ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

Thamyres Cardoso de Carvalho

Síntese de argila esmectita visando o uso em nanocompósitos de resina poliéster

São Paulo
2019

THAMYRES CARDOSO DE CARVALHO

Síntese de argila sintética visando o uso em nanocompósitos de resina poliéster

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Carvalho, Thamyres Cardoso
SÍNTESE DE ARGILA ESMECTITA VISANDO O USO EM NANOCOMPÓSITOS DE RESINA POLIÉSTER / T. C. Carvalho -- São Paulo, 2019.
100 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Síntese de argila 2.Nanocopósitos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: Thamyres Cardoso de Carvalho

Título: Síntese de argila esmectita visando o uso em nanocompósitos de resina poliéster

Dissertação apresentada à escola politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição:_____

Julgamento:_____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof.Dr. _____

Instituição:_____

Julgamento: _____

A toda minha família por todo amor e apoio concedido.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, porque sem Ele nada disso seria possível e por ter me sustentado até aqui. Em meio a tantos desafios Ele me fez forte.

Aos meus pais, Sandra e Gilmar, pelo amor, pela dedicação e esforço para que nada me faltasse. Eles que sempre foram minha fonte maior de inspiração, os meus maiores incentivadores e sempre estiveram ao meu lado me apoiando em todas as decisões da minha vida.

Aos meus irmãos, Wagner e Yhasmin, por todo o amor e irmandade de sempre.

Ao meu companheiro, Andryw, que sempre foi um exemplo de inteligência e dedicação, por encarar junto comigo esse desafio, por estar sempre ao meu lado, me incentivando e me mostrando que tenho capacidade para conquistar tudo àquilo que desejo.

A Marília, por clarear a minha mente em muitos momentos e me incentivar bastante.

A toda a minha família, que de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento acadêmico e torcem por mim.

Ao meu orientador, Prof. Francisco Valenzuela, pelo acolhimento, os conhecimentos e aprendizados transmitidos, contribuindo para o meu crescimento profissional e por sempre acreditar no meu trabalho.

Ao professor e amigo Roberto Freitas Neves, pela coorientação, incentivo, conselhos e sempre estar disponível a me ajudar.

A pesquisadora Dra. Maria das Graças Valenzuela pela ajuda, disponibilidade e sugestões que enriqueceram meu trabalho.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Argilas Aplicadas - ARGILAB do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da

Universidade de São Paulo - PMT/EPUSP, mestre Margarita Bobadilla, as engenheiras Jéssica Argona e Bianca Michel e ao mestre Raphael Cons Andrades pela amizade e incentivo. Em especial a Margarita e Jéssica que me ajudaram na realização dos ensaios de difração de raios X -DRX.

A todos os técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) que me auxiliaram na realização dos ensaios, em particular Rubens de Carvalho e Daniel de Almeida Junior.

A todos os funcionários do PMT, especialmente a Suellen Alves Napi e Maria Cristina dos Santos por estarem sempre dispostas a ajudar.

Ao PMT/EPUSP por disponibilizar todo o apoio físico para a realização da pesquisa.

RESUMO

As argilas sintéticas são uma opção de materiais que podem ser preparados para obter propriedades melhores e específicas quando comparadas com argilas naturais. Embora as argilas sejam encontradas na natureza, elas têm muitas desvantagens que limitam o uso delas, como a existência de impurezas e variações na composição. Portanto, o objetivo deste trabalho é sintetizar uma argila esmectita sintética (estevensita) pelos métodos dinâmico e estático com a utilização de dois ácidos diferentes (ácido nítrico e ácido clorídrico) e obter nanocompósitos de resina poliester/estevensita. Para caracterizar a argila, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises térmicas (TG/DTG). Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, MEV e resistência mecânica. Através dos resultados de DRX e FTIR foi observado que a argila sintetizada se trata de uma argila estevensita. Por MEV foram observadas dimensões de partículas pequenas de aproximadamente 100nm. As argilas apresentam característica de um material uniforme, cristalino e possuem uma estrutura porosa, semelhante à da argila do grupo das esmectitas. Semelhanças essas confirmadas na análise de TG e DTG. De forma geral os nanocompósitos obtidos, apresentam por DRX estrutura esfoliada ou parcialmente esfoliada. Os MEV das superfícies dos corpos de prova dos nanocompósitos apresentaram aspectos semelhantes, com zonas não heterogêneas referentes aos aglomerados de argila e/ou inclusões devidas à mistura não eficiente do catalisador. Desta forma, a argila estevensita foi obtida nos dois métodos de síntese e para os dois ácidos utilizados. O método estático se destacou, devido a uma maior praticidade em seu desenvolvimento. A obtenção da argila com a utilização do ácido clorídrico foi um fator importante, visto que o ácido clorídrico é de mais fácil comercialização para a produção em larga escala em comparação com o ácido nítrico. E as propriedades mecânicas dos nanocompósitos aparentemente foram prejudicadas pela aglomeração devida à concentração de argila usada.

Palavras chave: Argila; Síntese; Estevensita; Nacompósitos.

ABSTRACT

Synthetic clays are a type of materials that can be prepared to obtain better and specific properties when compared to natural clays. Although clays are found in nature, they have many disadvantages that limit their use, such as the existence of impurities and variations in composition. Therefore, the objective of this work is to synthesize a synthetic smectite clay (stevensite) by dynamic and static methods using two different acids (nitric acid and hydrochloric acid) and to obtain polyester resin/stevensite nanocomposites. To characterize the clay, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis (TG / DTG) were used. The nanocomposites were characterized by XRD, MEV and mechanical strength. Through the results of XRD and FTIR it was observed that the synthesized clay is a stevensite clay. Small particles measuring approximately 100 nm were observed by MEV. The clays have characteristics of a uniform, crystalline material and have a porous structure, similar to the clay of the smectites group. Similarities were confirmed in TG and DTG analysis. In general, the obtained nanocomposites present by XRD exfoliated or partially exfoliated. The SEM of the surfaces of the test specimens of the nanocomposites presented similar aspects, with non heterogenous zones related to the agglomerates of clay and / or inclusions due to the inefficient mixing of the catalyst. In this way, the stevensite clay was obtained in both methods of synthesis and for the two acids used. The static method was highlighted due to its greater practicality in its development. Obtaining the clay with the use of hydrochloric acid was an important factor since hydrochloric acid is easier to commercialize for large scale production compared to nitric acid. And the mechanical properties of the nanocomposites were apparently impaired by the agglomeration due to the concentration of clay used.

Keywords: Clay; Synthesis; Stevensite; Nacomposite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das camadas a) octaédricas e b) trioctaédrica das argilas (DEMARQUETTE et al., 2008). 19
Figura 2: Esquema de classificação dos filossilicatos (ZANINI, 2013). 20
Figura 3: Estrutura dos filossilicatos 2:1 (PAIVA, MORALES E GUIMARÃES, 2006). 21
Figura 4: Estrutura em camada dos filossilicatos da estevensita (OLIVEIRA, 2004). 23
Figura 5: Representação esquemática da estrutura molecular de uma resina poliéster insaturada ortoftálica (SIALEX, 2018). 24
Figura 6: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização in situ (RODRIGUES, 2009). 26
Figura 7: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução (RODRIGUES, 2009). 26
Figura 8: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão (RODRIGUES, 2009). 27
Figura 9: Representação esquemática dos tipos de estruturas em sistemas de polímero/argila (BIZETO, 2011). 28
Figura 10: Fluxograma do preparo da solução. 32
Figura 11: Esquema do processo de síntese dinâmico. 34
Figura 12: Curvas de raios X (A-B) das argilas sintetizadas no método estático com ácido nítrico (EAN). 36
Figura 13: Curvas de raios X (A-B) das argilas sintetizadas no método estático com ácido clorídrico (EAC). 37
Figura 14: Curvas de raios X (A-B) das argilas sintetizadas no método dinâmico com ácido nítrico (EANR). 38
Figura 15: Curvas de raios X (A-B) das argilas sintetizadas no método dinâmico com ácido clorídrico (EACR). 39
Figura 16: Difratograma das argilas sintetizadas com pH Básico (HCl). 41
Figura 17:Espectros de FTIR das argilas EAN método estático. 44
Figura 18:Espectros de FTIR das argilas EAC método estático. 44
Figura 19: Espectros de FTIR das argilas EANR método dinâmico 45
Figura 20: Espectros de FTIR das argilas EACR método dinâmico. 46

Figura 21: Micrografias de MEV das argilas.....47
Figura 22: Curvas termogravimétricas das argilas sintetizadas EAN nos tempos de 24, 48 e 72 horas. 52
Figura 23: Curvas termogravimétricas das argilas sintetizadas EAC nos tempos de 24, 48 e 72 horas. 54
Figura 24: Curvas termogravimétricas das argilas sintetizadas EANR nos tempos de 24 e 48 horas. 56
Figura 25: Curvas termogravimétricas das argilas sintetizadas EANR nos tempos de24 e 48 horas. 57
Figura 26: Representação esquemática da produção dos nanocompósitos. 59
Figura 27: Difratograma da resina pura e da resina com adição de acetato de etila. 60
Figura 29: Difratograma do sistema resina e argila EAN48.....62
Figura 30:Difratograma do sistema resina e argila EAC24. 62
Figura 31: Difratograma do sistema resina e argila EAC48.....63
Figura 32: Difratograma do sistema resina, argila EAN24 e acetato de etila. 64
Figura 33:Difratograma do sistema resina, argila EAN48 e acetato de etila. 64
Figura 34: Difratograma do sistema resina, argila EAC24 e acetato de etila. 65
Figura 35:Difratograma do sistema resina, argila EAC48 e acetato de etila. 65
Figura 36: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina pura sem acetato de etila. 66
Figura 37: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAN24 sem acetato de etila. 67
Figura 38: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAN48 sem acetato de etila 67
Figura 39: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAC24 sem acetato de etila 68
Figura 40: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAC48 sem acetato de etila. 68
Figura 41:Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina pura com acetato de etila.....69
Figura 42: Micrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAN24 com acetato de etila.....70
Figura 43: Micrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAN48 com acetato de etila.....70

Figura 44: Micrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAC24 com acetato de etila. 71
Figura 45: Micrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAC48 com acetato de etila. 71
Figura 46: Módulo de elasticidade na tração da resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila. 73
Figura 47: Módulo de elasticidade na tração da resina e seus nanocompósitos com acetato de etila. 74
Figura 48: Limite de resistência à tração da resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila. 75
Figura 49: Limite de resistência à tração da resina e seus nanocompósitos com acetato de etila. 75
Figura 50: Alongamento na tração da resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila. 76
Figura 51: Alongamento na tração da resina e seus nanocompósitos com acetato de etila. 77
Figura 52: Módulo de elasticidade sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila. 79
Figura 53: Módulo de elasticidade sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos com acetato de e tila. 79
Figura 54: Limite de resistência sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila. 80
Figura 55: Limite de resistência sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos com acetato de etila. 80
Figura 56: Alongamento sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila. 81
Figura 57: Alongamento sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos com acetato de etila 82
Figura 58: Fotos dos corpos de prova antes e depois do ensaio de compressão sem acetato de etila. 83
Figura 59: Fotos dos corpos de prova antes e depois do ensaio de compressão com acetato de etila. 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Processos de síntese. 33
Tabela 2: Nomenclatura das amostras. 34
Tabela 3: Espaçamentos basais (001) das argilas sintéticas sob saturação em etilenoglicol.....42
Tabela 4: Resultados ensaio de Tração. 72
Tabela 5: Resultados dos ensaios de compressão. 78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

1.2 Objetivos 18

1.2.1 Objetivo geral 18

1.2.2 Objetivo específico 18

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

2.1 Argilas 19

2.2 Argila esmectita sintética estevensita 21

2.3 Resina poliéster 23

2.4 Nanocompósitos 24

2.4.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos 25

3 MATERIAIS E MÉTODOS 29

3.1 Materiais 29

3.2 Metodologia 29

3.3 Caracterização das Amostras 29

3.3.1 Difração de raios X (DRX) 29

3.3.2 Tratamento com Etilenoglicol 30

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) 30

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) 30

3.3.5 Análise térmica e Diferencial (TG/ DTG) 30

3.3.6 Ensaio de Resistência Mecânica 31

4 PRIMEIRA ETAPA – PREPARAÇÃO DAS ARGILAS 31

4.1 Metodologia 31

4.1.1 Preparação da solução 31

4.1.2 Síntese da argila 32

4.1.3 Processo estático 33

4.1.4 Processo dinâmico 33

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 35

5.1 Difração de raios – X (DRX) 35

5.2 **Tratamento com Etilenoglicol** 42

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) 43

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG - MEV) 46

5.5 Análise térmica e Diferencial (TG/ DTG) 51

6 SEGUNDA ETAPA 58

6.1 Metodologia 58

6.1.1 Seleção da Argila para a produção dos nanocompósitos 58

6.1.2 Preparação dos Nanocompósitos 58

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO 60

7.1 Difração de raios - X (DRX) 60

8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV 66

9 RESISTÊNCIA MECÂNICA 71

9.1 Ensaio de tração 71

9.2 Ensaio de Compressão 78

10. CONCLUSÕES 86

11 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 87

10 REFERÊNCIAS DA LITERATURA 88

ANEXO 96

Anexo A: Súmula Curricular 96

Anexo B: Publicações 97

APÊNDICE 99

Apêndice A – Difratograma de DRX de uma argila estevensita sintética. 99

1. INTRODUÇÃO

As argilas esmectíticas, pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, são materiais importantes para uma ampla variedade de aplicações tais como, cerâmicas, solventes, trocadores de íons, catalisadores de peneira molecular (ISHII et al., 2010). A variedade origina de suas propriedades químicas e físicas, como alta capacidades de troca de cátions (CEC) e alta área superficial.

Nos últimos anos as argilas esmectíticas vem se destacando, sendo utilizadas na produção de nanocompósitos poliméricos, devido à incorporação dessas cargas inorgânicas em polímeros poder originar materiais com algumas propriedades superiores (mecânicas, de barreira, dentre outras) mesmo em baixas quantidades de cargas de enchimento (LECOUVET *et al.,* 2013). As cargas, contendo dimensões nanométricas (1-500 nm), apresentam uma área superficial elevada, facilitando uma melhor dispersão na matriz polimérica, proporcionando uma melhoria das propriedades físicas do nanocompósito que dependem da homogeneidade do material (ESTEVES, TIMMONS E TRINDADE, 2004).

Polímeros que contêm pequenas quantidades de partículas de argila de tamanho nanométrico podem apresentar melhora em muitas propriedades, tais como, maior rigidez e resistência ao impacto, melhores propriedades térmicas e de barreira, bem como de inflamabilidade reduzida e são, geralmente, características comuns dos nanocompósitos poliméricos. Exemplos de aplicação destes materiais podem ser encontrados em muitos setores, incluindo automotivo, construção civil, eletrônicos e embalagens para alimentos (LECOUVET *et al.,* 2013).

O sucesso desta classe de materiais vem sendo 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 (LINS, 2010). As argilas esmectíticas têm sido amplamente utilizadas em campos industriais (fabricação de cerâmica, purificação do ambiente e muitos mais.), pois apresentam características específicas tais como alta área de superfície, troca de cátions e propriedades de gelificação (THOMAS et al., 2000; HARVEY E LAGALY, 2006; NAM et al., 2009).

Entretanto a maioria dos nanocompósitos poliméricos, são produzidas através de argilas esmectíticas naturais que, embora possam ser um material com custo menor e prontamente disponível, as propriedades são muito difíceis de

controlar devido a flutuações na pureza e composição (ROELOFS e BERBEN, 2006) restringindo o seu uso.

Assim, o conhecimento obtido a partir das tecnologias de síntese pode contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação dos argilominerais, permitindo de tal modo controlar a quantidade de substituições isomórficas nos sólidos sintetizados levando desta forma a modificações na composição e propriedade dos mesmos, e consequentemente, ao surgimento de novas aplicações (HIDELBRANDO et al., 2014).

Portanto, o presente estudo objetiva produzir uma argila sintética do grupo das esmectitas (Zn-estevensita), por meio de um de síntese hidrotermal, visando sua aplicação em nanocompósitos poliéster/argila, possibilitando o desenvolvimento desses materiais com melhoria nas propriedades.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar argila do grupo das esmectitas (Zn - Estenvisita) e efetuar ensaios exploratórios visando determinar seu potencial no uso de nanocompósitos argila/resina poliéster.

1.2.2 Objetivo específico

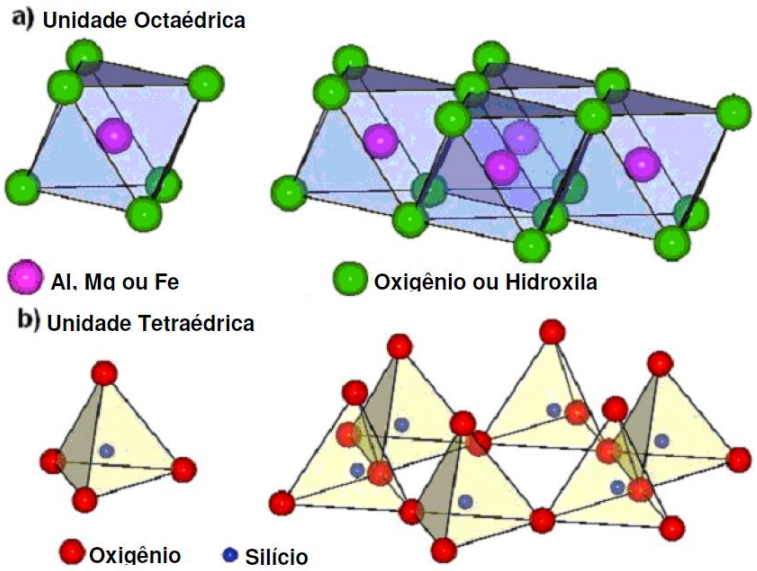
- Sintetizar a argila esmectítica utilizando como precursores metassilicato de sódio, nitrato de zinco e ureia por meio do processo hidrotermal, utilizando tanto ácido nítrico como clorídrico para regular o pH da solução inicial;
- Caracterizar as argilas sintetizada por difração de raios X (DRX), espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV) e análise termogravimétrica (TG e DTG);
- Efetuar ensaios exploratórios visando avaliar o potencial de uso das argilas obtidas na obtenção de nanocompósitos argila/resina poliéster, por meio de ensaios de DRX, MEV e mecânicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina e que quando umedecida com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que apresentam estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros com silício e/ ou alumínio no centro e oxigênio, nos vértices ordenadas de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes de alumínio ou magnésio ou ferro, oxigênio e hidroxilas. São essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2μm, faixa ampla de área específica e elevada razão de aspecto (500 a 2000) (SOUZA SANTOS, 1989). A Figura 1 apresenta a representação esquemática dessas folhas.

Figura 1: Representação das camadas a) octaédricas e b) trioctaédrica das argilas (DEMARQUETTE et al., 2008).



As estruturas dos filossilicatos são todas baseadas em folhas tetraédricas (T) e octaédricas (O) podendo ser em uma proporção de 1: 1 (TO) ou 2: 1 (TOT) (BERGAYA e LAGALY, 2006). Quando o arranjo das camadas é constituída de uma

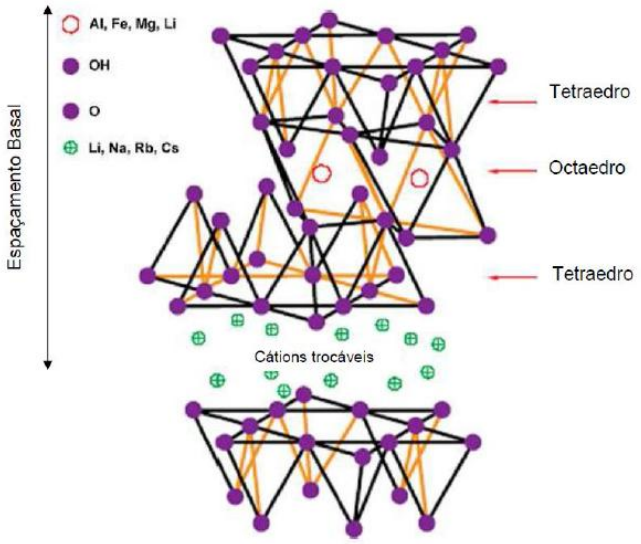
folha tetraédrica e uma folha octaédrica originam-se as lamelas do tipo 1:1 (TO) ou difórmica. Quando o arranjo é formado de duas folhas tetraédricas intercalada por uma octaédrica forma-se as lamelas do tipo 2:1 (TOT) ou trifórmica (LINS, 2010; NASCIMENTO, 2015). A figura 2 apresenta um resumo da classificação dos filossilicatos de acordo com sua estrutura cristalina.

Figura 2: Esquema de classificação dos filossilicatos (ZANINI, 2013).

<table>
<tr><th></th><th colspan="2">Dioctaédricos</th><th colspan="2">Trioctaédricos</th><th>Carga</th></tr>
<tr><td>T:O 1:1</td><td colspan="2">Grupo da Caolinita</td><td colspan="2">Grupo da Serpentina</td><td>0.0</td></tr>
<tr><td rowspan="8">T:O:T 2:1</td><td colspan="2">Pirofilita</td><td colspan="2">Talco</td><td>0.0</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Grupo das Esmectitas</td><td>Montmorilonita</td><td rowspan="3">Grupo das Esmectitas</td><td>Saponita</td><td rowspan="3">0,2 - 0,6</td></tr>
<tr><td>Beidilita</td><td>Hectorita</td></tr>
<tr><td>Nontronita</td><td>Estevensita</td></tr>
<tr><td colspan="5">Grupo das Vermiculitas</td><td>0,6-0,8</td></tr>
<tr><td colspan="5">Ilitas</td><td>0.9</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Grupo das Micas</td><td>Moscovita</td><td rowspan="3">Grupo das Micas</td><td>Biotita</td><td rowspan="3">1.0</td></tr>
<tr><td></td><td>Flogopita</td></tr>
<tr><td>Paragonita</td><td>Lepidolita</td></tr>
<tr><td>T:O:T:O 2:1:1</td><td colspan="5">Grupo das Cloritas</td><td>0.0</td></tr>
<tr><td>Fibroso</td><td colspan="2">Paligorskita</td><td colspan="2">Sepiolita</td><td>0.0</td></tr>
</table>

As argilas esmectíticas (denominadas geralmente na indústria por bentonitas) são uma das maiores e mais importantes classes do grupo argilomineral filossilicato. Elas são argilas contendo argilominerais esmectíticos do tipo 2: 1 com espaçamento basal de 10–15Å e suas partículas variam em tamanho geralmente de 0,1 a 2 µm (KLOPROGGE, 1998). As camadas 2:1 das esmectitas estão representadas na Figura 3. Estas argilas possuem uma combinação de cátions trocáveis, intercalação e capacidade de inchar em água (devido a sua natureza hidrofílica) tornando-as únicas em comparação com outras argilas (SUN et al., 2017). As argilas esmectíticas hectorita, montmorilonita e saponita são os silicatos em camadas mais comumente usados (DUBOIS, 2000), porém essas argilas esmectíticas de ocorrência natural podem não ser úteis industrialmente, devido à presença de impurezas que impossibilitam muita das vezes a sua aplicação (SUN et al., 2017). Com isso, existe uma variedade de argilas esmectíticas sintéticas que apresentam propriedades interessantes bem próximas as que os materiais naturais apresentam, tais como a argila estevensita, que podem apresentar boas propriedades atreladas à pureza do material.

Figura 3: Estrutura dos filossilicatos 2:1 (PAIVA, MORALES E GUIMARÃES, 2006).



2.2 Argila esmectita sintética estevensita

O interesse em argilominerais produzidos em laboratório, sob condições controladas e composições conhecidas se deve ao fato dos argilominerais em suas formas naturais encontrarem-se com composições mineralógicas variáveis e apresentarem-se associados a diversos íons metálicos e contaminantes que influenciam negativamente na estabilidade termo-oxidativa (LEITE, 2011). Segundo Pascua et. al., a remoção das impurezas cristalinas é é difícil e os procedimentos de beneficiamento atualmente aplicados podem alterar de forma irreversível e imprevisivelmente as propriedades físico-químicas das esmectitas (PASCUA et al., 2010).

Esses fatores negativos citados podem implicar em limites de aplicação do material natural em processos industriais e acadêmicos, aumentando o interesse em argilominerais sintéticos, principalmente, devido a composição e estruturas projetadas podem fornecer materiais funcionais avançados para novas aplicações ou estudos que necessitam de amostras homogêneas e puras bem definidas (KLOPROGGE, 1998; ZHANG et al., 2010). Exemplos disso, é a esfoliação incompleta de nanocompósitos de PP relacionadas a impurezas (KUROKAWA, YASUDA e OYA, 1996) ou organofilização incompleta das argilas (POZSGAY et al.,

2001).

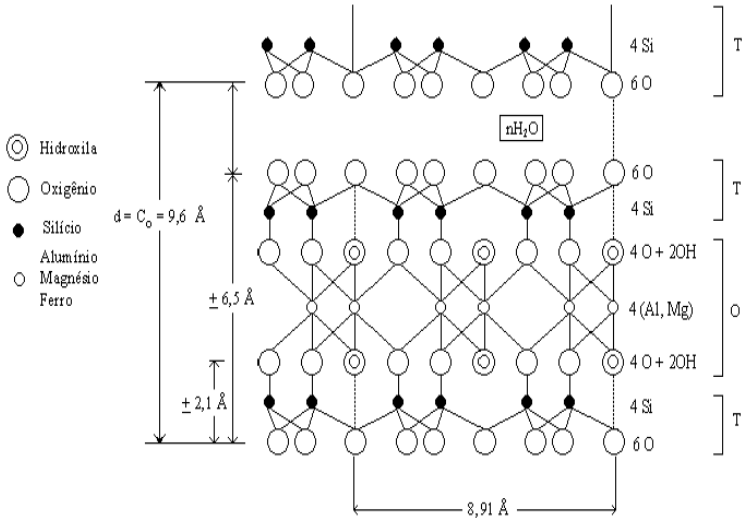
Durante os últimos 60 anos, inúmeros experimentos de síntese de esmectitas foram realizados sob diferentes condições de temperatura, pressão e tratamento hidrotérmico moderado ou extremo. (ROELOFS e BERBEN, 2006). Segundo a literatura a síntese de minerais de argila é tecnicamente difícil. Geralmente devido, a um tratamento hidrotérmico prolongado a temperaturas e pressões relativamente elevadas. No entanto, alguns argilominerais esmectíticos, como por exemplo, a saponita, hectorita e a estevensita, podem ser sintetizados em baixas temperaturas e pressões via hidrólise da ureia (HIDELBRANDO et al., 2014).

A estevensita é classificada no subgrupo trioctaédrico das esmectitas (Figura 4). Sua estrutura é representada pela fórmula $N^{z}_{x/z}[M^{2+}_{6-x}\Delta_x][Si_8]O_{20}(OH)_4.n(H_2O)$ onde, *M* corresponde ao cátion divalente (Zn^{2+}, Co^{2+}, entre outros) localizado na folha octaédrica, N o cátion que ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 possuindo um espaçamento basal em torno de 13 a 15 Å, n é o número de moléculas de água que separam as camadas e Δ_x são vacâncias localizadas nas camadas de cátion. A Figura 4 apresenta a estrutura em camadas da argila estevensita. Porém as argilas estevensitas apresentam o inconveniente de possuir escassos depósitos naturais, existem poucas jazidas conhecidas desse material, exemplo são o depósito de Rhassoul no localizado no Marrocos (RHOUTA et al., 2008; AMAKRANE et al., 2018;) e depósito de Amargosa localizado em Nevada (MILES, 2011; MURRAY, POZO E GALÁN, 2011). A aplicação desses materiais sintéticos tem sido limitado ao uso de materiais heterogêneos para catalisadores de hidrodesulfurização; porém sua utilização como nanocargas para obtenção de nanocompósitos (TAKAHASHI et al.,1997; ROELOFS e BERBEN, 2006; HIDELBRANDO et al, 2014), indústria farmacêutica (FERNÁNDEZ et al., 2018), como barreiras reativas permeáveis (GONZÁLEZ-SANTAMARÍA et al., 2017), remoção de metais da água e águas residuais (BENHAMMOU et al., 2005) também tem sido estudada evidenciando expectativas promissoras.

Com isso, o conhecimento adquirido com a síntese de argila, pode contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação de tais minerais, a modificação na composição e propriedades, e consequentemente, o estabelecimento de novas aplicações (PASCUA et al., 2010), tais como a sua utilização como carga, onde podem ser adicionados a um grande variedade de matrizes de polímeros, plásticos e resinas para formar materiais nanocompósitos.

Principalmente, devido à capacidade das argilas sintéticas em melhorar a resistência térmica e mecânica dos polímeros, e além de apresentar transparência (ROELOFS e BERBEN, 2006; EBINA e MIZUKAMI, 2007; ISHII et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2015).

Figura 4: Estrutura em camada dos filossilicatos da estevensita (OLIVEIRA, 2004).



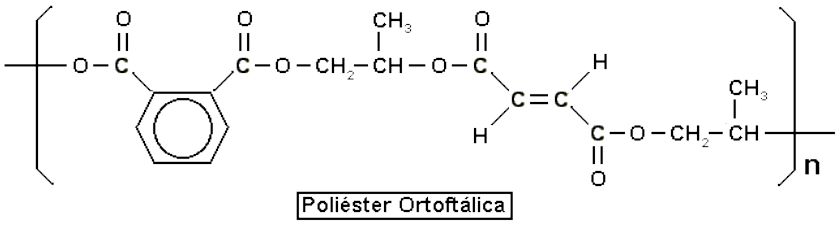
2.3 Resina poliéster

A resina poliéster é amplamente utilizada nas indústrias devido ao seu baixo custo, estabilidade dimensional, boas propriedades mecânicas e químicas, boa molhabilidade, flexibilidade, transparência, compatibilidade com a fibra de vidro; a cura pode ser realizada à temperatura ambiente e permitem a utilização de moldes simples e econômicos. Além disso, também pode ser aplicada na área eletrônica para a utilização em fios, cabos, entre outros. (NETO, 2010; MARCOS, 2012; LAVORATTI, 2015). As resinas poliéster, possuem grupos ésteres e são obtidas através da reação de condensação com um diálcool e um diácido, como reagentes de partida. Variando o tipo de ácido e o álcool utilizados e as condições de reação, é possível obter uma grande variedade de poliésteres. Com isso essas resinas podem ser classificadas em dois grupos: poliésteres saturados e poliésteres insaturados. Os poliésteres saturados originam polímeros termoplásticos e os insaturados originam resinas termofixas por meio do processo de cura (RODRIGUES, 2007).

As resinas de poliéster insaturado consistem em polímeros formados pela reação de misturas estequiométricas de ácidos dibásicos ou anidridos saturados e insaturados, com álcoois dihídricos ou óxidos, onde é realizada uma reação de cura,

que consiste em uma copolimerização do monômero com as ligações duplas do poliéster (FINK, 2018). São quatro os tipos básicos de resina insaturada: a ortoftálica, isoftálica, bisfenólica e éster-vinílica (BOUKOUVALAS et al., 2000). A resina poliéster ortoftálica é a mais comum e mais utilizada na produção de compósitos por transferência de resina ou por compressão devido ao seu baixo custo. Porém, elas apresentam desvantagens, tais como, a baixa resistência ao impacto e não podem ser reprocessados (BOUKOUVALAS et al., 2000; NEVES, 2006; ROMANZINI, 2012; SANTOS, 2013; LAVORATTI, 2015). No entanto, alguns esforços vem sendo realizados para melhorar as propriedades destas resinas através da utilização de cargas nanométricas para a obtenção de nanocompósitos. (Marcos, 2012; LAVORATTI, 2015). O uso de nanopartículas, como as argilas, fornece uma oportunidade para obter novos materiais com propriedades únicas, que podem ser atribuídas a uma fase de reforço bem dispersa, criando uma grande área de superfície de interface (JASTRZĘBSKA, JANIK e PAUKSZTA, 2014). A Figura 5 apresenta a representação esquemática de uma resina poliéster ortoftálica.

Figura 5: Representação esquemática da estrutura molecular de uma resina poliéster insaturada ortoftálica (SIALEX, 2018).



2.4 Nanocompósitos

Segundo Shadpour et. al., nanocompósitos são uma nova classe de materiais poliméricos que têm o potencial de aumentar os campos de uso dos polímeros ou melhorar as suas propriedades (SHADPOUR et al., 2012). Eles vem tendo seu uso ampliado nos últimos anos, principalmente devido aos ganhos em propriedades. Estes materiais podem apresentar propriedades únicas, resultantes da combinação de seus componentes, como a flexibilidade dos polímeros, associadas à elevada dureza e estabilidade térmica dos materiais inorgânicos (COELHO, 2008).

Os nanocompósitos poliméricos são sistemas que consistem em uma matriz polimérica combinada com partículas que possuam uma de suas dimensões em escala nanométrica (RAY e OKAMOTO, 2003; AKPAN et al., 2019). Um elevado número de tipos de nanocompósitos poliméricos tem sido desenvolvidos usando diferentes tipos de nanocargas para obter propriedades melhoradas, as nanocargas mais utilizadas são de origem natural como a argilas (PFAENDNER, 2010; MAJKA e PIELICHOWSKI, 2019).

Nos últimos anos, nanocompósitos de polímero/argila têm atraído uma grande atenção devido a um vasto leque de propriedades da matriz orgânica, quando incorporado com argilas de ordem nanométrica, mesmo em baixas quantidades de cargas de enchimento (LECOUVET *et al.,* 2013). O grande objetivo por trás dos vários estudos é o de fazer uso de propriedades inerentes dos materiais envolvidos, sendo que estas estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica desses materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico) (SOUZA, 2011).

O uso de nanopartículas como reforço polimérico tem sido amplamente estudado na literatura por causa do seu potencial em fornecer novos desempenhos com um conteúdo de enchimento muito baixo (GARCIA et al., 2018). Polímeros que contêm pequenas quantidades de partículas de argila de tamanho nanométrico podem apresentar melhora em muitas propriedades, tais como maior rigidez e resistência ao impacto, melhores propriedades térmicas e de barreira, bem como de inflamabilidade reduzida. Estas são características comuns de nanocompósitos poliméricos (LECOUVET, 2013). Atualmente, os nanocompósitos poliméricos são utilizados em diversas aplicações e podem ser encontrados em muitos setores, incluindo automotivo, construção civil, eletrônicos, embalagens de alimentos, armazenamento de energia e aeroespacial (AKPAN et al., 2019).

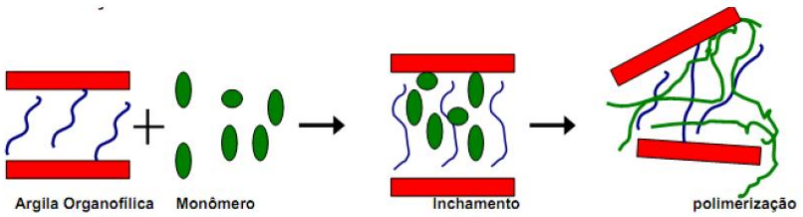
2.4.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos

A obtenção de nanocompósitos poliméricos com argilas consiste basicamente em intercalar as moléculas de materiais poliméricos entre as lamelas do argilomineral (COELHO, 2008). Os três principais métodos de obtenção de nanocompósitos são: intercalação por polimerização *"in situ"* (Figura 6), intercalação por solução (Figura 7) e intercalação por fusão (Figura 8). Cada um desses métodos

é descrito a seguir:

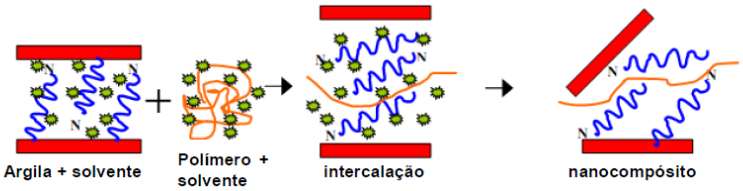
A intercalação por polimerização *"in situ",* consiste na expansão do silicato em camadas no monômero líquido ou em uma solução monomérica. A polimerização é iniciada, na presença do silicato, por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador apropriado ou catalisador inserido entre as camadas da argila por troca de cátions, antes do seu inchamento. Desta forma, a cadeia polimérica é sintetizada entre as camadas da carga nanométrica, dispersando-as e formando o nanocompósito. Este método é atualmente utilizado em nanocompósitos com matriz de polímero termofixo (RODRIGUES, 2009).

Figura 6: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização in situ (RODRIGUES, 2009).



A intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas (inchadas). Os filossilicatos são primeiro inchados em solvente, tal como, água, tolueno ou clorofórmio. Quando o polímero e a solução de silicatos são misturados, as cadeias de polímeros são intercaladas e o solvente é removido de dentro da camada de silicato. Junto à remoção, a estrutura permanece intercalada, resultando num híbrido com morfologia em nanoescala.

Figura 7: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução (RODRIGUES, 2009).



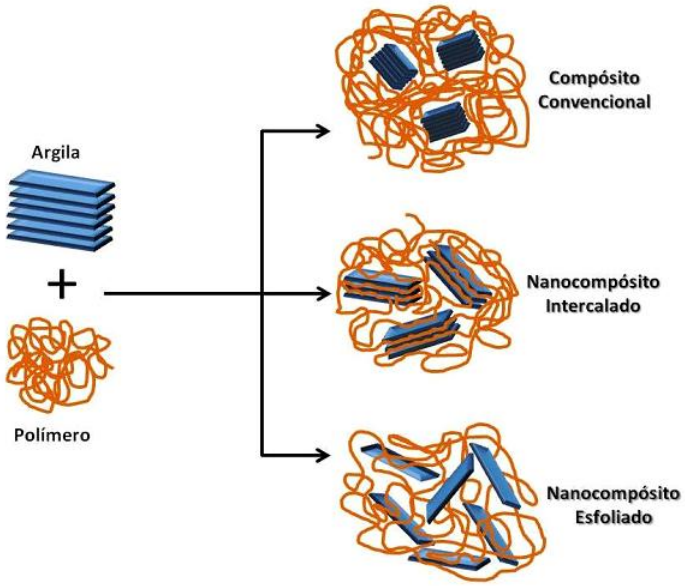
Na intercalação por fusão a argila é misturada à matriz polimérica usando-se equipamentos comuns de processamento como extrusoras, injetoras e misturadores. Esse método de intercalação apresenta vantagens sobre outros por ser favorável do ponto de vista ambiental e não usar solventes e ainda, ser compatível com técnicas industriais de mistura e processamento (BARBOSA, 2005).

Figura 8: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão (RODRIGUES, 2009).

Dependendo das interações interfaciais, método de preparação e modo de mistura das camadas de polímero e de argila, três diferentes morfologias podem ser obtidas no sistema: Convencional (ou microcompósito), intercalado e esfoliado (ARSLAN, 2015). Como ilustrado na Figura 9.

Os compósito convencional ou microcompósito ocorre quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila, onde a argila fica de forma agregada e se forma então uma estrutura semelhante à de um microcompósito, ou seja, a argila tem o comportamento de uma carga convencional. E as propriedades mecânicas não mostram melhoria significantes em comparação com a de um polímero com cargas micrométricas tipo talco. Já nos nanocompósitos intercalados a intercalação da matriz polimérica na estrutura em camadas do silicato ocorre de forma que não há destruição do empilhamento natural da argila. Normalmente, a intercalação ocorre com poucas moléculas de polímero e essa inserção pode melhorar as propriedades mecânicas dos materiais. Nos nanocompósito esfoliados a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância basal entre os planos a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. As camadas comportam-se como entidades isoladas umas das outras e estão homogeneamente dispersas na matriz polimérica e a interação ocorre em toda a superfície das camadas de argila, o que resulta em uma maior estabilidade mecânica (ARSLAN, 2015; NGUYEN et al., 2018).

Figura 9: Representação esquemática dos tipos de estruturas em sistemas de polímero/argila (BIZETO, 2011).



3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a preparação da síntese da argila, os reagentes que foram utilizados no processo como fonte de silício e zinco, respectivamente, são o metassilicato de sódio pentahidratado ($Na_2SiO_3.5H_2O$) da Nuclear e nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) da Synth e para completar a mistura reacional foi utilizada a uréia ($CO(NH_2)_2$) da marca Neon. Para regularizar o PH foram produzidas soluções diferente com o ácido nítrico concentrado (HNO_3) e o ácido clorídrico (HCl) concentrado, para efeito de comparação. Utilizou-se sistema de agua purificada por osmose reversa da Quimis.

Para preparação dos nanocompósitos de polímero/ argila a matriz polimérica foi empregada uma resina poliester Ortoftálica, reticulada com o agente de cura metileltilcetona fornecidas pela DU Latéx – Produtos Industriais Ltda. E para a diminuição da viscosidade da resina foi utilizado o acetato de etila.

3.2 Metodologia

O trabalho está dividido em 2 etapas: Síntese e caracterização da argila e preparação e caracterização dos nanocompósitos. Com o intuito de facilitar o entendimento do leitor, cada etapa, é apresentada separadamente com a sua metodologia e resultados.

3.3 Caracterização das Amostras

As caracterizações estão apresentadas nesta seção, para evitar a duplicidade de informações, visto que algumas das caracterizações são feitas em mais de uma etapa.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um equipamento da PANanalytcal X`Pert Pro Mpd (PW3040/60), utilizando radiação Cukα (λ = 1,5406 Å), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 5° a 70° e velocidade de varredura de

2°/min.

3.3.2 Tratamento com Etilenoglicol

O Tratamento com etilenoglicol é um ensaio de caracterização utilizado para identificar argilominerais esmectíticos (SOUZA SANTOS, 1989). Foi realizado por meio da exposição da argila aos vapores do composto orgânico etilenoglicol em um dessecador sob vácuo. Esse processo tem como objetivo avaliar a possibilidade das camadas da argila se expandirem, por meio da introdução de moléculas polares, que ao penetrar nas camadas da argila provocam uma substituição nas moléculas de água causando expansão. Essa expansão é verificada no ensaio de DRX com um aumento do pico d_{100} (MORENO, 2012).

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier foram conduzidas por um Espectrômetro de Reflexão Atenuada Total (ATR-FTIR) modelo Nicolet iS5 da marca Termo Fisher Scientific, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1}.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo - FEG - Inspect 50, com detectores de elétrons secundários. A superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa e melhorar a emissão de elétrons secundários.

3.3.5 Análise térmica e Diferencial (TG/ DTG)

A análise foram conduzidas em um analisador térmico NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0715-M, com suporte de amostra de alumina e utilizando razão de aquecimento de 20ºC min^{-1}. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 1000ºC sob atmosfera de nitrogênio (N_2).

3.3.6 Ensaio de Resistência Mecânica

Os ensaios de tração e compressão dos hibridos de polímero/argila foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-500 com velocidade de 5 mm/min, com uma célula de carga de 10000 Kgf com deformação dos corpos de prova até a ruptura. Os resultados dos ensaios foram obtidos a partir da média de cinco corpos de prova ensaiados.

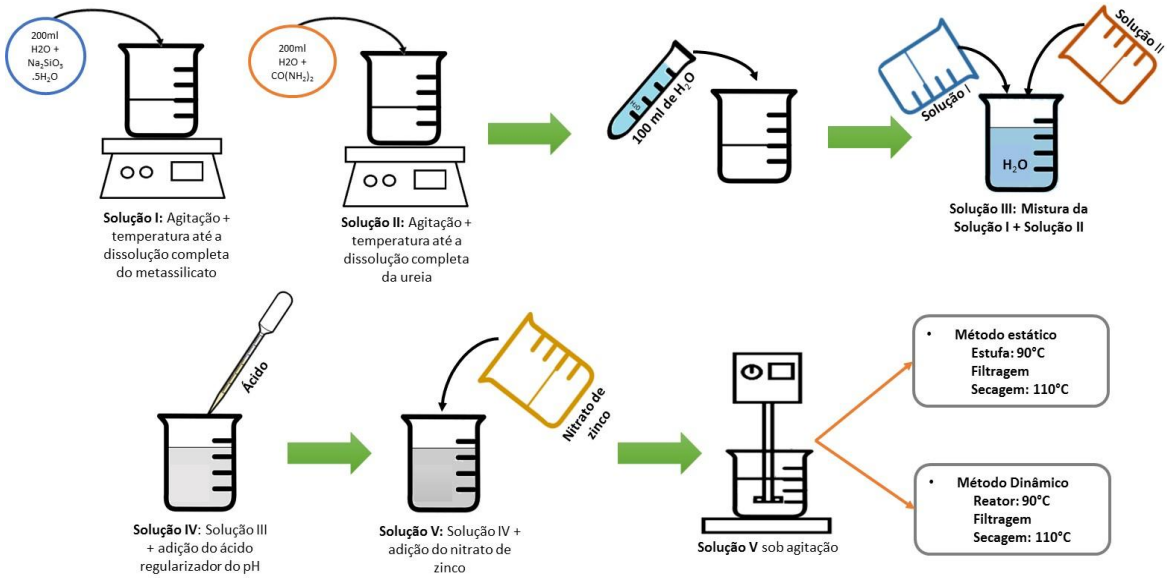
4 PRIMEIRA ETAPA – PREPARAÇÃO DAS ARGILAS

4.1 Metodologia

4.1.1 Preparação da solução

Para a síntese da estevensita o método utilizado teve por base o método descrito por Hidelbrando et. al. (2014), conforme fluxograma da Figura 10. Para preparar inicialmente 500ml de solução, foi produzido uma solução 1 com 200ml de água destilada com 90,91g de $Na_2SiO_3.5H_2O$ e colocado sob agitação magnética até todo o metassilicato de sódio se dispersar. Posteriormente foi produzida outra solução 2 contendo 200ml de água destilada com 45,46 g $CO(NH_2)_2$ em um agitador magnético até toda ureia se dissolver. Depois de preparadas, as soluções 1 e 2 foram misturadas e acrescidas a 100ml de água destilada dando origem a solução 3. A solução 3 deve conter um pH inicial na faixa de 1-2, para isso a literatura (HIDELBRANDO et. al. (2014) reporta o ajuste do pH com o ácido nítrico (HNO_3), contudo nosso trabalho também utilizou um ácido diferente para regularização do pH, o ácido clorídrico (HCl). Para efeito de comparação também foi produzida uma solução com pH na faixa de aproximadamente 5 essa faixa de pH foi ajustada apenas com ácido clorídrico. Após a regularização do pH foi adicionado 45,46 g de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ e pôr fim a solução foi colocada sob agitação em um agitador mecânico por 5 minutos formando um gel bastante espesso.

Figura 10: Fluxograma do preparo da solução.



4.1.2 Síntese da argila

A síntese da argila foi realizada por meio de um processo sem agitação e sob pressão autógena, denominado processo estático e outro com agitação sob pressão atmosférica denominado processo dinâmico. Na Tabela 1 estão apresentados os principais dados sobre os processos de síntese.

Tabela 1: Processos de síntese.

PROCESSO ESTÁTICO				
Ácido para regularizar o pH	**pH da** solução	**Temperatura**	**Pressão**	**Tempo (horas)**
Ácido Clorídrico (HCl)	2	90°C	Autógena	24, 48, 72, 168, 192, 216, 240 e 336
Ácido Clorídrico (HCl)	5	90°C	Autógena	24, 48, 72 e 168
Ácido Nitrico (HNO_3)	1	90°C	Autógena	24, 48, 72, 168, 192, 216, 240 e 338
PROCESSO DINÂMICO				
Ácido para regularizar o pH	**pH da** solução	**Temperatura (°C)**	**Pressão**	**Tempo (minutos)**
Ácido Clorídrico (HCl)	1	90°C ± 5	Atm	15, 30, 60, 120, 180, 240, 1440 e 2880
Ácido Nitrico (HNO_3)	1	90°C ± 5	Atm	15, 30, 60, 120, 180, 240, 1440 e 2881

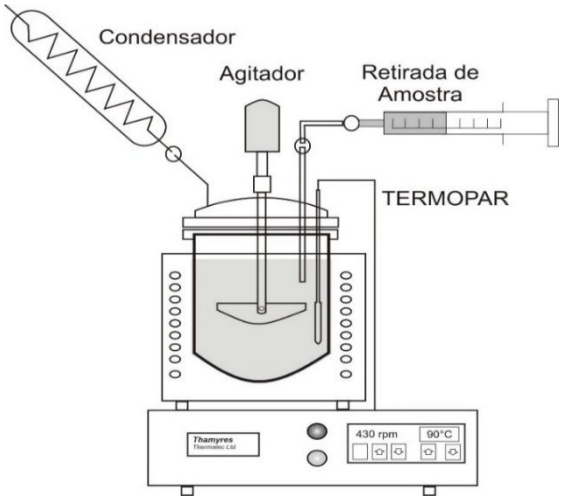
4.1.3 Processo estático

No processo de síntese hidrotérmica para a obtenção da argila estevensita a solução obtida foi acondicionada em um vaso de reação, com capacidade máxima de 100 ml. E em seguida colocada em estufa para a realização do ensaio, na temperatura de 90°C, pressão autógena e sem agitação, por períodos de 24, 48, 72, 168, 192, 216, 240 e 336 horas. Passado o tempo de sínteses, as amostras foram filtradas e lavadas com água destilada até pH ~ 7 e, em seguida, secas a 60 ºC por 24 h para serem caracterizadas.

4.1.4 Processo dinâmico

No processo dinâmico, como mostrado na Figura 11, a solução foi introduzida em um reator (ver Figura 11) e submetida à temperatura de 90°C ± 5°C, sob agitação constante. Aos 15, 30, 60, 120, 180, 240, 1440 e 2880 minutos, foram retiradas alíquotas de 20 ml da solução, as quais foram filtradas e lavadas imediatamente com água destilada até pH ~ 7 e, em seguida, secas a 60 ºC por 24 h para serem caracterizadas.

Figura 11: Esquema do processo de síntese dinâmico.



As amostras foram denominadas (Tabela 2) de acordo com o ácido, o pH e o tempo de síntese em que foram sintetizadas.

Tabela 2: Nomenclatura das amostras.

PROCESSO ESTÁTICO	
Ácido para regularizar o pH	**Nomenclatura**
Ácido Clorídrico (HCl)	EAC24, EAC48, EAC72,EAC168, EAC192, EAC216, EAC240 e EAC336
Ácido Clorídrico (HCl)	EAC524, EAC548, EAC572 e EAC5168
Ácido Nitrico (HNO_3)	EAN24, EAN48, EAN72, EAN168, EAN192, EAN216, EAN240 e EAN338
PROCESSO DINÂMICO	
Ácido para regularizar o pH	**Nomenclatura**
Ácido Clorídrico (HCl)	EACR15, EACR30, EACR60, EACR120, EACR180, EACR240, EACR1440 e EACR2880
Ácido Nitrico (HNO_3)	EANR15, EANR30, EANR60, EANR120, EANR180, EANR240, EANR1440 e EANR2880

E – Estevensita; AC – Ácido clorídrico; AN- Ácido Nítrico; 5 – pH; 24 – Tempo de síntese; R - Reator.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios – X (DRX)

As Figuras 12 (A-B), 13 (A-B), 14 (A-B), 15 (A-B) e 16 apresentam as curvas de difração de raios X de todas as argilas sintetizadas tanto no processo estático e dinâmico, com ácido nítrico e ácido clorídrico.

As curvas de raios X apresentados nas Figuras 12 (A-B) e 13 (A-B) são referentes as argilas sintetizadas no método estático, com ácido nítrico e com ácido clorídrico, respectivamente. Verifica-se que os padrões de DRX das amostras, apresentam um pico referente a distância basal d_{060}, 1,53 Å (2θ = 60,6°) típico de uma argila esmectita trioctaédrica. Observa-se que, as argilas exibem comportamento semelhante e são consistentes com os padrões de DRX (Em anexo) de uma argila estevensita sintética sugerido pelos picos em 2θ = 5,6º (15,78 Å), 19,8º (4,48 Å) e 34,6º (2,65 Å), como relatado na literatura (SYCHEV *et al.,* 2000; PASCUA *et al.,* 2010; HILDEBRANDO *et al.,* 2014). Esses valores também são semelhantes aos da argila estevensita natural, como observado por Herrero (2018) e Fernández (2018), onde a mesma apresenta espaçamento basal máximo a15,0 Å.

Nota-se a presença de alguns picos que diferem do padrão da estevensita, esses picos nas argilas EAN são referentes ao nitrato de sódio ($NaNO_3$) (JCPDS: 96-900-7555) e nas argilas EAC ao cloreto de sódio (NaCl) (JCPDS: 00-005-0628). Isso possivelmente pode ser atribuído a um processo não eficiente de lavagem da argila.

Além disso, observou-se que o aumento do tempo do processo hidrotérmico também é um fator determinante nas propriedades de cristalização da argila. Devido não ter ocasionado alteração na estrutura do material, porém gerado um aumento da intensidade e melhor definição dos picos em aproximadamente 2θ = 19º e 34º, isso provavelmente deve ocorrer devido uma melhoria na cristalinidade e/ou devido ao tamanho e empilhamento de partículas (KLOPROGGE et al., 2002; HILDEBRANDO et al., 2014).

Figura 12: Curvas de raios X (A-B) das argilas sintetizadas no método estático com ácido nítrico (EAN).

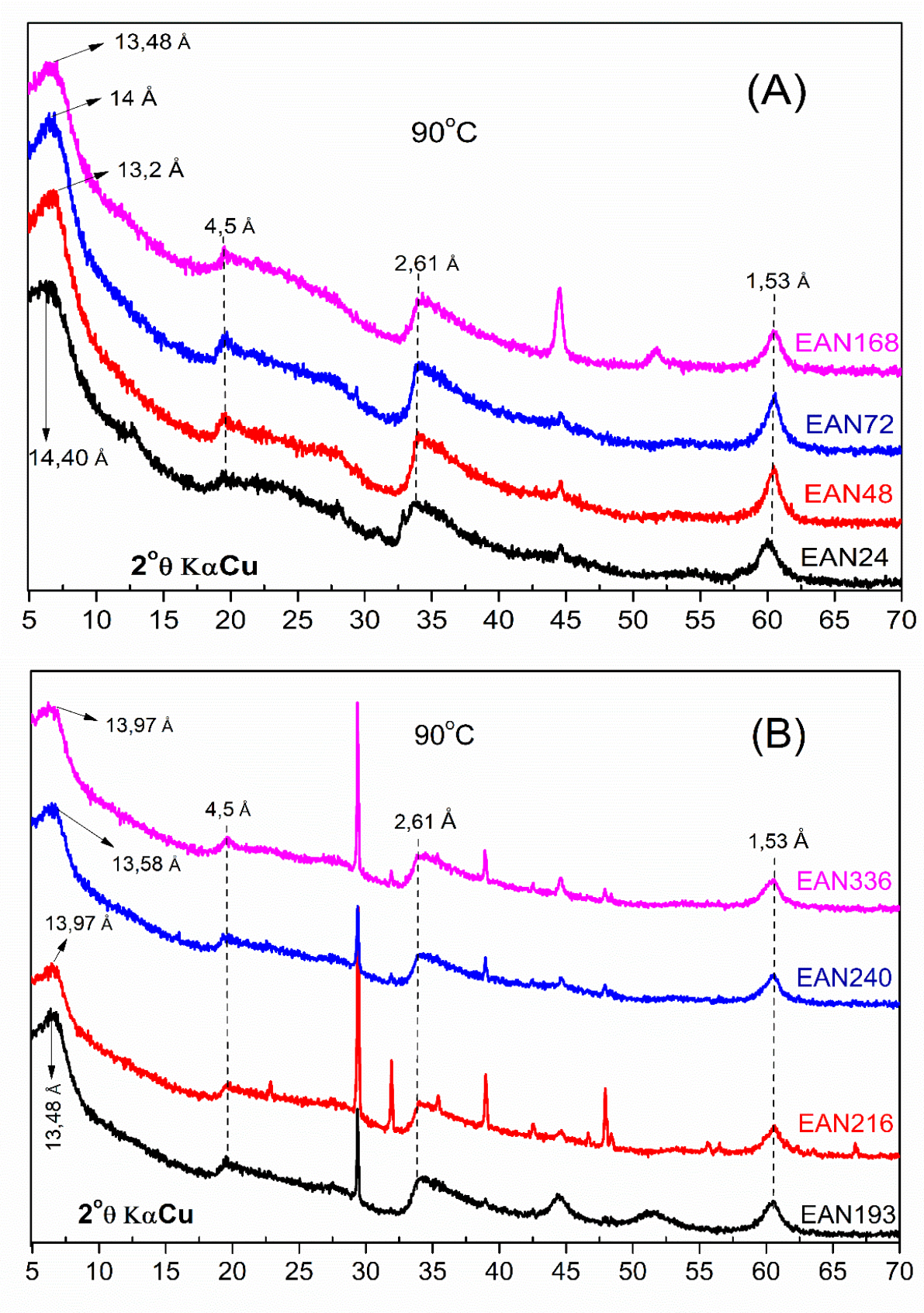
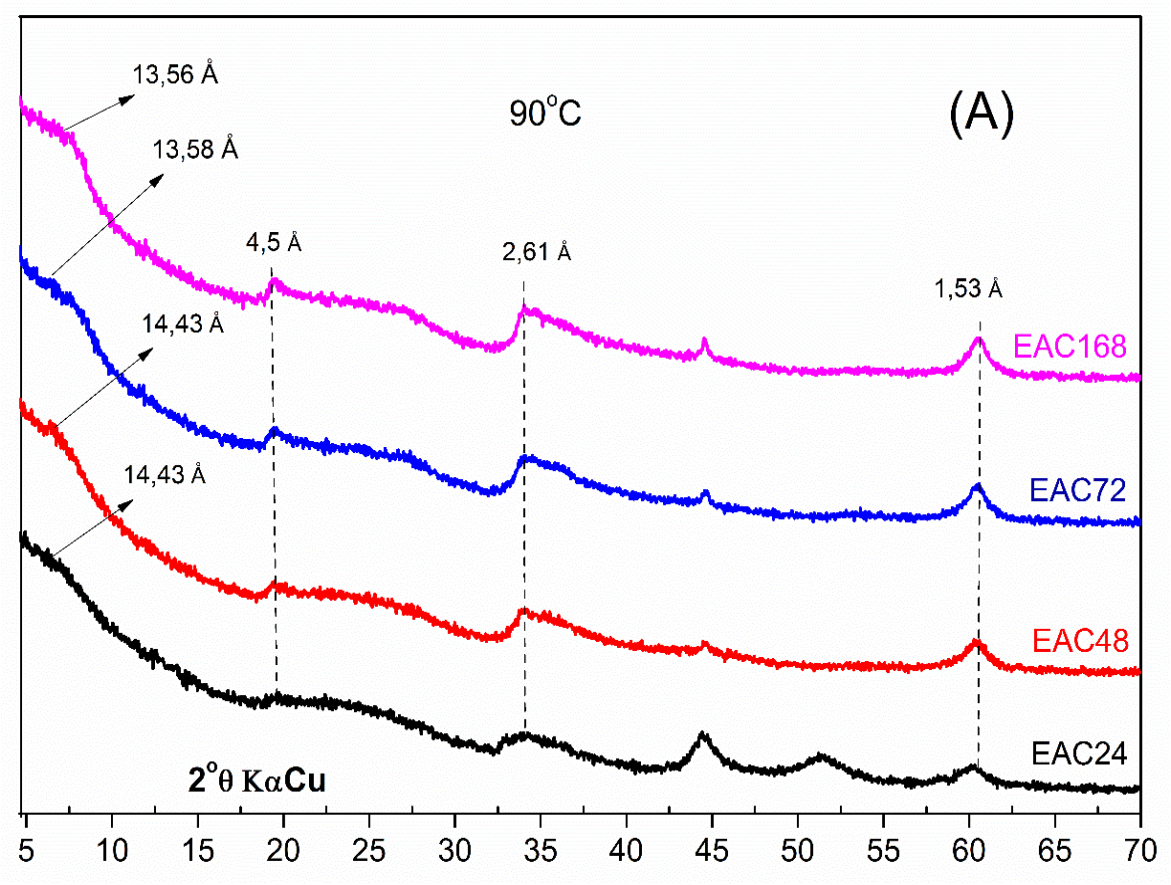
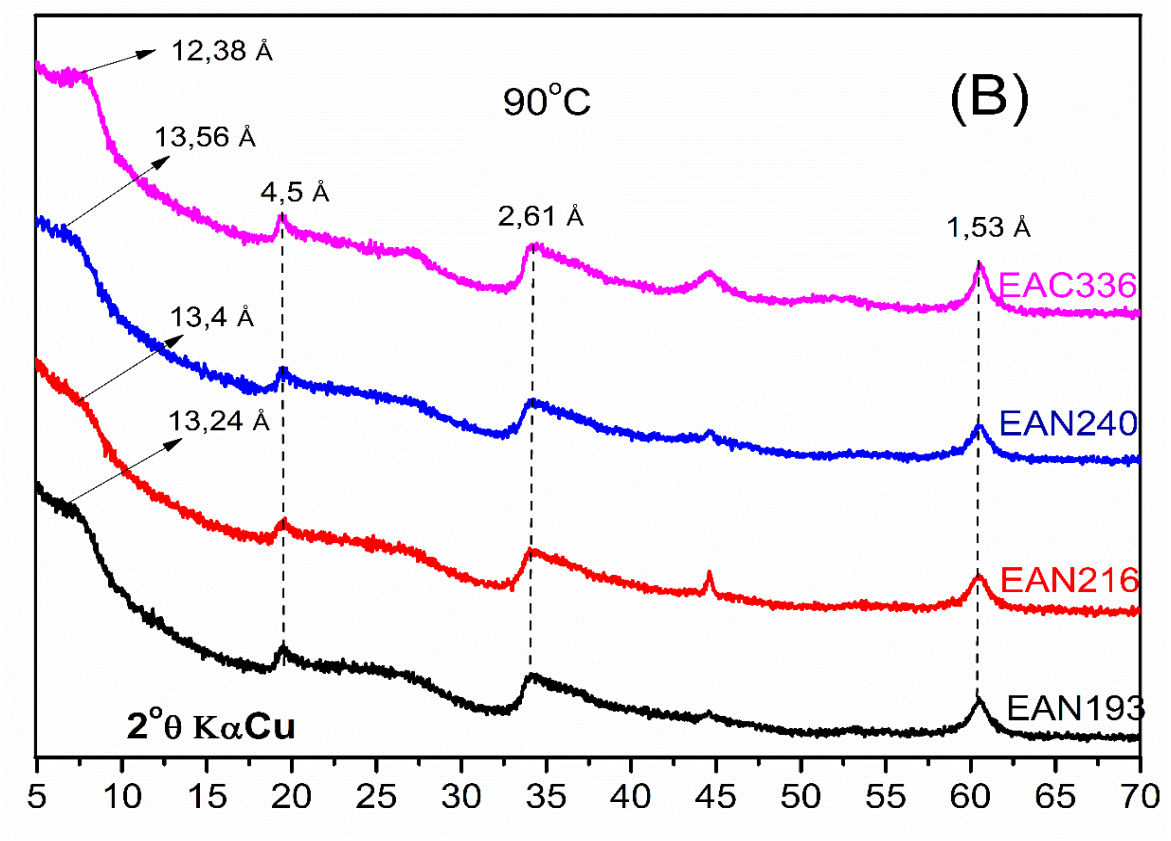


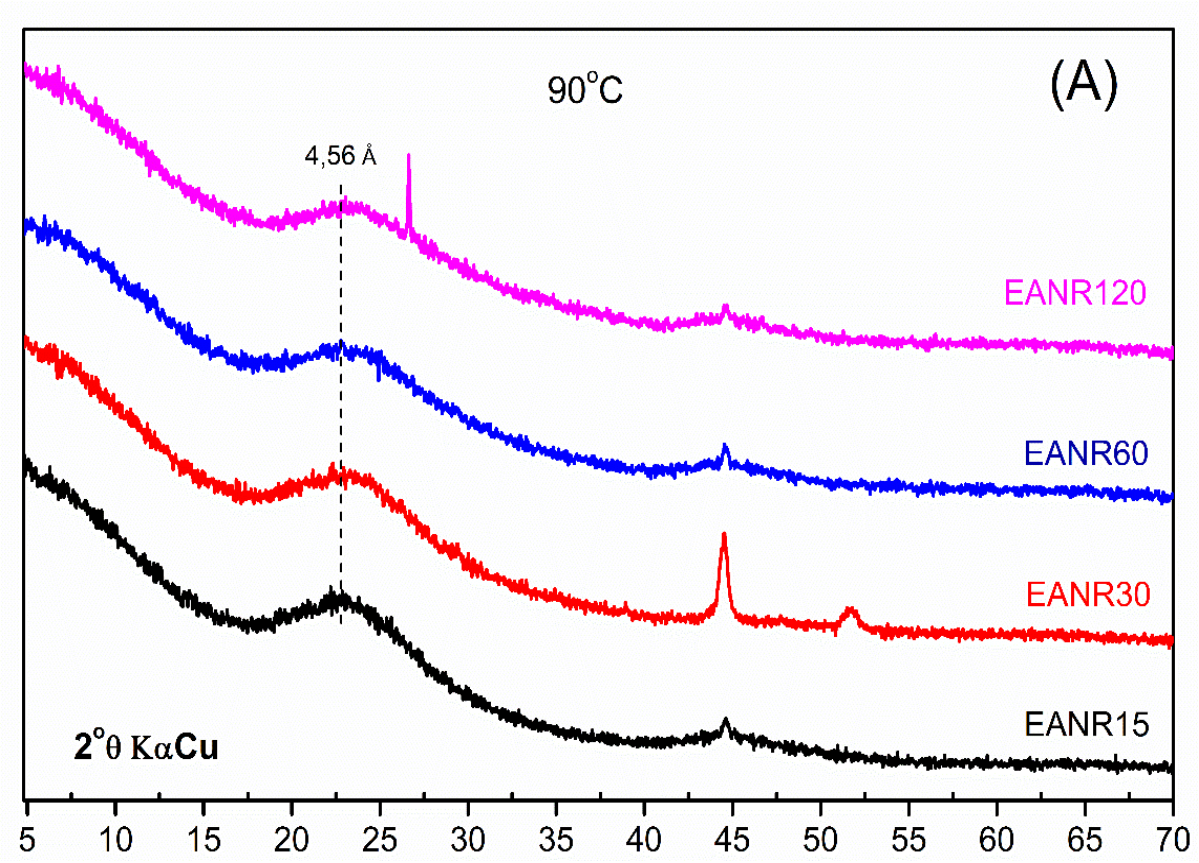
Figura 13: Curvas de raios X (A-B) das argilas sintetizadas no método estático com ácido clorídrico (EAC).





Nas Figuras 14 (A-B) e 15 (A-B) estão apresentadas as curvas de raios X das argilas produzidas no método dinâmico com ácido nítrico (Figura 14 (A-B)) e com ácido clorídrico (Figura 15 (A-B)). Observa-se que os padrões característicos da argila estevensita só são observados em tempos mais elevados de síntese (24 e 48 horas). Isso provavelmente se deve ao fato de que tempos menores a uma temperatura de 90 °C de síntese não terem sido suficientes para que os reagentes reajam e produzam a argila estevensita. Segundo a Engelhard Corporation (2006) o tempo de reação depende fortemente da temperatura e da pressão, maiores temperaturas permitem tempo de sínteses menores.

Figura 14: Curvas de raios X (A-B) das argilas sintetizadas no método dinâmico com ácido nítrico (EANR).



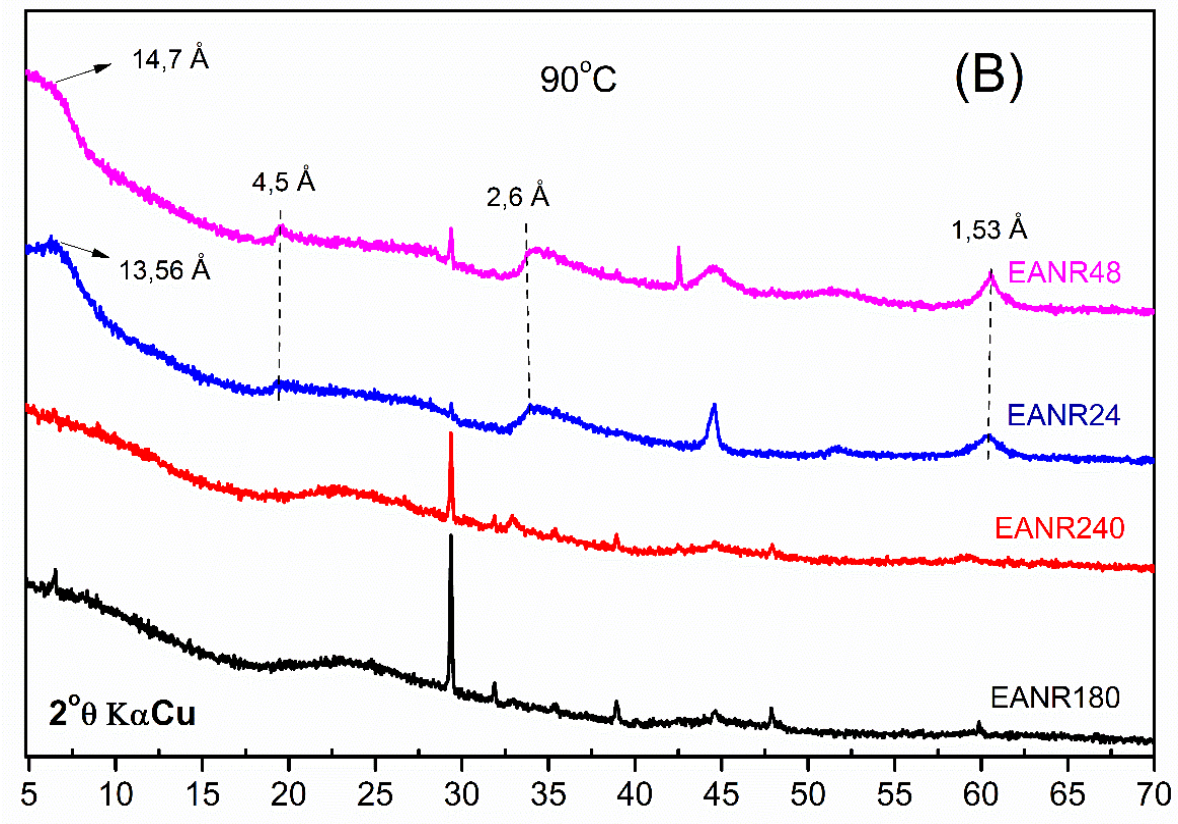
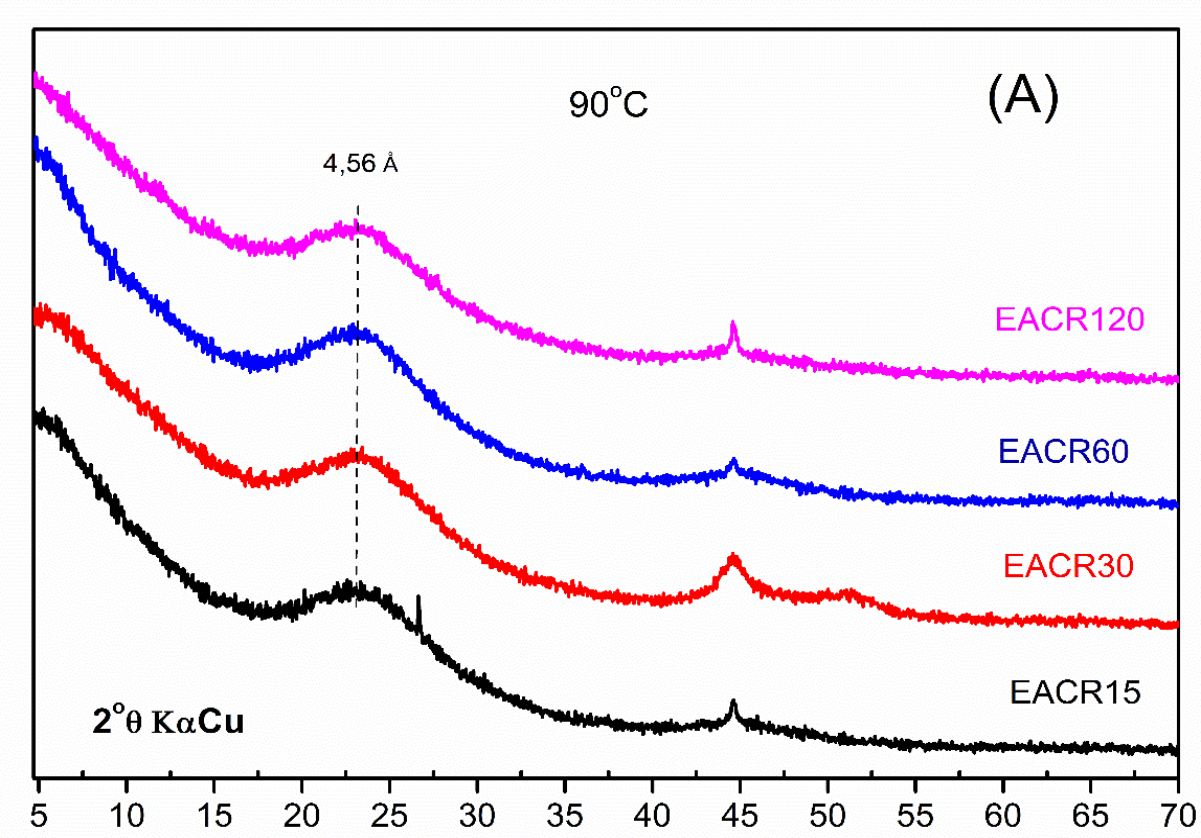
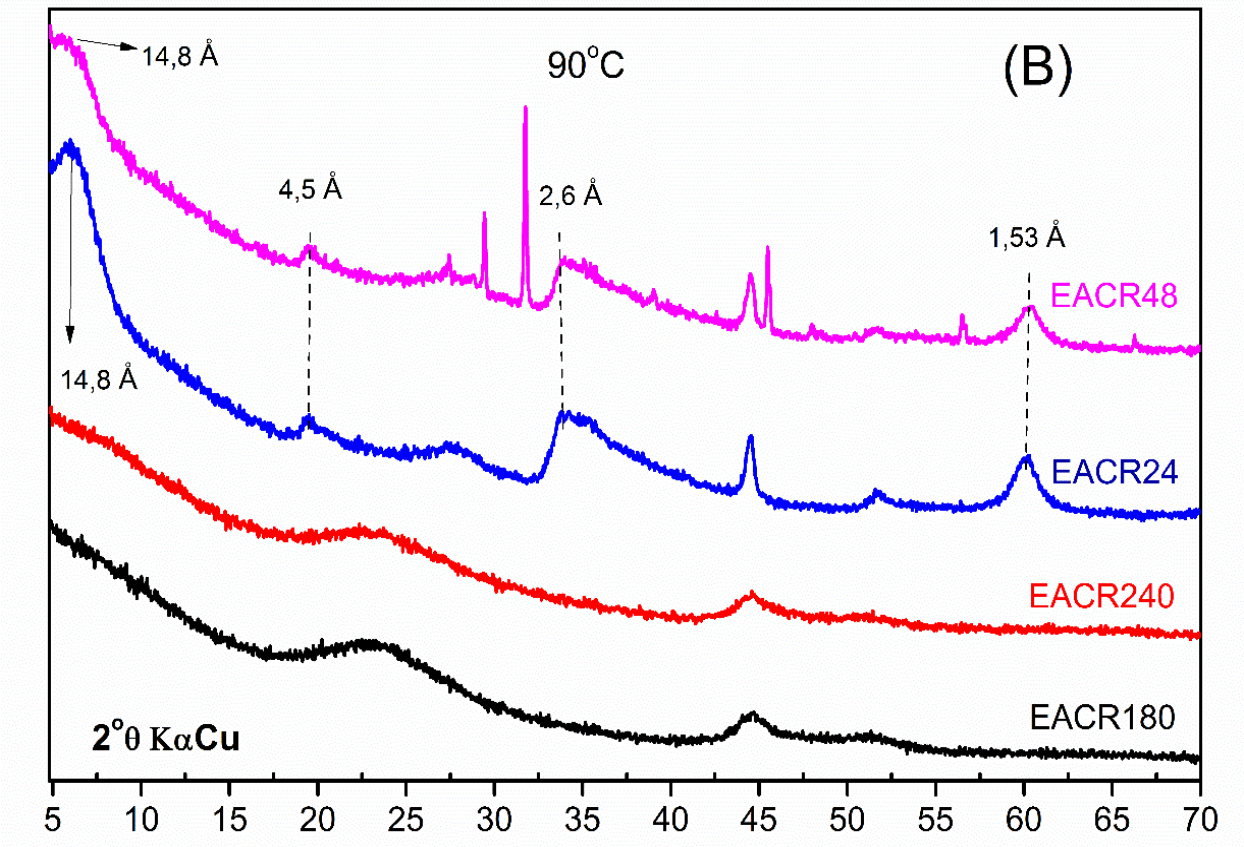


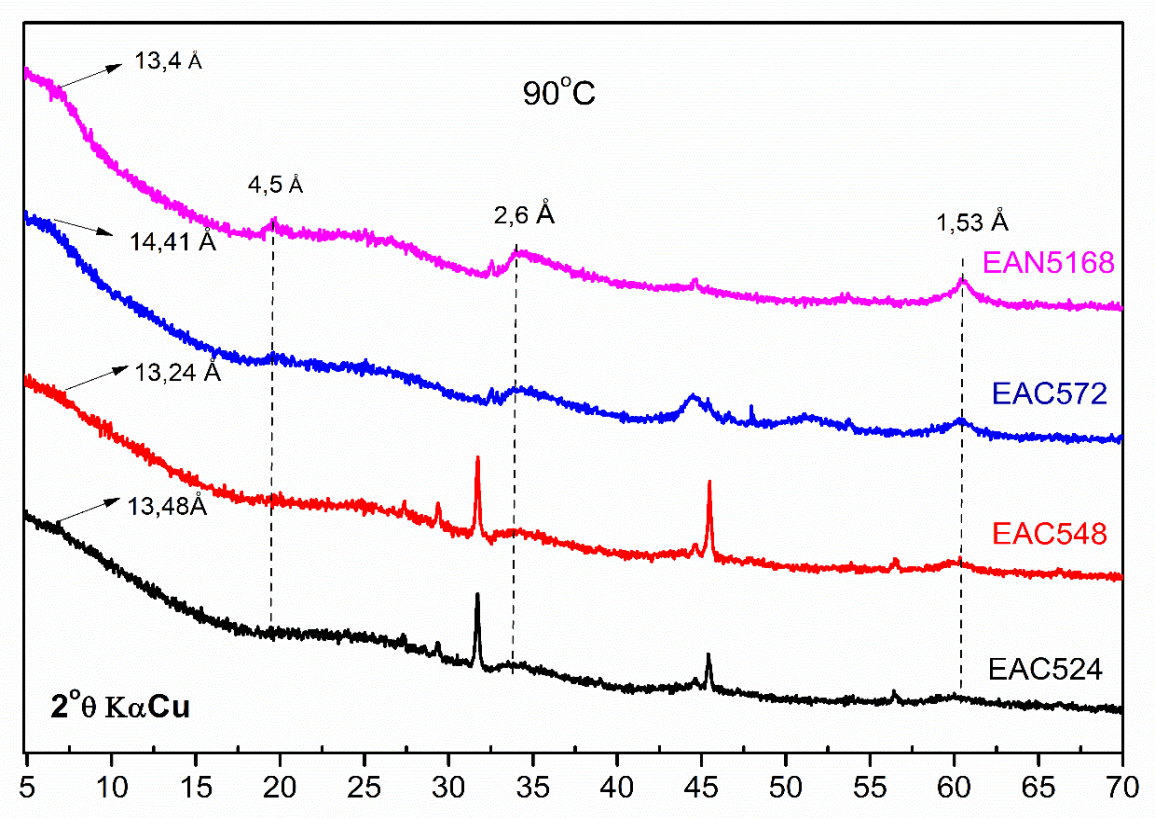
Figura 15: Curvas de raios X (A-B) das argilas sintetizadas no método dinâmico com ácido clorídrico (EACR).





Na Figura 16 está apresentado o difratograma da argila obtida com pH 5 (onde, esse pH foi regulado com ácido clorídrico). Observa-se que a curva de raios X obtida não apresenta um padrão cristalino tão definido como observado nas argilas obtidas com solução ácida, confirmando o que foi descrito na literatura que as obtidas com pH acima da faixa de 1~2 resultam em uma argila estevensita com uma menor definição dos picos característicos (ENGELHARD CORPORATION, 2006).

Figura 16: Difratograma das argilas sintetizadas com pH Básico (HCl).



Através das curvas de raios X é possível observar que no geral foi obtido um padrão característico da argila estevensita nos dois métodos de síntese e para os dois ácidos utilizados para regularização do pH inicial da solução. Indicando assim que é possível se obter a argila estevensita utilizando o ácido clorídrico, no lugar do ácido nítrico, para produção da mesma. Sendo um fato bastante importante, visto que o ácido clorídrico é de mais fácil comercialização para a produção em larga escala que o ácido nítrico.

Com base nos resultados da análise de DRX das argilas sintetizadas, foram levadas em consideração as amostras que formaram a argila estevensita e apresentaram melhores cristalinidades em um tempo menor de síntese, assim, foram escolhidas 10 amostras (EAN24, EAN48, EAN72, EAC24, EAC48, EAC72, EANR24, EANR48, EANCR24 e EACR48) para serem realizadas as análises posteriores.

5.2 Tratamento com Etilenoglicol

Afim de verificar a expansibilidade das argilas esmectíticas sintetizadas, as amostras selecionadas foram submetidas a saturação em vapor de etilenoglicol. A tabela 3 apresenta os espaçamentos basais 001 para as argilas após submetidas a saturação de etilenoglicol. Observa-se, que no geral as amostras apresentaram uma expansão interlamelar após o tratamento com etilenoglicol, resultado compatível com o obtido por BRINDLEY, DAVID, e WAN, 1977; KLOPROGGE *et al.,* 2002; FRANCO *et al., 2016;* FERNÁNDEZ *et al.,* 2018. Caracterizando uma expansibilidade das argilas observada pelo aumento pico 001 (relacionado ao argilomineral esmectítico). Um comportamento consistente com o de uma argila esmectita típica (YOKOYAMA *et al.,* 2006; PASCUA *et al.,* 2010). Ainda foi possível observar, que a amostra EACR24 apresentou pequena alteração do pico 001 e que na amostra EACR48 não foi possível identificar o pico 001 após a saturação com etilenoglicol. Esse comportamento pode estar relacionado com a presença de impurezas (como observado na análise de DRX, devido à má eficiência da lavagem das argilas), provocando um baixo grau de expansão das mesmas (DALACORTE, 2017) ou a um elevado grado de desordem das placas após a cristalização.

Tabela 3: Espaçamentos basais (001) das argilas sintéticas sob saturação em etilenoglicol.

AMOSTRAS	***d*(001) (Å)**	***d*(001) ETILENOGLICOL (Å)**
EAN24	13,2	16,0
EAN48	13,3	16,4
EAN72	14,0	18,0
EAC24	14,4	17,0
EAC48	14,4	16,0
EAC72	14,0	16,0
EANR24	14,0	14,0
EANR48	15,0	16,0
EACR24	15,0	-
EACR48	15,0	15,1

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As Figuras 17, 18, 19 e 20 apresentam os espectros na região do infravermelho das argilas produzidas no método estático com ácido nítrico (EAN) e ácido clorídrico (EAC) e no método dinâmico com ácido nítrico (EANR) e com ácido clorídrico (EACR), respectivamente.

Os espectros de infravermelho obtidos, apresentam-se semelhantes em sua maior parte. As bandas localizadas em torno de 3649 e 3400 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento do OH da argila. Como relatado por Madejová (2003), esta característica é típica de esmectitas trioctaedricas. A banda de 1624 cm^{-1} corresponde à vibrações de estiramento do grupo OH relacionada à água adsorvida presente na esmectita (KLOPROGGE et al., 2002; YOKOYAMA et al., 2006; FRANCO et al., 2016). A banda em torno de 1085 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento das ligações do tipo Si-O (YOKOYAMA et al., 2006; FRANCO et al., 2016; MADEJOVÁ, 2003) e a banda em 682 cm^{-1} corresponde à vibração da ligação Si-O-Zn nas folhas tetraédricas (KLOPROGGE et al., 2002; HIGASHI, MIKI e KOMARNENI, 2002; YOKOYAMA et al., 2006). Além disso, nota-se que a banda 1085 cm^{-1} apresenta uma diminuição na sua intensidade e fica menos difusa com o aumento do tempo, isso possivelmente indica uma forte coordenação com o íon metálico zinco (KLOPROGGE et al., 2002).

Figura 17:Espectros de FTIR das argilas EAN método estático.

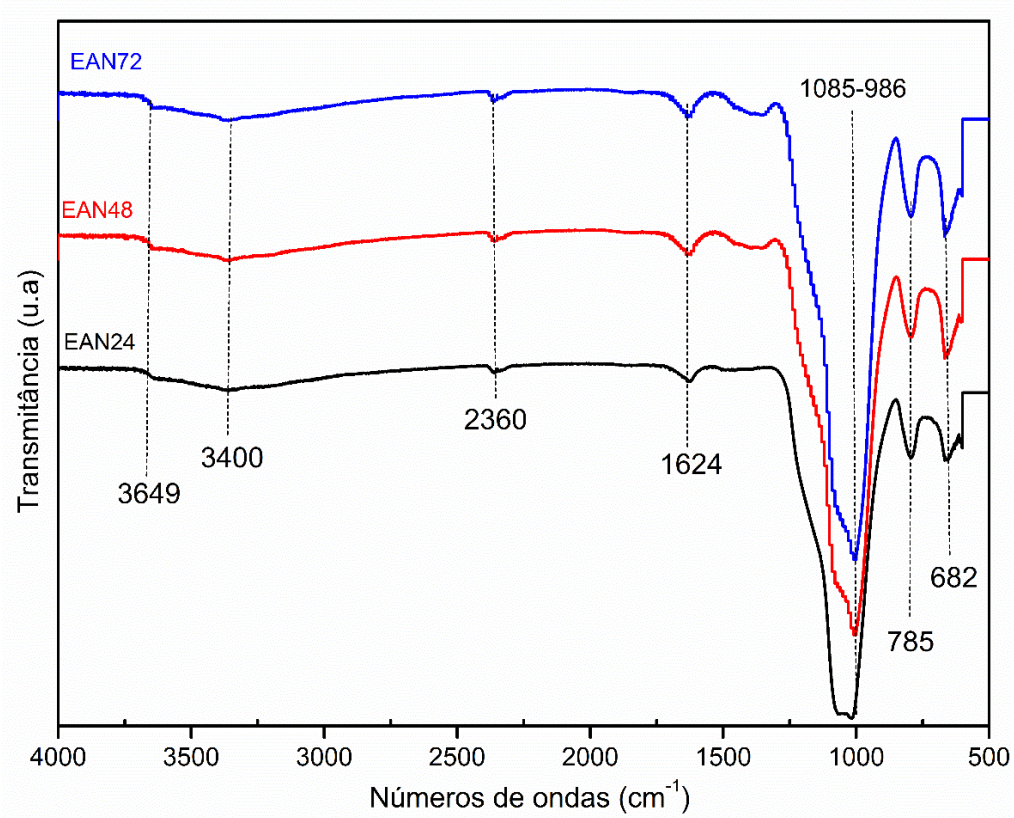
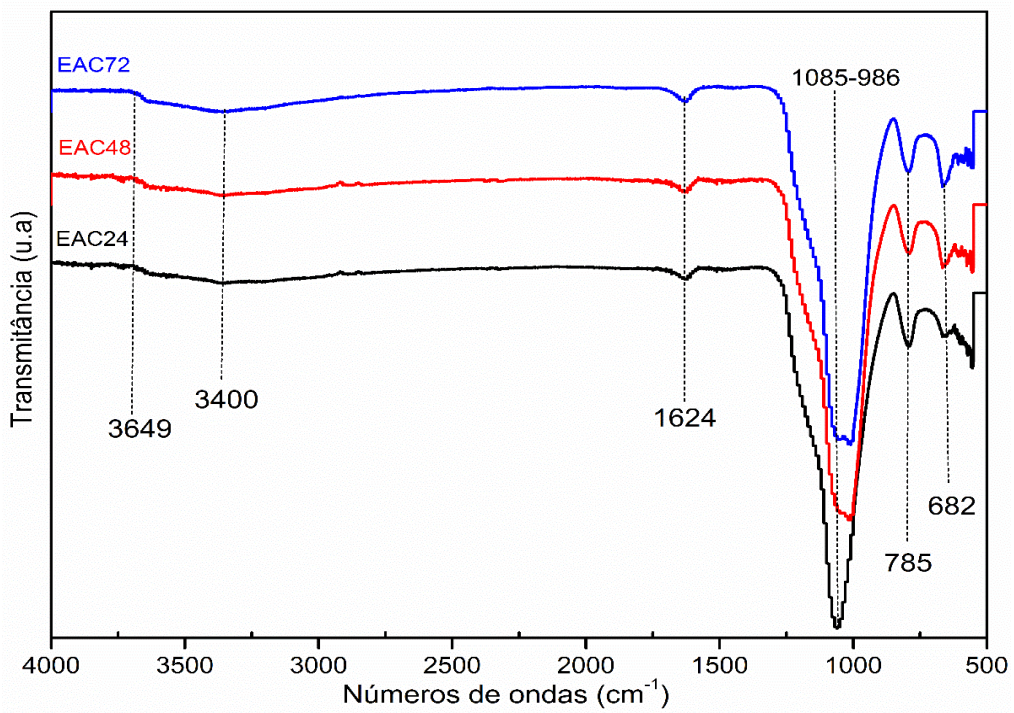


Figura 18:Espectros de FTIR das argilas EAC método estático.



Comparando os espectros de todas as argilas, pode-se notar que não houve mudanças significativas quanto às bandas específicas do argilomineral, porém foi

observado o aparecimento de três bandas na faixa de 3450 – 3000 cm^{-1} para as argilas EANR24 e EACR48, Figura 19 e 20, respectivamente, que provavelmente ocorrem devido à presença de moléculas de água que foram adsorvidas em diferentes ambientes (FRANCO et al., *2016)*. As bandas de 1382 cm^{-1} possivelmente estão relacionadas com produtos de reação de ureia e nitrato não dissolvido (KLOPROGGE et al., 2002; FRANCO et al., 2016).

Figura 19: Espectros de FTIR das argilas EANR método dinâmico

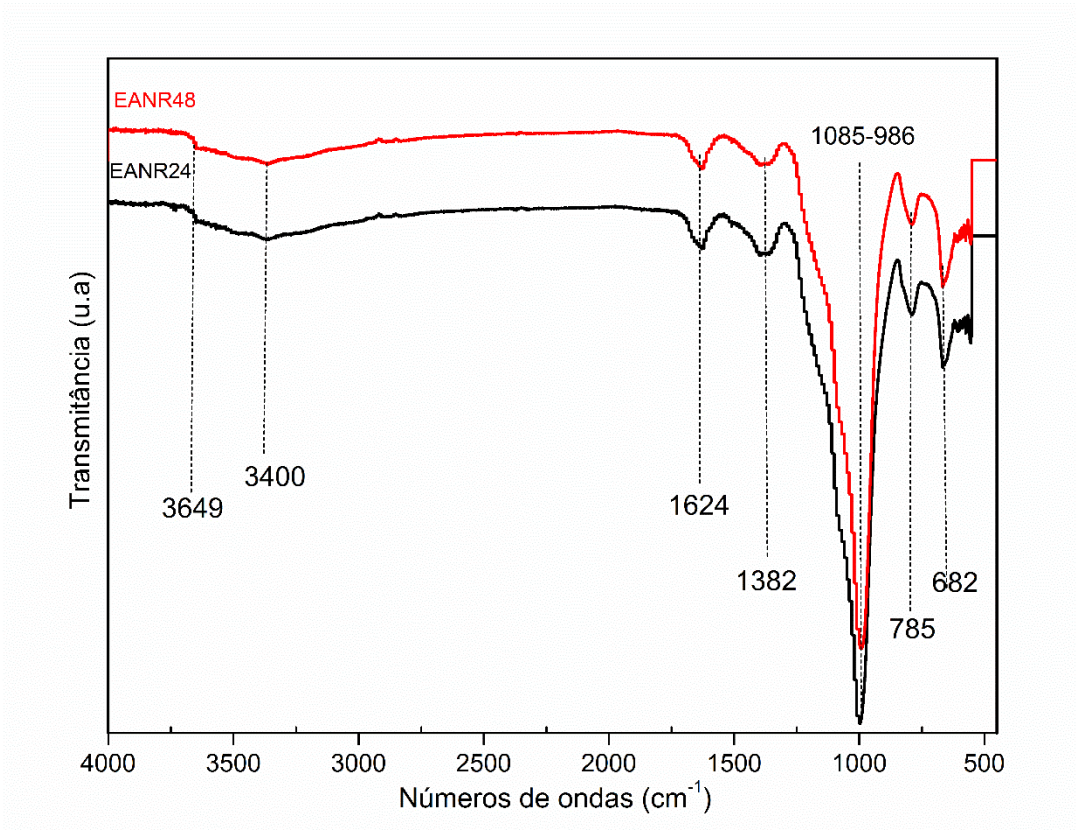
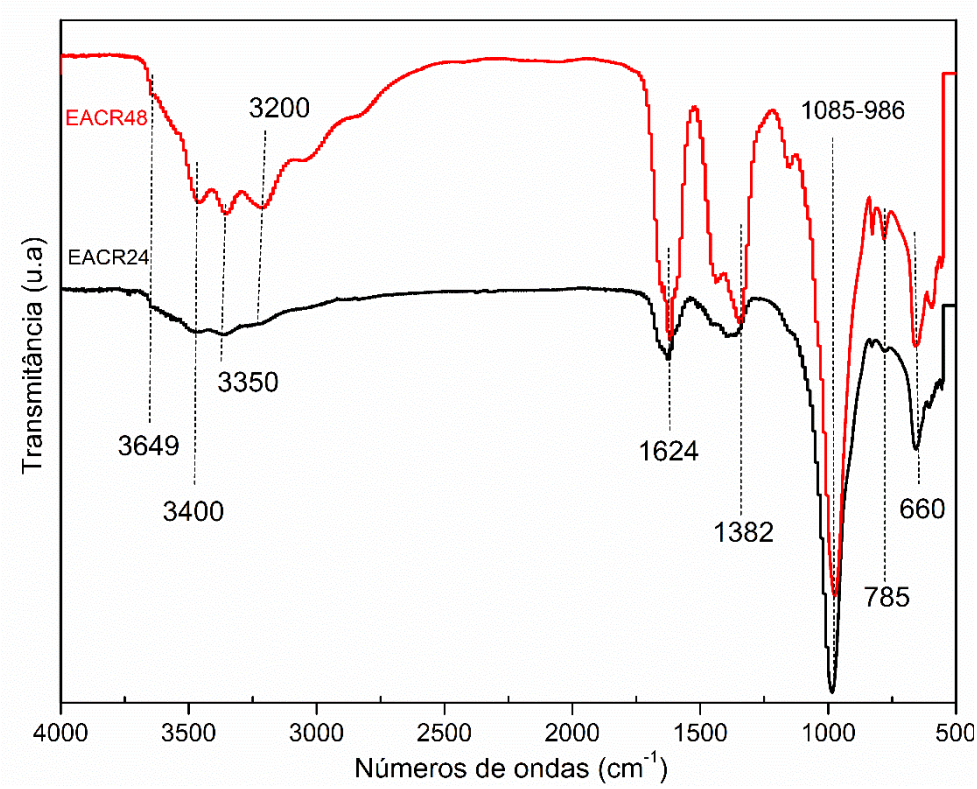


Figura 20: Espectros de FTIR das argilas EACR método dinâmico.



5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG - MEV)

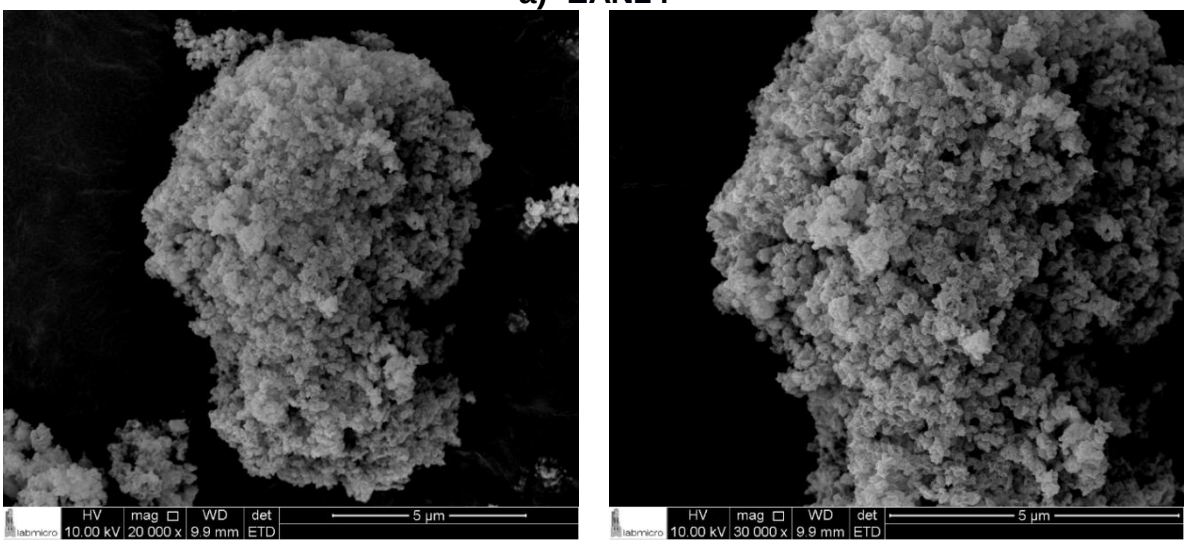
A Figura 21 (a-h) apresenta as imagens de MEV das argilas. Pelas micrografias foi possível observar que as argilas têm um comportamento similar. O material parece bastante uniforme, com faces regulares (característica de materiais cristalinos) e com estrutura porosa (ROELOFS e BERBEN, 2006). Observam-se, nos menores tempos de síntese, pequenas partículas regulares e uniformes com dimensões da ordem de nanômetros e diâmetros de aproximadamente 200 nm, que tendem a agregar-se e enrolar-se nas bordas das placas mais finas, uma estrutura típica de argilas do grupo das esmectitas (SOUZA SANTOS, 1989; BENHAMMOU et al., 2005). Um comportamento semelhante foi verificado por outros autores (PASCUA et al., 2010; HIDELBRANDO et al., 2016; SRIVASTAVA, FUJITA e ARAI, 2009). À medida que o tempo de síntese aumenta, o tamanho das partículas dos aglomerados diminui (diâmetros de aproximadamente 100 nm) e a estrutura lamelar típica das esmectitas torna-se mais visível. Este resultado é importante, pois as argilas naturais geralmente apresentam diâmetros superiores a 1 micrômetro. E além disso, provocam uma melhor dispersão entre polímero e argila (ROELOFS e BERBEN, 2006).

Nota-se que não ocorreram mudanças apreciáveis na morfologia das partículas das argilas produzidas com ácido nítrico e com ácido clorídrico. Indicando que a utilização do ácido clorídrico na síntese não provoca alteração na morfologia da argila, corroborando com os resultados obtidos na análise de DRX.

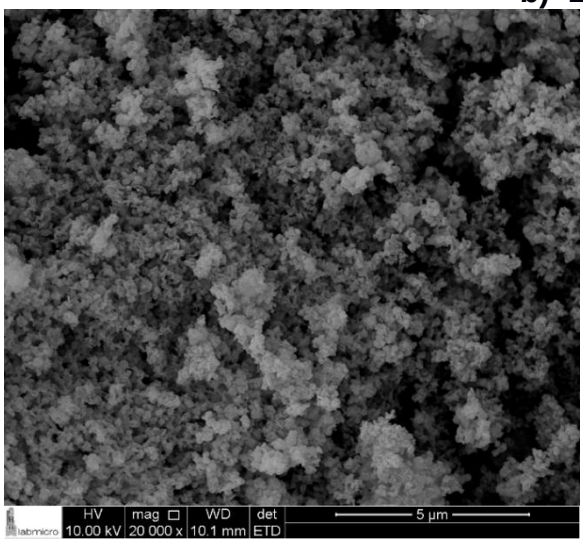
Também é possível observar que nas micrografias das argilas produzidas pelo método dinâmico, fica mais visível a presença de aglomerados maiores. Que aparentam ter várias camadas empilhadas de muitas folhas menores e mais finas, de tamanho nanométrico (NASCIMENTO, 2015). O aparecimento dessa morfologia, pode estar relacionado com à presença da agitação, e/ou, a secagem realizada na argila durante o processo de síntese dinâmico, o que pode ter provocado uma maior aglomeração das partículas das argilas nesse método (PASCUA et al., 2010).

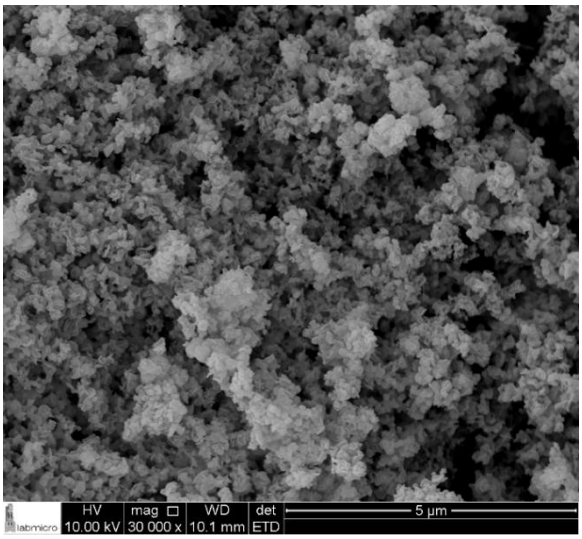
Figura 21: Micrografias de MEV das argilas

a) EAN24

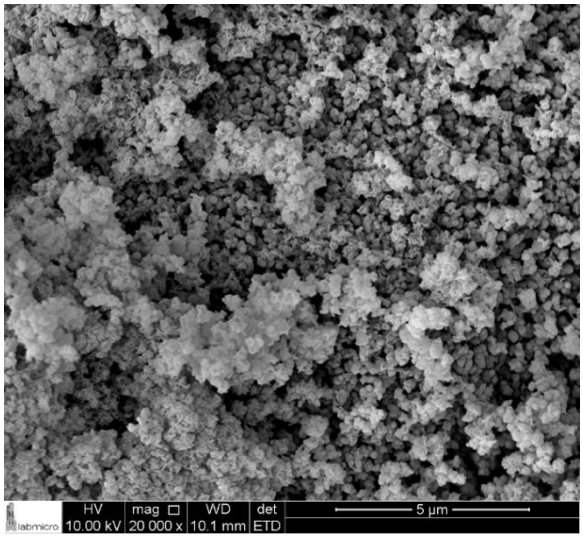


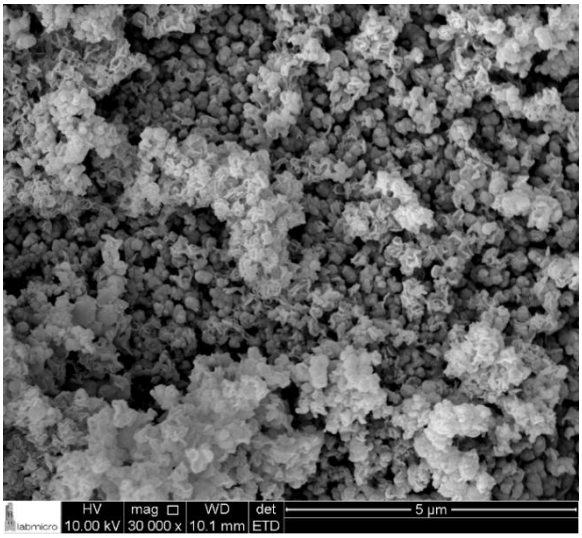
b) EAN48



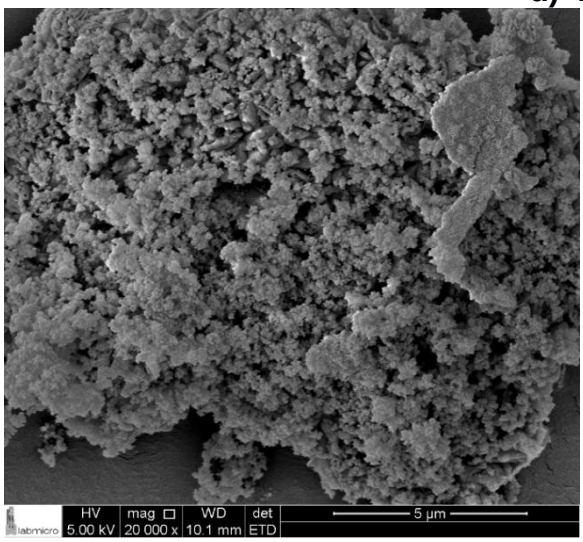


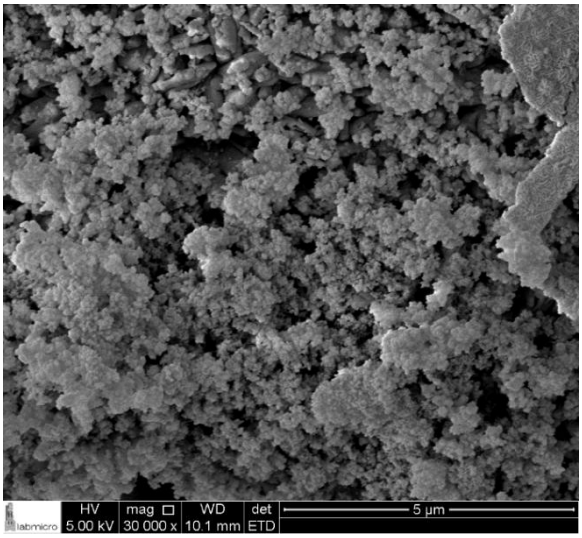
c) EAN72



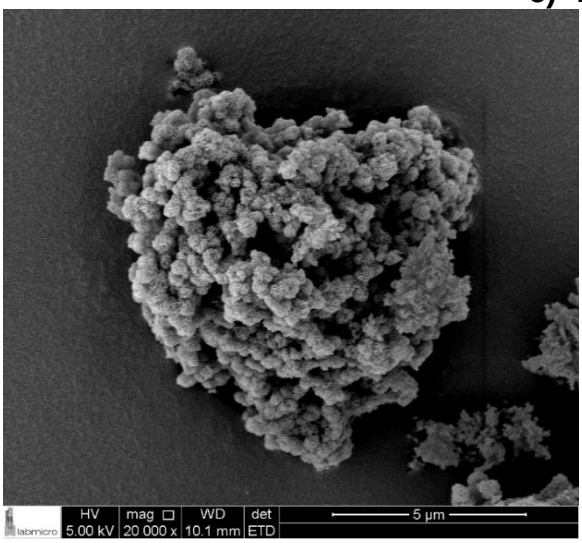


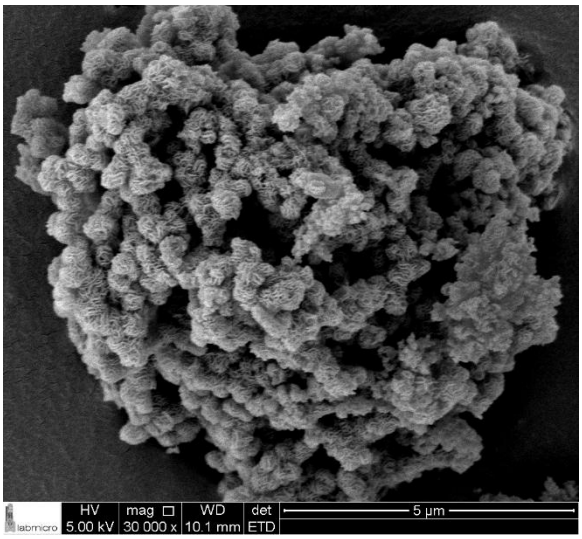
d) EAC24



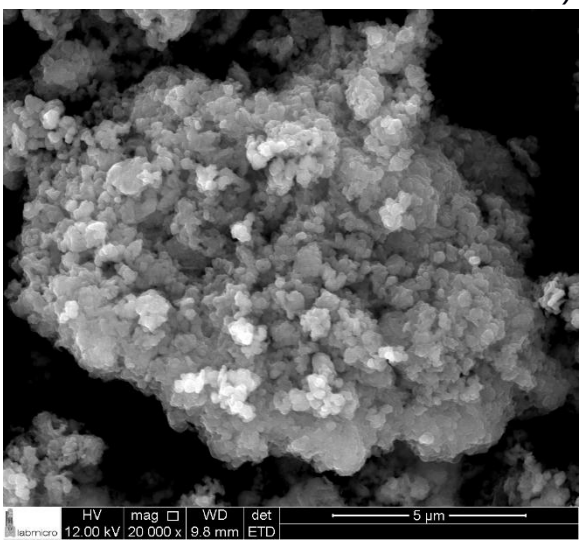


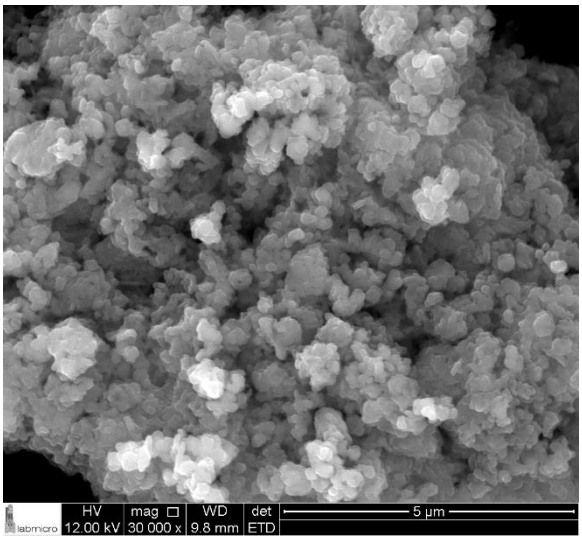
e) EAC48



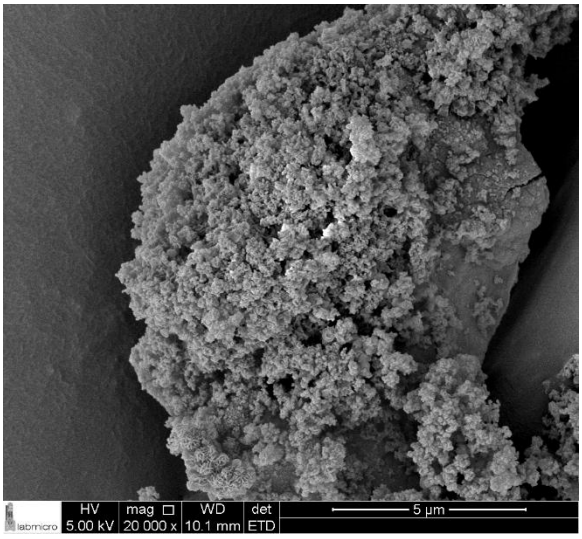


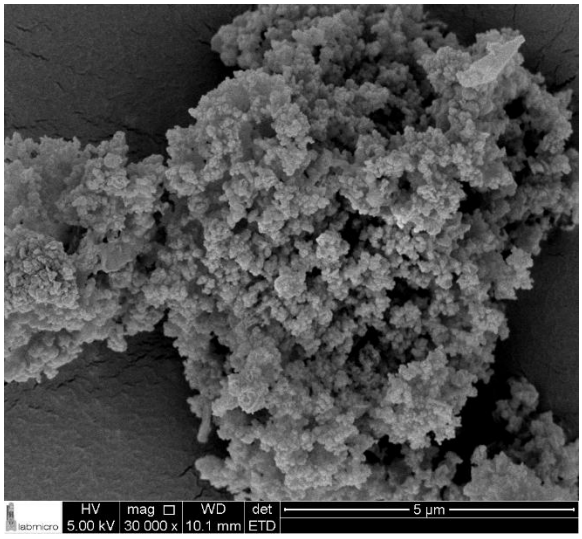
f) **EAC72**



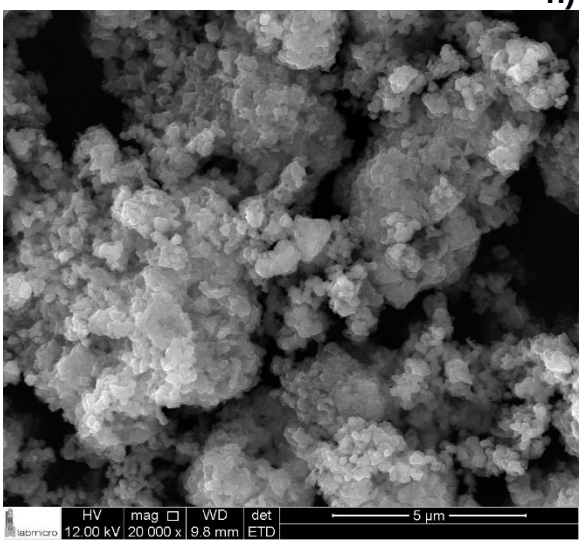


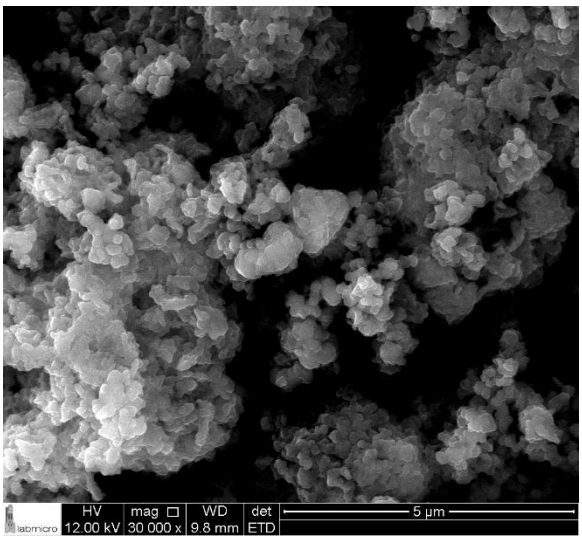
g) EANR24



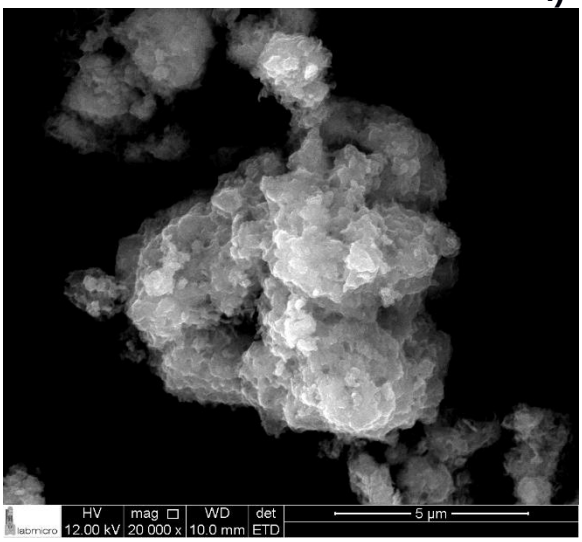


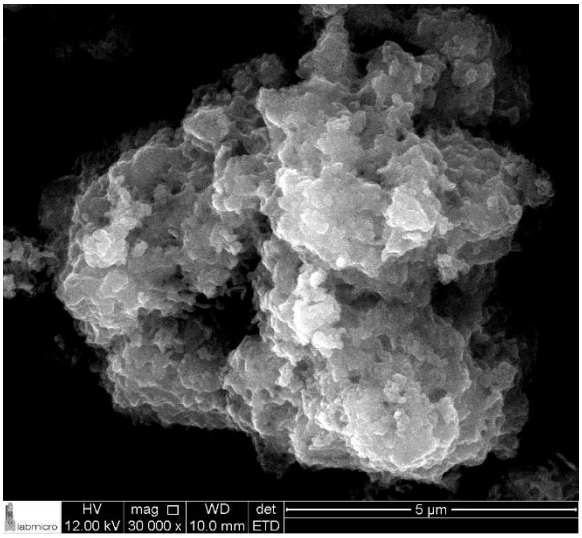
h) EANR48



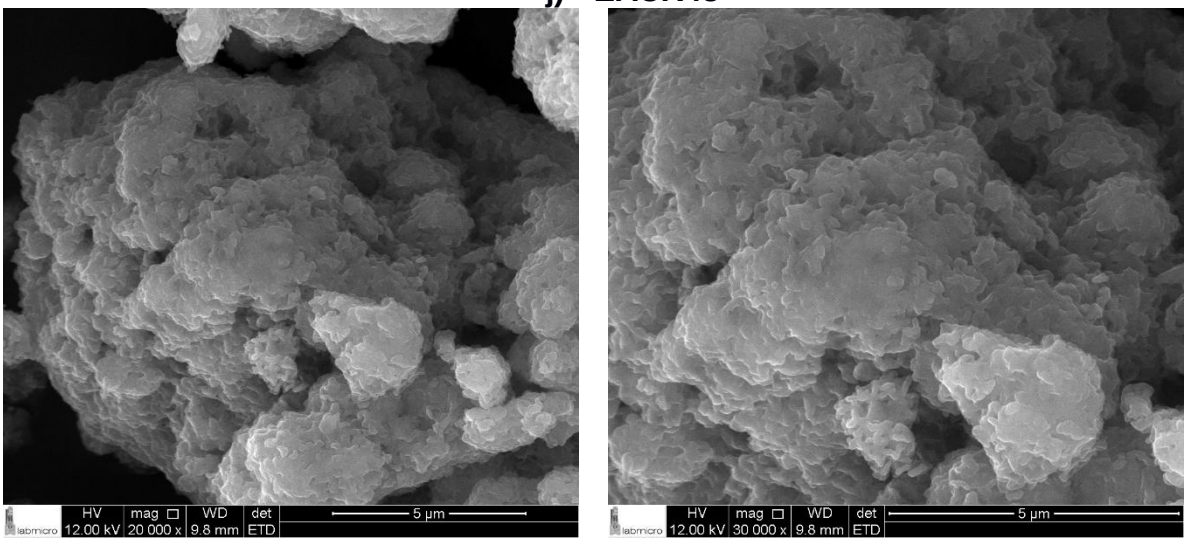


i) EACR24





j) EACR48

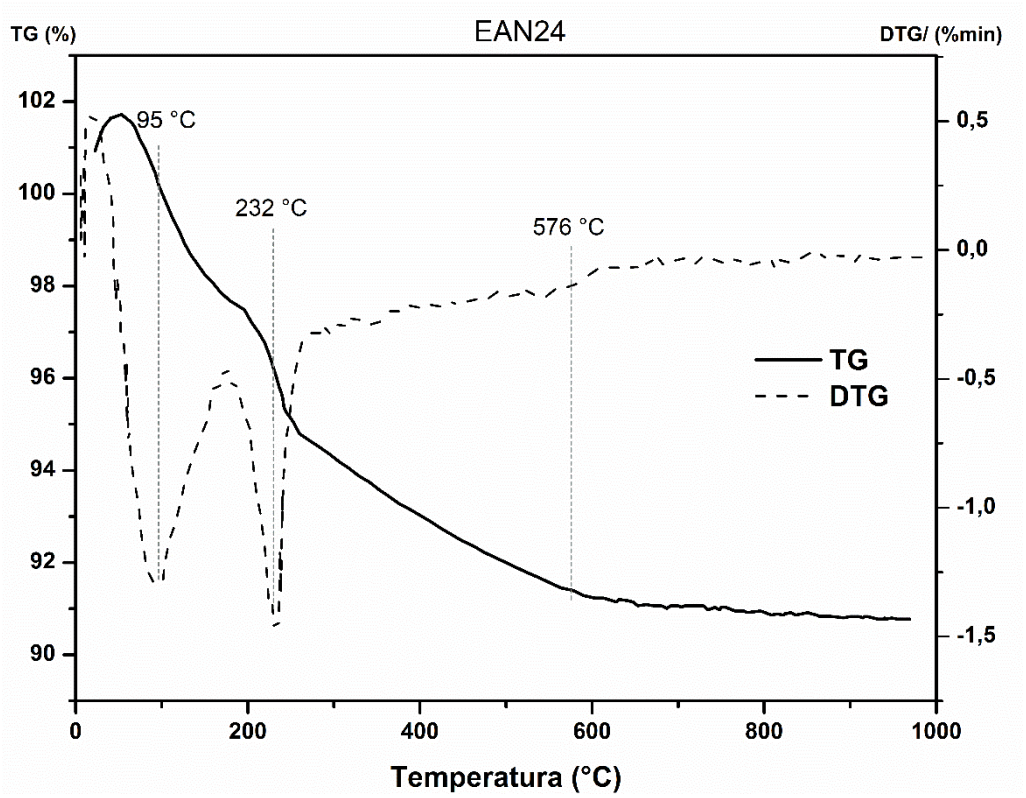


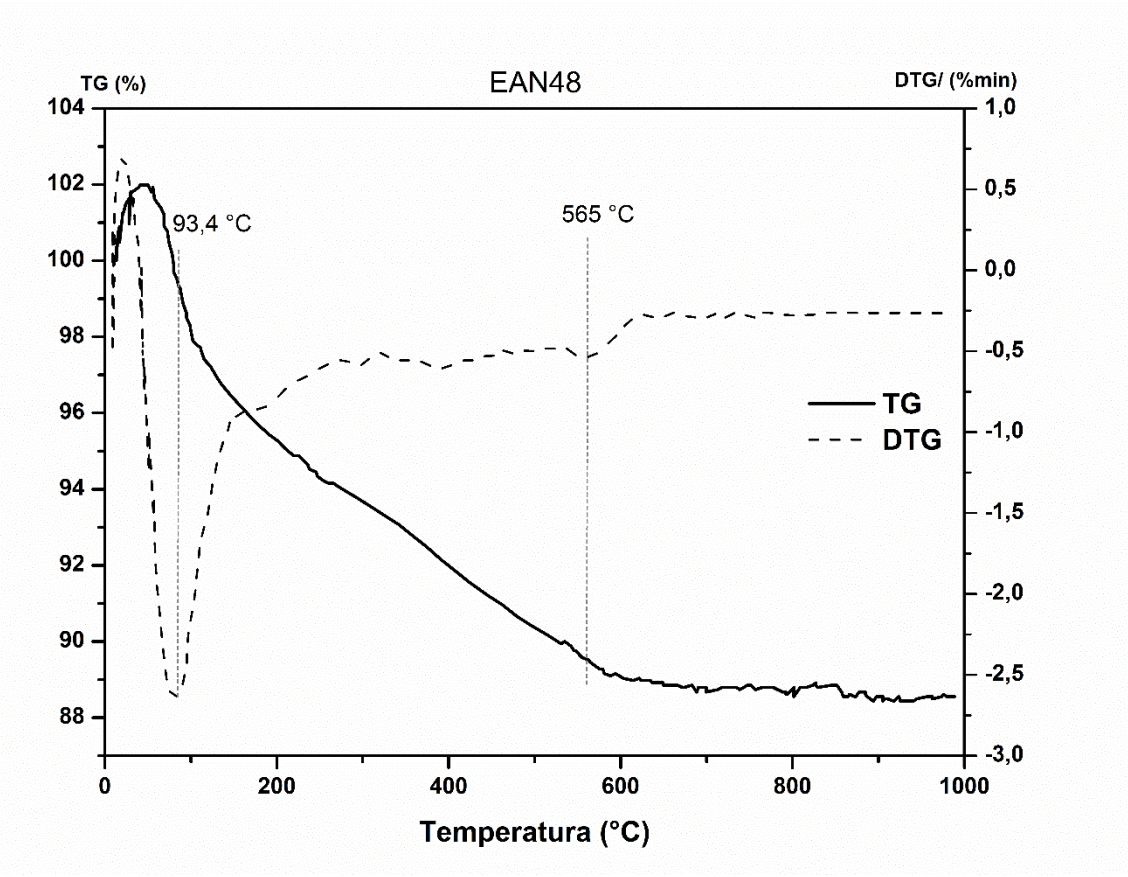
5.5 Análise térmica e Diferencial (TG/ DTG)

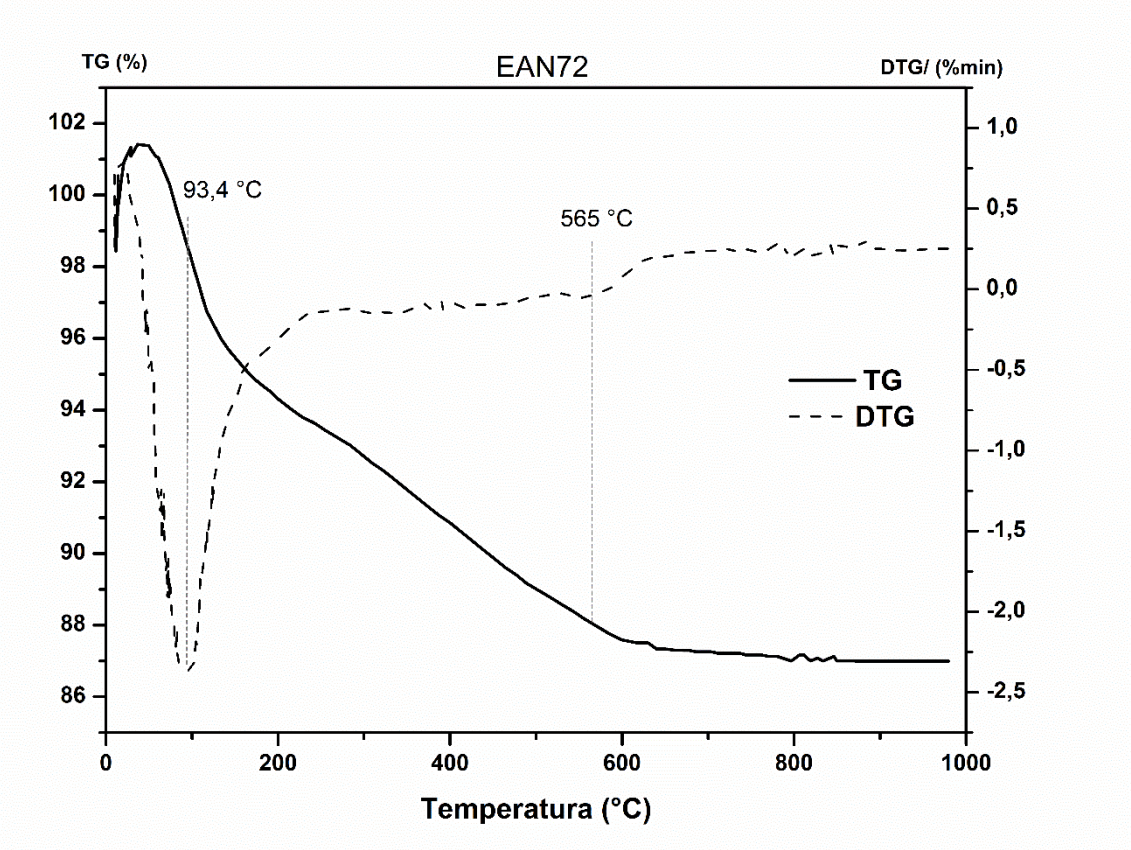
As curvas TG/DTG para todas as argilas sintéticas estão apresentadas nas Figuras 22, 23, 24 e 25. Observa-se que o comportamento térmico das argilas apresenta a mesma tendência para todas as composições e exibem as características da estevensita. Contudo, apresentam algumas diferenças em temperaturas maiores.

Para todas as argilas foi identificado um pico intenso na faixa de 80 ~ 95° C que indica a perda de água adsorvida da argila (SOUZA SANTOS, 1989), indicado a desidratação da argila estevensita (BEJJAOUI et al., 2010), esse comportamento também foi observado por Higashi, Miki e Komarneni, (2007). Entretanto, também foi observado que as argilas apresentaram uma pequena variação no pico de desidratação, dentro da faixa de temperatura de 80 ~ 95° C, segundo Petit, Highi e Decarreau (2008) isso provavelmente ocorre devido a heterogeneidade dos cátions interlamelares (Na^{+}, Zn^{2+}) e/ ou à desidratação de algum gel residual.

Figura 22: Curvas termogravimétricas das argilas sintetizadas EAN nos tempos de 24, 48 e 72 horas.



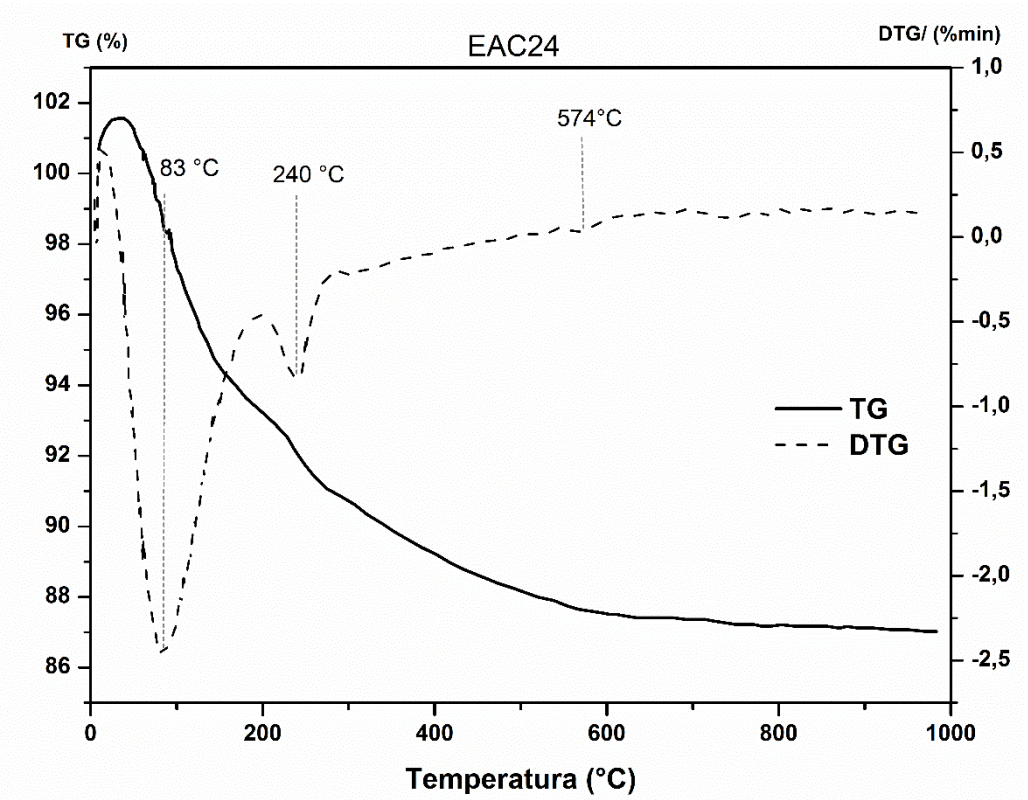


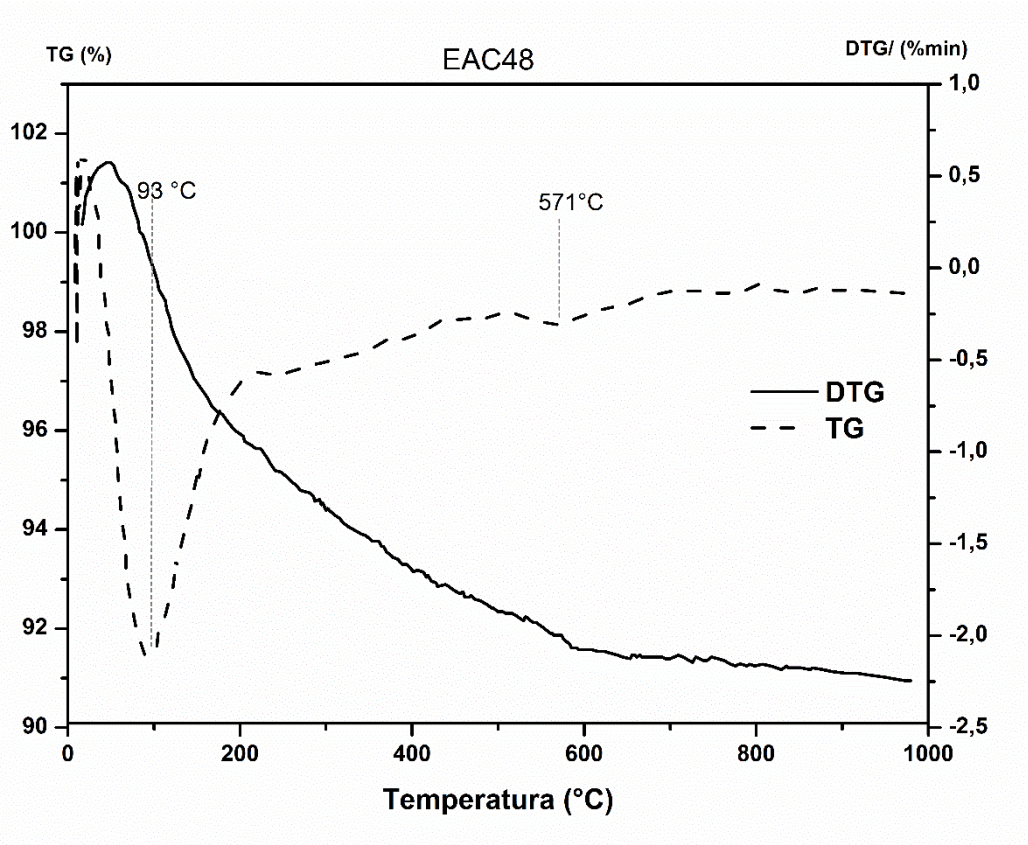


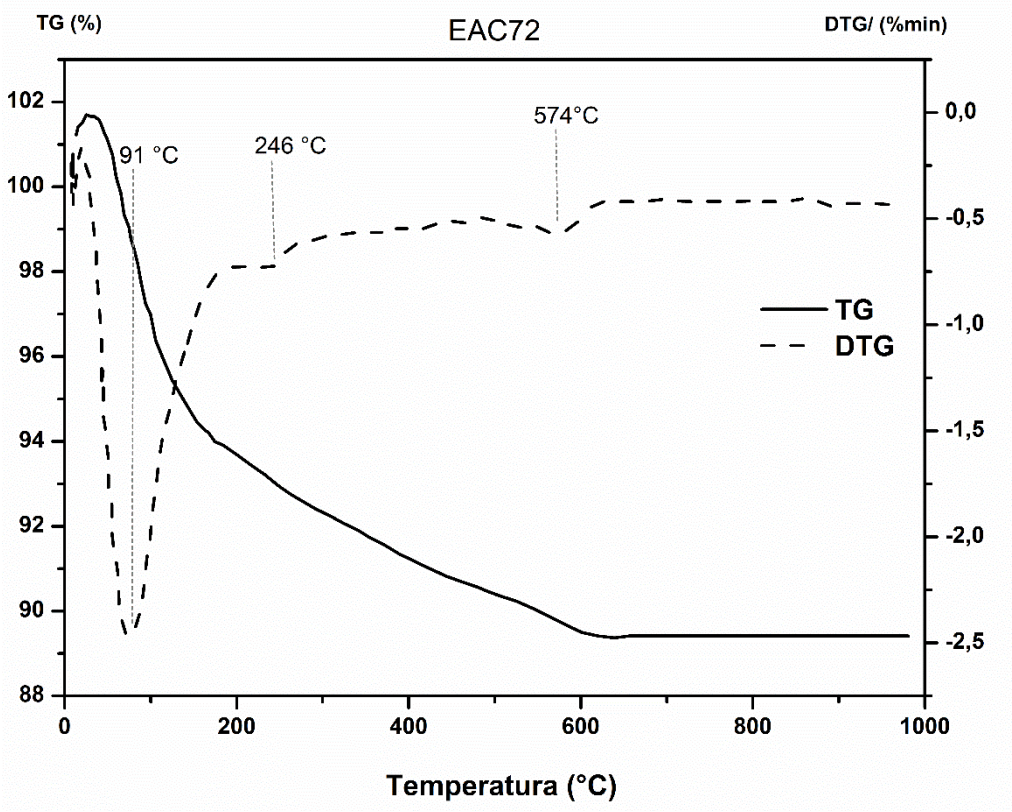
Para algumas das argilas sintetizadas (EAN24 (Figura 22), EAC24 e EAC72 (Figura 23) e EACR24 e EACR48 (Figura 24)) foi observado a formação de um pico na temperatura de ~ 210°C, referente a perda de água coordenada aos cátions interlamelares. Essa perda de água ocorre em uma temperatura maior, devido as moléculas de água coordenadas estarem mais ligadas fortemente, necessitando de uma maior energia na forma de calor para que essa ligação seja quebrada. (SOUZA SANTOS, 1989; SILVEIRA e GUIMARAES, 2002; NASCIMENTO, 2015).

Algumas argilas também apresentaram um pequeno pico em aproximadamente em 540 ~ 560°C pode ser atribuído a desidroxilação da esmectita (BEJJAOUI et al., 2010). Essa temperatura de desidroxilição vai depender do tipo dos cátions intercalares (Na^{+}, Zn^{2+}), podendo variar de acordo a heterogeneidade dos mesmos (HIGASHI, MIKI e KOMARNENI, 2002).

Figura 23: Curvas termogravimétricas das argilas sintetizadas EAC nos tempos de 24, 48 e 72 horas.







Nas argilas sintéticas EACR (Figura 25) foi possível observar Picos em torno de 890 e 960 °C, segundo Higashi, Miki e Komarneni (2002); Petit, Righi e Decarreau (2008) e Hidelbrando et al., (2014) correspondem a processos de transformações de fase da estevensita para seus polimorfos (Zn_2SiO_4). De acordo com a literatura (SOUZA SANTOS,1989) para as esmectitas trioctaédricas (no caso a estevensita), acima de 800°C ocorre a destruição do reticulo cristalino da argila.

Figura 24: Curvas termogravimétricas das argilas sintetizadas EANR nos tempos de 24 e 48 horas.

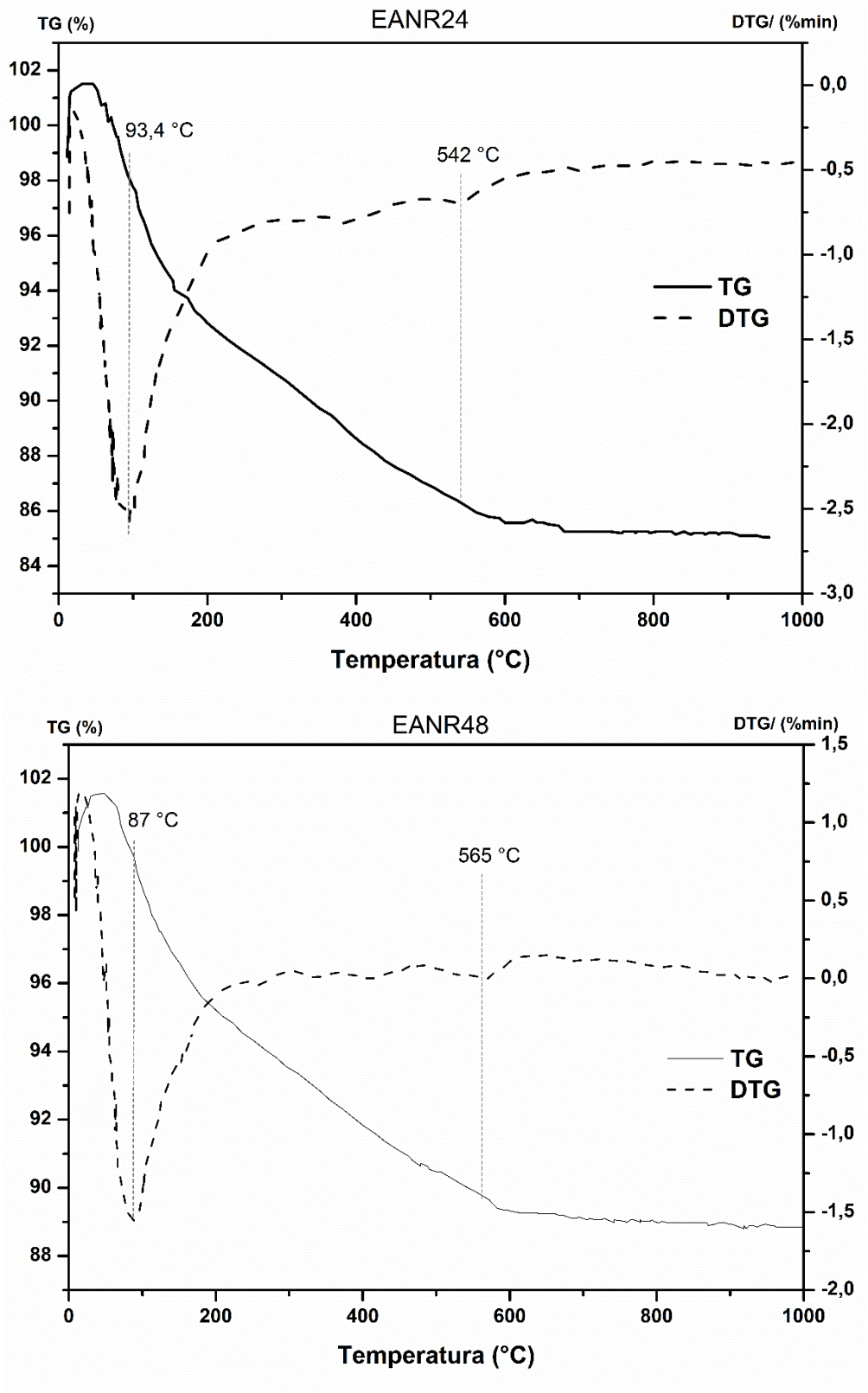
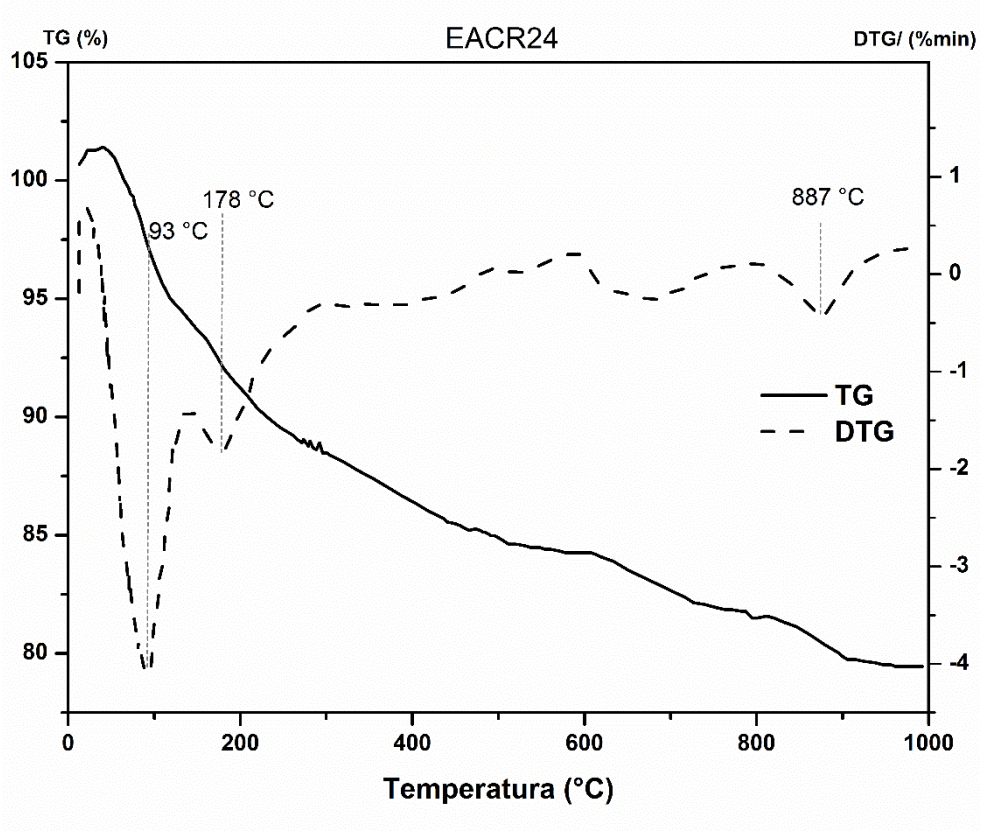
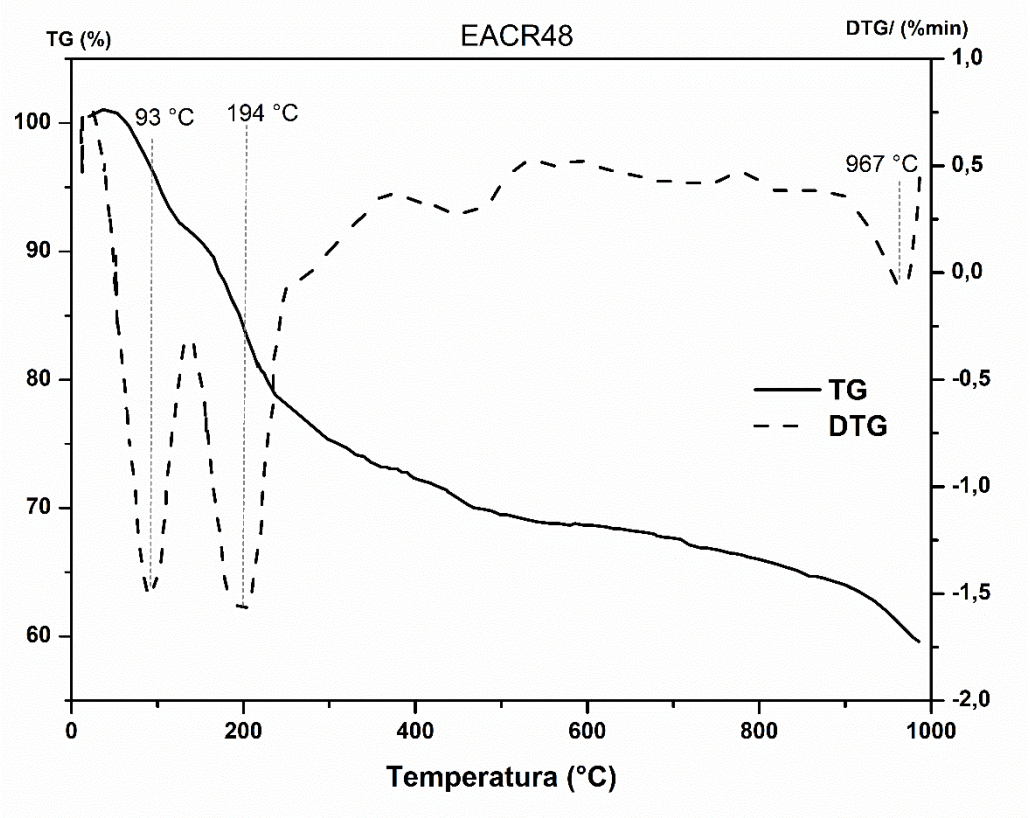


Figura 25: Curvas termogravimétricas das argilas sintetizadas EANR nos tempos de24 e 48 horas.





6 SEGUNDA ETAPA

6.1 Metodologia

6.1.1 Seleção da Argila para a produção dos nanocompósitos

Para a produção dos nanocompósitos foram escolhidas como cargas as argilas EAN24, EAN48, EAC24 e EAC48 produzidas no processo estático, pois foram as composições que apresentaram boas propriedades em menores tempos de reação em um processo de produção fácil e mais rápido.

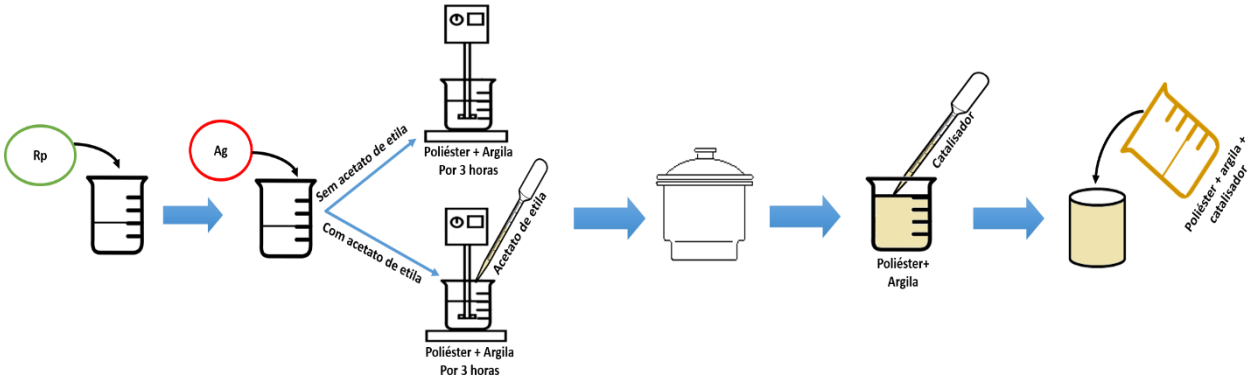
6.1.2 Preparação dos Nanocompósitos

Para a obtenção da solução do polímero puro, a resina poliéster foi misturada ao catalisador e agitada manualmente de forma lenta (para evitar a formação de bolhas) até a dispersão total do catalisador. Também foi produzido uma solução de resina pura + acetato de etila para avaliar o comportamento do acetato de etila na resina pura.

As soluções foram preparadas com 200 mL de resina poliéster, em seguida foi adicionada a argila na proporção de 5% (em massa) e 15mL de acetato de etila para diminuição da viscosidade (afim de realizar uma comparação, também foram preparadas soluções de resina + argila sem adição do acetato de etila). Posteriormente a dispersão da argila na resina permaneceu sob agitação mecânica constante por 3 horas a uma velocidade de 2300 -2400 rpm, para a obtenção de um gel homogêneo. Para remoção das bolhas provenientes do processo de agitação, a solução de poliéster/argila foi colocada em um dessecador a vácuo por um período de 24 horas. Após o período para a remoção das bolhas, o catalisador foi adicionado à solução e foi realizado uma agitação manual e lenta até a homogeneização completa.

Os nanocompósitos foram obtidos por meio da transferência das dispersões obtidas em moldes de silicone (para os corpos de prova de tração) e de PVC (para os corpos de prova para compressão). A cura foi realizada in situ por 24 horas à temperatura ambiente. A Figura 26 ilustra o esquema utilizado para a produção dos nanocompósitos.

Figura 26: Representação esquemática da produção dos nanocompósitos.



Rp: Resina poliéster e Ag: Argila

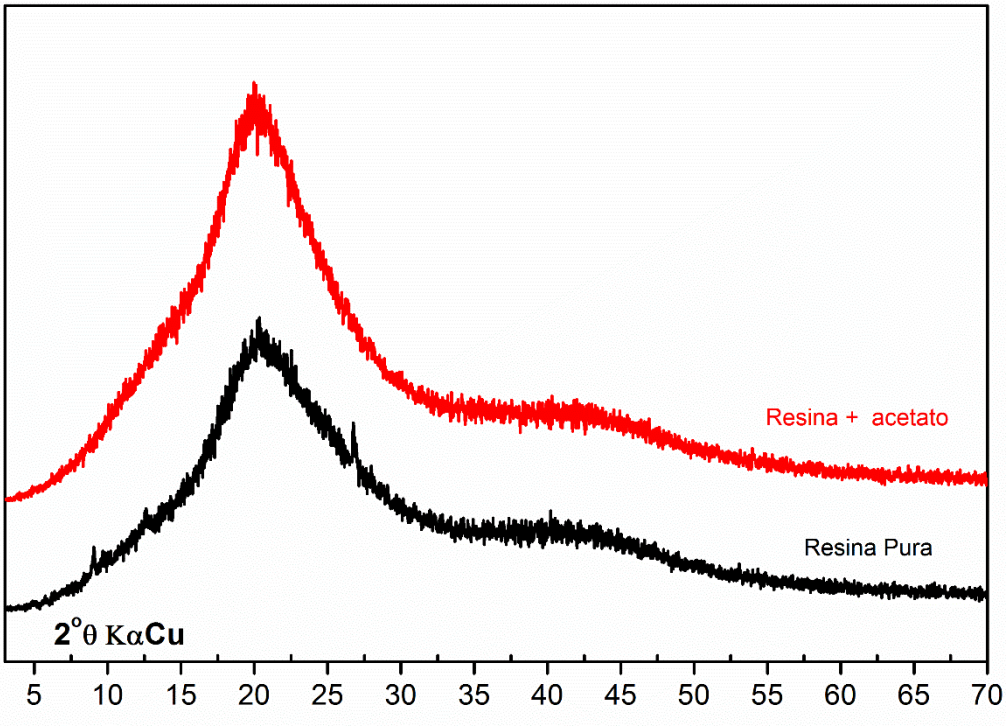
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Difração de raios - X (DRX)

As Figuras de 27 a 35 apresentam as curvas de raios X de raios X da resina poliéster e dos sistemas resina/argila com e sem adição de acetato de etila.

Na Figura 27 estão os difratograma da resina com e sem acetato de etila, onde foi possível observar que tanto a resina pura e a resina com acetato de etila apresentam a presença de duas bandas, em aproximadamente $2\theta = 21$ e 41° respectivamente, o primeiro corresponde à fase cristalina defeituosa e o segundo corresponde a parcela amorfa do polímero, referente à má formação da cadeia polimérica na cristalização do polímero (GOMES et al., 2017). Além disso foi possível observar que a presença do acetato de etila não afetou a estrutura da resina.

Figura 27: Difratograma da resina pura e da resina com adição de acetato de etila.



Nas Figuras 28 à 31 estão dispostas as curvas de raios X dos sistemas de Resina/argila (EAN e EAC sintetizadas em 24 e 48 horas). É interessante observar que ocorre uma alteração no formato e na intensidade dos picos característicos da

cristalinidade da resina em aproximadamente 2θ = 21°. Aparentemente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da matriz polimérica (KOJUCH, 2008).

Nas Figuras 28 a 31 estão apresentadas as curvas de raios X dos sistemas de resina/argila sem a presença do acetato de etila.

É possível observar para todas as composições produzidas com argila EAN e EAC o desaparecimento do pico d001, porém para as composições com EAN24, EAN48 e EAC24 é visível a presença dos picos característicos das argilas em torno de 32,5° e 60° 2θ, respectivamente. O desaparecimento do pico 001 é um indicativo de desfolhamento das partículas ou de uma baixa concentração da argila nos compósitos. A primeira hipótese parece mais plausível dado que os outros picos em 2θ, 32,5° e 60°, aparecem nas curvas como picos ou bandas de menor intensidade. Para o sistema com a argila EAC48 pode-se observar o desaparecimento do pico 001 indicando uma possível desfolhação da argila, os picos característicos da argila, aparecem como bandas de difícil percepção indicando uma possível desestruturação cristalina (MEDEIROS, 2016; CARVALHO 2016).

Figura 28: Difratograma do sistema resina e argila EAN24.

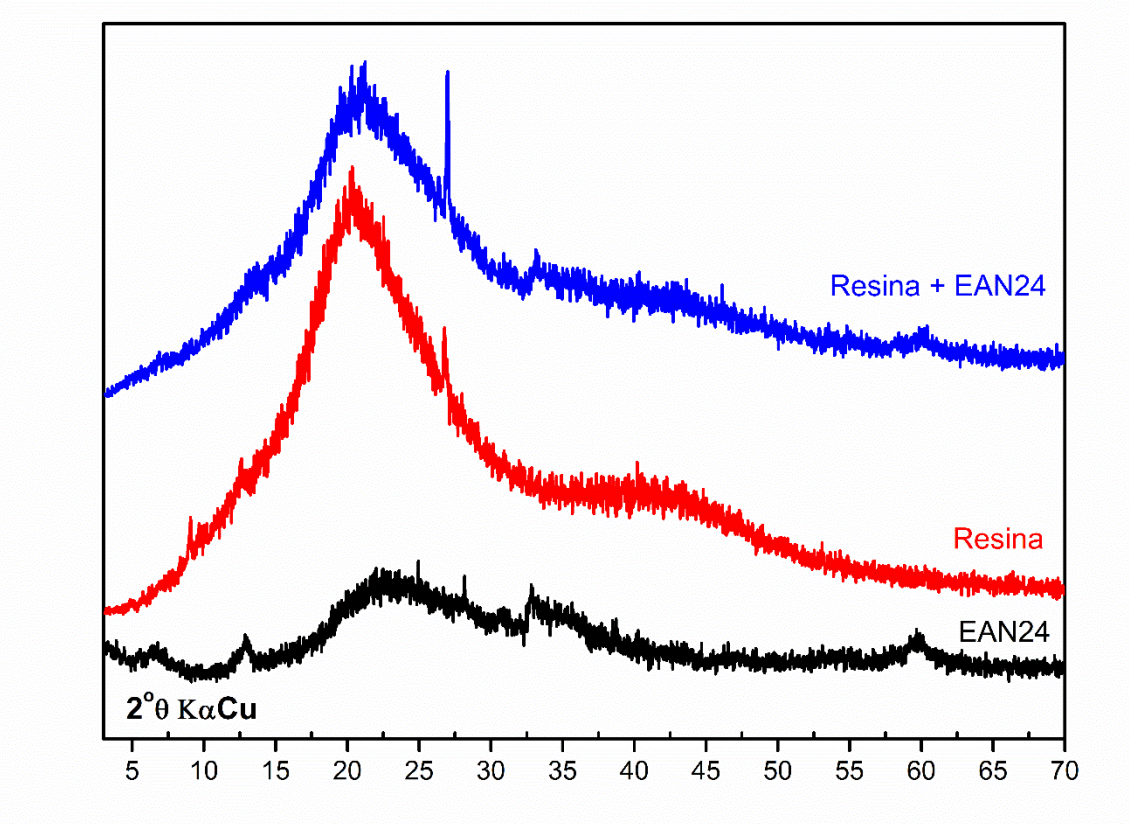


Figura 28: Difratograma do sistema resina e argila EAN48.

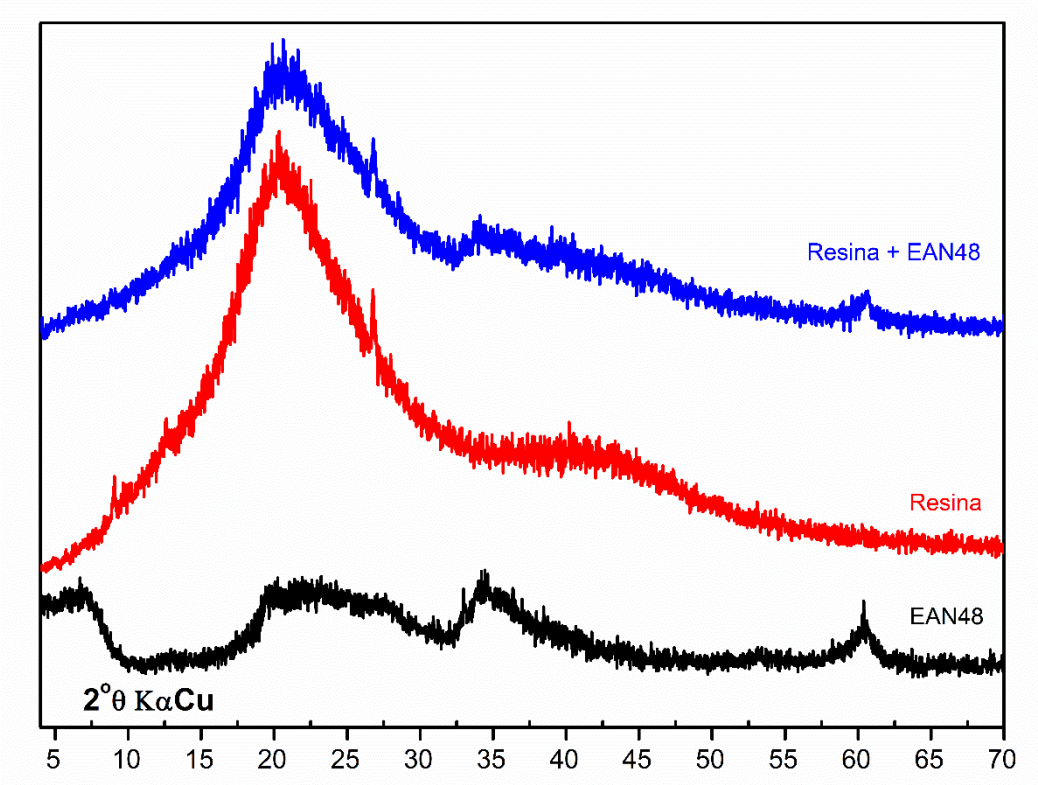


Figura 29:Difratograma do sistema resina e argila EAC24.

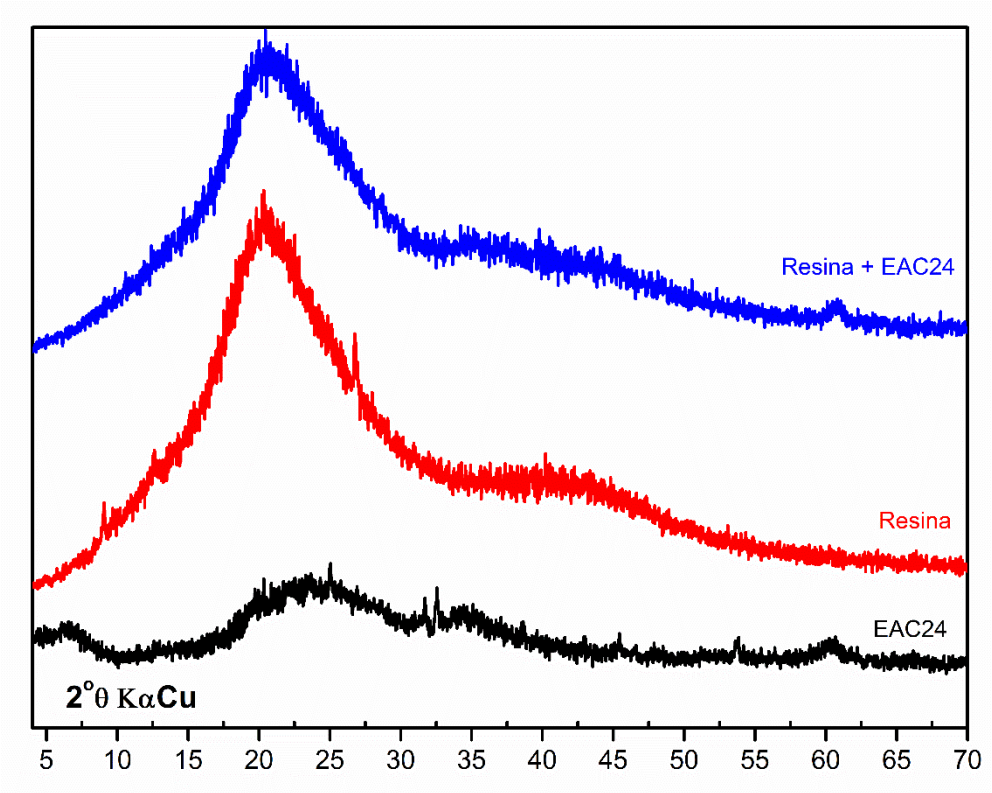
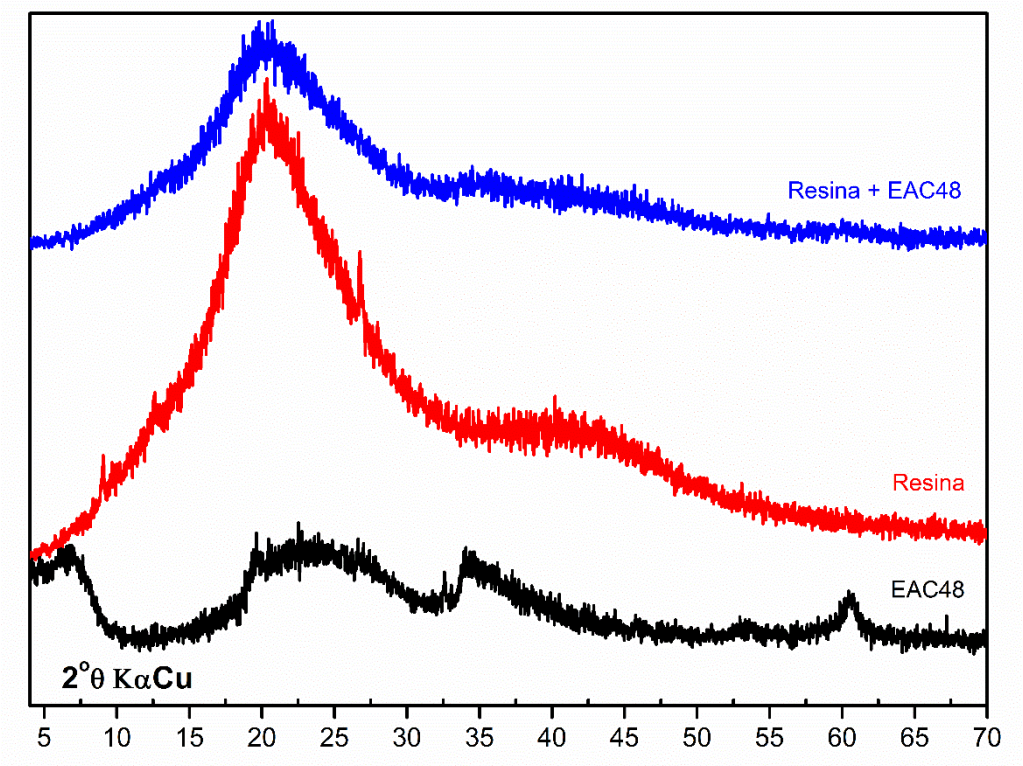


Figura 30: Difratograma do sistema resina e argila EAC48.



Nas Figuras 32 a 35, observa-se que os picos d001das argilas EAN24, EAN48, EAC24 e EAC48 em 14,40 Å, 12,20 Å, 14,43 Å e 14,43 Å respectivamente, desaparecem quando estas são incorporadas à resina. É possível também observar a presença de ombro em aproximadamente 2,56 Å e 1,53 Å para a curva de raios X, resina + EAN24 + acetato. Os resultados indicam um possível desfolhamento das partículas de argila, pelo desaparecimento dos picos d001 (LEITE et al., 2013); assim como uma possível desestruturação cristalina, mais intensa do que nas amostras sem acetato de etila, pelo desaparecimento ou diminuição das intensidades dos restantes dos picos da argila.

Figura 31: Difratograma do sistema resina, argila EAN24 e acetato de etila.

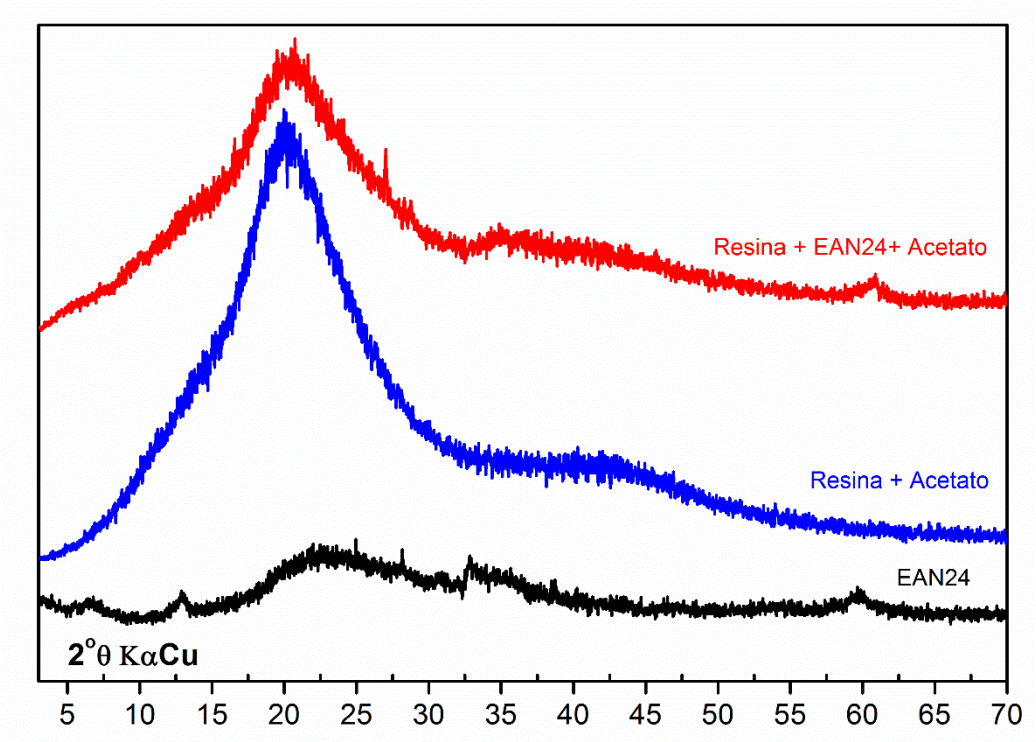


Figura 32:Difratograma do sistema resina, argila EAN48 e acetato de etila.

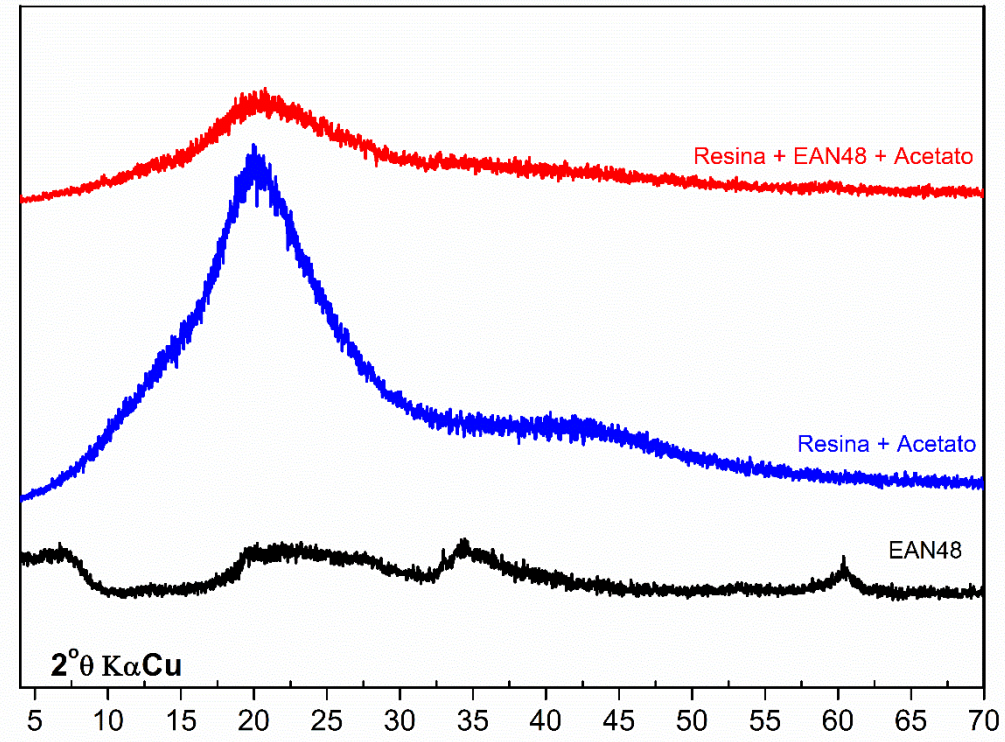


Figura 33: Difratograma do sistema resina, argila EAC24 e acetato de etila.

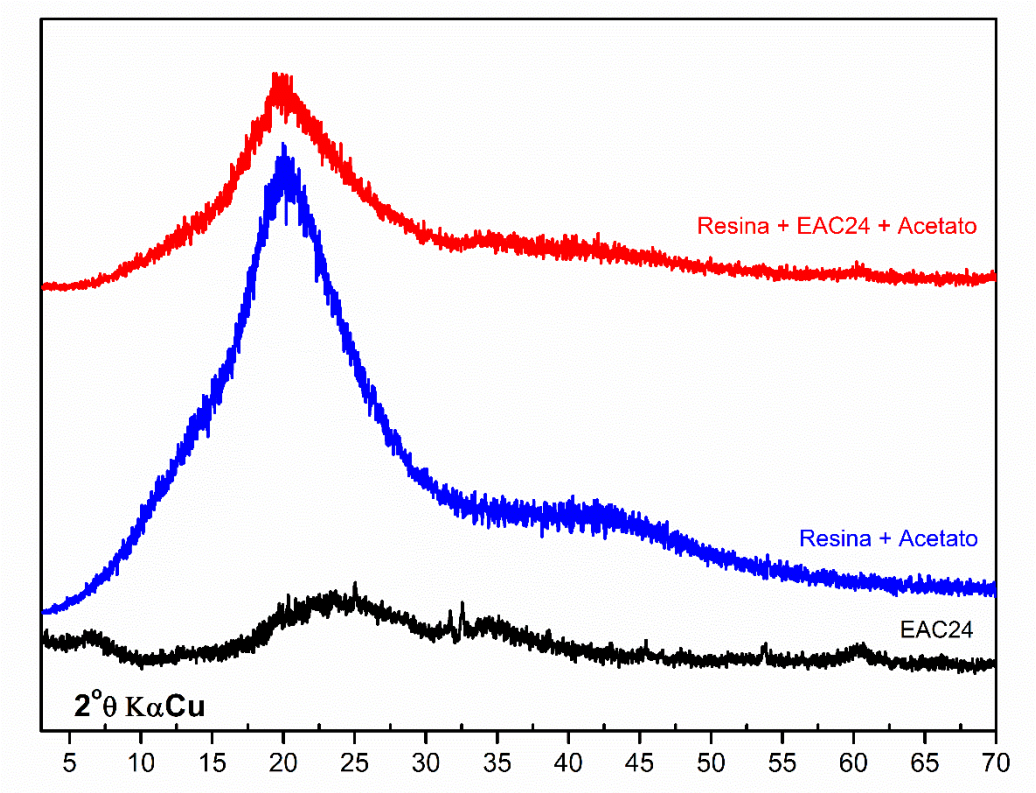
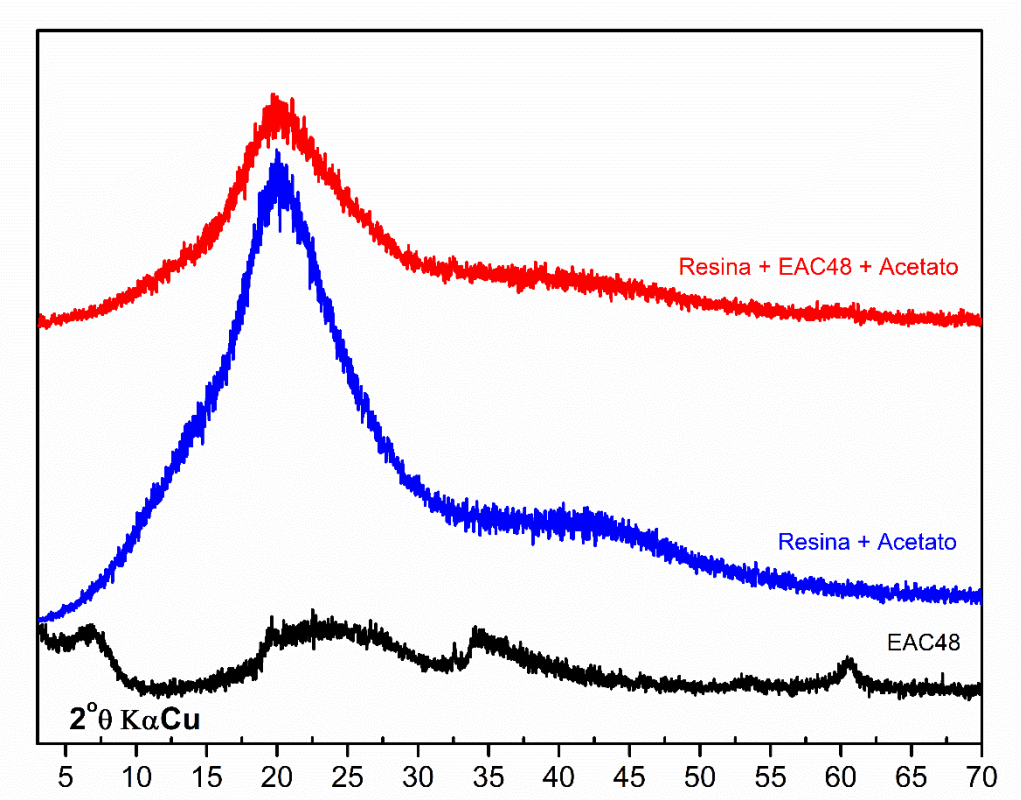


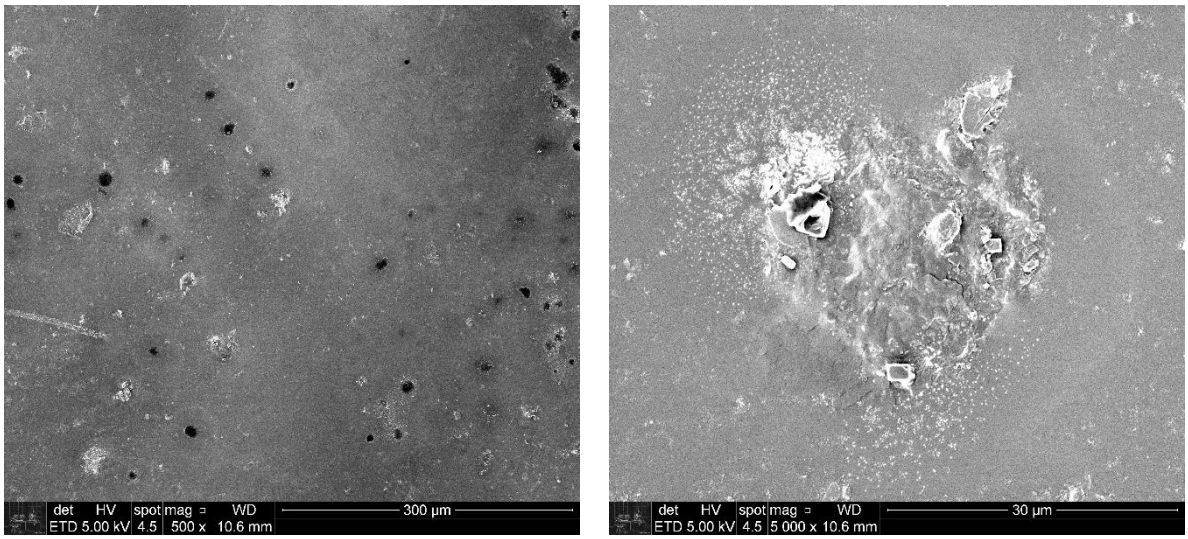
Figura 34:Difratograma do sistema resina, argila EAC48 e acetato de etila.



8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

As Figuras 36 a 46 ilustram as micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova de resina e seus nanocompósitos com as argilas EAN e EAC (na proporção de 5% em peso), com e sem a presença do acetato. Para as amostras de resina pura, observa-se uma superfície lisa, homogênea e com a presença de alguns poros, provenientes da formação de bolhas durante o processo de produção dos mesmos. Observa-se ainda a presença de algumas zonas heterogêneas devidas, possivelmente à agitação utilizada não ter distribuído efetivamente o catalisador utilizado.

Figura 35: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina pura sem acetato de etila.



Nos nanocompósitos com incorporação de argila sintetizada com ácido nítrico e com ácido clorídrico, sem a adição de acetato de etila, pode-se observar que as superfícies dos corpos de prova foram semelhantes no que diz respeito à aparência de uma superfície com poucos poros, com zonas não heterogêneas constituídas ou por aglomerados de argila envolvidos com a matriz polimérica ou por inclusões devidas à mistura não eficiente do catalisador (Figuras 37 a 40). Entre os nanocompósitos obtidos sem a adição de acetato de etila o obtido com a argila EAC48 apresentou uma distribuição mais homogênea da argila na resina e menor número de defeitos tipo poros, aglomerados de argila ou inclusões (Figura 40).

Figura 36: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAN24 sem acetato de etila.

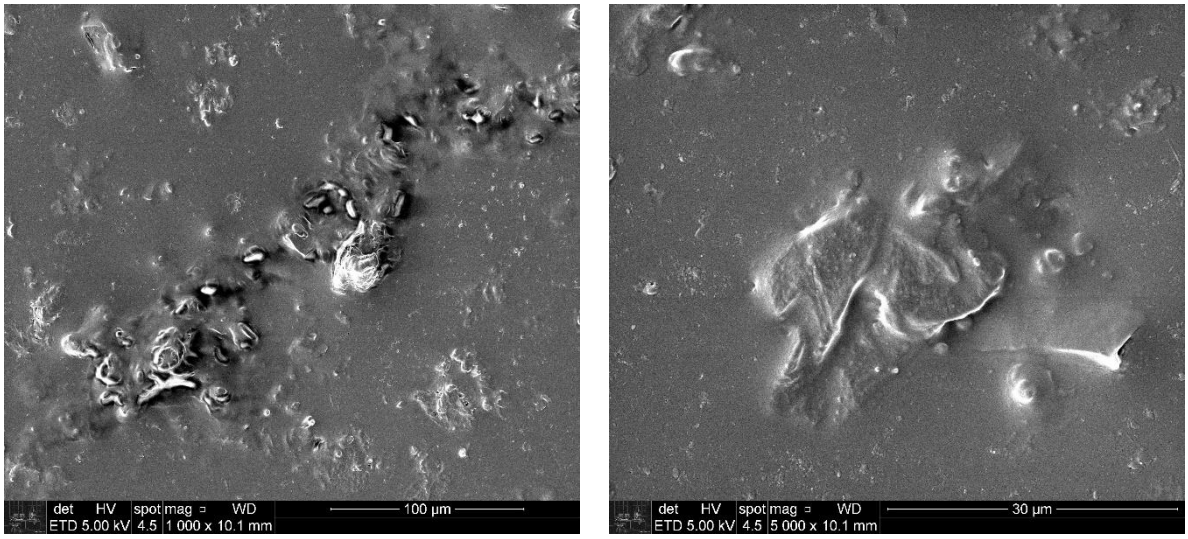


Figura 37: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAN48 sem acetato de etila

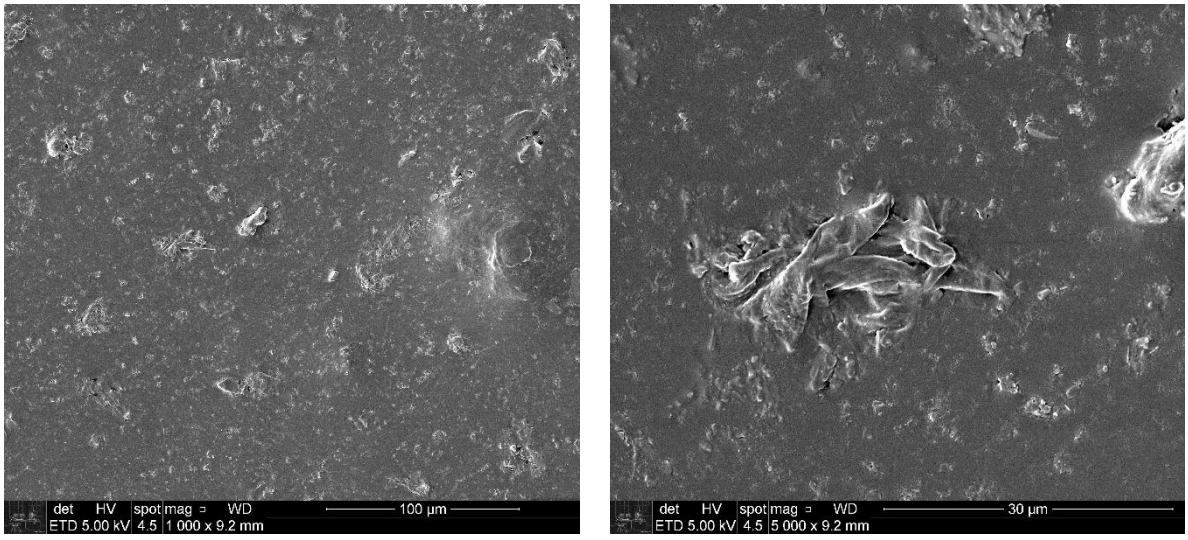


Figura 38: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAC24 sem acetato de etila

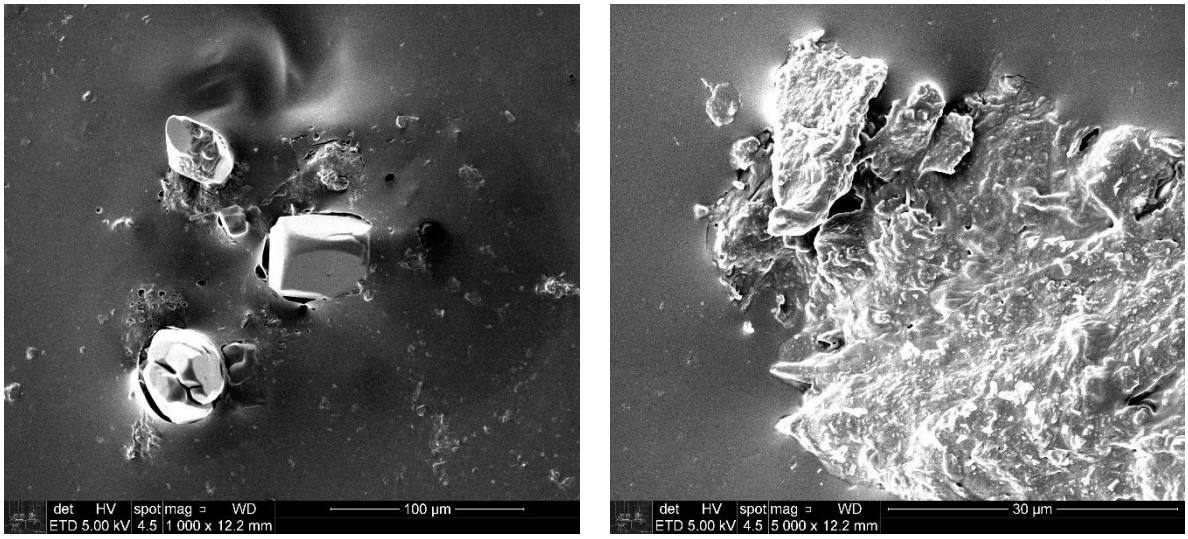
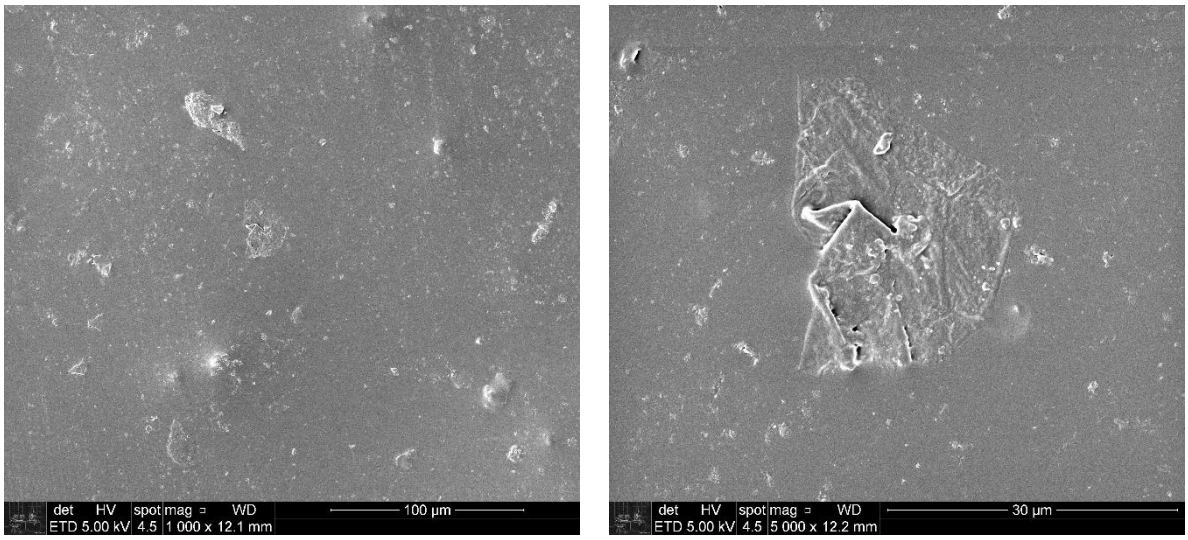
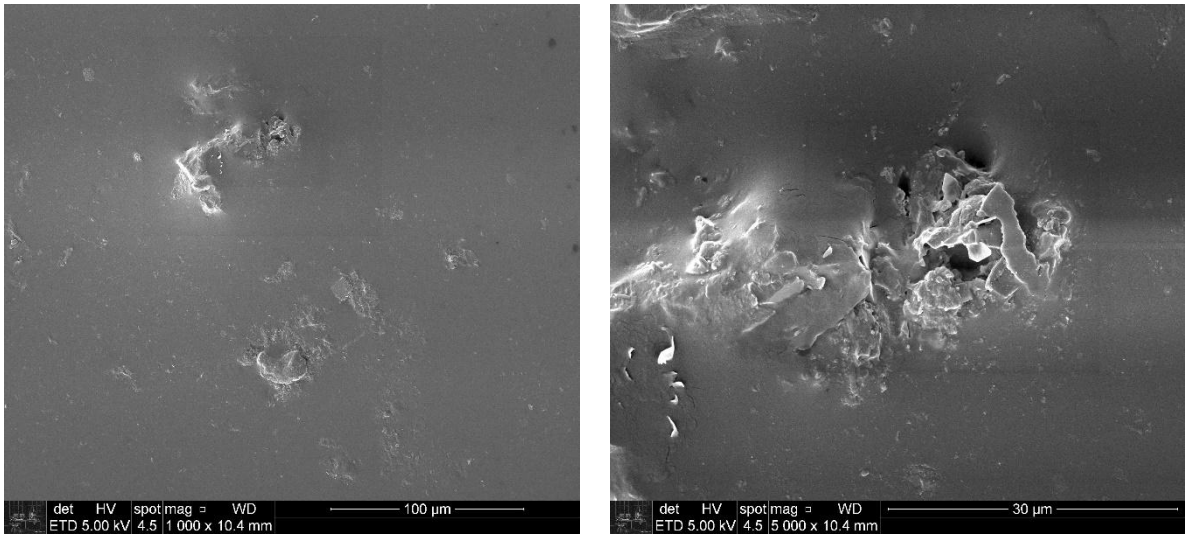


Figura 39: Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAC48 sem acetato de etila.



Se observa na micrografia mostrada na Figura 41, que a resina com acetato de etila apresentou um comportamento semelhante à da resina pura sem o acetato de etila, com características de uma estrutura lisa e homogênea, porém sem a presença de poros, isso pode ser atribuído a um processo mais eficiente para a retirada das bolhas durante a produção dos corpos de prova e/ou a presença do acetato de etila que favoreceu o não aparecimento dos mesmos. Observam-se também zonas de heterogeneidade devidas possivelmente a uma mistura não eficiente da resina com o catalisador.

Figura 40:Fotomicrografias de MEV dos corpos de prova de resina pura com acetato de etila.



Nas Figuras 42 a 45 são mostradas as micrografias dos sistemas produzidos com resina e argilas EAN e EAC (24 e 48) com acetato de etila. Observa-se, nas micrografias tomadas com aumentos de 1000x, que os nanocompósitos produzidos com acetato de etila apresentaram uma melhor homogeneização do que a dos nanocompósitos sem acetato de etila. Porém, nas micrografias tomadas com aumentos de 5000x observam-se também defeitos tais como zonas heterogeneas, trincas, e inclusões. Nas micrografias correspondentes aos nanocompósitos resina/EAN48 e resina/EAC24 (Figuras 43 e 44) observam-se inclusões destacadas da matriz polimérica com estrutura “rasgada e com “pontas” de aparência não argilosa, devendo ser provenientes da não homegeneidade catalisador/resina. As inclusões observadas geralmente se encontram destacadas da matriz, tornando assim mais deletérias às propriedades mecânicas.

No nanocompósito EAC48 é o único no qual se pode observar (Figura 45, tomada com aumento de 5000x) um aglomerado de partículas de argilominerais com morfologia lamelar. A existência destes aglomerados não implica que partículas não agregadas do argilomineral se encontrem embebidas e desfolhadas na matriz polimérica como evidenciam os resultados de DRX.

.

Figura 41: Micrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAN24 com acetato de etila.

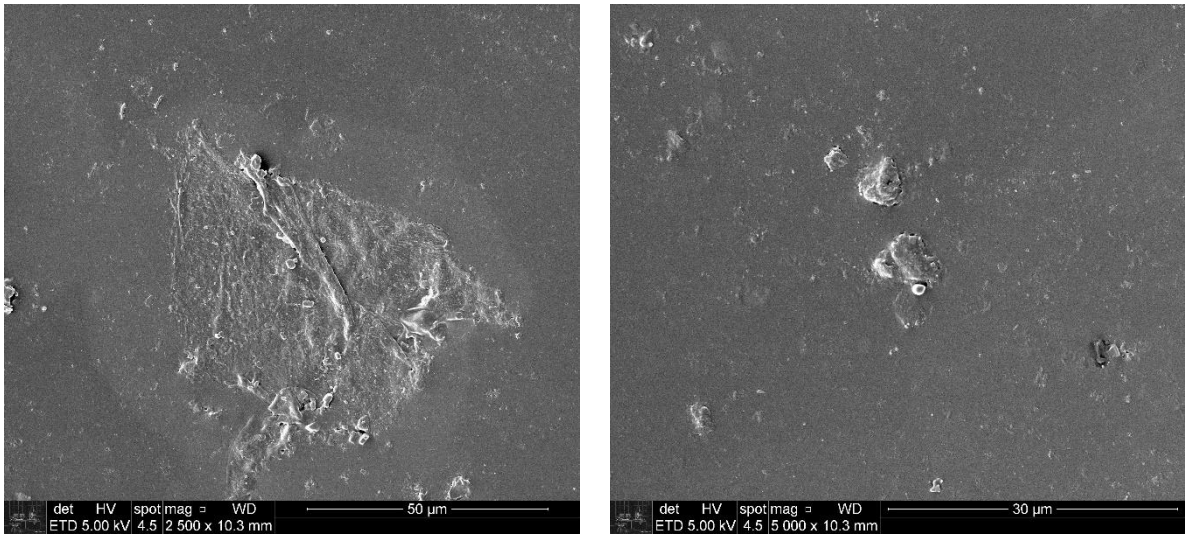


Figura 42: Micrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAN48 com acetato de etila.

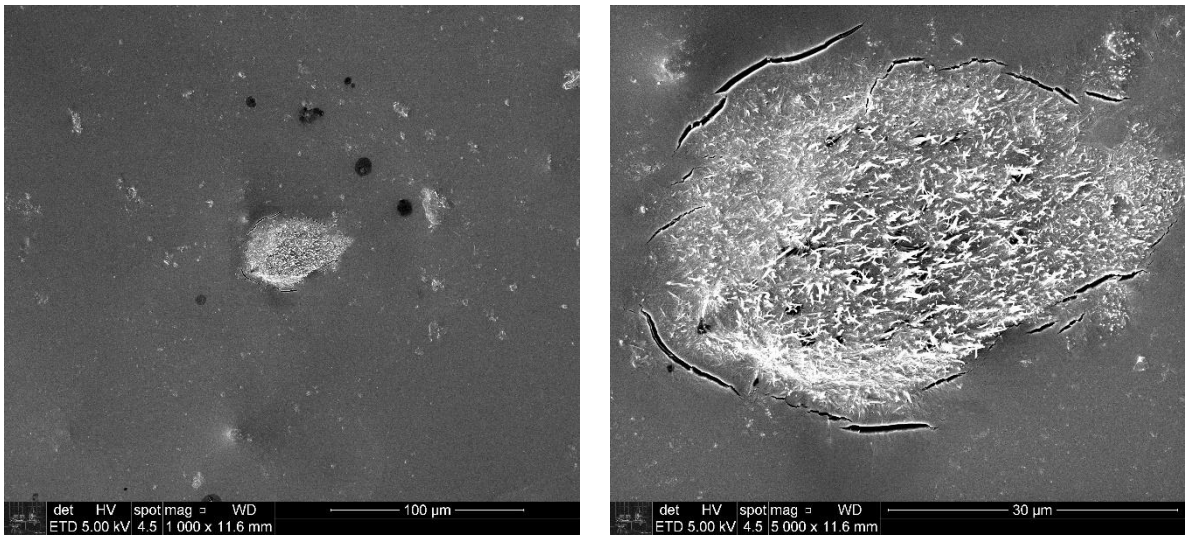


Figura 43: Micrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAC24 com acetato de etila.

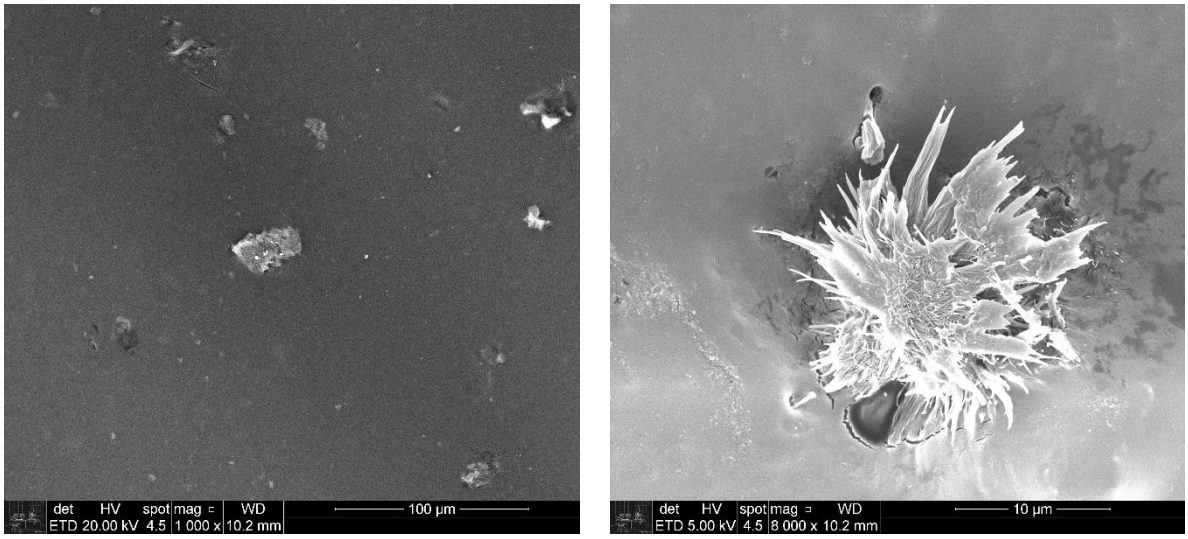
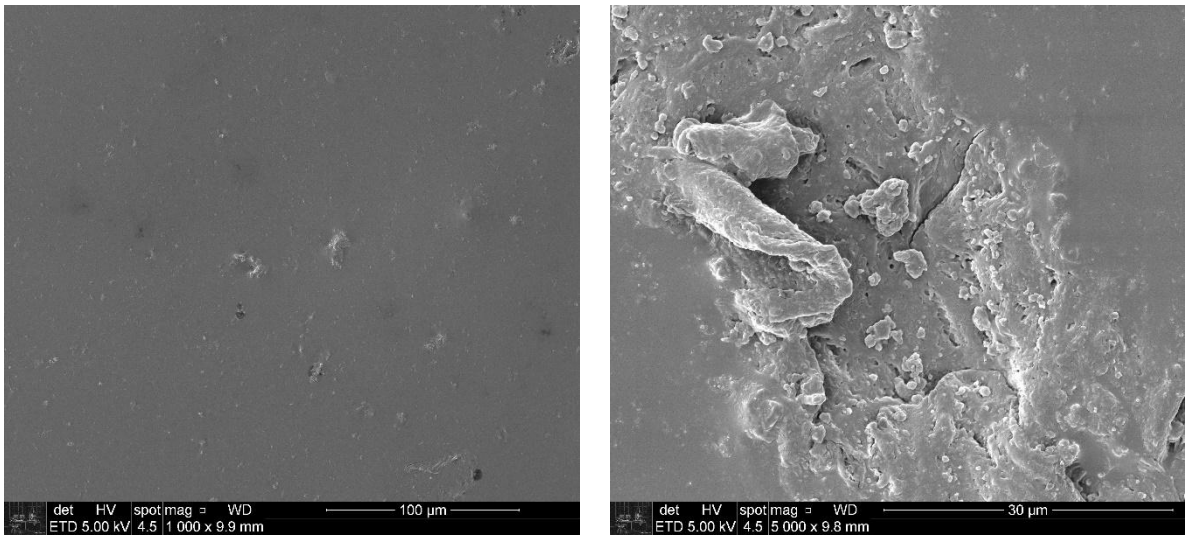


Figura 44: Micrografias de MEV dos corpos de prova de resina/EAC48 com acetato de etila.



9 RESISTÊNCIA MECÂNICA

9.1 Ensaio de tração

As Figuras 46 a 51 apresentam as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, limite de resistência e alongamento sob tração para os corpos de prova de resina pura e seus nanocompósitos com as argilas EAN e EAC. A Tabela 4 ilustra os resultados de tração.

Tabela 4: Resultados ensaio de Tração.

Amostras	Módulo de elasticidade (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
Resina Pura	363	26	10,8
EAN24	296	11	3,3
EAN48	168	6	1,35
EAC24	331	5,6	3,1
EAC48	119	8	4,6
Resina+ Acetato	293	19,5	17
EAN24 + Acetato	97	8	5
EAN48 + Acetato	261	3,7	16
EAC24 + Acetato	603	10	3,5
EAC48 + Acetato	257	14,6	6

A Figura 46 e 47 apresentam os resultados de módulo de elasticidade, na tração, da resina e dos nanocompósitos com as argilas EAN e EAC, preparados com e sem acetato de etila. A resina pura apresentou um módulo de elasticidade de ~363 MPa, e a resina com acetato de etila ~ 293 MPa. Dado que a amostra sem acetato apresentou um alongamento na ruptura de 10,8% e a amostra com acetato de 17%, a presença do acetato de etila diminuiu a rigidez da resina.

Observa-se que o módulo de elasticidade na tração dos corpos de prova com a presença de argila, foi reduzido significativamente, entretanto verificou que a argila EAC24 com acetato apresentou um aumento acentuado (94%) com relação ao valor da resina com acetato e uma respectiva diminuição no alongamento na ruptura, evidenciando uma melhor dispersão da argila no nanocompósito EAC24 com acetato de etila.

Segundo Azzed et al., (2013) o aumento ou diminuição do módulo em materiais com adição de argila, pode estar associado à dispersão e ao tamanho dos aglomerados da argila. Portanto, este aumento para a amostra EAC24 possivelmente ocorreu pela maior interação e/ou dispersão da argila na resina (ROMANZINI et al., 2014). A diminuição observada do módulo com relação aos valores da resina para os outros compósitos preparados deve-se provavelmente à presença de defeitos tipo inclusões e aglomerados de argila, que facilitam o aparecimento ou crescimento das trincas.

Figura 45: Módulo de elasticidade na tração da resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila.

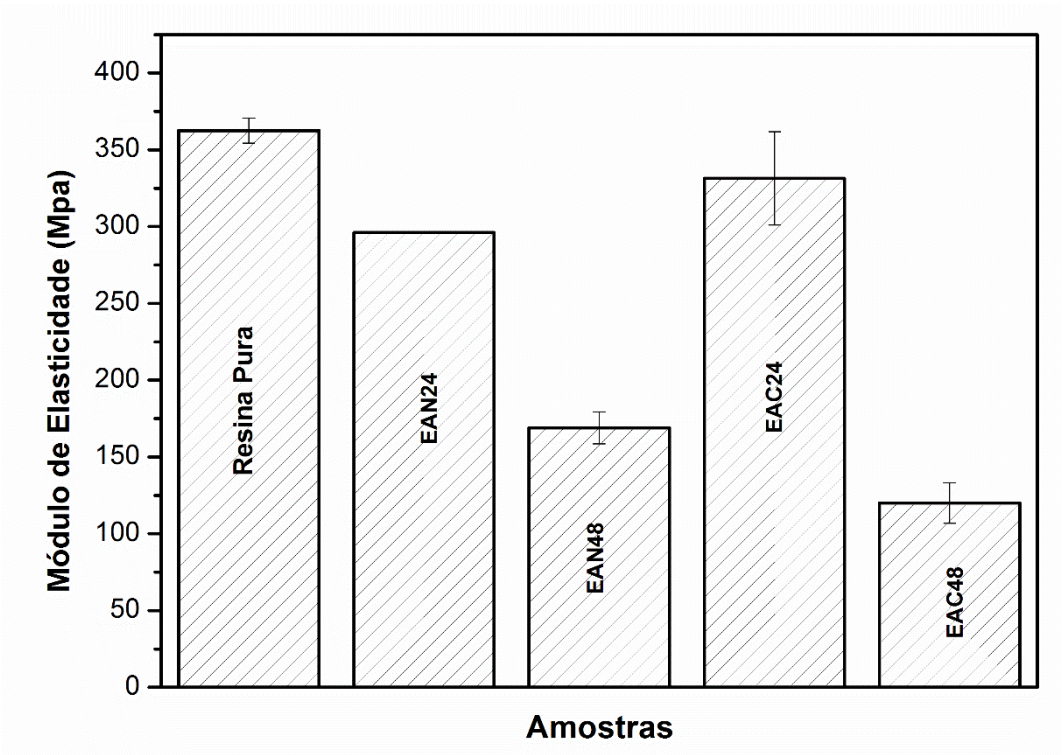
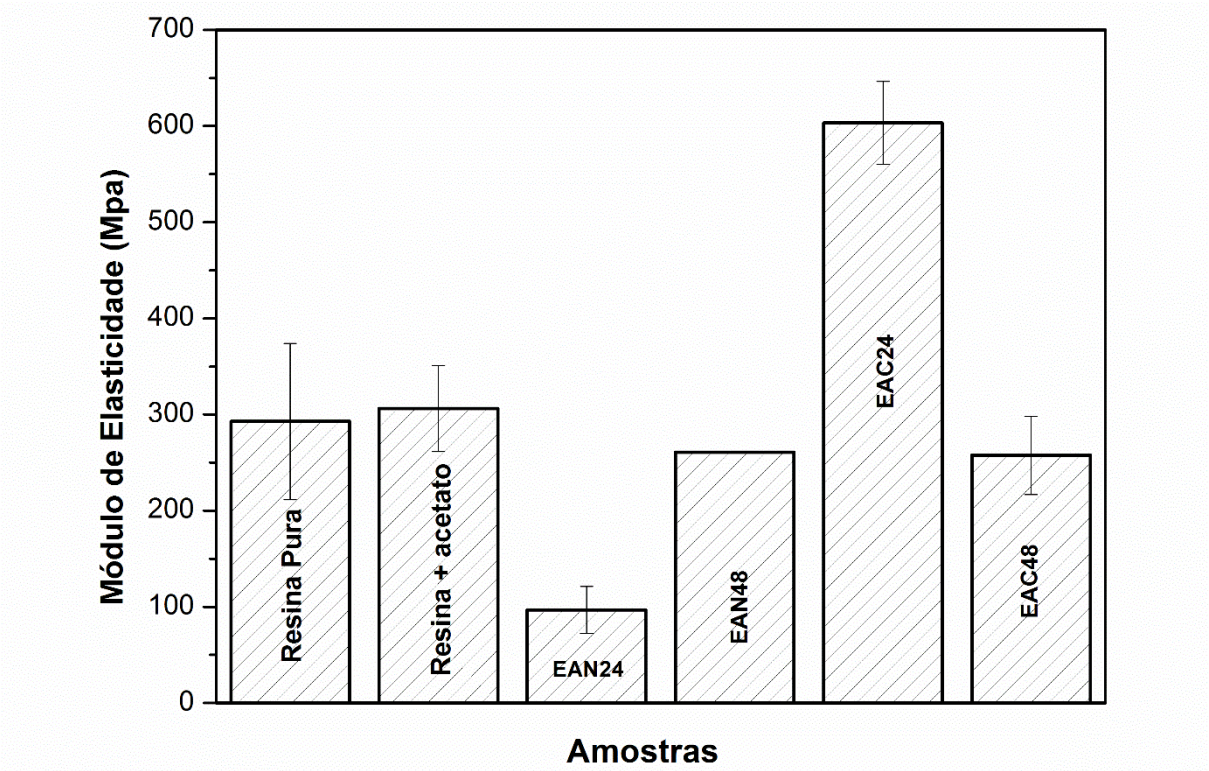


Figura 46: Módulo de elasticidade na tração da resina e seus nanocompósitos com acetato de etila.



Na Figura 48 e 49 estão os resultados de limite de resistência à tração da resina pura e dos nanocompósitos para as argilas EAN e EAC com e sem acetato de etila. Observa-se que a incorporação das argilas à resina provocou uma diminuição da resistência, em todas as composições. Segundo a literatura (JONES, 2017), isso ocorre pois, é difícil medir as propriedades de tração das resinas, devido a presença de falhas reduzir a resistência. Portanto, a diminuição da resistência à tração se deve aos pontos de concentração de tensão (os aglomerados de argilas e inclusões), como observado no MEV (JOSEPH, MEDEIROS E CARVALHO, 1999).

Porém, também observa-se que a adição do acetato de etila provocou um aumento da resistência quando comparado os corpos de prova sem a presença do acetato, indicando que a presença do acetato na mistura reacional e/ ou a interação do acetato com a argila diminuiu a fragilidade da cadeia (PEREIRA, 2012).

Figura 47: Limite de resistência à tração da resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila.

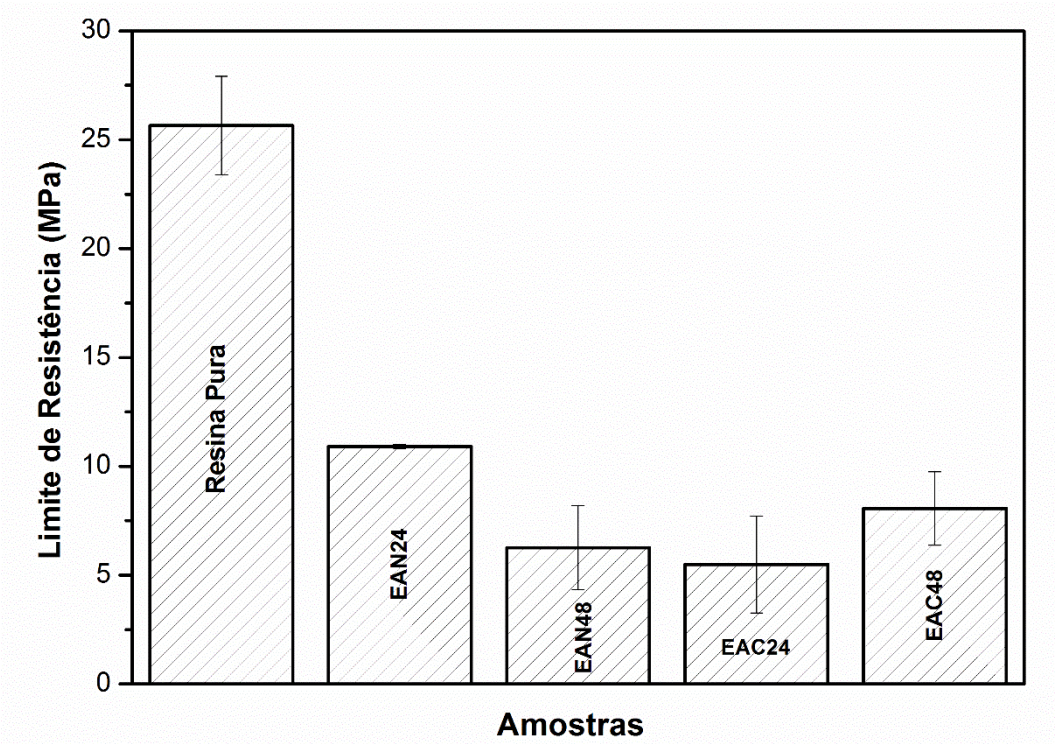
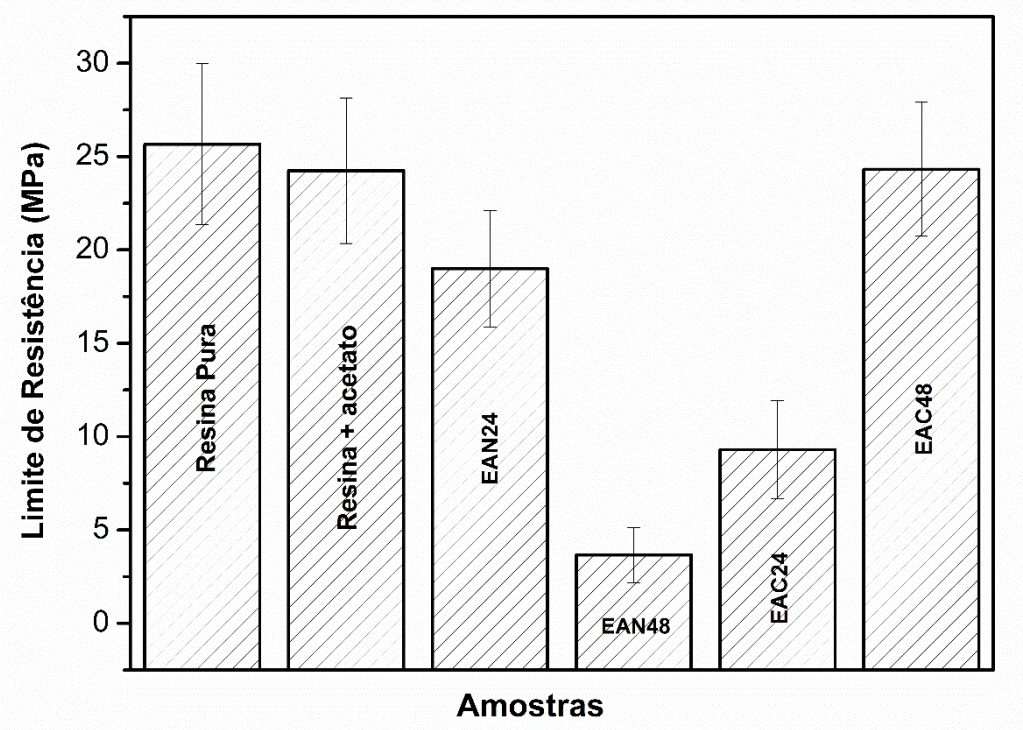


Figura 48: Limite de resistência à tração da resina e seus nanocompósitos com acetato de etila.



As Figuras 50 e 51 mostram o alongamento na ruptura da resina e dos nanocompósitos, onde se observa que quando a argila é incorporada ao polímero, o alongamento na ruptura diminui em comparação com a resina pura tendo uma ductilidade menor. A ductilidade de nanocompósitos de polímero/argila é regida, principalmente, pelo teor de argila, quanto maior o teor e a presença de agregados de argila, menor a ductilidade do material. O alongamento na ruptura é muito sensível à presença de defeitos que atuam como concentradores de tensão e de iniciação de fissuras. (FORNES et al, 2004; PAUL et al., 2008). Também é possível observar que para algumas amostras com adição de acetato de etila, ocorreu um aumento de aproximadamente 77% do alongamento em relação as amostras sem acetato, isso provavelmente indica que a interação entre a resina, argila e acetato pode provocar um aumento na ductilidade do material.

Figura 49: Alongamento na tração da resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila.

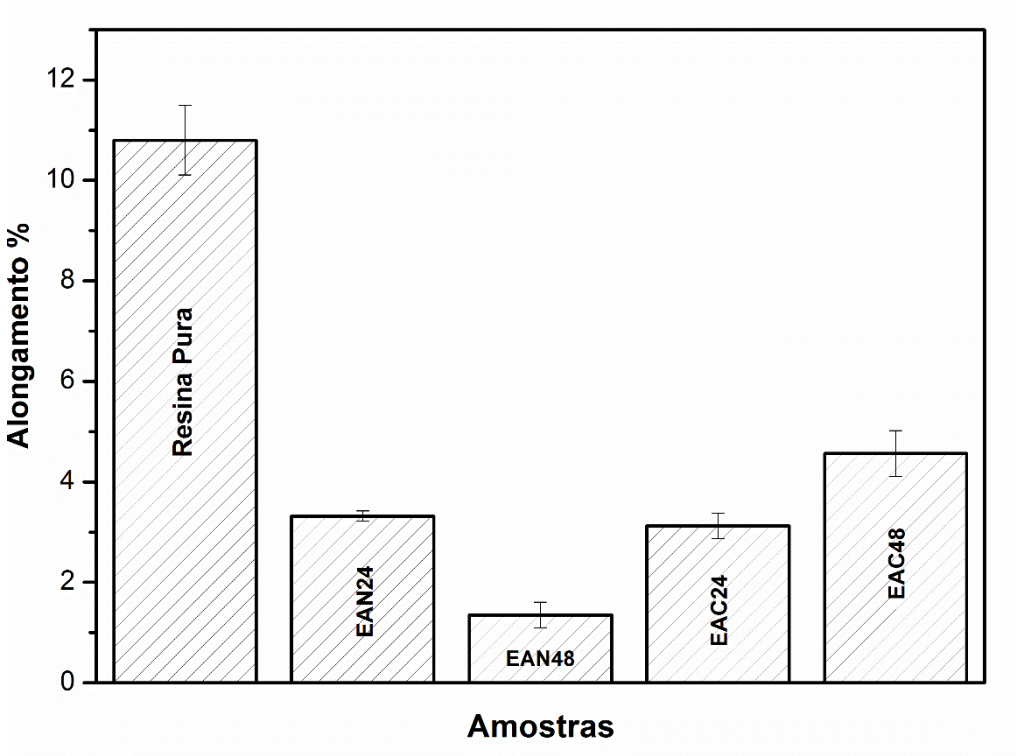
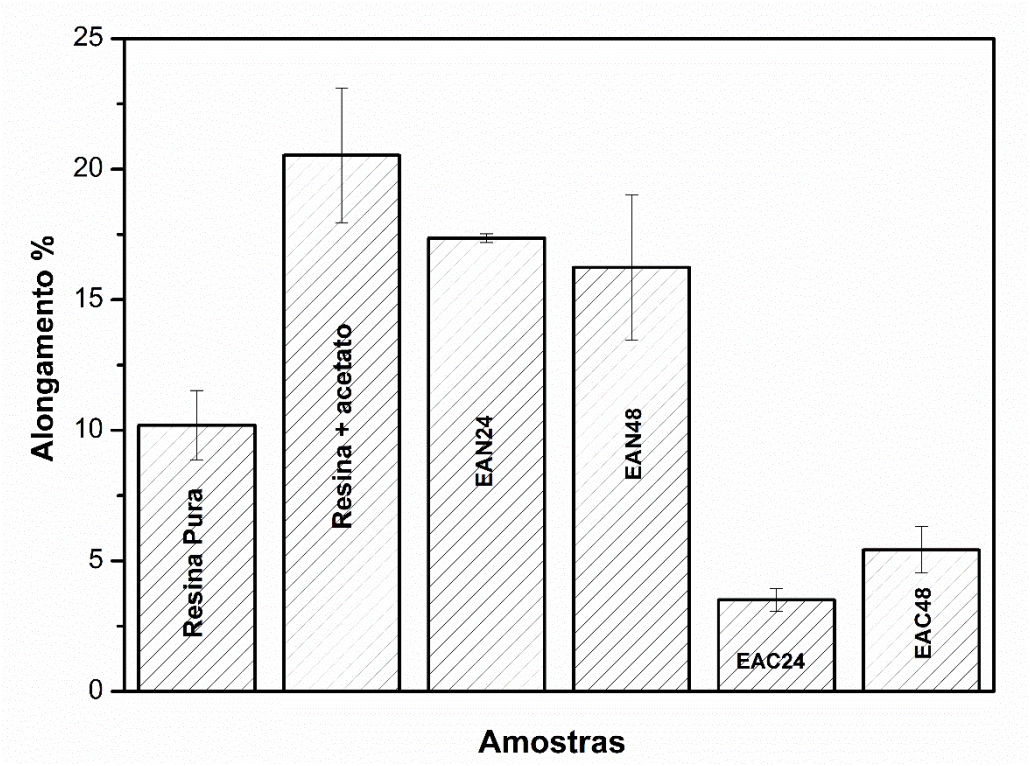


Figura 50: Alongamento na tração da resina e seus nanocompósitos com acetato de etila.



9.2 Ensaio de Compressão

As Figuras 52 a 57 estão dispostos os resultados do ensaio mecânico do módulo de elasticidade, resistência à ruptura e alongamento sob compressão das resinas e seus nanocompósitos, sem e com acetato de etila. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos no ensaio de compressão.

Tabela 5: Resultados dos ensaios de compressão.

Amostras	Módulo de elasticidade (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
Resina Pura	1485	129	58
EAN24	1300	118	16
EAN48	1337	107	18
EAC24	N/D	N/D	N/D
EAC48	943	107	60
Resina+ Acetato	81,6	131	63
EAN24 + Acetato	1544	126	19
EAN48 + Acetato	1277	108	47
EAC24 + Acetato	1435	121	15
EAC48 + Acetato	1333	104	43

Na Figura 52 é possível observar que a adição só das argilas, sem acetato de etila, provocou uma diminuição no módulo de elasticidade comparando com a resina pura. Já na Figura 53 observa-se que a adição do acetato de etila no processo de produção juntamente com a argila provocou aumento no módulo de elasticidade nas amostras EAN24 e na EAC48, com relação às amostras sem acetato; tendo inclusive a amostra EAN24 apresentado um valor superior ao da resina sem acetato de etila.

Figura 51: Módulo de elasticidade sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila.

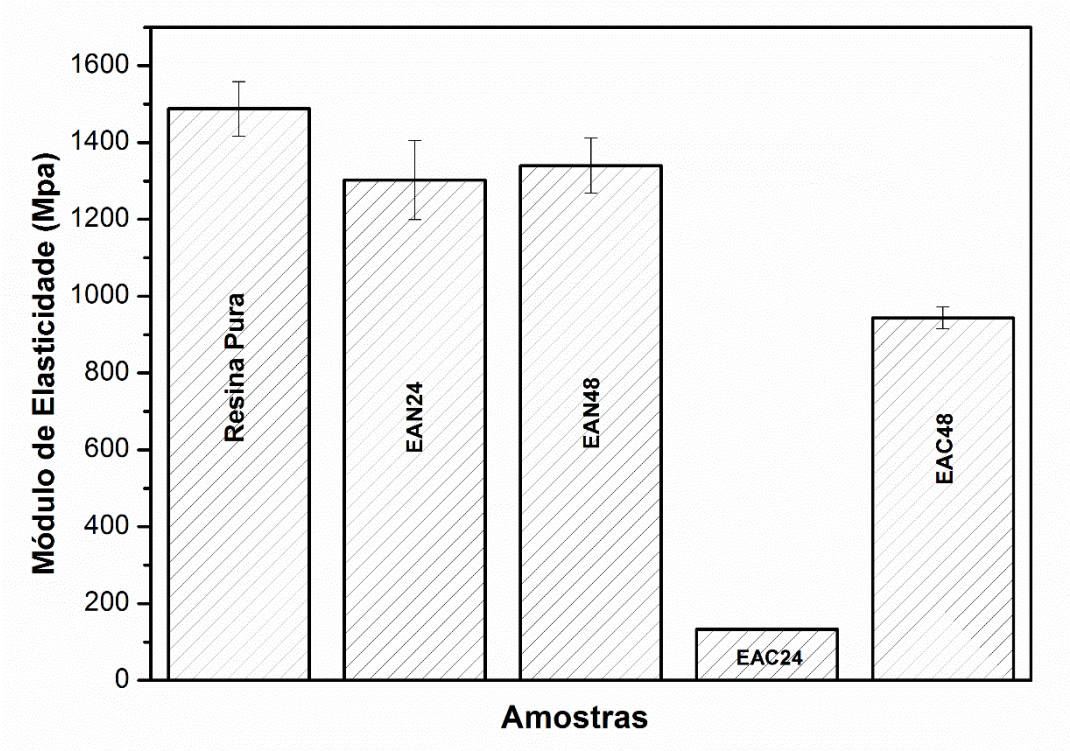
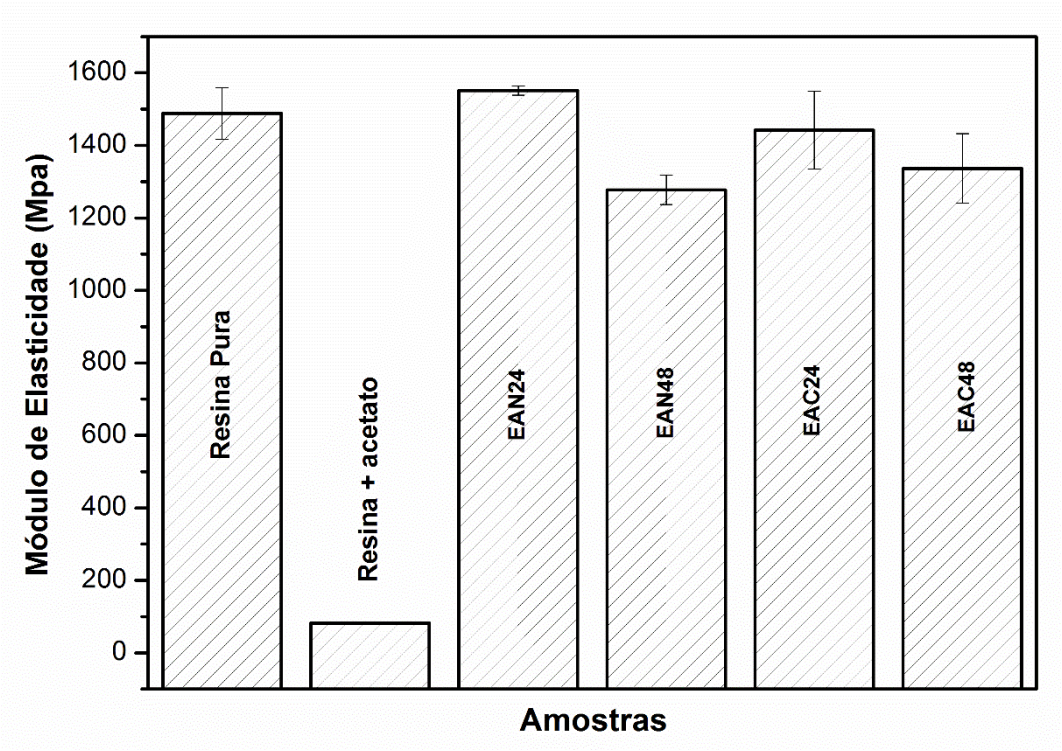


Figura 52: Módulo de elasticidade sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos com acetato de e tila.



Nas Figuras 54 e 55 pode-se observar que o limite de resistência à compressão dos nanocompósitos apresentaram valores de resistência semelhantes ou menores aos das resinas.

Figura 53: Limite de resistência sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila.

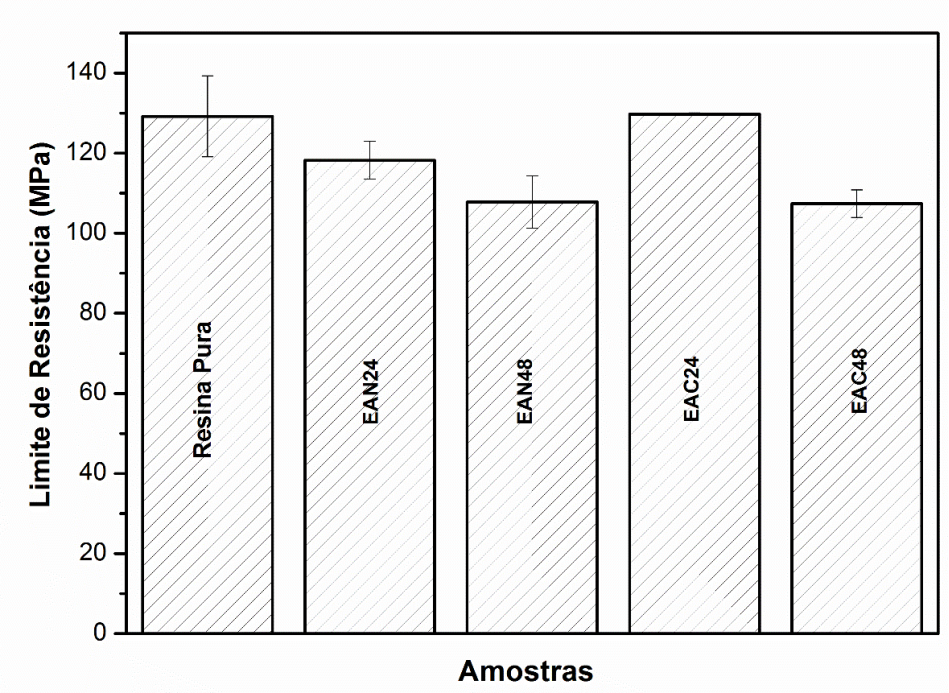
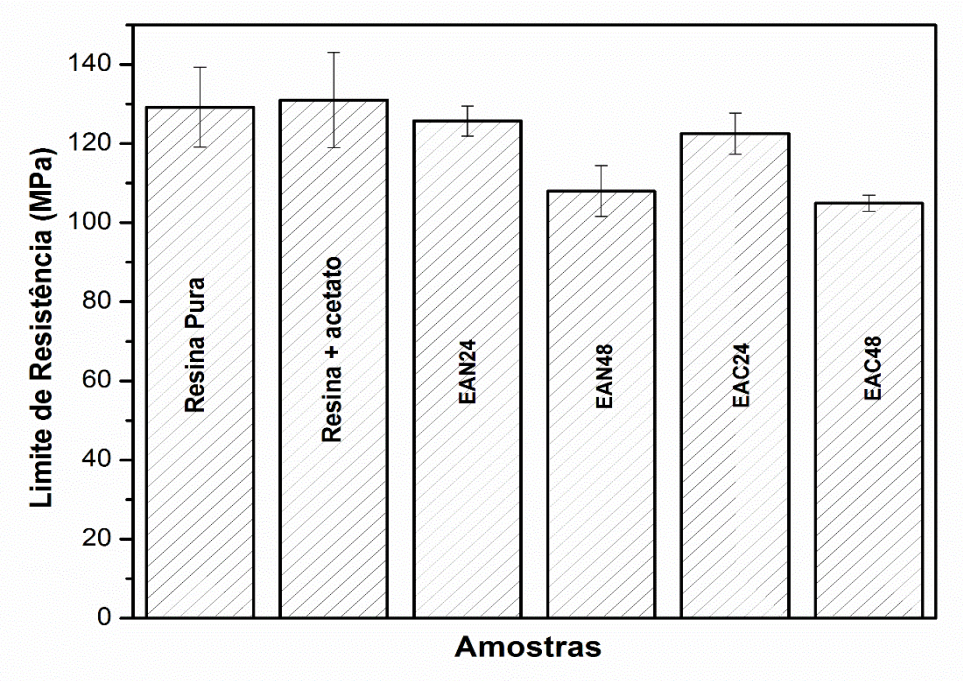


Figura 54: Limite de resistência sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos com acetato de etila.



Nas Figuras 56 e 57 estão apresentados os valores do alongamento dos corpos de prova de resina, sem e com adição de acetato de etila, e seus nanocompósitos sob o ensaio de compressão.

Para os resultados de alongamento, foi possível observar que os corpos de prova de resina com acetato apresentaram um valor semelhante do alongamento quando comparada com a resina pura. Com relação à resina sem acetato os valores de alongamento diminuíram com a adição de argila, menos com a amostra EAC48 que apresentou um valor semelhante, indicando uma menor interferência dos defeitos nessa amostra. Com relação à resina com acetato todos os valores de alongamento na compressão diminuíram com a adição de argila

Figura 55: Alongamento sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos sem acetato de etila.

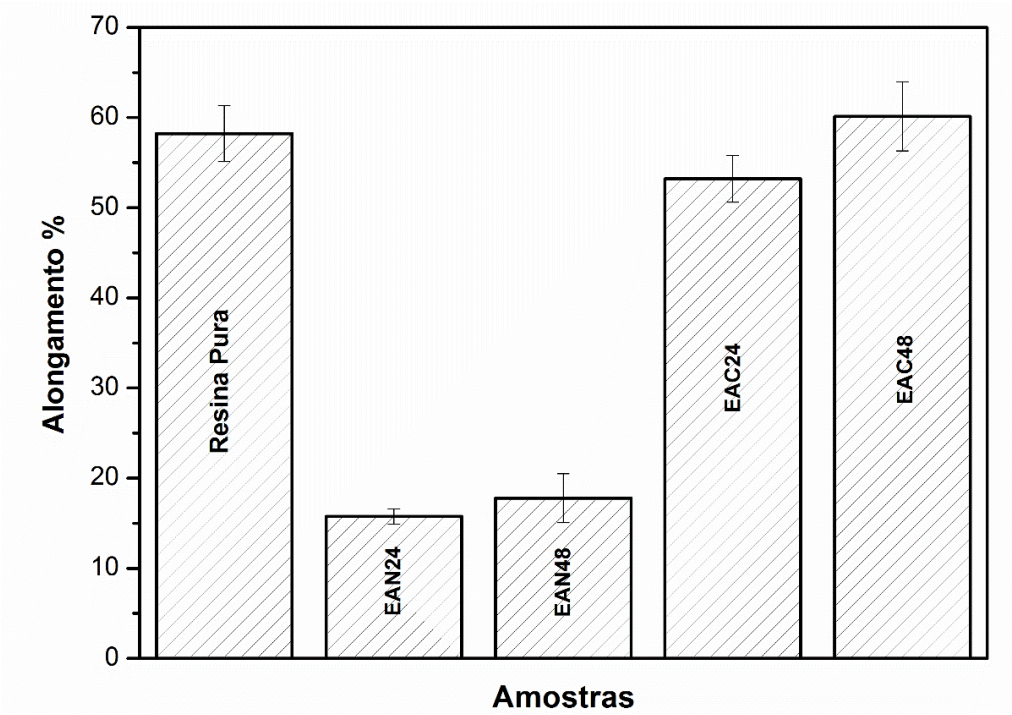
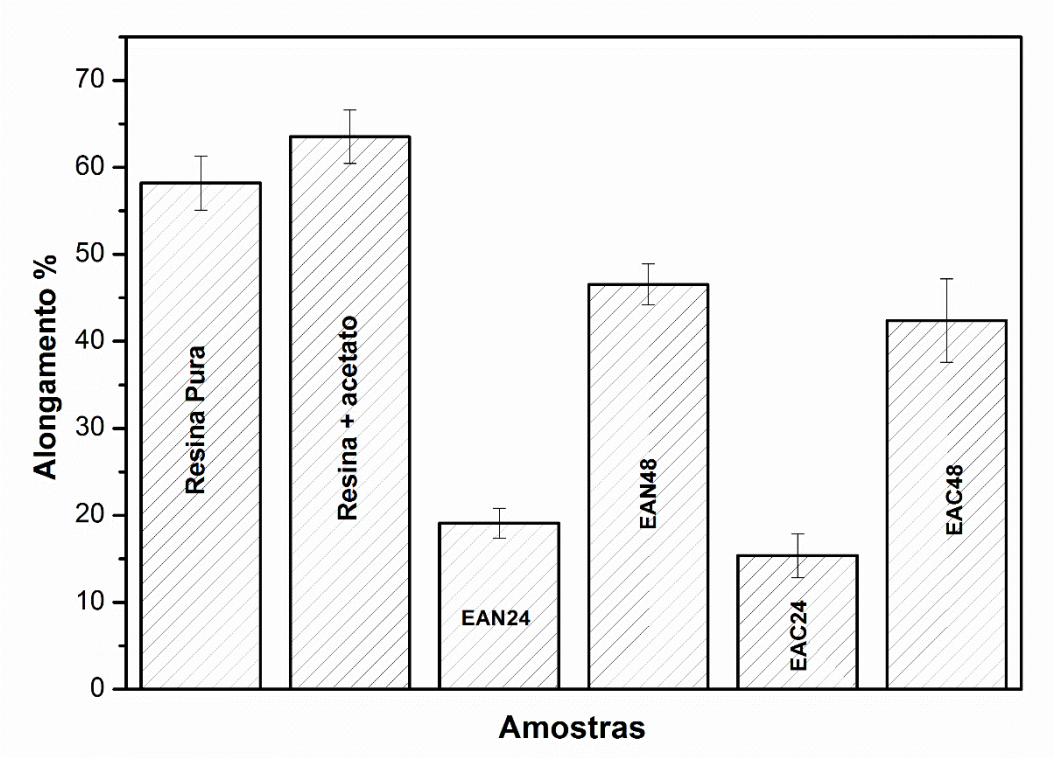


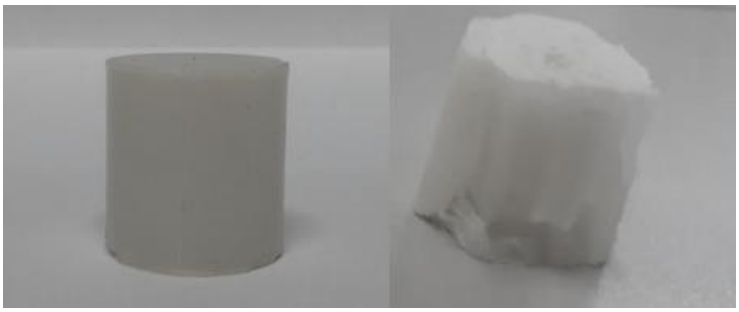
Figura 56: Alongamento sob compressão dos corpos de prova para a resina e seus nanocompósitos com acetato de etila



Além disso através de uma análise visual dos corpos de prova (Figura 58 e 59), mostra que as amostras de resina, sem e com acetato de etila, tiveram fraturas frágeis e catastróficas, enquanto alguns nanocompósitos, principalmente os EAC24 e EAC48, sem acetato, sofreram “embarrilhamento”, ou seja, apresentaram uma maior deformação lateral do corpo de prova se transformando em quase um disco sem que ocorresse a ruptura lateral do barril. Assim, mesmo com os defeitos apresentados pelos nanocompósitos (inclusões e aglomerados de argila) as argilas sintéticas proporcionaram uma nova propriedade às resinas ensaiadas, isto é, romper sobre compressão sem ruptura catastrófica.

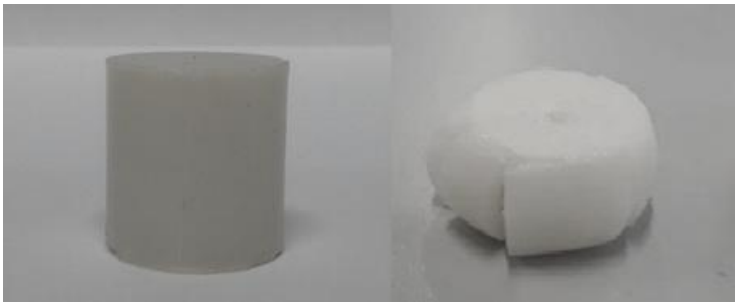
Figura 57: Fotos dos corpos de prova antes e depois do ensaio de compressão sem acetato de etila.

a) Resina Pura

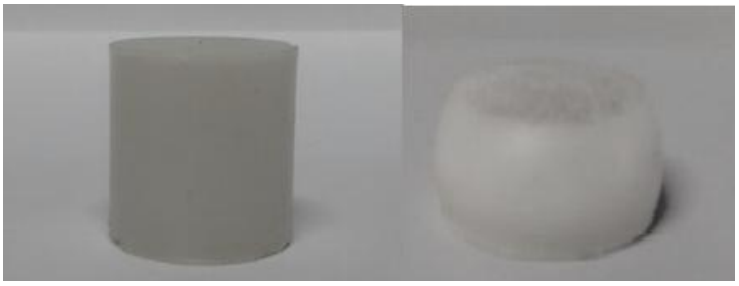


b) Resina + EAN24

c) Resina + EAN48

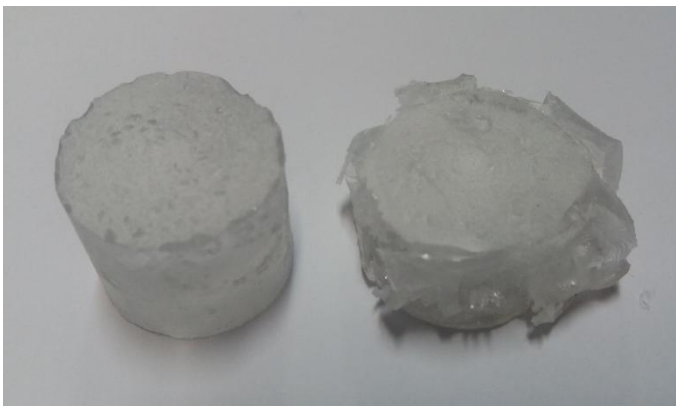


d) Resina + EAC24

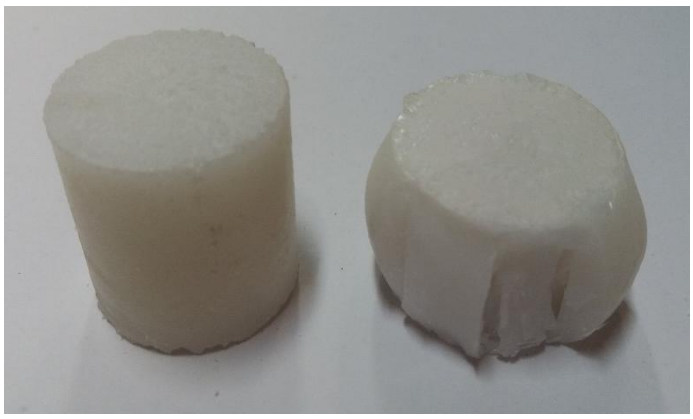


e) Resina + EAC48

Figura 58: Fotos dos corpos de prova antes e depois do ensaio de compressão com acetato de etila.



a) Resina + Acetato de etila



b) Resina + EAN24 + Acetato de etila

c) Resina + EAN48 + Acetato de etila

d) Resina + EAC24 + Acetato de etila

e) Resina + EAC48 + acetato de etila

10. CONCLUSÕES

- Conseguiu-se sintetizar a argila sintética esmectítica estevensita.

- Foi possível obter a argila estevensita utilizando para regular o pH tanto o ácido convencional (nítrico), quanto com ácido clorídrico. Um fato bastante importante, visto que o ácido clorídrico é de mais fácil comercialização para a produção em larga escala que o ácido nítrico;

- Ficou evidenciado que o tempo de síntese é um parâmetro importante para que ocorra a melhoria das propriedades das amostras. Todas as argilas apresentaram morfologia composta de pequenas partículas regulares e uniformes na ordem de nanômetros, ao contrários das argilas naturais que costumam apresentar partículas da ordem de micrometros;

- Os sistemas de resina poliéster/argila sintética foram produzidos e as análises de DRX, indicam uma possível obtenção de estruturas desfolhadas;

- Os sistemas estudados apresentaram diversos tipos de defeitos provenientes possivelmente de uma homogeneização deficiente do catalisador na resina e do uso de uma concentração elevada de argila nos nanocompósitos (5,0%);

- Através dos resultados dos ensaios mecânicos foi possível observar que diversas argilas apresentaram, na compressão, uma ruptura não frágil e não catastrófica, proporcionando assim um novo tipo de material a ser pesquisado com maior profundidade.

11 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a síntese da argila estevensita, utilizando outro tipos de reagentes metálicos;
- Melhorar os processos de homogeneização do catalisador na resina;
- Ensaiar nanocompósitos com menores concentrações de argila do que a utilizada nesta Dissertação.

10 REFERÊNCIAS DA LITERATURA

AKPAN, E. I.; SHEN, X.; WETZEL, B.; FRIEDRICH, K. Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites. **Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles**. 1.ed. Cracóvia: Elsevier, 2019. cap.1, p. 47-83.

AMAKRANE, J.; EL HAMMOUTI, K.; AZDIMOUSA, A.; EL HALIM, M.; EL OUAHABI, M.; LAMOURI, B.; FAGEL, N. Mineralogical and physicochemical characterization of the Jbel Rhassoul clay deposit (Moulouya Plain, Morocco). **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 9, n.1, p. 2549-2557, 2018.

ARSLAN, M., TASDELEN, M. A., UYAR, T., & YAGCI, Y. Poly (epsilon caprolactone)/clay nanocomposites via host–guest chemistry. **European Polymer Journal**, v. 71, p. 259-267, 2015.

AZEEZ, A. A.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites: processing, properties and applications: A review. **Composites: Part B**, v. 45, p. 308-320, 2013.

BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., DE OLIVEIRA, A. D., & DE MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila entonita nacional (Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of national bentonite clay). **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 264-268, 2006.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J.; ITO, E. N. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. **Polímeros ciência e tecnologia,** v. 16, n. 3, p. 246, 2006.

BEJJAOUI, R., BENHAMMOU, A., NIBOU, L., TANOUTI, B., BONNET, J. P., YAACOUBI, A., & AMMAR, A. Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 336-340, 2010.

BENHAMMOU, A; YAACOUBI, A.; NIBOU, L.; TANOUTI, B. Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, n. 2, p. 320-326, 2005.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General Introduction: clays, clay minerals, and clay science. **Developments in clay science**, v. 1, n.1, p. 1-18, 2006.

BIZETO, M. A.; A inspiração que vem da Natureza. Disponível em: <http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva_materiaishibridos>; publicado em 21/06/2001.

BOUKOUVALAS, N. T.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; XAVIER, C. Estudo do comportamento ao impacto balístico de compósito aramida/poliéster insaturado isoftálico. **Anais de Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,** 2000, São Pedro, São Paulo.

BRINDLEY, G. W.; BISH, D. L.; WAN, HSIEN-MING. The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. **Mineralogical Magazine**, v. 41, n. 320, p. 443-452, 1977.

CARVALHO, T. C. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PLANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIÉTERSULFONA PARA APLICAÇÃO NO SETOR PETROLÍFERO.** 2016. 56f. Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo para o setor de Petróleo e Gás PRH25-ANP da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

COELHO, C. P. D. **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argilas Esmectíticas.** 2008. 103f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo.

DALACORTE, L. **Sorção de cobre e zinco em pó-de-metabasalto e em argilominerais de referência**. 2017. 70f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação da Universidade Federal de Passo Fundo, Passo Fundo, Rio Grande do Sul.

DEMARQUETTE, N. R.; CARASTAN, D. J; VALERA, T. S. Clay-Containing Styrenic Compounds. Sabu Thomas; Gennady Zaikov. (Org.). Recent Advances in Polymer Nanocompposites. **Nova Science Publishers**, v.1, p. 327-378, 2008.

DUBOIS, A. L. Polymer – layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering.** v. 28, n.1 p.1-63, 2000.

EBINA, T.; MIZUKAMI, F. Flexible transparent clay films with heat-resistant and high gas-barrier properties. **Advanced Materials**, v. 9, p. 2450 - 2453, 2007.

ENGELHARD CORPORATION. Jules Caspar Albert Anton Roelofs. Material de organoargila, estevensita de Zn ou Mg, material nanocompósito e processo para produzir um material de organoargila catiônico, sintético**.** 03077916.9, 14 sep. 2004, 24 mar. 2005.

ESTEVES, A. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

FERNÁNDEZ, R.; RUIZ, A. I.; GARCÍA-DELGADO, C. Stevensite-based geofilter for the retention of tetracycline from water. **Science of The Total Environment**, v. 645, p. 146-155, 2018.

FINK, J. K. Reactive polymers: Fundamentals and applications: A concise guide to industrial polymers. 5ed. Austria: William Andrew, 2018.

FORNES TD, PAUL DR. Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and -12 compared with those based on nylon-6. **Macromolecules**, v. 37, n. 20, p. 7698-709, 2004.

FRANCO, F.; POZO, M.; CECILIA, J. A.; BENÍTEZ-GUERRERO, M.; LORENTE, M. Effectiveness of microwave assisted acid treatment on dioctahedral and trioctahedral smectites. The influence of octahedral composition. **Applied Clay Science**, v. 120, p. 70-80, 2016.

FRANK R. JONES. Unsaturated Polyester Resins. 8ed. English: Brydson's Plastics Materials, Boston. 2017.

GARCÍA, P. G.; RAMÍREZ-AGUILAR, R.; TORRES, M.; FRANCO-URQUIZA, E. A.; MAY-CRESPO, J. Mechanical and thermal behavior dependence on graphite and oxidized graphite content in polyester composites. **Polymer**, v.153, 9-16, 2018.

GOMES, W.; GODOI, G. S.; SOUZA, L. G. M.; SOUZA, L. G. V. M. Absorção de água e propriedades mecânicas de compósitos poliméricos utilizando resíduos de de MDF. **Polímeros**, v. 27, n. especial, p. 48-55, 2017.

GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D. E.; LÓPEZ, E.; RUIZ, A.; FERNÁNDEZ, R.; ORTEGA, A.; CUEVAS, J. Adsorption of phenanthrene by stevensite and sepiolite. **Clay Minerals**, v. 52, n. 3, p. 341-350, 2017.

HARVEY, C.C.; LAGALY, G. Developments in clay science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Ed.), **Handbook of Clay Science**, Elsevier Ltd., Amsterdam, 2006. p. 506–540.

HERRERO, A. RAFAEL; DELGADO, C. G.; IZQUIERDO, M. A.; RODRÍGUEZ, G. G.; CUEVAS, J.; EYMAR, E. Comparative adsorption of tetracyclines on biochars and stevensite: Looking for the most effective adsorbent. **Applied Clay Science**, v. 160, n.1, p, 162–172, 2018.

HIGASHI, S.; MIKI, K.; KOMARNENI, S. Hydrothermal synthesis of Zn-smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 3, p. 299-305, 2002.

HILDEBRANDO, E. A.; VALENZUELA, M. G. S.; NEVES, R. F.; DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. **Cerâmica**, v.60, p.273-278, 2014.

ISHII, R.; TESHIMA, N.; EBINA, T.; MIZUKAM, F. Increasing particle size of a synthetic smectite for polymer nanocomposites using a supercritical hydrothermal treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 313-321, 2010.

JASTRZĘBSKA, M.; JANIK, H.; PAUKSZTA, D. The investigation of polyester composites filled by modified bentonite. **Polimery**, v. 59, n. 9, p. 656-661, 2014.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 9, n. 4, p. 136-140, 1999.

KLOPROGGE, J. T.; HAMMOND, M.; HICKEY, L.; FROST, R. L. Low temperature synthesis of cobalt clays. **Journal of materials science letters**, v. 21, n. 12, p. 931-933, 2002.

KOJUCH, L. R. **Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6.6.** 2010. 71f. Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo para o setor de Petróleo e Gás PRH25-ANP da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

KUROKAWA, Y.; YASUDA, H.; OYA, A. Preparation of a nanocomposite of polypropylene and smectite. **Journal of materials science letters**, v. 15, n. 17, p. 1481-1483, 1996.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose.** 2015, 79f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, Rio Grande do Sul.

LECOUVET, B.; SCLAVONS, M.; BOURBIGOT, S.; BAILLY, C. Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding. **Polymer Degradation and Stability,** v. 98, p. 1993 -2004, 2013.

LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases**. 2011. 119f. Tese de Doutorado. Programa de pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

LEITE, A. M, D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. D. L.; ANISIO DA PAZ, R.; NÓBREBRA, M. V. Obtenção de membranas microporosas a partir de nanocompósitos de polimida 6/argila nacional. Parte 2: avaliação microestrutural e de permeabilidade das membranas obtidas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 24, n. 1, 2014.

LINS, P. G. **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de PS/Argila Esmectítica.** 2010. 109f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v.31, n. 1, p. 1-10, 2003.

MARCOS, H. Poliamidas, poliésteres e termoplásticos elastoméricos: uma perspectiva sustentável na indústria moderna. **Polímeros.** v.22, n.2, p.107-110, 2012.

MILES, W. J. Amargosa sepiolite and saponite: Geology, mineralogy, and markets. Developments in clay science. In: Emilio Galan and Arieh Singer. **Developments in Clay Science,** v. 3, Amsterdam, Elsevier, 2011, cap.11, p. 265-277.

MORENO, M. M. T. **Argilas: composição mineralógica, distribuição granulométrica e consistência de pastas.** 2012. 125f. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Rio Claros, São Paulo.

MURRAY, H.; POZO, M.; GALÁN, E. An introduction to palygorskite and sepiolite deposits—location, geology and uses. In: Emilio Galan and Arieh Singer. **Developments in Clay Science**, v. 3, Amsterdam, Elsevier, 2011, cap.4, p. 85-99.

NAM, H. J.; EBINA, T.; ISHII, R.; YOKOTA, H.; MIZUKAMI, F. Influence of coexistent salt on hydrothermal synthesis of smectite and film-formability of the smectite. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 209 - 215, 2009.

NASCIMENTO, JOE VÍTOR ALVES. 2015. **Preparação de argilas pilarizadas sintéticas e naturais para reações de craqueamento**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte.

NETO, M. J. A. **Desempenho mecânico de compósitos híbridos de fibras naturais e poliéster não saturado.** 2010. 74f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Materiais; Projetos Mecânicos; Termociências da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte.

NEVES, J.H. **Análise da Integridade Estrutural do Quartzito Itacolomi Colado com Diferentes Resinas.** 2006. 25f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Matérias. Rede Temática de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais.

NGUYEN, V. H.; MAHOUCHE-CHERGUI, S.; CARBONNIER, B.; NAILI, S. Estimation of effective elastic properties of polymer/clay nanocomposites: A parametric study. **Composites Part B: Engineering**. v.1, n. 1, p. 139-150, 2018.

NÓBREGA, M. V. **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLIÉTERSULFONA POR INVERSÃO DE FASES.** 2016. 111f. Tese de doutorado. Programa de pós graduação da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

OLIVEIRA, A. L. N. F. **Pilarização das argilas montmorilonita e estevensita com oligômero de alumínio. Caracterização e estudo de propriedades catalíticas em reações de hidroisomerização de n-octano**. 2004. 122f. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química Orgânica da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará.

OLIVEIRA, R. L.; SILVA B. H.; SALVI, D. T. B.; PEROTTI, G. F.; RIBEIRO, S. J. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Transparent organic–inorganic nanocomposites membranes based on carboxymethylcellulose and synthetic clay. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 415-423, 2015.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**. v. 54, n. 330, p. 213-226. Junho 2008.

PASCUA, C. S., OHNUMA, M., MATSUSHITA, Y., TAMURA, K., YAMADA, H., CUADROS, J., & YE, J. Synthesis of monodisperse Zn-smectite. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1-2, p. 55-59, 2010.

PAUL D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n.15, p.3187-204, 2008.

PETIT, S.; RIGHI, D.; DECARREAU, A. Transformation of synthetic Zn-stevensite to Zn-talc induced by the Hofmann-Klemen effect. **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 6, p. 645-654, 2008.

PEREIRA, N. C. Caracterização de compósitos de resina poliéster, fibra de vidro e wollastonita moldados pelo processo RTM light. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 11, n. 1, p. 23-37, 2012.

PFAENDNER, R. Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge?. **Polymer Degradation and Stability.**v.95, n.1, p, 369-373, 2010

POZSGAY, A.; PAPP, L.; FRATER, T.; PUKANSZKY, B. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites prepared by the delamination of the filler. **Adsorption and Nanostructure**, v. 117, p. 120-125, 2001.

RAY, S.S. & OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science.** v. 28, p,1539-1641, 2003.

RODRIGUES, A. W. B. **Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno. 2009. 143f.** Tese de Doutorado do Programa em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

RODRIGUES, Leonardo Pereira Sarmento. **Efeitos do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos**. 2007. 114f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte.

ROELOFS, J. C. A. A.; BERBEN, P.H. Preparation and performance of synthetic organoclays. **Applied Clay Science**, v. 33, p.13 - 20, 2006.

RHOUTA, B.; KADDAMI, H.; ELBARQY, J.; AMJOUD, M.; DAOUDI, L.; MAURY, F.; GERARD, J. F. Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques. **Clay Minerals**, v. 43, n. 03, p. 393-403, 2008.

ROMANZINI, D. **Desenvolvimento e caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos poliméricos híbridos (vidro/ramie) moldados por transferência de resina.** 2012. 92 f. Dissertação Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologiada da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul.

ROMANZINI, D.; PORTELLA, E. H.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Nanocompósitos Poliéster/Montmorilonita. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**, 2014, Cuiabá, Mato Grosso, Brasil.

SANTOS, LEONARDO MOREIRA. **Preparação de nanocompósitos de poliésteres aromáticos/TiO2 por polimerização In SITU**. 2013. 84f. Dissertação de Mestrado. Programa de pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

SHADPOUR, M.; MOSLEMI, S. Dispersion of chiral amino acid organomodified Cloisite Na+ in poly(vinyl alcohol) matrix for designing of novel bionanocomposite films. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 8-13. 2012.

SILEX. Poliéster insaturado. Disponível em: http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm; Publicado em: 23/03/2018.

SILVEIRA, G. C. L.; SALLET, R. G. Caracterização físico-química de argilas do município de itajá-rn para utilização em indústria cerâmica vermelha. **Anais de Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat,** 2002, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1989.

SRIVASTAVA, R.; FUJITA, S.; ARAI, M. Synthesis and adsorption properties of smectite-like materials prepared using ionic liquids. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 1, p. 1-8, 2009.

SUN, B.; KHAN, F. A.; SÜSS-FINK, G.; THERRIEN, B. Metal Catalysts Intercalated in Smectite Clays. **Encapsulated Catalysts**, v. 1, n. 1, p. 387-441, 2017.

SYCHEV, M. V.; PRIHOD'KO, R. V.; KORIABKINA, A. O.; HENSEN, E. J. M.; VAN VEEN, J. A. R.; & VAN SANTEN, R. A. The application of non-hydrothermally prepared stevensites as support for hydrodesulfurization catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.143, n.1, p. 257-265, 2000).

TAKAHASHI, N.; TANAKA, M.; SATOH, T.; ENDO, T.; SHIMADA M. Study of synthetic clay minerals. Part IV: synthesis of microcrystalline stevensite from hydromagnesite and sodium silicate. **Microporous Materials**, v. 9, p. 35-42, 1997.

THOMAS, P.J.; BAKER, J.C.; ZELAZNY, L.W. An expansive soil index for predicting shrinkswell potential. **Soil Science Society of America Journal,** v. 64, p. 268-274, 2000.

YOKOYAMA, S., TAMURA, K., HATTA, T., NEMOTO, S., WATANABE, Y., & YAMADA, H. Synthesis and characterization of Zn-substituted saponite (sauconite). **Clay science**, v. 13, n. 3, p. 75-80, 2006.

YOKOYAMA, S.;TAMURA, K.; HATTA, T.; NEMOTO, S.; WATANABE, J.; YAMADA, H. Synthesis and characterization of Zn-substituted saponite (sauconite). **Clay science**, v. 13, n. 3, p. 75-80, 2006.

ZANINI, Ariel Elder. **Seleção, purificação e modificação de argilas para aplicação em Nano-Sistemas 1D.** 2014. 354f. Tese de Doutorado. Programa De Pós graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

ANEXO

Anexo A: Súmula Curricular

Formação:

Ano	Título ou atividade	Instituição
2017	Graduação	Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba. Departamento de Engenharia de Materiais.
2019	Mestrado	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. Departamento de Engenharia metalúrgica e de Materiais

Graduação: Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil.
Início: Jan/2011 **Término:** Jan/2017 **Local:** Campina Grande/PB

Mestrado: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil. (Conceito CAPES 7).
Início: Jun/2017 **Término:** Jun/2019 **Local:** São Paulo/SP

Estágio: Universidade de São Paulo.
Início: Jun/2018 **Término:** Nov/2018 **Local:** São Paulo/SP
Cargo: Estagiária do Programa de aperfeiçoamento do ensino – PAE
Atribuições e Responsabilidades: Responsável em ajudar na preparação de aulas e de exercícios, auxiliar os alunos nas aulas de exercícios e ajudar o professor nas provas da disciplina.

Anexo B: Publicações

- **Capítulos de livros publicados**

CARVALHO, THAMYRES C.; HILDEBRANDO, EDEMARINO A.; NEVES, ROBERTO F.; VALENZUELA-DIAZ, FRANCISCO R. Clay Smectite Synthetic: Characterization and Application in Nanocomposites. In: Li B. et al. (eds) Characterization of Minerals, Metals, and Materials. Springer, Cham, 2018, p. 477-484.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-72484-3_50

THAMYRES C. CARVALHO; CAMILA N. MAGGI; MARGARITA BOBADILLA; HILDEBRANDO, E.; ROBERTO F. NEVES; FRANCISCO R. VALENZUELA-DIAZ. Ceramic Properties: Clay Smectite Synthetic. In: Li B. et al. (eds) Characterization of Minerals, Metals, and Materials. Springer, 2019, p. 495-502
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-05749-7_49

MARGARITA BOBADILLA; **THAMYRES C. CARVALHO**; ANTONIO H. MUNHOZ JUNIOR; MARIA DAS GRAÇAS DA SILVA-VALENZUELA; FRANCISCO R. VALENZUELA-DIAZ. Characterization of Water/Ethanol/Bentonite Dispersions. In: Li B. et al. (eds) Characterization of Minerals, Metals, and Materials. Springer, 2019, p. 425-432.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-05749-7_42

- **Resumos publicados em anais de congressos**

CARVALHO, THAMYRES C.; BOBADILLA, M.; HILDEBRANDO, EDEMARINO A.; VALENZUELA, M. G. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R . Estevensita Sintética: Caracterização e Aplicação. In: IV Reunião sobre Argilas Aplicadas e I ciclo de minicursos em materiais, 2018, Teresina, Piauí - Brasil. IV Reunião sobre Argilas Aplicadas e I ciclo de minicursos em materiais, 2018. v.1

CARVALHO, T. C.; MAGGI, C. N.; HILDEBRANDO, EDEMARINO A.; NEVES, R. F. ; VALENZUELA-DIAZ, F. R . CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF A ZINC CLAY SMECTITE SYNTHETIC. In: 7th International Congress on Ceramics & 62º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2018, Foz do Iguaçu, PR, Brazil.

BOBADILLA, M.; **CARVALHO, T. C.** ; GREGORY, L. ; VALENZUELA, M. G. S. ; DIAZ, F. V. . Chitosan-clay films for controlled tetracycline release. International Symposium on Natural Polymers and Composites - **ISNaPol**. Challenges for the Sustainable Bioeconomy, 2018, São Pedro, SP, Brazil.

NEVES, R. F.; **CARVALHO, T. C.**; VALENZUELA, M. G. S.; ANGELICA, R. S. ; VALENZUELA-DIAZ, F. R . Intercalation of Kaolinite from the Rio Capim-PA-Brazil with Dimethyl Sulfoxide under Hydrothermal Conditions. In: 7th International Congress on Ceramics & 62º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2018, Foz do Iguaçu - PR - Brazil.

- **Publicações aceitas**

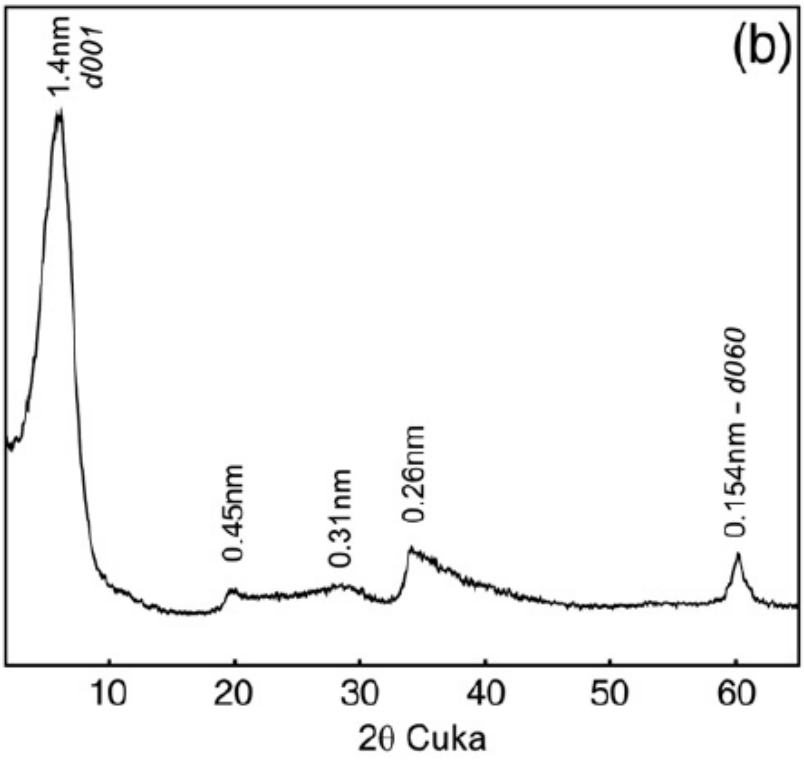
Revista: Desalination and Water Treatment

Título: Polyethersulfone nanocomposite membranes with different montmorillonite clays for oil/water separation"

Autores: Medeiros, Vanessa N.; **Carvalho, Thamyres C.**; Ferreira, Santos, Edson F.; Leite, Amanda M.D.; Araújo, Edcleide M.; Lira, Hélio L

APÊNDICE

Apêndice A – Difratograma de DRX de uma argila estevensita sintética.



PASCUA, C. S., OHNUMA, M., MATSUSHITA, Y., TAMURA, K., YAMADA, H., CUADROS, J., & YE, J. Synthesis of monodisperse Zn-smectite. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1-2, p. 55-59, 2010.