Clay Minerals* (C.E. Weaver and L.D. Pollard, editors). *Developments in Sedimentology*, 15. Amsterdam/London/New York. Elsevier. 1973. 55-86.

Xi Y., Frost R.L., He H., Klopogge T., Bostrom T.. Modification of Wyoming Montmorillonite Surfaces Using a Cationic Surfactant. *Langmuir.* 2005. 21, 8675-8680.

Xi, Y.; Ding, Z.; He, H.; Frost, R.L.; “ Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study” – *Journal of Colloidal and Interface Science* 277, 2004, 116-120.

Xi, Y.; Zhou, Q.; Frost, R.L.; He, H., Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. 311, 347-353.

Xua L., Zhua L., Structures of hexamethonium exchanged bentonite and the sorption characteristics for phenol .*Colloids Surf.*, 2007, A 307, 1-6.

Yoon, J. T.; Jo, W. H.; Lee, M. S.; Ko, M. B. Effects of comonomers and shear on the melt intercalation of synthetics/clay nanocomposites *Polymer* 2001, 42, 329-336.

Yu-Hai S., Yuan-Fang L., De-Min J.. Preparation and Characterization of Polypropylene/ Solid-State Organomodified Montmorillonite Nanocomposite. *Polym. Compos.* 2008, 29, 357-363.

Zeng C., Lee L.J., Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization. *Macromolecules*, 2001, 34, 4098-4103.

Zhao, J.; Morgan, J A. B.; Harris, D. Rheological Characterization of Polystyrene-Clay Nanocomposites to Compare the Degree of Exfoliation and Dispersion *Polymer* 2005, 46, 8641-8660.

Zheng H., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y., Influence of the Clay Modification and Compatibilizer on the Structure and Mechanical Properties of Ethylene–Propylene–Diene Rubber/Montmorillonite Composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 92, 638–646.

Zhou Q., Frost R.L., He H., Xi Y., Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay—The XRD and TG study. *J. Colloid Interface Sci.* 2007a. 307, 50-55.

Zhou Q., Frost R.L., He H., Xi Y.,. Changes in the surfaces of adsorbed p-nitrophenol on methyltriocetylammmonium bromide organoclay—An XRD, TG, and infrared spectroscopic study. *J. Colloid Interface Sci.* 2007b. 314, 405-414.

Zhu, J.; Morgan, A. B.; Lamelas, F. J.; Wilkie, C. A.. Fire Properties of Polystyrene–Clay Nanocomposites. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3774-3780.

Zhua L., Zhub R.. Surface structure of CTMA+ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds. *Colloids Surf., A.* 2008. 320, 19–24.

# ANEXO 1

## Resultados Preliminares de SAXS

## **Anexo – Resultados preliminares de SAXS**

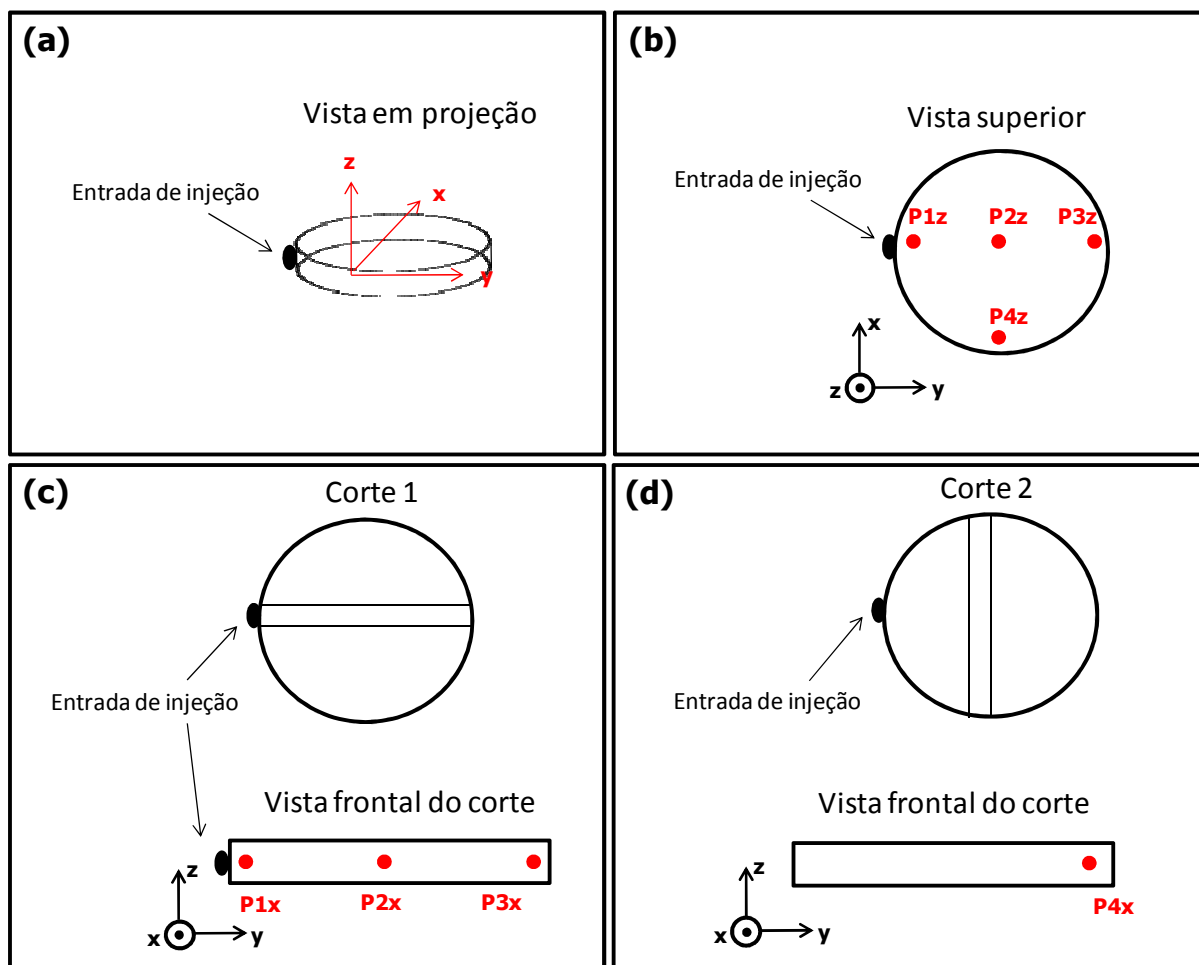
### **Ensaio de SAXS**

Para realização de ensaios de espalhamento de raios-X a baixo angulo (SAXS), foram utilizadas amostras com 7% em massa de Cloisite 20A em etanol, obtidas no **misturador** com posterior moldagem por **compressão** e **injeção**, na forma de um disco de 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura.

As amostras obtidas foram ensaiadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de SAXS1, à temperatura ambiente, o equipamento foi ajustado a um comprimento de onda de 1,49 Å e as amostras estavam a uma distancia de 1125,760 mm do detector.

### **Amostras Injetadas**

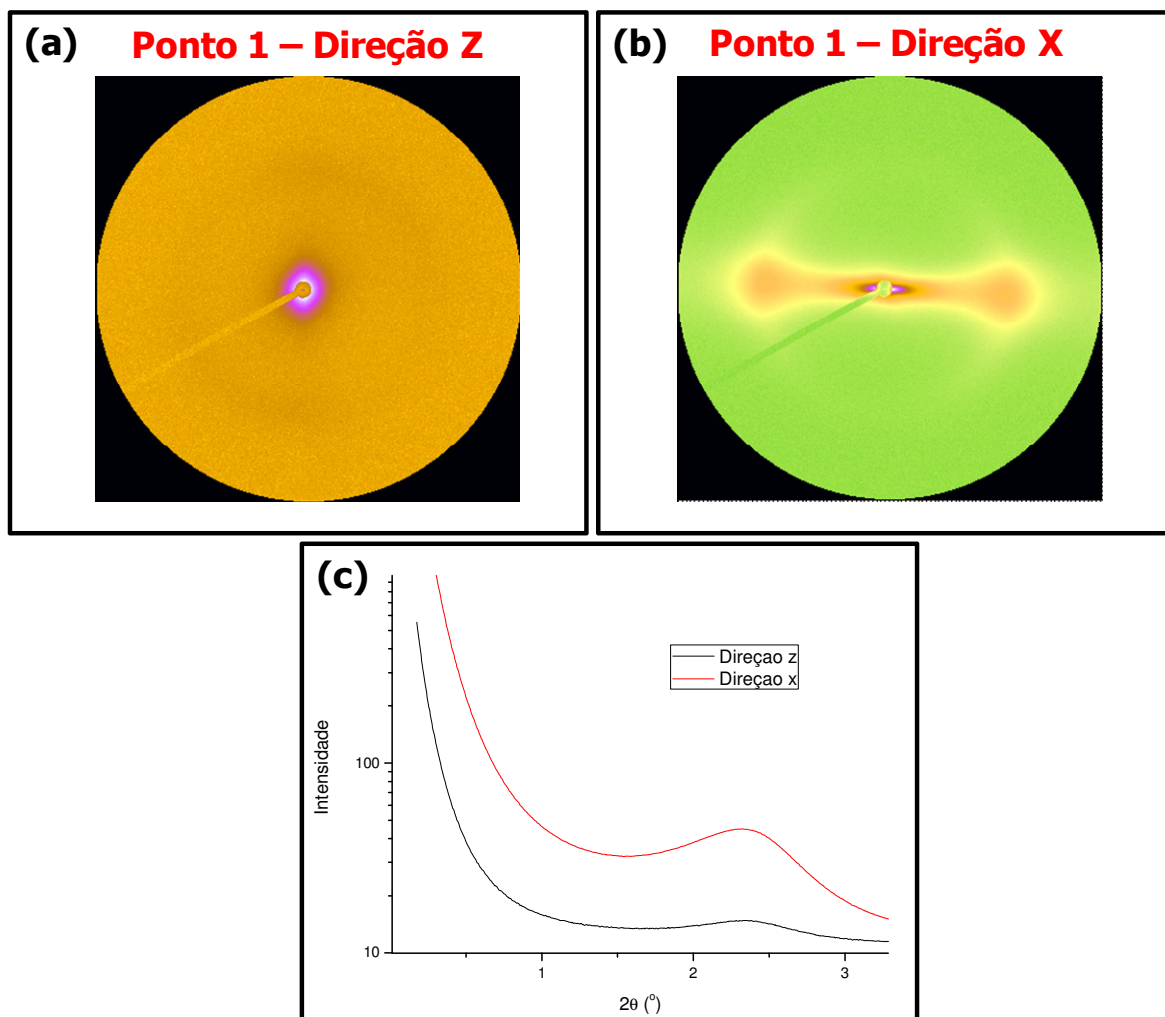
Para verificar as diferenças de orientação da argila nas amostras obtidas no misturador com posterior injeção foram realizados ensaios de SAXS nos pontos destacados em vermelho nas Figura 1 (b), (c) e (d).



**Figura 1:** Amostras obtidas no misturador com posterior moldagem por injeção (discos de 25mm de diâmetro por 1,5mm de espessura) (a) Representação do disco em projeção; (b) representação da vista superior do disco com os quatro pontos de ensaio de SAXS; (c) representação do corte numero 1 e os três pontos de ensaio de SAXS; (d) representação do corte numero 2 e o ponto de ensaio de SAXS.

A partir dos pontos destacados na Figura 1, realizou-se o ensaio de SAXS nos mesmos. Afim de obter informações sobre as lamelas de argila, elas estão orientadas no interior das amostras foram escolhidos 4 pontos nas direções z (Figura 1b) e x (Figura 1c ed).

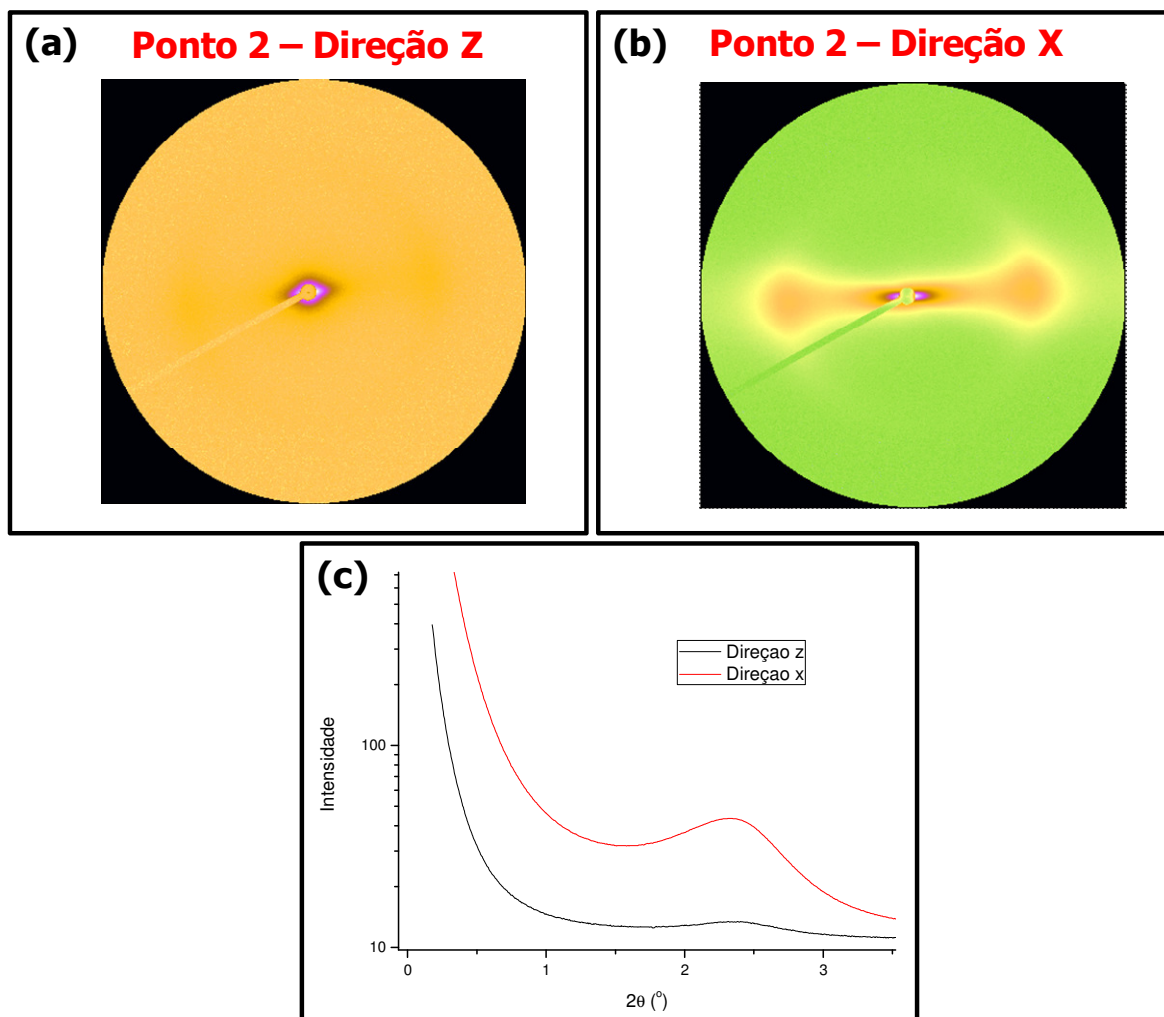
O SAXS do Ponto 1 (Ver Figura 1) nas direções z e x da amostra injetada que representa a entrada do canal de injeção, bem como as curvas de  $2\theta$  em função da intensidade pode ser observada na Figura 2.



**Figura 2:** SAXS do ponto 1 (Ver Figura 1) da amostra obtida por injeção. (a) direção z; (b) direção x; (c) curva de  $2\theta$  versus intensidade das amostras.

Pode-se observar na Figura 2 (b) que as lamelas estão bem orientadas na direção x e quase não existe orientação preferencial na direção z, pois existe o anel do pico da argila (Figura 2(a)). O gráfico de  $2\theta$  por intensidade mostra que não houve alteração do pico basal nas duas direções, mostrando que a diferença observada entre as intensidades dos picos presentes no gráfico da Figura 2(c) somente é devido somente a orientação preferencial da argila na matriz polimérica na direção x.

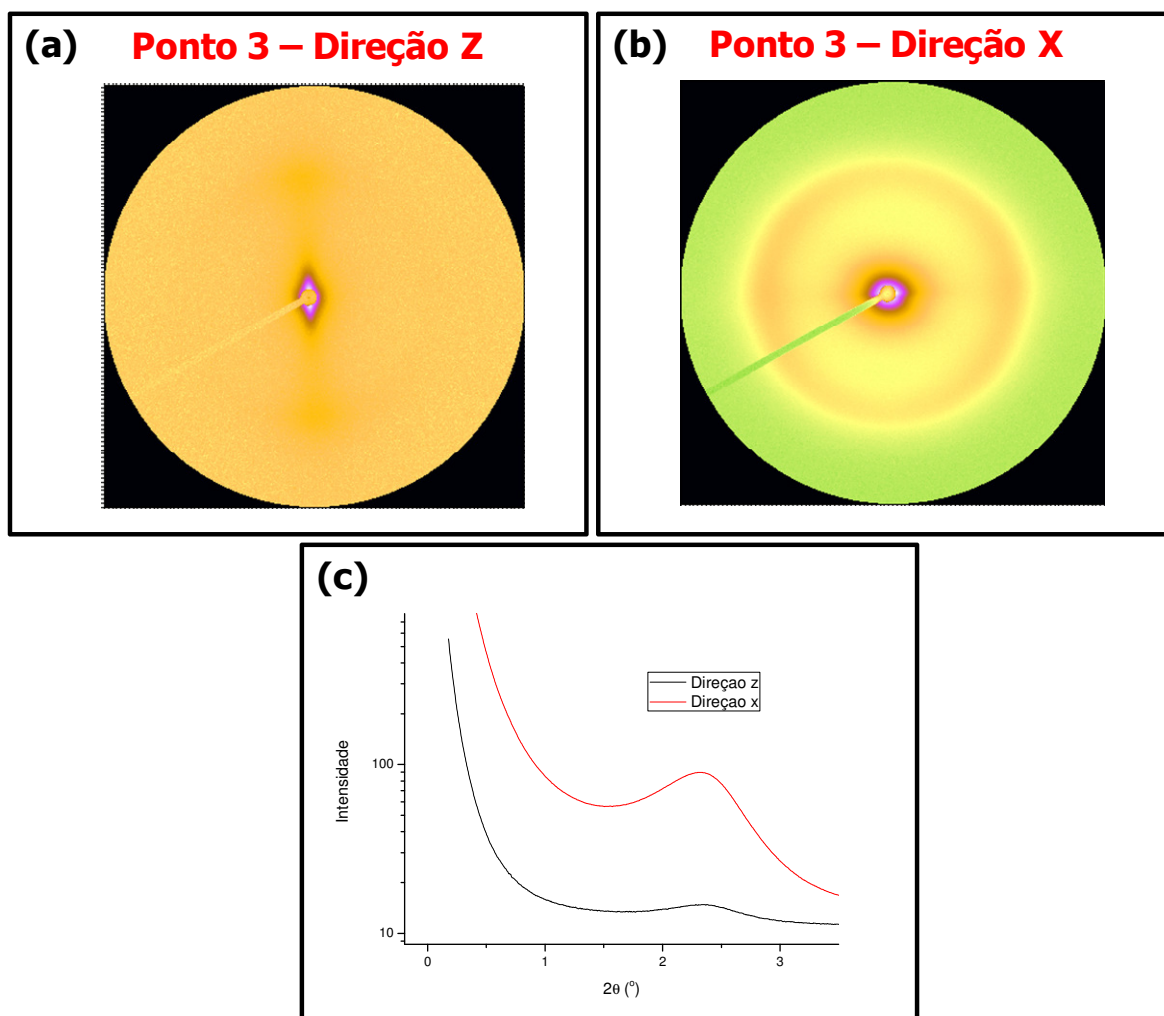
O SAXS do Ponto 2 (Ver Figura 1) nas direções z e x da amostra injetada que representa o meio da amostra, bem como as curvas de  $2\theta$  em função da intensidade pode ser observada na Figura 3.



**Figura 3:** SAXS do ponto 2 (Ver Figura 1) da amostra obtida por injeção. (a) direção z; (b) direção x; (c) curva de  $2\theta$  versus intensidade das amostras.

Pode-se observar na Figura 3(b) que as lamelas estão bem orientadas na direção x e um grau de orientação menor na direção z (Figura 3(a)). Quando comparamos os Pontos 1 e 2 na direção z (Ver figuras 2(a) e 3(a) respectivamente) das amostras obtidas por injeção percebemos que ocorre uma evolução, pois no ponto 2 a uma maior orientação nesta direção. O gráfico de  $2\theta$  por intensidade mostra que não houve alteração do pico basal nas duas direções, mostrando que a diferença observada entre as intensidades dos picos presentes no gráfico da Figura 3(c) somente é devido a orientação preferencial da argila na matriz polimérica na direção x.

O SAXS do Ponto 3 (Ver Figura 1) nas direções z e x da amostra injetada que representa o lado oposto ao canal de injeção, bem como as curvas de  $2\theta$  em função da intensidade pode ser observada na Figura 4.

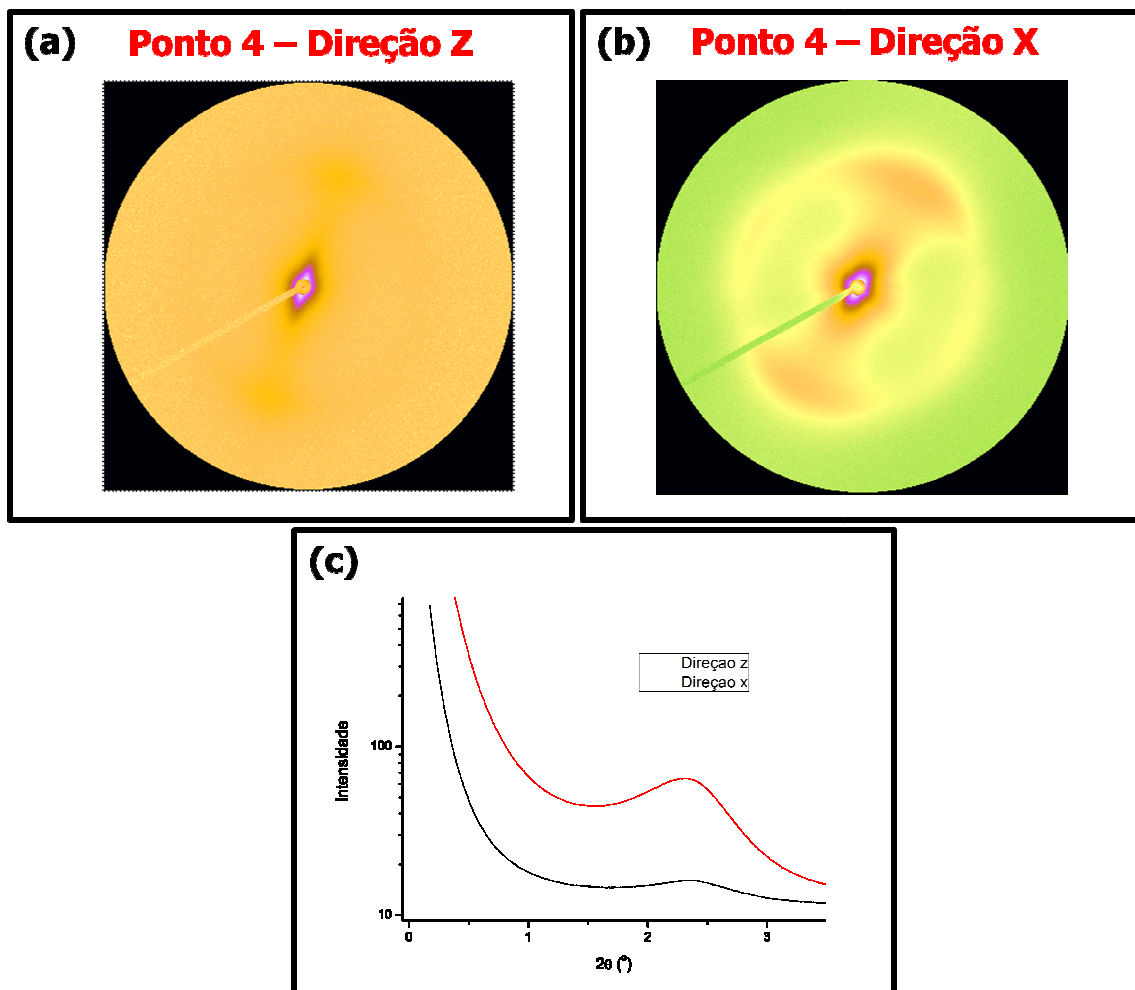


**Figura 4:** SAXS do ponto 3 (Ver Figura 1) da amostra obtida por injeção. (a) direção z; (b) direção x; (c) curva de  $2\theta$  versus intensidade das amostras.

Pode-se observar na Figura 4(b) que a orientação começa a diminuir na direção x, porém mais orientada na direção z comparada aos outros pontos (Figura 4(a)). Quando comparamos os Pontos 1, 2 e 3 percebemos uma clara evolução da morfologia ao longa da amostra. O gráfico de  $2\theta$  por intensidade mostra que não houve alteração do pico basal nas duas direções, mostrando que a diferença observada entre as intensidades dos picos presentes no gráfico da Figura 4(c) somente é devido a orientação preferencial da argila na matriz polimérica na direção x.

O SAXS do Ponto 4 (Ver Figura 1) nas direções z e x da amostra injetada que representa o lado oposto ao canal de injeção, bem como as curvas de  $2\theta$  em função da intensidade pode ser observada na Figura 5.



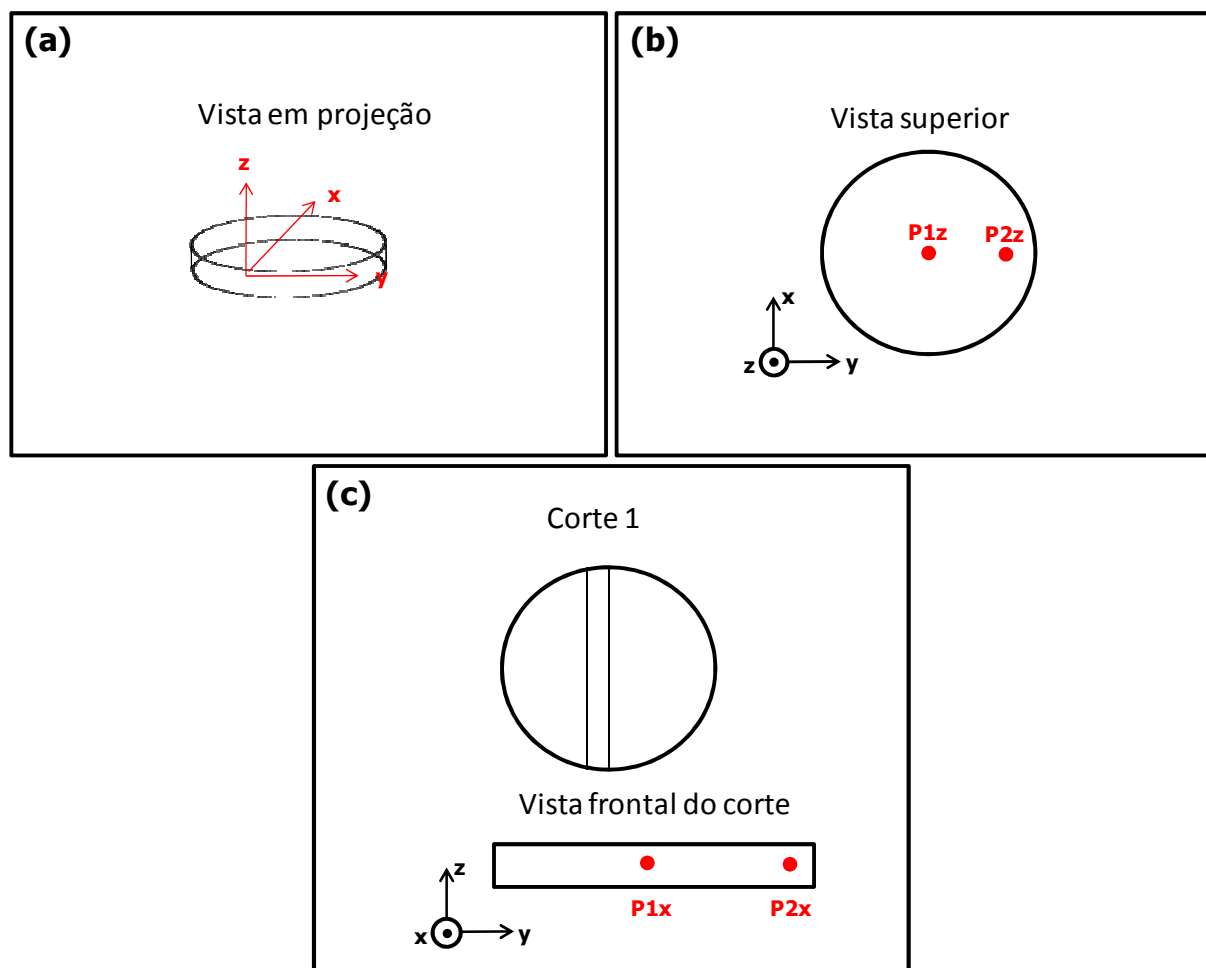


**Figura 5:** SAXS do ponto 4 (Ver Figura 1) da amostra obtida por injeção. (a) direção z; (b) direção x; (c) curva de  $2\theta$  versus intensidade das amostras.

Pode-se observar na Figura 5(b) que as lamelas começam a adquirir duas orientações na direção x e pode-se perceber um incremento da orientação na direção z (Figura 5(a)). Quando comparamos com os outros pontos percebemos uma evolução da morfologia que provavelmente está de acordo com os fluxos de injeção (na entrada da injeção com fluxo mais laminar e ficando mais turbulento ao longo da amostra culminado no ponto 4, onde temos varias direções de orientação preferencial).. O gráfico de  $2\theta$  por intensidade mostra que não houve alteração do pico basal nas duas direções, mostrando que a diferença observada entre as intensidades dos picos presentes no gráfico da Figura 4(c) somente é devido somente a orientação preferencial da argila na matriz polimérica na direção x.

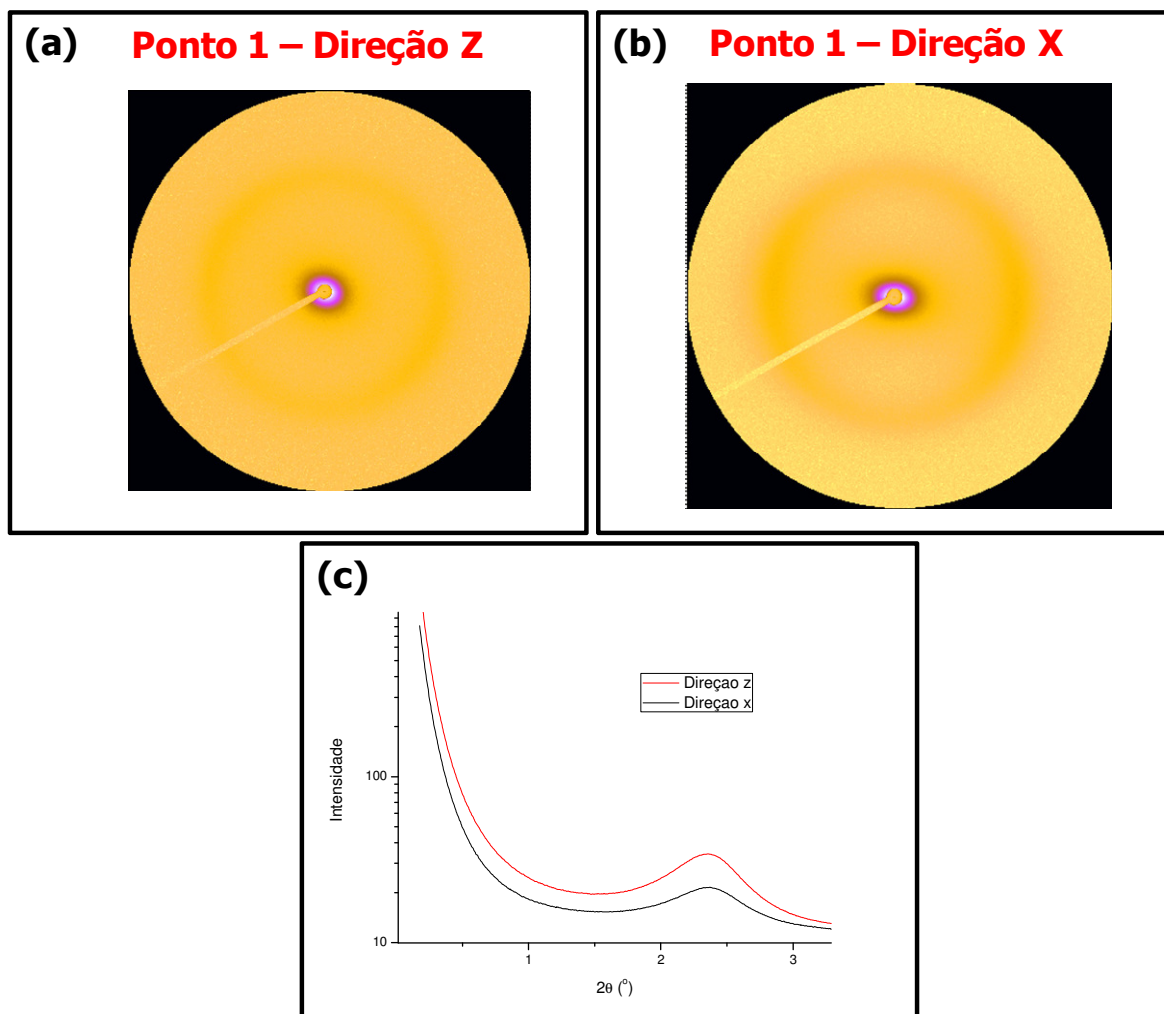
## Amostras Prensadas

Para verificar as diferenças de orientação nas amostras obtidas no misturador com posterior injeção foram realizados ensaios de SAXS nos pontos destacados em vermelho nas Figura 6 (b) e (c).



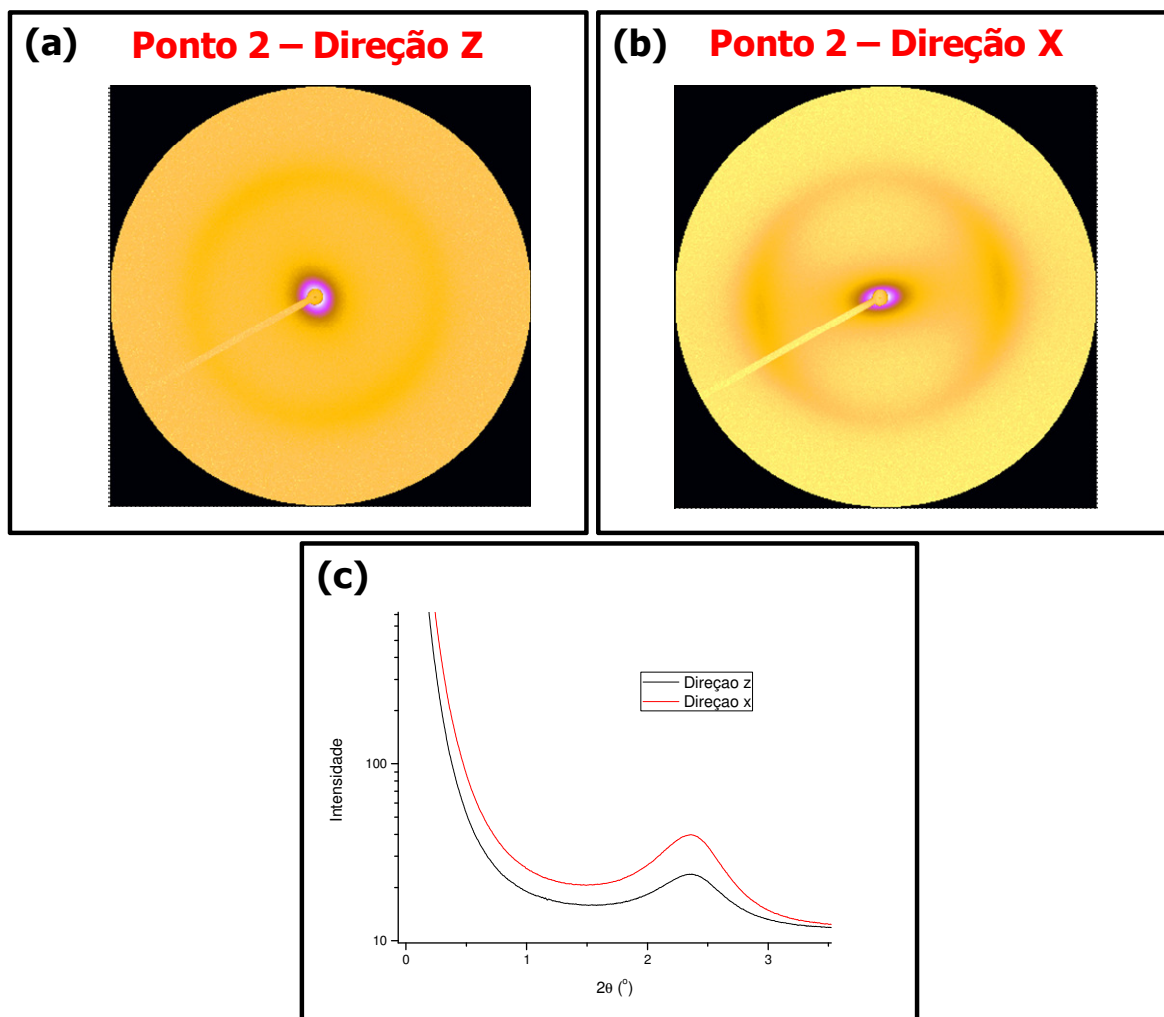
**Figura 6:** Amostras obtidas no misturador com posterior moldagem por compressão (discos de 25mm de diâmetro por 1,5mm de espessura) (a) Representação do disco em projeção; (b) representação da vista superior do disco com os dois pontos de ensaio de SAXS; (c) representação do corte numero 1 e os dois pontos de ensaio de SAXS.

O SAXS do Ponto 1 (Ver Figura 6) nas direções  $z$  e  $x$  da amostra injetada que representa o lado oposto ao canal de injeção, bem como as curvas de  $2\theta$  em função da intensidade pode ser observada na Figura 7.



**Figura 7:** SAXS do ponto 1 (Ver Figura 6) da amostra obtida por compressão. (a) direção z; (b) direção x; (c) curva de  $2\theta$  versus intensidade das amostras.

O SAXS do Ponto 2 (Ver Figura 6) nas direções z e x da amostra injetada que representa o lado oposto ao canal de injeção, bem como as curvas de  $2\theta$  em função da intensidade pode ser observada na Figura 8.



**Figura 8:** SAXS do ponto 2 (Ver Figura 6) da amostra obtida por compressão. (a) direção z; (b) direção x; (c) curva de  $2\theta$  versus intensidade das amostras.

Pode-se observar nas Figuras 7 e 8 que não há uma grande orientação das amostras, entretanto podemos observar certa orientação na direção x (Figuras 7(b) e 8(b)).