



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Nancy Isabel Alvarez Acevedo

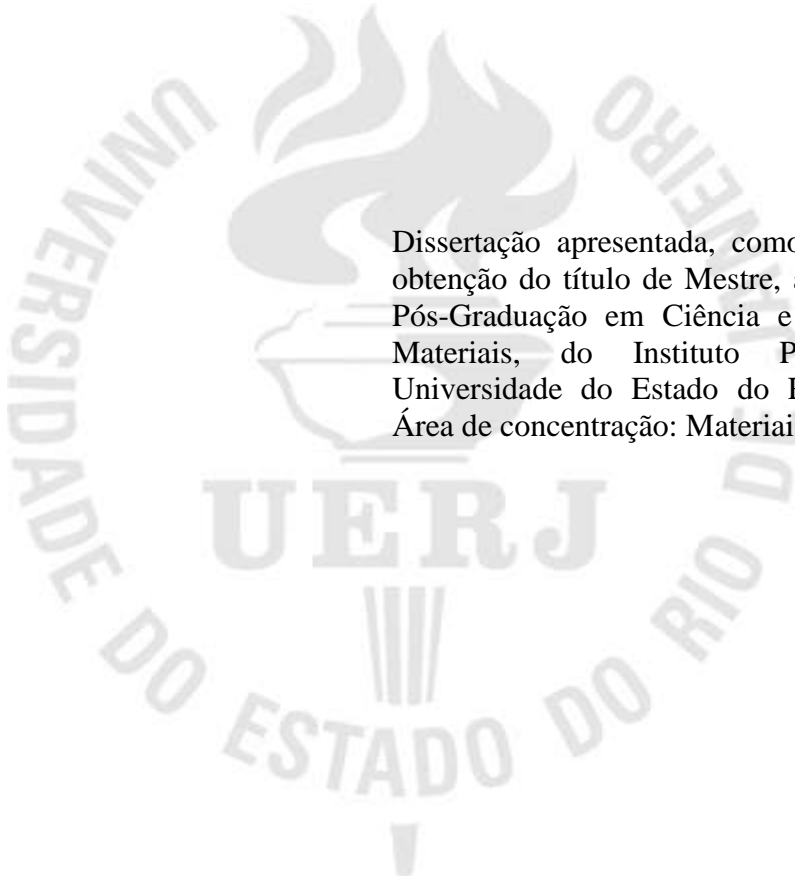
**Caracterização e desenvolvimento de argilas para aplicação em
nanocompósitos poliméricos**

Nova Friburgo

2014

Nancy Isabel Alvarez Acevedo

**Caracterização e desenvolvimento de argilas para aplicação em nanocompósitos
poliméricos**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof^ª. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Nova Friburgo

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

A473 Alvarez Acevedo, Nancy Isabel.
Caracterização e desenvolvimento de argilas para aplicação
em nanocompósitos poliméricos / Nancy Isabel Alvarez Acevedo.-
2014.
154 f. : il.

Orientador: Marisa Cristina Guimarães Rocha.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Compósitos poliméricos - Teses. 2. Argila - Teses. 3.
Esmectita - Teses. 4. Polímeros - Misturas - Teses. 5. Materiais
nanoestruturados - Teses.. 6. Nanocompósitos - Teses. I. Rocha,
Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 620.1:531.4-36

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Nancy Isabel Alvarez Acevedo

**Caracterização e desenvolvimento de argilas para aplicação em nanocompósitos
poliméricos**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Aprovada em 18 de Março de 2014.

Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof.^a Dra. Ana Cristina Fontes Moreira
Instituto Politécnico - UERJ

Prof.^a Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco
Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ

Nova Friburgo

2014

DEDICATÓRIA

Às minhas filhas: Diana, Tania e Claudia, alicerces e sustentação deste trabalho.
A meu pai, *in memoriam*, e a minha mãe que alimentaram em mim o desejo de conhecimento
e da sua importância na minha vida.

Ao Márcio, por ser exemplo de fortaleza e ternura nos momentos difíceis.

A minha família toda, só por existir na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, pelas minhas pequenas conquistas do dia a dia.

À professora Marisa Rocha, minha orientadora, pela oportunidade que me proporcionou de fazer parte de seu grupo de pesquisa, pelo incentivo e pela confiança depositada na elaboração desta dissertação.

Ao professor Luís C. Bertolino do CETEM, pelo fornecimento das argilas, pela orientação na preparação e caracterização das mesmas e por disponibilizar as instalações, equipamento e apoio técnico necessário para execução desta tarefa. Muito obrigada.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia de Polímeros IPRJ/UERJ: Prof. Carlos Ivan de Oliveira e aos técnicos: Jorge Futigami, Ana Nunes e Ricardo Hudson pelo apoio recebido ao longo das diferentes fases do desenvolvimento deste trabalho, e pelos momentos de descontração que amenizaram nossas jornadas de trabalho. À equipe do Laboratório de Biomateriais pelas medidas de análise térmica. À equipe do Laboratório de Corrosão pelo apoio sempre que precisava. Muito Obrigada.

À Professora Ana V. F. A. Bertolino do LABGEO/ FFP/UERJ, por disponibilizar suas instalações e equipamentos para o lavado e secagem das amostras; e ao pessoal técnico pela acolhida e colaboração sempre que foi necessário. Ao Juan Carlos do Laboratório de Caracterização Instrumental II/ PPGQ/IQ/UERJ, pelas análises de adsorção de nitrogênio das argilas. Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA/UFRJ, pelo apoio na preparação das argilas, misturas e corpos de prova para o ensaio de tração e análises de espectroscopia por infravermelho (FTIR) do material em estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico (PPGCTM/UERJ), pela minha formação acadêmica; ao corpo de professores em especial ao Professor Norberto Cella, por seu espírito de colaboração, sempre disposto a compartilhar seus conhecimentos; ao corpo de funcionários do IPRJ, em especial a Sandra Mueller pela sua colaboração na pesquisa bibliográfica e a Barbara Menezes, pela amizade e a ajuda recebida. Muito obrigada

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro recebido.

Finalmente, a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho. Muito obrigada

Não encontre um defeito, encontre uma solução.

Henry Ford

Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito, não somos o que deveríamos ser, não somos o que iremos ser, mas graças a Deus não somos o que éramos.

Marthin Luther King

RESUMO

ALVAREZ ACEVEDO, Nancy Isabel. *Caracterização e desenvolvimento de argilas para aplicações em nanocompósitos poliméricos*. 2014. f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

O Brasil é produtor de argilas e conta com grandes reservas deste recurso natural. Porém, grande parte da sua produção é comercializada “seca e moída”. O desenvolvimento de argilas para seu uso como reforço em nanocompósitos poliméricos constitui uma opção para os produtores desta matéria prima que teriam assim um produto com maior valor agregado. Este trabalho visa avaliar o potencial uso como nanocarga de duas argilas nacionais provenientes da Bacia de Taubaté, São Paulo, denominadas ALIGRA e SANTA FÉ. As frações de tamanho de partícula médio menor de 0,02 mm, obtidas por peneiramento á úmido da argila homogeneizada e seca, foram utilizadas no desenvolvimento do trabalho experimental. Os estudos de caracterização, envolvendo análise granulométrica, química, mineralógica, morfológica, térmica e textural, revelaram características muito semelhantes em ambas às argilas. Fração argila, maior de 70% em massa. Composição química conforme a definição química de uma argila e os teores de seus componentes mostram valores intermédios entre as apresentadas pelas bentonitas e argila caulínica usadas com fins de comparação. Ressaltam-se boas propriedades adsorventes. Área superficial específica BET ao redor de 120 m²/g, valor maior do que o apresentado por muitas bentonitas naturais (74,5 m²/g). Predominantemente mesoporosas, com poros, maiormente em forma de fenda, característicos da estrutura em camadas das argilas. Baixa capacidade de troca catiônica, 12 meq/100g. Difratogramas de raios-X revelaram a predominância do estratificado ilita/esmectita, caulinita e quartzo na argila ALIGRA, e de ilita, caulinita e quartzo na argila SANTA FÉ. Prosseguiu-se com a argila ALIGRA a preparação da argila organofílica. A argila organofílica foi obtida por troca catiônica com o sal quaternário de amônio: cloro cetril trimetil amônio, depois de homogeneizada em sódio com cloreto de sódio. Análises FTIR e TGA indicaram que houve inserção dos cátions orgânicos. Testes preliminares foram feitas, preparando misturas das argilas com matriz de polipropileno e usando como agente compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maleico. Resultados de ensaios de tração reportam algumas melhoras nas propriedades testadas com as composições preparadas com as argilas purificadas. Com as composições com argilas organofílicas somente foi melhorado o alongamento na rotura. Estudos mais aprofundados são recomendados.

Palavras-chave: Caracterização. Argilas. Bacia de Taubaté. Ilita-esmectita. Homoionização. Organofilização. Nanocompósitos poliméricos.

ABSTRACT

ALVAREZ ACEVEDO, Nancy Isabel. *Characterization and development of clays for application in polymer nanocomposite*. 2014. 154. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

Brazil is a producer of clay and has large reserves of this natural resource. However, most of its production is sold “dried and milled.” The development of clays for use as reinforcement in polymer nanocomposites is an option for these raw material producers, who would thus have a product with higher “added value”. This study aims to evaluate the potential use as nanofiller of two national clays from Taubaté basin, São Paulo, called ALIGRA and SANTA FE. In this experiment, the fractions of particles with average size of less than 0.02 obtained through wet sieving were used. The characterization studies involving granulometric, chemical, mineralogical, morphological, thermal and textural analysis, revealed very similar characteristics in both the clays. Clay fraction ($< 2\mu\text{m}$) is higher 70%. Chemical composition as the definition of clay and its components show intermediate values between those present by bentonite and kaolinitic clays used here for purposes of comparison. It should be underlined good adsorptive properties. Specific surface area BET (a_{BET}) around of $120 \text{ m}^2/\text{g}$, this value is higher than showed by many bentonites ($74.5 \text{ m}^2/\text{g}$). They are predominantly mesoporous, the pores predominantly in slit-shape in accordance to the characteristic layered structure of the clays. Low cationic exchange capacities (CEC), 12 meq/100 g. XRD results for samples saturated with ethylene glycol and heated revealed the predominance of illite/smectite, kaolinite and quartz in ALIGRA clay, and illite, kaolinite and quartz in the clay SANTA FE. Work continued with the clay ALIGRA the preparation of organoclay. The organoclay was obtained by ion exchange with the quaternary ammonium salt: cetril trimethyl ammonium chloride, after homogenized in sodium with sodium chloride. FTIR and TGA analyzes indicated that there was integration of organic cations Preliminary tests were performed by preparing mixtures of clays with a polypropylene matrix, and using polypropylene grafted with maleic anhydride as a compatibilizer. Results of tensile tests made in the polypropylene- purified clay compositions have reported some improvements in some tested properties. With polipropilene-organofilized compositions only improved elongation on break. More detailed studies are which would be required.

Keywords: Clays. Characterizations. Taubaté basin. Illite-smectite. Homoionization. Organophilization. Polymeric nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Áreas científicas e aplicações das argilas	19
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura dos principais grupos de argilominerais lamelares	23
Figura 3 - Mecanismo de troca dos cátions em solução aquosa usando sal quaternário	34
Figura 4 - Efeito do tamanho da cadeia alquilamina no aumento da distância interplanar basal de uma montmorilonita-Na	35
Figura 5 - Efeito da razão surfactante/ argila no aumento da distância basal de uma montmorilonita-Na	35
Figura 6 - Possíveis estruturas formadas pelos íons alquilamônio nas galerias da argila ..	36
Figura 7 - Fluxograma da preparação de uma argila organofílica por troca iônica	36
Figura 8 - Exemplos dos tipos de nanocargas mais comumente usadas em nanocompósitos poliméricos	45
Figura 9 - Razão área superficial/volume (A/V) de uma partícula cilíndrica de um dado volume, <i>versus</i> razão de aspecto ($r = l/d$)	46
Figura 10 - Esquema comparativo materiais convencionais-nanocompósitos polímero/argila	47
Figura 11 - Fluxograma esquemático das principais técnicas de síntese de nanocompósitos poliméricos	49
Figura 12 - Esquema da técnica de intercalação no estado fundido	51
Figura 13 - Tipos de morfologia apresentadas por nanocompósitos poliméricos carregados com nanopartículas de argila	52
Figura 14 - Fluxograma de preparação da argila purificada	61
Figura 15 - Aspecto físico das argilas naturais utilizadas neste trabalho	62
Figura 16 - Estrutura do azul de metileno	70
Figura 17 - Ilustrações da determinação do CTC das argilas com o azul de metileno	72
Figura 18 - Fluxograma para a obtenção da argila organofílica a partir da argila purificada	74
Figura 19 - Sistema utilizado nos tratamentos de modificação química	75
Figura 20 - Mudanças na aparência do líquido sobrenadante após cada ciclo de lavagem da argila tratada com cloreto de sódio	77

Figura 21 - Diagrama de fluxo da preparação e caracterização das misturas de polipropileno e argila	80
Figura 22 - Ilustrações dos equipamentos utilizados na preparação das composições polipropileno-argila	84
Figura 23 - Ilustrações da passagem das composições polipropileno-argila da saída da extrusora para a peletizadora	85
Figura 24 - Corpo de prova tipo I para o ensaio de tração	85
Figura 25 - Plastômetro de extrusão utilizado na determinação do MFI	86
Figura 26 - Ilustrações do ensaio de tração realizado no TECPOL/IPRJ/UERJ	88
Figura 27 - Relação entre o tamanho das partículas e o tipo de mineral presente nos solos.	90
Figura 28 - Curva de distribuição granulométrica acumulada das argilas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas)	91
Figura 29 - Difratomogramas das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas	94
Figura 30 - Difratomogramas da fração argila ALIGRA coletada por pipetagem após 48 h, glicolada e aquecida	95
Figura 31 - Difratomogramas da fração argila ALIGRA coletada por pipetagem após 48 h, glicolada e aquecida	95
Figura 32 - Curvas TG/DTG da argila ALIGRA purificada	97
Figura 33 - Curvas TG/DTG da argila SANTA FÉ purificada	97
Figura 34 - Comportamento térmico dos argilominerais caulinita, montmorilonita e illita ..	99
Figura 35 - Análise Térmica Diferencial das argilas purificadas	100
Figura 36 - Espectros de infravermelho (FTIR) das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas	101
Figura 37 - Micrografias eletrônicas de varredura das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas	103
Figura 38 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras ALIGRA e SANTA FÉ	104
Figura 39 - Representação gráfica da Equação de BET para a isoterma de adsorção de nitrogênio das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas	105
Figura 40 - Curvas – t para as argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas ,.....	106
Figura 41 - Curvas obtidas pelo método BJJ no análise de mesoporosidade das argilas ALIGRA e SANTA FÉ	107
Figura 42 - Difratomogramas das argilas purificada (AA1), purificada e homoionizada (AA2) e purificada, homoionizada e organofilizada (AA3)	111

Figura 43 - Espectro de FTIR das argilas purificada (AA1), purificada e homoionizada (AA2); e purificada homoionizada e organofilizada (AA3).	112
Figura 44 - Micrografias das argilas purificada (AA1), purificada e homoionizada (AA2); e purificada homoionizada e organofilizada (AA3)	113
Figura 45 - Representação poliédrica das unidades estruturais básicas dos argilominerais	136
Figura 46 - Representação esquemática da estrutura de uma folha tetraédrica	136
Figura 47 - Representação esquemática de uma folha octaédrica	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais grupos estruturais dos argilominerais lamelares	22
Tabela 2 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de alguns argilominerais, determinado por saturação com cátion amônio	25
Tabela 3 - Área superficial específica (a_s) de alguns argilominerais e bentonitas, medida pelo método BET	27
Tabela 4 - Sais quaternários mais comumente utilizados na organofilização das argilas .	33
Tabela 5 - Procedimentos de organofilização de argilas com sal quaternário de amônio .	37
Tabela 6 - Procedimentos de homoionização em sódio de argilas	38
Tabela 7 - Exemplos de argilas e silicatos lamelares com aplicação em nanocompósitos poliméricos	48
Tabela 8 - Exemplos de nanocompósitos polímero-argila comercialmente utilizados	53
Tabela 9 - Condições do experimento de adsorção/dessorção de nitrogênio pelas argilas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas)	69
Tabela 10 - Principais características e propriedades em tração do PP H501HC	81
Tabela 11 - Características do PP-g-AM, Polybond@3200	81
Tabela 12 - Composições utilizadas para o preparo das misturas PP/ PP-g-AM/A	81
Tabela 13 - Condições de processamento em extrusora	82
Tabela 14 - Perfil de temperaturas utilizado no processamento das misturas em extrusora	83
Tabela 15 - Condições de processamento dos corpos de prova por injeção	83
Tabela 16 - Condições para a realização do ensaio de MFI	87
Tabela 17 - Classificação granulométrica das argilas ALIGRA e SANTA FÉ	89
Tabela 18 - Distribuição textural das argilas purificadas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas)	91
Tabela 19 - Composição química (% massa) das argilas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas), confrontadas com outras quatro espécies de argilas brasileiras reportadas na literatura	92
Tabela 20 - Perda de massa observada nos termogramas das argilas em estudo	99
Tabela 21 - Bandas do espectro infravermelho (FTIR) das argilas em estudo	102
Tabela 22 - Equação de BET para as isotermas de adsorção das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas	105

Tabela 23 - Determinação da área superficial, a_{BET} , das argilas purificadas	106
Tabela 24 - Parâmetros texturais das argilas ALIGRA e SANTA FÉ purificadas	107
Tabela 25 - Composição química da argila purificada (AA1), da purificada e homoionizada (AA2) e da purificada, homoionizada e organofilizada (AA3) obtidas através da fluorescência de raios-X	110
Tabela 26 - Parâmetros texturais argilas purificada (AA1), purificada e homoionizada (AA2) e purificada, homoionizada e organofilizada (AA3)	114
Tabela 27 - MFI do PP puro ($\text{MFI} = 3,5 \pm 0,2 \text{ g}/10\text{min}$) para três diferentes velocidades de processamento em extrusora de dupla rosca	114.
Tabela 28 - Valores do índice de fluidez (MFI) e de algumas propriedades mecânicas em tração das misturas polipropileno-polipropileno graftizado com anidrido maleico-argila, PP/PP-g-AM/AA1 (argila purificada) e PP/PP-g-AM/AA3 (argila purificada homogeneizada e organofilizada), processadas em extrusora dupla rosca a 500 RPM	115
Tabela 29 - Distribuição granulométrica das argilas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas) obtidas no SEDIGRAPH.....	142
Tabela 30 - Frações contidas nas frações finas ^(a) dos solos	142
Tabela 31 - Condições do ensaio MFI para alguns polímeros	147
Tabela 32 - Pesos e tempos de corte recomendados para os ensaios de MFI	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Deq	- diâmetro equivalente das partículas.
DRX	- Difração de raios-X.
CETEM	- Centro de Tecnologia Mineral
CCTA	- Cloro cetil trimetil amônio.
CNTP	- Condições normais de temperatura e pressão.
CTC	- Capacidade de troca catiônica.
FTIR	- Fluorescência de raios-X por Transformada de Fourier.
g	- gramas.
IPRJ	- Instituto Politécnico
IMA	- Instituto de Macromoléculas
IQ	- Instituto de Química
L	- litros.
mm	- milímetros.
MMT	- Montmorilonita.
MMTO	- Montmorilonita organofilizada.
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura.
NC's	- Nanocompósito/s.
PP	- Polipropileno
PP/A	- Polipropileno/argila
PP-g-AM	- Polipropileno graftizado/enxertado com anidrido maleico
RPM	- Revoluções por minuto
SAM	- Solução de Azul de metileno
TG / TGA	- Termogravimetria / Análise termogravimétrica
Tg	- Temperatura de transição vítrea
Tm	- Temperatura de fusão
Xm	- Grau de cristalização

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	OBJETIVOS	18
1.1	Objetivo geral	18
1.2	Objetivos específicos	18
2	ARGILAS NATURAIS – ARGILAS ORGANOFÍLICAS	19
2.1	Argilas naturais	20
2.1.1	<u>Argilominerais</u>	21
2.1.2	<u>Propriedades</u>	23
2.1.2.1	Granulometria e Anisotropia	23
2.1.2.2	Capacidade de troca catiônica	24
2.1.2.3	Superfície específica	25
2.1.2	<u>Argilas comerciais</u>	27
2.1.3	<u>Argilas modificadas</u>	29
2.2	Argilas organofílicas	30
2.2.1	<u>Organofilização</u>	31
2.2.2	<u>Sais quaternários de amônio</u>	32
2.2.3	<u>Organofilização por troca catiônica em meio aquoso com surfactante catiônico</u> ..	33
2.2.3.1	Mecanismo	34
2.2.3.2	Condições de processamento	36
2.2.4	<u>Argilas organofílicas nacionais</u>	39
3	NANOCARGAS E MATERIAIS POLIMÉRICOS	44
3.1	Nanocargas	44
3.1.1	<u>Tipos de nanocargas (ISSO/TS27687 – 2008)</u>	45
3.1.2	<u>Vantagens e desvantagens da inserção de nanocargas nas matrizes poliméricas</u> ..	46
3.1.3	Nanoargilas	48
3.2	Nanocompósitos polímero-argila	49
3.2.1	<u>Obtenção de nanocompósitos polímero-argila</u>	50
3.2.2	<u>Estruturas morfológicas nos nanocompósitos</u>	51
3.2.3	<u>Matrizes poliméricas</u>	53
3.3	Polipropilenos	54
3.3.1	<u>Tipos de polipropilenos</u>	54

3.3.2	<u>Propriedades e aplicações dos polipropilenos</u>	55
3.3.3	<u>Limitações do polipropileno</u>	55
3.3.4	<u>Funcionalização do polipropileno</u>	56
3.4	Pesquisas em nanocompósitos polipropileno - argila	57
4	EXPERIMENTAL I - Preparação das argilas organofílicas	61
4.1	Materiais	62
4.2	Preparação das amostras	63
4.2.1	<u>Homogeneização e Quarteamento</u>	63
4.2.2	<u>Classificação granulométrica</u>	63
4.3	Análise granulométrica pela técnica sedigráfica	64
4.4	Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)	65
4.5	Análise mineralógica pela técnica de difração de raios X (método do pó)	65
4.5.1	<u>Concentração da fração argila</u>	66
4.5.2	<u>Preparação das lâminas pelo método do “esfregaço”, glicolagem e aquecimento</u>	66
4.6	Análise térmica por termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG)	67
4.7	Espectrometria no infravermelho (FTIR)	67
4.8	Análise morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
4.9	Análise textural pelo método de adsorção de nitrogênio	68
4.10	Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	70
4.10.1	<u>Reagentes</u>	70
4.10.2	<u>Equipamentos</u>	71
4.10.3	<u>Preparação das amostras</u>	71
4.10.4	<u>Titulação da amostra</u>	71
5	EXPERIMENTAL II - Organofilização e caracterização da argila modificada	74
5.1	Materiais e reagentes	74
5.2	Equipamento	75
5.3	Procedimento de homoionização da argila purificada	76
5.3.1	<u>Tratamento com cloreto de sódio</u>	76
5.3.2	<u>Lavagem</u>	76
5.4	Tratamento de organofilização	77
5.4.1	<u>Tratamento com sal quaternário de amônio</u>	78

5.4.2	<u>Lavagem</u>	78
5.5	Caracterização das argilas modificadas	79
6	EXPERIMENTAL III: Preparação de misturas PP-argila e avaliações	
	preliminares	80
6.1	Materiais	80
6.2	Equipamentos	82
6.3	Metodologia	82
6.3.1	<u>Condições de processamento</u>	82
6.3.2	Preparação das composições	83
6.3.3	<u>Corpos de prova para o ensaio de tração</u>	85
6.4	Avaliação das misturas	86
6.4.1	<u>Determinação do índice de fluidez (MFI)</u>	86
6.4.2	<u>Ensaio de tração</u>	87
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
7.1	Preparação das argilas	89
7.2	Distribuição do tamanho de partículas	90
7.3	Análise Química	92
7.4	Análise mineralógica	94
7.5	Análises térmicas: TG/DTG	96
7.6	Análise FTIR	101
7.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	103
7.8	Ánálise textural por adsorção de nitrogênio	103
7.9	Capacidade de Troca Catiônica	108
7.10	Conclusões obtidas através da caracterização das argilas	109
7.11	Resultados do processo de organofilização da argila ALIGRA .purificada...	109
7.12	Resultados dos testes preliminares de incorporação da argila organofilizada em uma matriz de polipropileno	114
	CONCLUSÃO	116
	TRABALHOS FUTUROS	117
	REFERÊNCIAS	118
	APÊNDICES	136
	ANEXOS	148

INTRODUÇÃO

O interesse em estudos envolvendo argilas/argilominerais vem aumentando sensivelmente nos últimos cinquenta anos, tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista tecnológico. Além de serem materiais abundantes na natureza, de baixo custo e amigáveis ao meio ambiente, a possibilidade de sua modificação química permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas (TEXEIRA-NETO, É e TEXEIRA-NETO, Â, 2009). Um campo de pesquisa crescente é sua utilização como nanocarga¹ em materiais poliméricos para produzir os chamados nanocompósitos poliméricos.

Por sua tecnologia de produção que permite um preço relativamente baixo (\$ 1,00 a \$ 1,47/Kg) e por promover melhoras nas propriedades estruturais, térmicas, de barreira e retardamento a chama dos termoplásticos comuns; s nanoargilas são as nanocargas com maior viabilidade comercial na preparação de nanocompósitos (SHERMAN, 2004). Do volume total de materiais utilizados como nanocargas, 70% correspondem às nanoargilas; produção que conta com um número bastante limitado de fabricantes no mercado mundial (NANOBUSSINES, 2013; ZANINI, 2013).

O Brasil é produtor de argilas, aproximadamente 3% da produção mundial de bentonitas (SILVA T., 2012), e possui grandes reservas deste recurso natural, entre tanto, até o presente momento argilas organofílicas nacionais não são comercialmente disponíveis e o produto importado apresenta custo muito elevado para o mercado nacional (ZANINI, 2013; TEXEIRA-NETO E.; TEXEIRA-NETO A., 2009; SILVA; FERREIRA, 2008). Esta situação despertou o interesse das indústrias e centros de pesquisa no desenvolvimento de argilas organofílicas nacionais. O uso de argilas naturais como nanocargas é de interesse de diversas empresas produtoras dessas matérias primas que teriam assim um produto com maior valor agregado. Acreditasse que o desenvolvimento de argilas organofílicas a partir de argilas nacionais promova no somente o desenvolvimento do mercado interno e sua projeção para o mercado exterior se não também brinde a possibilidade de produzir nanocompósitos competitivos no mercado.

¹ Carga conformada por partículas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na “escala nano” (por convenção é a faixa de 1 até aproximadamente 100 nm (FILLIPPONI, L.; SUTHERLAND, D. , 2012).

As argilas bentoníticas do Estado de Paraíba, principal produtor desta matéria prima, têm sido as mais estudadas visando a sua utilização como nanocarga na produção de nanocompósitos poliméricos. As pesquisas estenderam-se à bentonitas de outras regiões como Paraná (VIOTTI, 2006), quarto maior produtor de bentonita; Bahia (ZANINI, 2013; ALVES J., 2012), segundo maior produtor de bentonita e Santa Catarina (LOPES *et al.*, 2011.); assim como a outras variedades de argilas: vermiculita (SILVA A. L. *et al.*, 2011; GOMES; VISCONTI; PACHECO, 2010; PERALTA, 2009) e atapulgita (COSTA; FUJIMOTO; THIRÉ, 2011; SILVA M. L., 2011). O estado de São Paulo, dono das maiores reservas lavráveis de argilas, 1.086.578.789 t, terceiro maior produtor de bentonita e argilas decorantes (DNPM, 2010), primeiro produtor de bentonita moída seca, no país (SILVA T., 2012), não registra estudos ao respeito.

Visto este panorama e considerando a disponibilidade de amostras de argila pertencentes às empresas Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda., sediada no município de Taubaté- SP, e Sociedade Extrativa Santa Fé Ltda., sediada no município de Tremembé-SP, posicionadas entre as quatro principais produtoras do país; decidiu-se realizar o estudo dessas argilas visando seu uso como nanocarga em uma matriz polimérica: o polipropileno.

O polipropileno é a poliolefina que apresentou o maior crescimento de mercado desde o início da sua produção comercial, em 1957, com aplicações em diversos sectores produtivos, como o têxtil, de construção, automobilística e embalagens, entre outros. Sua ampla utilização baseia-se em: sua baixa densidade, um bom balanço entre suas propriedades térmicas, químicas e elétricas, e a sua facilidade de conformação e reciclagem (PETRY, 2011). Pesquisas tem demonstrado que o campo de aplicações desse polímero pode ser ampliado, ainda mais, com o desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno com nanocargas como as nanoargilas; possibilidade que tem acrescentado o interesse tanto de pesquisadores como de investidores (BHATTACHARYA, 2013; FERMINO, 2011; EIRAS; PESSAN, 2009; HAMBIR; BULAKH; JOG, 2002). Assim, justifica-se a escolha do polipropileno como a matriz polimérica utilizada no desenvolvimento deste estudo.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta dissertação é desenvolver argilas organofílicas a partir de amostras de argilas naturais provenientes da Bacia de Taubaté - São Paulo, usando um sal quaternário de amônio para seu uso como nanocarga

1.2 Objetivos específicos

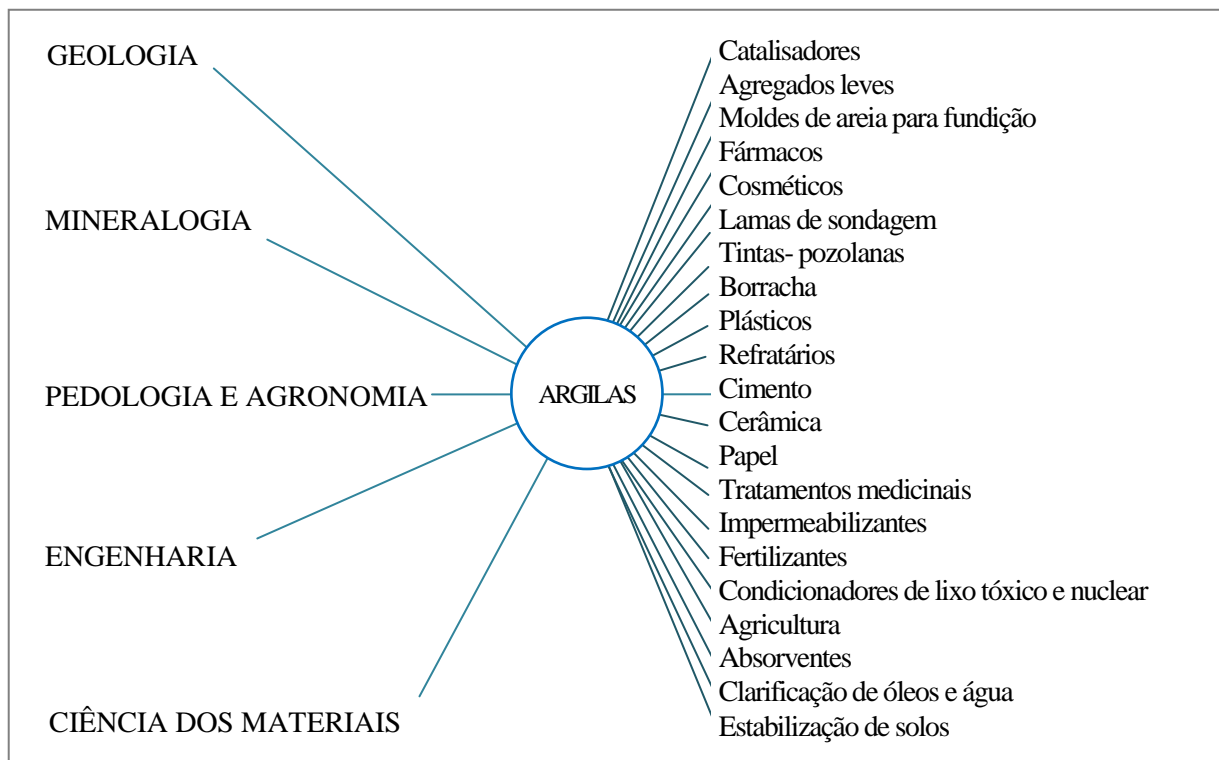
O trabalho tem como objetivos específicos:

1. Minimizar conteúdo de impurezas das amostras de argila naturais;
2. Caracterizar as argilas purificadas incluindo avaliação da capacidade de troca catiônica;
3. Homogeneizar o conteúdo catiônico da amostra em sódio com cloreto de sódio;
4. Avaliar o procedimento de homogeneização em sódio da argila;
5. Promover a inserção de cátions orgânicos por troca catiônica dos cátions interlamelares com sal quaternário de amônio em solução aquosa;
6. Avaliar a incorporação dos cátions orgânicos nas galerias da argila;
7. Comparar as argilas nos diferentes estágios do experimento;
8. Testar a inserção da argila modificada na matriz de polipropileno e analisar o seu efeito nas propriedades mecânicas por ensaio de tração.

2 ARGILAS NATURAIS - ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Ao longo dos últimos setenta anos o interesse no estudo das argilas aumentaram sensivelmente tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista tecnológico. O desenvolvimento de técnicas analíticas mais eficientes como a difração de raios X, fluorescência de raios X, análises térmicas e adsorção-dessorção de gases tem permitido um maior aprofundamento sobre suas propriedades físico-químicas e suas aplicações tecnológicas que como pode se observar na Figura 1 envolvem diferentes áreas científicas.

Figura 1– Áreas científica e aplicações das argilas



Fonte: Gomes C. (2002 apud Mendes, 2009).

O amplo leque de suas aplicações vai desde o barro bruto impuro utilizado na produção de utensílios domésticos, passando por seus usos terapêuticos (tratamentos com argilas são recomendados em afecções osteoarticulares e musculares), até as mais finas qualidades fornecidas pelas usinas de beneficiamento com pureza garantida por análises química, exames físicos e controles eletrônicos, e/ou com sua superfície quimicamente modificada. Sua abundancia e o seu baixo custo justifica o seu uso industrial em cerâmica, cimento, pozolanas, plásticos, tintas, papel, em fundição como areia de moldagem, na

agricultura para nutrição das plantas como fixador de fertilizantes, etc. (PEREIRA, 2008; IAMAZAKI; PAULA, 2007; REIS, 2005).

2.1 Argilas Naturais

As argilas são minerais naturais, abundantes e baratos, com alta resistência mecânica assim como alta resistência química; fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas em depósitos minerais, principalmente na superfície terrestre ou muito perto dela. O termo “argila” pode significar uma rocha, um depósito sedimentário, produtos de alteração (intemperismo) de silicatos primários; um material natural que quando misturado com água se converte numa massa plástica ou também pode designar uma faixa de distribuição de partículas na análise granulométrica de solo ou rocha sedimentar, chamada de fração argila (MEIRA, 2001) definida como a fração de solo contendo partículas de tamanho menor de 2 μm .

No conceito moderno, as argilas são consideradas como materiais compostos essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um grupo de substâncias denominadas argilominerais e que apresentam minerais associados, tais como quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até matéria orgânica, cuja concentração dificilmente é menor do que 10% em massa (TEXEIRA-NETO É; TEIXEIRA-NETO Â., 2009; RODRIGUES M.; SILVA M. L.; SILVA M. G., 2004; CALLISTER, 2002) e que, segundo a definição da *Joint Nomenclature Committes*, JNCs, apresenta plasticidade em teores apropriados de água (SILVA M. L., 2011). Então, argilas podem ser constituídas de misturas de argilominerais de tamanho muito fino e de cristais de outros minerais nessa faixa de tamanho.

O tamanho de partícula é um parâmetro chave na definição de argila, porém, o limite aceitável varia de acordo com a área de estudo: Em geologia, argila é um termo dado a uma rocha composta essencialmente por argilominerais com pelo menos 50% do material com tamanhos de partícula menor do que 2 μm ; em engenharia e ciência do solo, o limite de tamanho de partículas é comumente 4 μm ; em química (ciência dos coloides) é 1 μm , e em sedimentologia 4 μm (SILVA M. L., 2011; PAIVA, 2009; VELDE; MUNIER, 2008). Em todas essas faixas especificadas, alguns argilominerais podem conter partículas de tamanho na faixa nanométrica (1-100 nm).

Em função da composição mineral e química, as argilas distinguem-se por determinadas propriedades, como granulometria, superfície específica, capacidade de troca catiônica e viscosidade, que as tornam distinguíveis uma das outras. Propriedades que são específicas para as argilas e que outras rochas (ou minerais) não os possuem simultaneamente, excetuando-se talvez as zeólitas (ALBANEZ, 2008; REIS, 2005). Na natureza a maioria das argilas é uma mistura de dois ou mais argilominerais, apresentando, portanto, propriedades intermediárias entre os extremos. No entanto, as propriedades de uma determinada argila podem sofrer influência de uma pequena porcentagem de um determinado componente. A montmorilonita, por exemplo, em pequenas quantidades em uma argila pode modificar significativamente sua plasticidade (GARLIPP, 2006).

O campo de aplicação tecnológica das argilas é determinado pelo tipo e concentração dos argilominerais nelas presentes. Porém, minerais associados podem afetar significativamente as propriedades requeridas para uma dada aplicação, podendo requerer processos de beneficiamento. Por exemplo, a presença de quartzo, sílica amorfa, calcita, caulim, etc., em uma bentonita natural, que se pretende desenvolver como nanocarga, pode afetar as propriedades finais do nanocompósito, sendo considerados como impurezas. As principais técnicas para sua purificação incluem métodos físicos, tais como classificação por hidrociclones, centrifugação ou sedimentação, e métodos químicos (PATEL *et al*, 2006).

2.1.1 Argilominerais

Os argilominerais são uma classe de filossilicatos hidratados de alumínio (ferro ou magnésio) que apresentam a fórmula geral dada pela Eq. (1), (BEKKUN; FLANIGEN; JANSEN, 1991 apud RODRIGUES M. G; SILVA M. L.; SILVA M. G., 2004);



onde, x é o grau de hidratação do mineral.

Excluindo-se a paligorskita e a sepiolita, que se apresentam em forma de bastão, os argilominerais exibem hábito lamelar; apresentando uma estrutura formada pelo empilhamento de folhas, camadas ou lamelas. As camadas individuais são formadas por duas, três ou quatro folhas. Cada folha é formada por arranjos hexagonais de tetraedros de sílica ou

por octaedros de gibbsita ou brucita (variedades polimórficas do $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivamente); contendo cátions metálicos na posição central e os vértices sendo ocupados por oxigênios algumas vezes ligados a hidroxilas. As folhas são identificadas pelas letras “T” de tetraédrica e “O” de octaédrica, ver Apêndice A.

Classificados em grupos, de acordo com as características do tipo de camada (1:1 ou 2:1), a magnitude da carga neta na camada por fórmula unitária, tipo de espécies intercâmara; são representados pela espécie mais comum e importante (SANTOS M., 2013; UDDIN, 2008).

Quatro grupos de minerais se destacam em termos dessas suas diferenças estruturais: Caulinitas, Esmeclitas, Ilitas e Cloritas; cujas principais características são apresentadas na Tabela 1. O Apêndice A pode ser consultado para um resumo mais detalhado das características de cada um desses grupos. É relevante mencionar a frequente formação de minerais mistos interestratificados, tais como, ilita-esmeclita (FERREIRA U., 2008).

Tabela 1 – Principais grupos estruturais dos argilominerais lamelares.

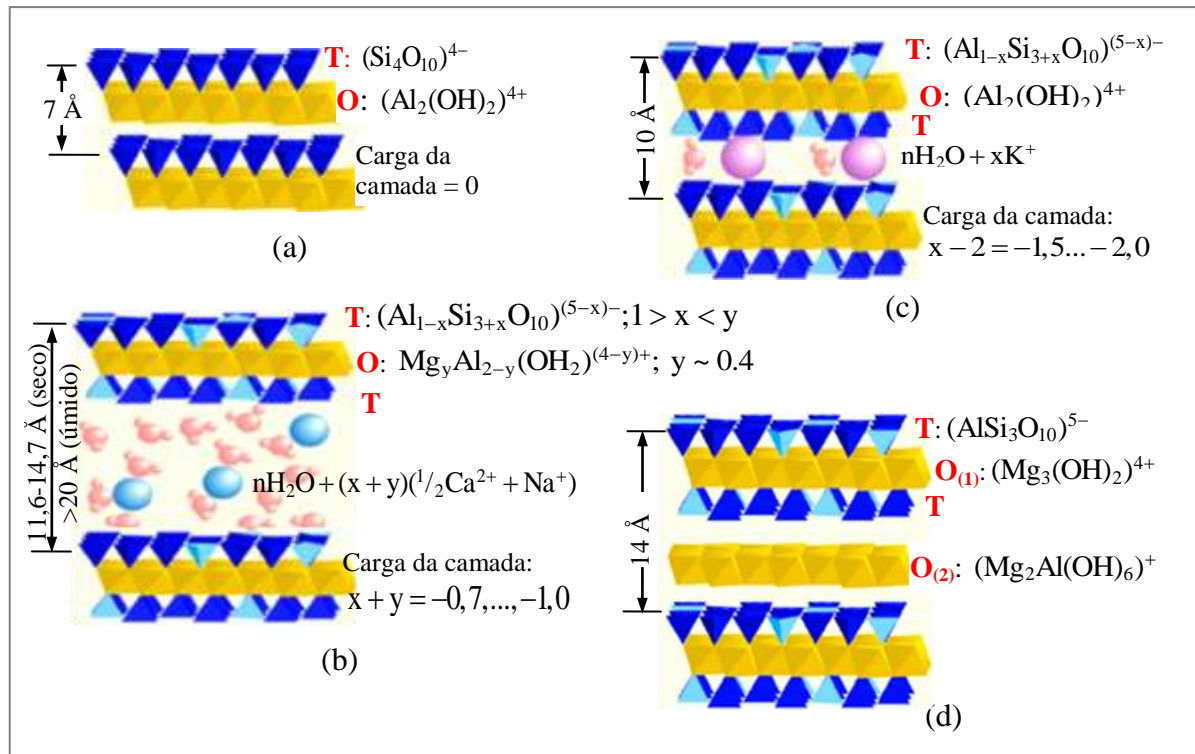
Grupo	Estrutura	Espécies	Fórmula geral	Comentários
Caulinitas	1:1	caulinita, diquita, haolisita, nacrita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Espécies polimórficas. Não expansivas.
Esmeclitas	2:1	montmorilonita, pirofilita, talco, vermiculita, saunconita, saponita, nontronita, hectorita	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_2(\text{OH})_{2-x}\text{H}_2\text{O}^{(a)}$	Expansivas. Cátions intercâmara: Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ .
Ilitas	2:1	muscovita, fenigita, roscoelita, paragonita, roscoelita, fuscita**	$(\text{K}, \text{H})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2-x}\text{H}_2\text{O}^{(a)}$	Cátion intercâmara predominante: K^+
Cloritas	2:1	Amesite Chamosita Cookeita Nimite, etc.	$(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Fe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ $\text{LiAl}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Sem fórmula geral. Contêm uma folha O entre camadas 2:1.

^(a) x: grau de hidratação do mineral

Fonte: Uddin (2008, p. 2805); **Guerra (2010, p. 7).

Na Figura 2 se representa a estrutura desses quatro grupos, indicando o tipo, fórmula estrutural das folhas que conformam uma camada, a distância interlamelar basal, os cátions interlamelares e a carga elétrica da camada.

Figura 2 – Representação da estrutura dos principais grupos de argilominerais lamelares.



Legenda: (a) Grupo da caulinita; (b) Grupo das Esmectitas; (c) Grupo da Ilita; (d) Grupo das cloritas. T – folha tetraédrica; O: folha octaédrica.

Fonte: <http://mineral.gly.bris.ac.uk/envgeochem/Weathering.shtml>.

2.1.2 Propriedades

A aplicação industrial das argilas baseia-se fundamentalmente nas suas propriedades físico-químicas, as quais, por sua vez, são decorrentes de três fatores: o reduzido tamanho das partículas (inferior a dois micrometros); a morfologia dos cristais (lamelas) e as substituições isomórficas que podem ocorrer nos argilominerais nela presentes (CPRM, s.d.).

2.1.2.1 Granulometria e Anisotropia

As argilas, no seu estado natural, estão conformadas por partículas finamente divididas, não necessitando, em regra, de moagem para serem utilizadas. Por definição, os cristais dos seus argilominerais constituintes são de pequeníssimas dimensões, $Deq < 2 \mu\text{m}$,

(GEOMUSEU, 2010b, MEIRA, 2001); e suas lamelas estruturais apresentam uma dimensão na escala nano: a espessura de camada.

A espessura da camada na caulinita é de 4,37 Å, e a distância interplanar basal (distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas) é de 7,16 Å; na montmorilonita a espessura da camada é de 8,97 Å e a distância interplanar basal é ao redor de 15,4 Å. Por conta dessa escala dimensional a maioria dos argilominerais pode ser visualizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); poucos podem ser observados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (COELHO; SANTOS P.; SANTOS H., 2007). A avaliação da distribuição dimensional dos tamanhos de partícula para frações constituídas por partículas destas dimensões pode fazer-se com recurso a vários métodos, tais como: sedimentação livre (baseada na aplicação da lei de Stokes) ou utilização de granulômetro com fonte de raios X ou de raios laser (PAPINI, 2003).

2.1.2.2 Capacidade de troca iônica

Como consequência do desequilíbrio de cargas pelas substituições isomórficas nas camadas estruturais, as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (OLIVEIRA, D., 2003), as argilas podem conter cátions trocáveis tanto sobre a superfície externa como nos espaços interlamelares ou em outros espaços interiores de suas partículas (GEOMUSEU, 2010b; MEIRA 2001). A capacidade de troca catiônica, CTC, de uma argila/argilomineral é a medida da quantidade de cátions que um mineral argiloso ou argila pode adsorver e trocar, e é expressa em meq/100 g de argila o material argiloso.

Quando soluções aquosas entram em contato com o mineral, a elevada área específica dos argilominerais facilita que cátions orgânicos ou inorgânicos presentes nessas soluções, podam se infiltrar entre as suas partículas e lamelas; do mesmo modo, os cátions presentes inicialmente no material podem sair, configurando reações de troca catiônica que acontecem sem modificação da estrutura cristalina do mineral (GUERRA, 2010, CPRM, s.d.).

Nas argilas 2:1 as reações de troca catiônica são facilitadas pelo alto potencial de expansão das suas camadas basais quando em contato com as águas. As fracas ligações intercamadas (O-O) nas esmectitas promovem altos níveis de substituições, com sítios ativos na superfície externo quanto na intercamada. Nas argilas 1:1, as ligações O-H mantêm as

camadas fortemente presas, restringindo os sítios ativos à superfície externa do mineral. Como observado na Tabela 2 essas diferenças se refletem no CTC, o valor do CTC das esmectitas é maior do que da caulinita e da illita.

Tabela 2 – Capacidade de troca catiônica (CTC) de alguns argilominerais, determinado por saturação com cátion amônio.

Material	Caulinita	Illita	Montmorilonita	Esmectita
CTC* (meq/100g)	3-15	10-40	80-200	80-150

Fonte: Guerra (2010, p. 23).

Os cátions trocáveis influenciam fortemente as propriedades físicas e químicas das argilas, e conseqüentemente as suas aplicações tecnológicas; pelo que a medida da capacidade de troca catiônica da argila é um parâmetro importante. Por exemplo, na organofilização de bentonitas sódicas a CTC determina a quantidade de íons alquil amônio que podem ser intercalados entre as camadas da argila, expandindo-a, também sabe-se que quanto maior a CTC, mais efetiva é a troca do sódio presente nas camadas de bentonita pelos íons alquil amônio (NÓBREGA, 2011; BOTELHO 2006).

O método mais usado para medir a CTC de um argilomineral consiste em saturar uma amostra do material com um cátion adequado e determinar a quantidade fixada desse cátion sobre as partículas da amostra. Duas substâncias bastante utilizadas na determinação do CTC das argilas são o acetato de amônio (MELÉNDEZ, 2010; BERTELLA *et al.*, 2008; BOTELHO, 2006; ROCHA, 2006) e o azul de metileno (VILAR *et al.*, 2009; SANTOS, P. T. *et al.*, 2011). Os valores encontrados usando o azul de metileno são quase sempre menores dos que obtidos por outros métodos (PAZ *et al.*, 2011).

2.1.2.3 Superfície específica

A área superficial específica (a_s), ou superfície específica, de uma argila é definida como a razão da área absoluta para a sua massa, expressa em m^2/g ; e inclui a área da superfície externa assim como as porções acessíveis da superfície interna: paredes de sulcos, poros e cavidades com comprimento menor que a profundidade, e com abertura ao exterior; em especial os poros das partículas constituintes (LIMA R. F. *et al.*, 2006; REIS, 2005).

Por conta do tamanho de suas partículas as argilas apresentam uma alta área superficial externa, e dependendo dos argilominerais presentes apresentarão uma área superficial específica adicional originada entre as camadas lamelares estruturais 2:1, como nas esmectitas, ou em canais abertos de estrutura cristalina, como nas sepiolitas (ALBANEZ, 2008). Os altos valores de superfície específica com ligações químicas não saturadas lhes permite interagir com diversas substâncias. Por isso, possuem um comportamento plástico quando misturadas com água e, em alguns casos, são capazes de inchar, aumentando muito de volume (CPRM, s.d.).

Por sua elevada superfície específica são muito requeridas em usos industriais em que a interação sólido-fluido depende diretamente da superfície específica do sólido, tais como, catálise, cerâmica, branqueamento de óleos, etc. A magnitude da área superficial é influenciada por diversos fatores como densidade, distribuição de tamanho de grão, forma da partícula e regularidade da superfície, tamanho e distribuição dos poros (CESSA *et al*, 2009; REIS, 2005; TEXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). O efeito dos poros é evidente, por exemplo, nas bentonitas; essas argilas apresentam elevada área superficial específica devido a reduzido tamanho de suas partículas; mas, os microporos (poros de tamanho menor de 2 nm) fornecem uma superfície específica interna que constitui a maior proporção da área específica total do material. Os mesoporos (poros de tamanho aproximado entre 2 – 50 nm), os que nas argilas são, principalmente, poros interpartícula produzidos pelo arranjo microestrutural do argilomineral, tem um efeito menor na área superficial de adsorção comparado com os microporos (MACHT *et al.*, 2011; CESSA *et al*, 2009; JUNIOR *et al*, 2007).

Os valores da superfície específica nos argilominerais variam em média entre 5 a 200 m²/g (REIS, 2005). Minerais não expansíveis como caulinitas e algumas micas apresentam somente superfícies externas na faixa de 10-70 m²/g; enquanto, as expansíveis como montmorilonitas e outras esmectitas ou vermiculitas apresentam uma extensa área interna e externa com valores totais que podem atingir os 820 m²/g (CARTER; MORTLAND; KEMPER, 1986). Deve ser observado que valores entre 750-800 m²/g são áreas específicas máximas calculadas para uma montmorilonita “teórica” (SILVA I. A. *et al*, 2012; COELHO; SANTOS P; SANTOS H., 2007).

Um dos principais métodos empregados na determinação da superfície específica baseia-se na adsorção química de moléculas orgânicas polares, como glicerol, etilenoglicol mono-etil éter ou etilenoglicol. Outro método, bastante empregado, baseia-se na adsorção física de moléculas não polares, tais como nitrogênio, argônio ou oxigênio. Nesse segundo método, a superfície específica é avaliada através dos dados fornecidos pela sua isoterma de

adsorção do gás. A isoterma registra a quantidade de gás adsorvido á superfície externa da partícula, em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, a temperatura constante (ALVAREZ ACEVEDO; ROCHA, 2013). Modelos clássicos utilizados para determinar a área superficial específica são: o modelo de Langmuir, desenvolvido para adsorção monocamada (adsorção química), e o modelo BET (Brunauer, Emmett, Teller, 1983), desenvolvido para adsorção em multicamadas (adsorção física). (JUNIOR *et al*, 2007; FERREIRA U., 2008; OLIVEIRA D., 2003). As isotermas também permitem avaliar os parâmetros texturais das argilas a partir da análise do loop de histerese entre as curvas de adsorção e dessorção e da faixa de baixas pressões parciais da curva de adsorção

Um método muito utilizado para estudar a estrutura porosa é o desenvolvido por Barrett-Joyner-Halenda conhecido como método BJH, o qual calcula a distribuição de mesoporos desde os dados do ramal de dessorção da isoterma usando o modelo de Kelvin para a condensação capilar. Na análise de microporosidade o mais utilizado é o método *t-plot*. (ALVAREZ ACEVEDO, ROCHA, 2013). Na Tabela 3 se listam os valores das áreas superficiais de algumas argilas, medidos pelo método BET.

Tabela 3 – Área superficial específica (a_s) de alguns minerais de argila medida pelo método BET

MATERIAL	*Caulinita	Ilita	Montmorilonita	Bentonita
a_s (m ² /g)	Alta cristalinidade	>15	Externa 50-120	Cálcica 300
				Sódica 800
	Baixa cristalinidade	>50	65-100	Interna 700-800
				*outra 74.5

Fonte: Guerra (2010. p. 22); * Oliveira D. (2003).

2.1.2 Argilas comerciais

Os diversos tipos de argilas comerciais existentes no mercado geralmente estão compostos de esmectitas, caulinitas e ilitas em diferentes proporções; recebem diferentes denominações dependendo da forma da sua ocorrência, do local de ocorrência, propriedades ou de seus usos comerciais. Por exemplo, *Fuller's earth*, refere-se a um descorante de óleos vegetais e minerais, pode incluir bentonitas, algumas caulinitas e ainda siltes com mínimo

conteúdo de argila, em USA é sinônimo de paligorskita (ADAMIS; WILLIAMS, 2005); o seu nome tem suas origens na indústria têxtil, onde era utilizada na antiga operação de pisoar (*fuller* = pisoeiro) (PORTO; VANIN, 1993). Algumas não são argilas, como a Laponita que é um argilomineral de origem sintética, ou não se ajustam à definição de argilas como as *Flint clays* que são não-plásticas. Uma sucinta descrição dessas argilas comerciais é apresentada no Apêndice A.

Nas aplicações industriais se distinguem quatro tipos de argilas: as bentonitas, com esmectitas (montmorilonitas) como componente principal; os caulins ou caulinos contendo caulinita; paligorskita e sepiolita; e as argilas comuns, que geralmente contem minerais estratificados illita/esmectita, e que são amplamente utilizados para cerâmicas. A argila comercial com maior uso industrial é a argila bentonítica. Seu amplo mercado consumidor vai desde a indústria petrolífera até produtos higiênicos para animais domésticos (TOMIO, 2012). No Brasil, suas principais aplicações são na pelotização de minério de ferro e em fluidos de perfuração. Nos EUA são no granulado sanitário para gatos e em fluidos de perfuração (PAZ *et al*, 2011).

A bentonita, originalmente, foi definida como: uma argila vulcânica muito plástica que contém mais sílica do que alumínio e que se origina das cinzas vulcânicas ou tufo vulcânicos ácidos. É uma argila rica em minerais esmectíticos, comumente montmorilonita (60-95%) ou estratificados illita/montmorilonita (GEOMUSEU, 2010a), de granulometria muito fina e propriedades altamente expansivas. Tecnicamente, as argilas esmectíticas são, geralmente, denominadas bentonitas. Em geral, sem considerar a sua origem, são aceitas como bentonitas, as argilas que devidamente tratadas adquirem propriedades industriais semelhantes aos das bentonitas naturais.

As bentonitas podem ser classificadas de acordo com o tipo de cátion principal (cálcio, sódio, potássio ou alumínio) adsorvido pela superfície da partícula de argila durante a formação do mineral. Industrialmente são classificadas como cálcicas e sódicas (GUERRA, 2010). Pelo seu poder de inchamento, as bentonitas podem ser expansivas ou não expansivas. As bentonitas não expansivas, além de apresentar esmectitas, costuma apresentar também interstratificados illita/esmectita. As bentonitas sódicas são as de maior expansividade, as cálcicas não se expandem ou tem uma expansividade muito baixa. A diferença no inchamento entre estas variedades decorre da força de atração entre as lamelas. Em presença de Ca^{+2} essas forças são maiores que na presença de Na^{+} , pelo que a quantidade de água adsorvida entre as lamelas será menor quando o cátion trocável é Ca^{+2} (JAREK *et al*, 2009).

Bentonitas sódicas são produzidas industrialmente tratando as bentonitas cálcicas com carbonato de sódio, beneficiamento comum no país, visto que não há bentonitas sódicas naturais no Brasil (SILVA T., 2012). As argilas bentoníticas brasileiras são policatiônicas, com alguma predominância de cálcio e diversos graus de acidez, além de conterem teores variados de argilominerais, incluindo camadas mistas illita/montmorilonita (ZANINI, 2008).

2.1.3 Argilas modificadas

Muitas das aplicações industriais das argilas só se tornam possíveis mediante prévio tratamento de modificação químico estrutural e/ou superficial. Os métodos mais utilizados são a ativação ácida e pilarização com íons diversos, modificação orgânica ou apenas homoionização.

Na ativação ácida transforma-se a argila em argila ácida pela troca dos cátions trocáveis (sódio, potássio, cálcio e talvez magnésio) por H^+ proveniente de ácido clorídrico ou sulfúrico (ativação ácida) para reduzir o teor de magnésio, ferro e alumínio. Parte do hidroxônio (OH^{3+}) é substituída por Al^{3+} estrutural, com destruição parcial do argilomineral. Essas argilas apresentam área superficial e porosidade aparente maiores do que das argilas brutas, menor grau de cristalinidade e boa estabilidade térmica. São utilizadas nas indústrias de papel, óleo mineral, na produção de ácido sulfúrico, indústria de alimentos, purificação de produtos petroquímicos e em materiais de limpeza (BERTELLA *et al*, 2010, TEXEIRA-NETO É.; TEXEIRA-NETO Â., 2009; PEREIRA, 2008).

Argilas pilarizadas são obtidas por intercalação de espécies inorgânicas nos espaços interlamelares. Na pilarização, os cátions da argila como Ca^{2+} e Na^+ são trocados por cátions maiores, tanto de cátions organometálicos como de polihidroxocátions de Al, Zr, Ti, Fe, Cr e Ga. O material resultante, depois da calcinação (desidroxilação do íon intercalante), contém óxidos que funcionam como pilares, mantendo as camadas separadas e expondo as superfícies internas das argilas (BERTELLA *et al*, 2011, MELLO *et al*, 2011). Possuem altas áreas superficiais, grandes volumes de poro e tamanhos de poro ajustáveis, além de fornecerem acidez superficial forte e pilares de óxidos metálicos cataliticamente ativos; além de seu potencial catalítico, tem atraído atenção, particularmente da indústria, desde 1970 por sua natureza microporosa (PLATON *et al*, 2011).

A obtenção de derivados orgânicos de minerais, pela incorporação de espécies orgânicas convidadas através de reações de intercalação nas redes hospedeiras lamelares inorgânicas, também tem sido observada em argilominerais. Essas reações de intercalação são, usualmente, reversíveis e não mudam a estrutura cristalina (reações pseudomórficas) da argila que atua como material hospedeiro (FERREIRA, U., 2008).

Em minerais do grupo da caulinita é possível intercalar, por interação dipolo/dipolo ou por ligações de hidrogênio, moléculas orgânicas polares, tais como ureia, hidrato de hidrazina, amidas e acetato de potássio, as quais por sua vez podem ser trocadas por água (COELHO; SANTOS P; SANTOS H., 2007). Sais quaternários de amônio podem-se intercalar em bentonita e esmectitas sódicas por troca catiônica interlamelar (SILVA, M. M., 2007). Em ambos os casos, altera-se a distância basal.

As argilas cujos cristais estão intercalados ou recobertos por substâncias orgânicas são chamadas de *organic clad clays*, ou seja, argilas “encapadas” por material orgânico ou “organoargilas” (SILVA A. A *et al*, 2007). Essas argilas são amplamente utilizadas na indústria petrolífera como componente tixotrópico em fluidos de perfuração de petróleo a base de óleo, como sorventes de contaminantes hidrofóbicos de substâncias aquosas, em espessamento de tintas, como carregadores de surfactantes para produtos detergentes de lavanderia; como excipientes em formulações farmacêuticas e cosméticas, aditivo de rações animais, tratamento de água, carga em nanocompósitos poliméricos, etc. (TEXEIRA-NETO É.; TEXEIRA-NETO Á., 2009; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; BOTELHO, 2006).

Argilas homoiônicas são obtidas sobressaturando a argila com um sal apropriado e sucessivas lavagens para eliminar a sal remanescente, assim todos os cátions trocáveis são de um único tipo (ZUBAY, 2000).

2.2 Argilas organofílicas

As argilas organofílicas são argilas hidrofóbicas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre suas camadas estruturais ou adsorvidas nas suas superfícies (SILVA, I. A. *et al*, 2012; SILVA, A. A. *et al*, 2007). As argilas naturais são altamente hidrofílicas. A inserção de cátions orgânicos muda a sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, ou seja, diminui a sua energia superficial e, portanto melhora sua compatibilidade com líquidos orgânicos ou polímeros.

2.2.1 Organofilização

Argilas organofílicas, comumente, são obtidas por reação de troca catiônica (técnica em uso há décadas) dos íons trocáveis existentes nos espaços interlamelares das argilas com cátions orgânicos, tais como os sais de alquilamônio ou alquilfosfônicos. Também podem se preparar usando surfactantes aniônicos como: dodecil sulfato sódico (TINO; MAIOR, 2012); ou adicionando surfactantes não iônicos sobre suas superfícies, usualmente, alcoóis etoxilados (DANTAS, 2013; SILVA D., 2013; SOUSA *et al*, 2010). Com surfactantes não iônicos, a organofilização se torna possível através de mecanismos de adsorção (COSTA, J. *et al*, 2012; DANTAS, 2013); onde as pontes de hidrogênio podem ser consideradas a principal força motriz da adsorção dos surfactantes não iônicos (SILVA, I. A. *et al*, 2012; DANTAS, 2013).

A organofilização pode levar-se a cabo em meio úmido como em meio seco. No primeiro procedimento, o surfactante é adicionado em uma dispersão aquosa diluída de argila. No segundo procedimento, a reação entre a argila e o surfactante é levada a cabo a 60°C em um misturador de alto cisalhamento. O procedimento em úmido apresenta como vantagem a possibilidade da remoção de impurezas não argilosas (BREAKWELL *et al*, 1995) e tem mostrado maior eficiência na troca catiônica (MACHECA, 2012).

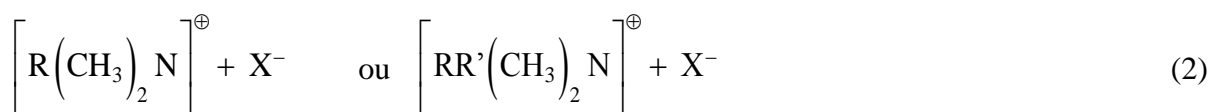
Uma alternativa à reação de troca iônica é a intercalação por silanização. Silva M. M. *et al* (2007) modificaram uma argila interstratificada rica em caulinita e ilita e com traços de montmorilonita com aminopropil-, propiletlenodiamino- e mercaptopropiltrimetoxissilano. Oliveira Jr. (2006) para modificar montmorilonita sódica branca tem utilizado os organossilanos: aminopropiltriecto-, glicidoxipropiltrimeto- e metacriloxipropiltrimetoxissilano. A diferença da organofilização na qual as reações de troca catiônica são reversíveis; nas reações de funcionalização são formadas ligações químicas covalentes entre a superfície da argila e as moléculas do composto modificador.

Argilas esmectíticas, principalmente montmorilonita ou hectorita e bentonitas, são as mais utilizadas para obter argilas organofílicas por sua granulometria muito fina e elevadas propriedades expansivas e de troca catiônica (PAIVA; MORALES, 2012; FERREIRA H. *et al*, 2006) que são garantia de um processo rápido e completo. Outros materiais utilizados são a fluorohectorita, sepiolita, e micas sintéticas (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). Atapulgita (SILVA, M. L., 2011; SILVA, L. C., 2010) e vermiculita (SILVA, A. L. *et al*. 2010) também têm sido estudadas.

2.2.2 Sais quaternários de amônio

Os surfactantes ou tensoativos, são compostos que reduzem a tensão superficial (ou tensão interfacial) entre dois líquidos, ou entre um líquido e um sólido. Geralmente são compostos orgânicos que apresentam dois grupamentos distintos na sua estrutura molecular: um grupo apolar hidrofóbico e outro polar hidrofílico (estrutura anfifílica). Podem ser classificados como iônicos e não iônico. Os iônicos podem ser: catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Em quanto, os surfactantes catiônicos dissociam-se em água formando um ion surfactante carregado positivamente; os surfactantes aniônicos formam um ion surfactante carregado negativamente; já, os surfactantes anfóteros apresentam características catiônicas, aniônicas ou não iônicas dependendo do pH da solução (SILVA, D., 2013; BRUM, 2010).

Os sais quaternários de amônio são surfactantes catiônicos que apresentam uma grande capacidade de se adsorver sobre superfícies carregadas negativamente (SALAGER; FERNANDEZ, 2004). São obtidos substituindo, total ou parcialmente, os hidrogênios do cátion Amonio, NH_4^+ , por grupos orgânicos que podem ser iguais ou diferentes entre si (COELHO; SANTOS P; SANTOS H., 2007). Os sais utilizados na modificação das argilas possuem moléculas com um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (C_{12} - C_{18}), ligados a um átomo de nitrogênio que constitui a região catiônica da molécula (SILVA, A. R.; FERREIRA H. C., 2008). A fórmula geral desses sais pode ser escrita como se mostra na Eq. (2):



onde, R e R' são grupos hidrocarboneto e, X^- , geralmente, um halogênio cuja função é neutralizar a carga positiva. A porção ânion, radical X, usualmente brometo ou cloreto, está ligado ao átomo de nitrogênio através de uma ligação iônica (eletrostática). A porção cátion é a parte funcional da molécula ligada por ligações covalentes (SILVA, W., 2012).

As cadeias longas atendem ao fato que o argilomineral somente adquire propriedades organofílicas, incluindo capacidade de inchamento, se tiver 50% da área de suas lamelas coberta pelo surfactante, o qual ocorre na presença de sais de amônio com cadeia linear de no mínimo 12 carbonos (SILVA, D., 2013; JORDAN, 1961).

Na Tabela 4 listam-se os quaternários de amônio mais comumente referido na literatura pesquisada. Outros quaternários de amônio reportados na literatura são: brometo de trimetil-2(tien-3-il) etilamônio, $C_9SH_{16}NBr$ (TINO; MAIOR, 2012); cloreto de trimetil-hexadecil amônio (CAVALCANTI; ABREU; SOBRINHO, 2009); brometo de tetradecil-trimetil amônio (SINGLA; MEHTA; UPADHYAY, 2012). Moraes R. (2007) tem reportado o uso de surfactantes baseados em quinolina e piridina

Tabela 4 – Sais quaternários mais comumente utilizados na organofilização das argilas.

Sal quaternário	Estrutura molecular	Nome Comercial	Referência
Brometo de hexadecil trimetil amônio (HTDMA) / Brometo de cetil trimetil amônio (CETAB)	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33} \end{array} \right\}^+ \text{Br}^-$	Cetremide®	Barbosa <i>et al</i> (2010); Ferreira H. <i>et al</i> (2008, 2006); Leite; Raposo; Silva (2008); Lopes <i>et al</i> (2011); Nóbrega <i>et al</i> (2011); Santos; Silva (2012)
Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (cloreto de benzalconio)	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{R} = \text{C}_{12}/\text{C}_{14} \end{array} \right\}^+ \text{Cl}^-$	Dodigem 1611®	Barbosa <i>et al</i> (2010); Ferreira H. <i>et al</i> (2006); Nóbrega <i>et al</i> (2011); Silva M. L. (2011).
Cloreto de diestearil dimetil amônio	$\left\{ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{CH}_3 \\ \text{R} = \text{C}_{16}/\text{C}_{18} \end{array} \right\}^+ \text{Cl}^-$	Praepagem WB®	Barbosa <i>et al</i> (2010); Ferreira H. <i>et al</i> (2006, 2008); Paiva; Morales (2012); Silva A. L. <i>et al</i> (2010);
Cloreto de cetil trimetil amônio (CETAC)	$\left\{ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{R} = \text{predominantemente } \text{C}_{16} \end{array} \right\}^+ \text{Cl}^-$	Genamim CTAC-50ET®	Barbosa <i>et al</i> (2010); Ferreira H. <i>et al</i> (2008, 2006); Silva, M. L. <i>et al</i> (2011); Gomes; Visconde; Pacheco (2010).

Fonte: O autor. 2014.

2.2.3 Organofilização por troca catiônica em meio aquoso com surfactante catiônico

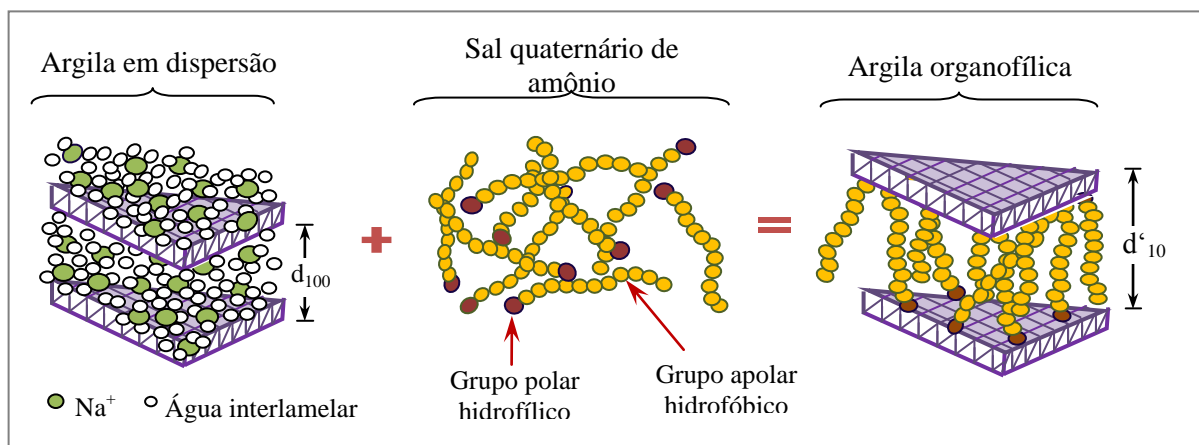
O uso do surfactante catiônico para modificar a argila deve-se à sua preferência pelos organocátions que são adsorvidos nas faces negativas da sua superfície em relação aos ânions

que se adsorvem nas bordas positivas das partículas de argila (VAN OLPHEN, 1963 *apud* BRUN, 2010).

2.3.3.1 Mecanismo

A hidratação das partículas de argila em contato com a água facilita a introdução dos organocátions. As argilas em dispersão aquosa incham aumentando seu espaçamento intercamada. Ao adicionar-se a solução surfactante à argila, os organocátions substituem os cátions que estão presentes inicialmente nas lamelas das argilas, tanto na superfície externa quanto na superfície interlamelar das partículas de argila (TEXEIRA-NETO É.; TEXEIRA-NETO Â., 2009; FERREIRA H. *et al*, 2006; DIAZ, 1999). A Figura 3 mostra esquematicamente o mecanismo de organofilização por troca catiônica com sais quaternários em dispersão aquosa.

Figura 3 – Mecanismo de troca dos cátions em solução aquosa usando sal quaternário.

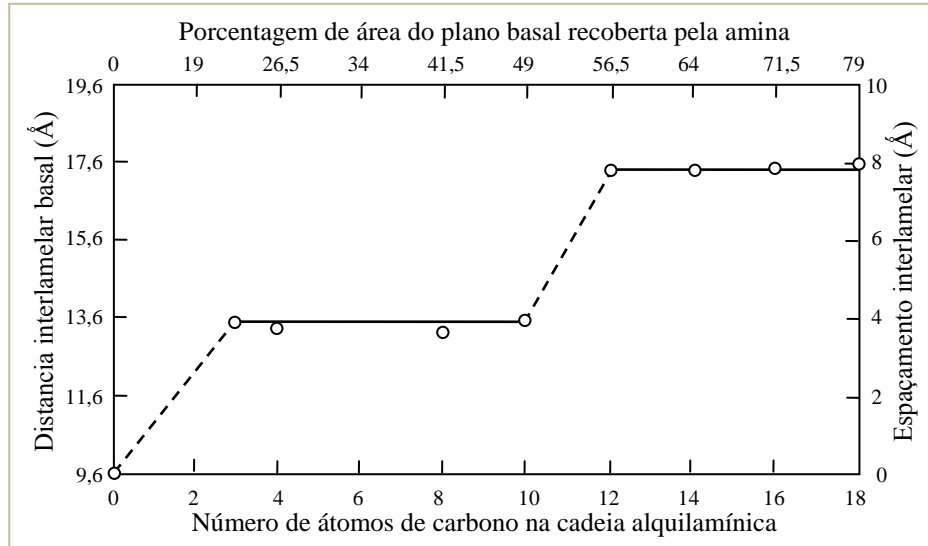


Fonte: adaptado de Farias (2011)

O espaçamento basal entre os planos da argila, relativamente pequeno antes da modificação, aumenta com a intercalação das moléculas de surfactante entre as camadas das argilas. A composição química e as dimensões dos cátions determinam a distância interplanar basal da argila organofílica, bem como controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsorptivas e coloidais, que levam ao seu grande uso industrial atual (COELHO; SANTOS P; SANTOS H., 2007). Quanto maior a quantidade de carbono existente no surfactante, maior o espaçamento (BOTELHO, 2006), ver Figura 4. Na Figura 5 mostra-se o

efeito da quantidade de surfactante para uma montmorilonita-Na tratada com cloreto de octadecil amônio, adicionado em quantidades crescentes até duas vezes a CTC do mineral.

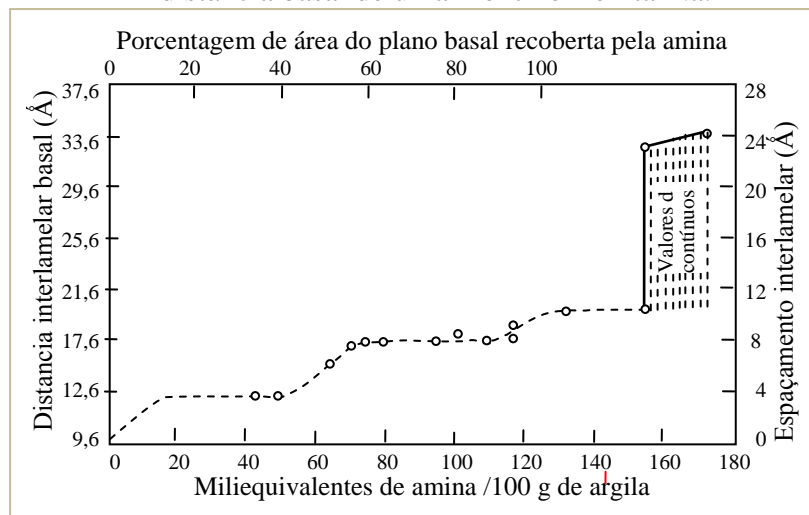
Figura 4 – Efeito do tamanho da cadeia alquilamina no aumento da distância interplanar basal de uma montmorilonita-Na.



Legenda: O espaçamento basal da montmorilonita aumento gradativamente com o aumento do comprimento da cadeia do sal alquil amônio reagindo por troca catiônica com a montmorilonita até a saturação.

Fonte: Jordan (1961, p. 303).

Figura 5 – Efeito da razão surfactante/ argila no aumento da distância basal de uma montmorilonita-Na.

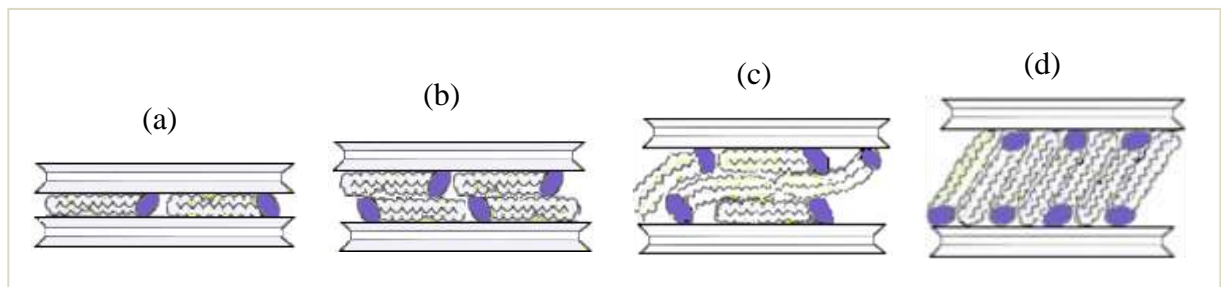


Legenda: O espaçamento interlamelar experimenta uma mudança gradual à medida que aumenta a razão: quaternário/ argila; perto dos 160 meq/100 g de argila o espaçamento interlamelar torna-se praticamente constante.

Fonte: Jordan (1961, p.303).

O arranjo dos organocátions, com uma espessura efetiva (diâmetro de van de Waals) de 4 Å, nas galerias da argila muda desde uma posição horizontal quando a distância interplanar basal d muda de 9,6 para 13,6 Å; passando por uma posição em que se apoiam nas suas bordas laterais, aumentando d de 13,6 para 17,6 Å; até uma posição vertical quando d é 23-24 Å aproximadamente (JORDAN, 1961). Algumas orientações possíveis são mostradas na Figura 6.

Figura 6 – Possíveis estruturas formadas pelos íons alquilamônio nas galerias da argila.



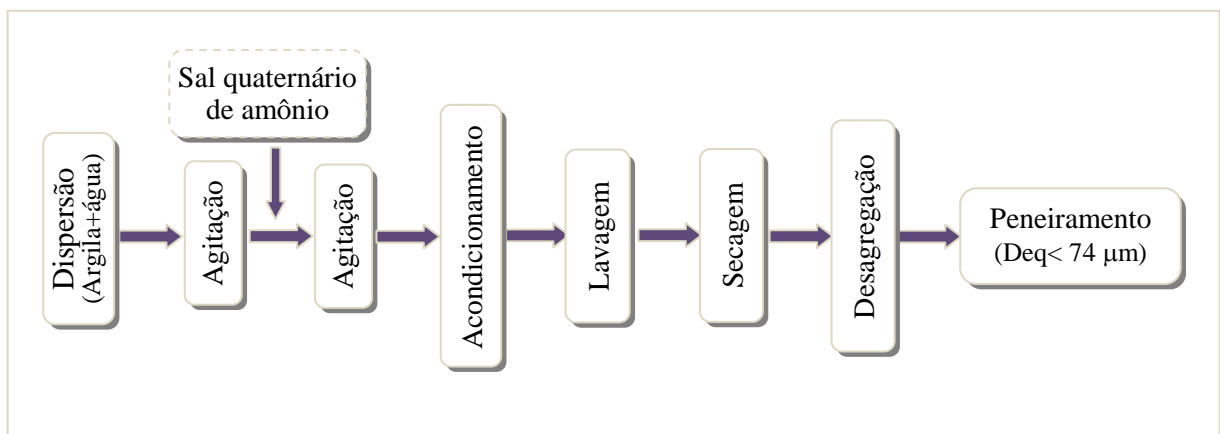
Legenda: (a) Estrutura monocamada; (b) Estrutura bicamada; (c) Estrutura pseudo-tricamada; (d) Estrutura parafínica.

Fonte: Paiva, Morales; Diaz (2008, p. 216).

2.2.3.2 Condições de processamento

Na Figura 7 mostra-se um fluxograma bastante generalizado da preparação de argilas organofílicas em solução aquosa; mas não existem condições de processamento definidas para sua preparação (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Figura 7 – Fluxograma da preparação de uma argila organofílica por troca iônica



O Autor, 2014.

Na Tabela 5 descrevem-se alguns exemplos de procedimentos de organofilização com sais quaternários de amônio para diversos tipos de argilas

Tabela 5 – Alguns procedimentos de organofilização de argilas com sal quaternário de amônio

Dispersão	AA	AD	Repouso	Lavagem	Secagem	Referência
Atpg/Deionizada	Magnética, 20'	2 h	Não	Filtração a vácuo	48 h, 60°C	Silva M. L., (2011)
Bnt-Na ⁺ /Destilada	Mecânica	30'	24 h	Filtração	48 h, 60°C	Leite, Raposo, Silva (2008)
Bnt-Na ⁺ (Argel)/Destilada	20' / 24 h repouso.	20'	24 h	Filtração a vácuo	48 h, 60°C	Gonzaga <i>et al</i> (2005)
Bnt-Na ⁺ (Argel)/Destilada	20'	20'	Não	Filtração a vácuo	48 h, 60°C	id
Mnt(Cleosite)/Destilada	Magnética x 24h; aquecimento até 70°C.	2h	24 h	Centrifugação	48 h, 60°C	Tino; Maior (2012)
Esmt-Na ⁺ /destilada	Mecânica	5h	24 h	Filtração a vácuo	24 h, 65°C	Botelho, (2006)
Dispersão +surfactante	AD	Repouso	Lavagem	Secagem		
Atpg / Deionizada	20' aquecido até 80°C	24 h	Centrifugação	24 h, 60°C	Oliveira; Souza (2010).	
Vmt (Vermifloc) / Deionizada)	Mecânica, 72 h a 70°C	Não	Centrifugação 30', 3500 RPM	48 h, 60°C	Gomes;Visconte; Pacheco (2011)	
Bnt/Destilada	Mecânica, 30' a 80°C	24 h	Filtração	48 h, 60°C	Mendes (2009)	

AA - Agitação antes de adicionar o surfactante; AD- Agitação depois de adicionar o surfactante.

Atpg - Atapulgita; Bnt: bentonita; Esmt: esmectita; Mnt: montmorilonita; Vmt – vermiculita. T: temperatura;

Fonte: O Autor, 2014.

Paiva; Morales (2012) tem proposto um método alternativo chamado de reação semissólido. Neste processo o sal quaternário, cloreto diestearil dimetil amônio, é uma pasta contendo álcool e água. Bentonita sódica e sal quaternário foram misturados em almofariz até obter uma mistura homogênea, após adicionaram um pouco de água para facilitar o processo de mistura.

O processo semissólido dispensa a filtração e lavagem, evitando o gasto de grandes quantidades de água como acontece no processamento em meio aquoso. As organoargilas

obtidas apresentaram propriedades similares à metodologia de trocas de cátions em solução aquosa.

Diversos estudos mostraram que argilas contendo cátions Na^+ são as mais adequadas para o tratamento de organofilização. Argilas policatiônicas ou com predominância de outro tipo de cátion possuem baixa capacidade de inchamento e baixo potencial de troca catiônica; fato que constitui um inconveniente no tratamento de organofilização com surfactantes iônicos. Essa dificuldade pode ser superada via homoionização – homogeneização dos cátions superficiais – como passo prévio ao tratamento com o surfactante, ou usando um surfactante não iônico (TEXEIRA-NETO É.; TEXEIRA-NETO, Â., 2009; DE LEÓN, 2002). Por exemplo, nas bentonitas que não incham, os cátions trocáveis são predominantemente cálcio e magnésio; trocando-os totalmente pelo cátion sódio, consegue-se fornecer propriedades de inchamento nesta argila (SILVA D., 2013). O procedimento seguido é simples, semelhante ao seguido no processo de organofilização, alguns exemplos são descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Procedimentos de homoionização em sódio de argilas

Argila	Solução ativadora	Dispersão	Procedimento
Bentonita chocolate, desagregada, moída, passada por peneira (malha 200).	Na_2CO_3 (20%)	Água + Bentonita (4% em peso); agitação constante.	Aquecer a dispersão de argila até 95°C . Adicionar o carbonato e deixar esfriar ao natural. (PATRÍCIO <i>et al</i> , 2011):
Bentonita Formosa	Na_2CO_3 (1,89 M)	26,5 ml de Na_2CO_3 +100 g bentonita ou 100 meq Na^+ / 100g de argila	Agregar o carbonato à dispersão. Homogeneizar manualmente e deixar envelhecer por 7 dias em câmara úmida, mexendo por 1' diariamente. Secar a 70°C e pulverizar em almofariz. (SILVA M.V. 2012)
Vermiculita purificada	NaCl (1mol/L)	Vermiculita + solução	Aquecer por 12 h a 50°C . Lavar por duas vezes, água deionizada. Secar ao vácuo a temperatura ambiente. (FERREIRA M., 2009)

Fonte: O Autor, 2014.

Cavalcanti; Abreu e Sobrinho (2009) organofilizaram uma argila Chocolate. Primeiro a homoionizaram com carbonato de sódio, para o qual prepararam uma dispersão argila: água deionizada: solução carbonato de sódio (265g/L) na proporção, 50 g:500 ml:10 ml, e agitaram-na 3 h a 800 RPM e a 45°C em um reator de bancada. Em seguida foi filtrada ao

vácuo, seca em estufa com circulação forçada de ar a 100 °C por 24 horas, desagregada em almofariz e passada por peneira (abertura de 0,075 mm) para continuar com a organofilização. O valor da CTC da argila natural de 71,31(meq/100 g de argila seca) aumentou para 79,34 na argila sódica; houve uma redução no teor de Ca^{2+} e de Mg^{2+} , de 17,55 e de 36,20 meq/100 g de argila, respectivamente, e o teor de Na^+ aumentou de 13,3 para 74,74 meq/ 100 g de argila, o qual mostra uma ótima sodificação da argila. No tratamento de organofilização, usaram o sal quaternário: cloreto de tri-metil-hexa-decil-amônio (150% CTC argila sódica), agitação a 800 RPM por 2 h, filtrado a vácuo, secado a 60°C por 72 h, desagregado e peneirado. Os difratogramas mostraram uma diminuição no espaçamento basal da argila sódica seca (de 1,569 nm para 1,260 nm) e um aumento na argila organofilizada (de 1,569 nm para 2,092nm) comparadas com a argila natural, o qual verificou a obtenção da argila organofílica.

2.2.4 Argilas organofílicas nacionais

A maior parte das argilas organofílicas usadas no país são importadas e de alto custo. A produção industrial nacional é pequena, contando com a atuação de poucas empresas, como a Spectrochem Ind. e Com. de Aditivos Ltda, de Santa Catarina (FERREIRA *et al.*, 2008) que fabrica e comercializa argilas organofílicas para aplicações nas indústrias de tintas base solvente, graxas industriais e resinas de poliéster insaturadas (SPECTROCHEM homepage, s.d.). Não existem argilas organofílicas nacionais com qualidade suficiente para ser incorporadas em polímeros (ZANINI, 2013).

Existe crescente interesse em utilizar material nacional na produção de argilas organofílicas a nível industrial (NÓBREGA *et al.*, 2011; FARIAS, 2011 TEXEIRA-NETO É.; TEXEIRA-NETO Á., 2009; ZANINI, 2008, BOTELHO, 2006), tanto de parte dos produtores de argilas brutas que teriam um produto com valor agregado como de consumidores de argilas organofílicas que abaratariam seus custos de produção. Uma área com grande demanda de argilas organofílicas é a petroleira, a Petrobrás utiliza argilas organofílicas na formulação dos fluidos de perfuração de base orgânica; o desaparecimento de variedades de argila de Boa Vista de “boa qualidade” para esta aplicação, tem incentivado o estudo das variedades de “má qualidade” visando otimizar a utilização das que apresentam as melhores características reológicas. Esses estudos evidenciaram que um tratamento de purificação permite obter

argilas com maior inchamento em óleo, mesmo que sejam utilizadas as argilas de “má qualidade” (SOUSA F. *et al.*, 2011)

O tipo de argila organofílica obtida é altamente dependente da localização geológica da jazida, da composição e pureza da argila, e das condições de organofilização (ARAÚJO, S. S. *et al.*, 2009). Diversos estudos têm demonstrado que a presença de impurezas orgânica (ácidos húmicos) e inorgânicas na argila, afeta tanto o processo de organofilização, dificultando a troca estequiométrica do surfactante (FERREIRA H. S. *et al.*, 2008), quanto a dispersão da carga na matriz polimérica; sendo a sua purificação recomendável (LEITE, I. *et al.*, 2010; ARAÚJO, S. S.; SILVA, S., 2009; SILVA E. M. *et al.*, 2013).

Em argilas organofílicas comerciais, o tipo de sal empregado na modificação da argila tem influencia na afinidade com o tipo de polímero em função da polaridade do mesmo, assim para polímeros apolares como polipropileno e polietileno são requeridas argilas com menor polaridade, ao passo que para polímeros mais polares como o nylon-6, requerem-se argilas mais polares. (VOSSEN, 2009).

Zanini (2013, 2007) tem feito uma proposta para a seleção, purificação e modificação de argilas para uso em nano sistemas unidimensionais, que tem resultado em uma patente. Essa patente refere ao método de “Elutriação Matricial Iterativa” na qual o material particulado é submetido a diferentes fluxos de solvente em colunas de diferentes diâmetros e, além ser separado em diferentes faixas de partículas em uma única operação, também pode ser submetido a processos sequenciais de transformação em outras colunas chamadas colunas reatoras. O processo tem sido testado a *scale-up* e possui uma metodologia analítica de avaliação dos resultados e ferramentas de cálculo para as correções e/ou modificações do processo para qualquer material particulado, ou ampliações e melhorias das ações de separação e processamento. Tem desenvolvido diferentes métodos de determinar a capacidade de troca catiônica, com uma metodologia que permite avaliar o excesso de reativo necessário para desalojar completamente o cátion sódio interlamelar.

Alves J. (2012) propôs um método de separação das frações de argilas expansíveis baseado na lei de Stokes e chamado de elutriação. A separação efetua-se submetendo o material a um fluxo de água controlado contrario ao movimento gravitacional de queda das partículas. Testado em três diferentes bentonitas, duas argentinas e uma de Vitória da Conquista na Bahia, os resultados de análises DRX, FRX, DTA/TG ATF demonstraram a efetividade do método. A bentonita de Vitória da Conquista apresentou potencial para sua organofilização por ter apresentado razoáveis valores de espaçamento interlamelar através da aplicação de três diferentes sais quaternários de amônio.

Costa J. *et al* (2012) estudaram a purificação de argilas bentoníticas usando hidrociclones visando o desenvolvimento de argilas organofílicas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Usaram uma bentonita sódica comercial e uma bentonita Chocolate (natural, policatiônica) de Boa Vista. As bentonitas foram tratadas com os surfactantes Prapeagem WB e Imidazolina oleica vegetal (aniônico). A argila natural foi, previamente, pré-tratada com carbonato de sódio. As argilas organofílicas purificadas apresentam valores de inchamento de Foster em éster, óleo diesel e parafinas, maiores que os obtidos com argilas organofílicas sem purificação e maior afinidade com o surfactante catiônico.

Farias (2011) estudou a organofilização de argilas bentoníticas (55-70% de montmorilonita) da região de Victoria da Conquista, BA, visando seu uso em nanocompósitos poliméricos, usando o surfactante Genamin CTAC-50 RT. O tratamento foi realizado sem aquecimento e com água não deionizada/não desmineralizada. A efetividade dos tratamentos de sodificação e organofilização foi verificada através dos ensaios de FTIR, DRX, inchamento de Foster. Porém, sua inserção em um PP copolímero não forneceu resultados positivos. O estudo de factibilidade econômica para o processo de organofilização mostra a viabilidade do procedimento.

Costa C.; Fujimoto, D; Thiré R. (2011) usaram atapulgita organofilizada com cloreto de hexadecil trimetil amônio para produzir nanocompósitos PHBV/atapulgita. A utilização da atapulgita organofilizada aumentou a taxa de nucleação e a biodegradabilidade do PHBV.

Silva, M. L. (2011) tem estudado argila atapulgita do Piauí visando o desenvolvimento de formulações cosméticas. Nesse estudo foi verificado que a atapulgita, tanto natural como organofilizada, possui alto poder de adsorção de óleo e ação cicatrizante ao pesar da argila organofílica apresentar atividade tóxica. Concluiu que a argila estudada possui bons indicativos para exploração farmacêutica e/ou cosmética.

Silva A. L *et al* (2010) estudaram a organofilização de vermiculita do Estado da Paraíba. A argila foi beneficiada e caracterizada química e mineralogicamente. Obtiveram vermiculita sódica por ativação com carbonato de sódio; e obtiveram organovermiculita por tratamento com o sal quaternário de amônio Praepagem. Difractogramas de raios-X mostram o aumento da distância interlamelar desde 14,32 Å (na argila beneficiada) para 49,86 Å na organovermiculita.

Araújo S. S. *et al* (2009) realizaram estudos para aperfeiçoar a técnica de obtenção de argilas organofílicas, focando no efeito do tratamento de purificação e das condições de organofilização (tempo de mistura e teor de surfactante orgânico) no processo de intercalação e na estrutura final das argilas organofílicas. Os dados de espectroscopia no infravermelho

(FTIR) e difração de raios X (DRX) indicaram que argilas organofílicas mais estáveis termicamente e com melhor relação custo/benefício podem ser preparadas empregando o menor tempo de mistura (30') e a menor quantidade de surfactante (equivalente a 100% da CTC da argila).

Ferreira H. *et al* (2008) organofilizaram argila chocolate, previamente purificada e homoionizada. O procedimento de purificação foi baseado na lei de Stokes, coletando o volume correspondente aos 2/3 superiores do volume total de dispersão. Após, as argilas natural e purificada foram submetidas ao processo de tratamento com carbonato de sódio, e em seguida ao processo de organofilização com sais Dodigem, Praepagem, e Genamim. As argilas organofílicas foram submetidas a DRX e ensaio de inchamento Foster. Dos resultados concluíram que o processo de purificação utilizado permite reduzir a quantidade de caulinita e quartzo presente na bentonita; que argila purificada apresenta maiores valores de viscosidades aparente e plástica que a argila natural; que a argila purificada tratada com Praepagen e Genamim apresenta valores de inchamento de Foster em éster, óleo diesel e parafina, superiores aos obtidos com a argila natural; é possível atingir valores de inchamento de Foster com as argilas organofílicas purificadas semelhantes e superiores ao da argila comercial utilizada como referência e que a argila natural só apresenta valores de inchamento de Foster semelhantes aos da argila purificada quando se utiliza quantidades significativamente elevadas de sais quaternários de amônio no seu tratamento.

Rodrigues A. W. *et al* (2007) usaram bentonita natural proveniente do Município de Boa Vista, Paraíba, para preparar bentonita organofílicas visando sua incorporação em uma matriz de polipropileno. A argila foi purificada, aditivada com carbonato de sódio e tratada com sal quaternário de amônia antes de sua incorporação no polipropileno. A incorporação foi feita após verificação por DRX da organofilização. DRX das misturas obtidas evidenciam a formação de nanocompósitos intercalados; resultados de ensaios de propriedades mecânicas mostram uma leve melhoria em algumas propriedades mecânicas.

Viotti (2006) estudou o grau de adsorção de bentonitas organofílicas desenvolvidas com relação as micotoxinas¹: Aflatoxina B1 e Fumonisina B1. Foram utilizadas no estudo: uma bentonita nacional, proveniente do Paraná, município de Quatro Barras; e duas importadas da Argentina, províncias de Neuquén e de San Juan; como agente de organofilização usou o sal quaternário cloreto de benzalcônio. Resulta de testes de adsorção *in*

¹ Poluentes orgânicos encontradas em grãos e rações para animais (VIOTTI, 2006).

vitro mostraram que as bentonitas organofílicas conseguem adsorver melhor as aflatoxinas B₁ e fumonisinas B₁ que as bentonitas não organofilizadas. Das três bentonitas estudadas os melhores níveis de adsorção para essas micotoxinas foram observadas na bentonita de Neuquén.

Hanna *et al* (2005) estudaram a transformação das esmectitas naturais policatiônicas da região de Franca, nordeste do Estado de São Paulo, em esmectitas sódicas usando Na₂CO₃, e depois em argilas organofílicas. Na organofilização usaram uma solução de sal quaternário cloreto de cetilamônio (25% massa) e uma dispersão de argila (4%) em água. Os difratogramas de R-X da argila organofílica obtida indicaram que as esmectitas de Franca podem ser obtidas na forma organofílica.

3 NANOCARGAS E MATERIAIS POLIMÉRICOS

É difícil precisar quando foram descobertas as propriedades das nanocargas, mas a experiência da Toyota, na década de 80, foi o ponto de partida na corrida atrás de uma nova tecnologia: o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Utilizando a montmorilonita como carga, os técnicos da Toyota polimerizaram caprolactama, e conseguiram um Nylon 6 com propriedades mecânicas superiores e maior temperatura de serviço. A grande surpresa foi descobrir um material que, em concentrações menores de 5%, tinha um efeito semelhante ao das outras cargas em concentrações de 30% (CHÀVEZ, 2006). A partir da publicação das pesquisas do grupo Toyota outras matrizes e nanocargas, assim como, diversas propriedades, tais como o controle da percolação de moléculas, propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e térmicas, passaram a ser exploradas (CARVALHO, 2012, ANADÃO; WIEBECK; VALENZUELA-DIAZ, 2011).

Os nanocompósitos poliméricos são nanomateriais, onde a carga com dimensões nanométricas encontra-se dispersa numa matriz polimérica (MARQUIS, GUILLAUME e CHIVAS-JOLY, 2011). Estão constituídos por polímeros (orgânicos) reforçados com pequenas quantidades, comumente entre 1 – 5% em peso, de nanocarga conformada por partículas com alta razão de aspecto, $r > 300$ (GACITUA; BALLERINI; ZHANG, 2005; Florindo, 2007).

A razão de aspecto, r , é definida como a razão entre o maior (l) e menor diâmetro(d) de uma partícula, Minerais com altos valores de aspecto são os que possuem maiores áreas superficiais por unidade de volume; i.e., maior área de contato com o polímero ao qual será misturado (LIMA A., 2007).

3.1 Nanocargas

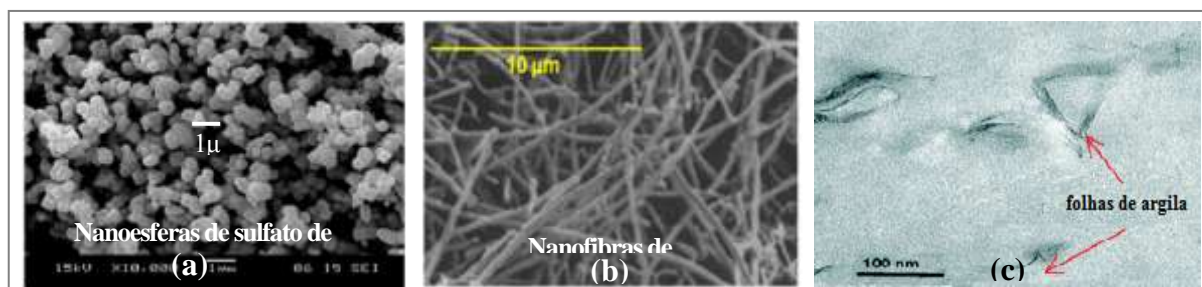
As nanocargas constituem um grupo especial de cargas onde ao menos uma das dimensões deverá estar na escala nano. As propriedades surpreendentes destes materiais têm criado um enorme potencial para desenvolver compósitos com melhores características funcionais: os nanocompósitos. Partículas de prata, cobre ou zinco, por exemplo,

proporcionam uma ação antimicrobiana aos compósitos. As nanopartículas de prata são muito empregadas como germicidas em ar-condicionado, geladeiras e máquinas de lavar roupa (BELSUL, 2013).

3.1.1 Tipos de nanocargas (ISSO/TS27687–2008)

Esta nova classe de cargas, pode apresentar-se com formas variando de isométricas até formas anisométricas; sendo classificadas, em função do número de dimensões que possuam na escala nano, como: tridimensionais, bidimensionais e unidimensionais, (MARQUIS; GUILLAUME; CHIVAS-JOLY, 2011), ver Figura 8.

Figura 8 – Exemplos dos tipos de nanocargas mais comumente usadas em nanocompósitos poliméricos.



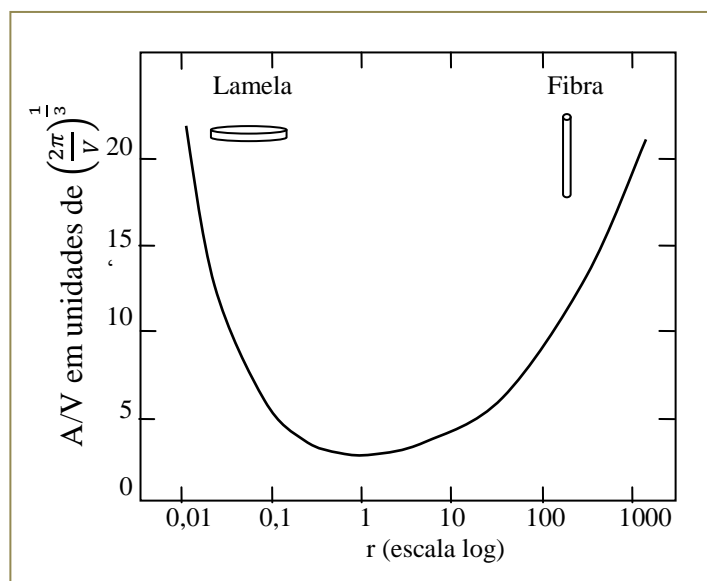
Legenda: (a) Tridimensionais: nanopartículas esféricas ou semiesféricas (isodimensionais); (b) Bidimensionais: nanofibras e nanotubos, apresentam diâmetro entre 1 e 20 nm e comprimento entre 30 e 200 nm; (c) Unidimensionais: apresentam forma de lamelas, folhas, placas ou cascas com espessura média das camadas que os compõem entre 0,7 e 2,5 nm.

Fonte: (a) Lima; Aquino (2012); (b) Ebrahimipour (2009); (c) Gacitua *et al* (2005).

Qualquer material natural ou sintético tem potencial para ser utilizado como nanocarga. Muitas dessas nanocargas podem ser preparadas por técnicas conhecidas: química, mecânica (por exemplo, moinho de bolas), deposição de vapor, etc. (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). As nanocargas mais utilizadas, e as primeiras usadas comercialmente, são as nanoargilas e os nanotubos de carbono; devido à que apresentam boa correlação entre a razão de aspecto e a relação área-volume (ANANDHAN; BANDYOPADHYAY, 2011), como é mostrado na Figura 9. Ambas nanocargas devem ser modificadas quimicamente para obter uma fina dispersão e bom acoplamento ao polímero. Ambas tem demonstrado promover melhoras nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardantes à chama dos plásticos. Os nanotubos de carbono, também, promovem

melhoras na condutividade elétrica. Mas, as nanoargilas têm mostrado maior viabilidade comercial devido a seu relativamente menor custo e a sua utilização em plásticos comuns como polietileno, polipropileno, entre outros (SHERMAN, 2004).

Figura 9 - Razão área superficial/volume (A/V) de uma partícula cilíndrica de um dado volume, versus razão de aspecto ($r=1/d$).



Legenda: A forma ótima prevista para um reforço cilíndrico, para maximizar a razão A/V , é dada para dois valores de r :
 i) $r \gg 1$ fornecida por uma fibra; e
 ii) $r \ll 1$ por uma lamela.

Fonte: Anandhan; Bandyopadhyay (2011).

Outras nanocargas que vem sendo utilizadas são as placas de grafite, ferro e outros pós metálicos, como TiO_2 e outros óxidos metálicos, tais como $Ag_6Mo_{10}O_{33}$, V_6O_{13} e Cr_3O_8 (SOARES, 2013). Fibras naturais, tais como fibra de coco (ROSA M. *et al*, 2009), curauá (SOUZA, 2010), mamona (KUMODE, 2013), etc.; e argilas sintéticas vem sendo pesquisados.

3.1.2 Vantagens e desvantagens da inserção de nanocargas nas matrizes poliméricas

Materiais poliméricos são amplamente utilizados na indústria por sua baixa densidade, facilidade de processamento e de conformação; entretanto, geralmente exibem propriedades mecânicas pouco atrativas, como baixo módulo de elasticidade e resistência mecânica

reduzida, quando comparados aos metais e cerâmicas. O uso de cargas, tais como talco, carbonato de cálcio, negro de fumo, esferas de vidro, é um recurso muito usado há décadas para melhorar as propriedades destes materiais (CAMARGO; SATYANARAYAMA; WYPYCH, 2009).

O uso dessas cargas, entretanto, conduz ao aumento de uma dada propriedade em detrimento de alguma outra. A otimização das propriedades térmicas ou mecânicas, inflamabilidade, etc, usando cargas convencionais (escala micro) quase sempre, envolve uma redução significativa da resistência elétrica do compósito resultante; do mesmo modo, a obtenção de valores melhorados da resistência a tração, rigidez e dureza produz grande detrimento da tenacidade do material base (SAKAHARA, 2012).

Reduzindo a escala dimensional dessas cargas para escala nano, promove-se não somente melhorias nas propriedades sem afetar nem outras propriedades nem a processabilidade do polímero base; também pode resultar em maior resistência à luz ultravioleta e a solventes, maior resistência térmica e diminuição da inflamabilidade, alta impermeabilidade a gases, baixa expansibilidade e flexibilidade de processamento, e ainda ação antimicrobiana. Outras vantagens da presença desses nanoinsumos são: plásticos mais leves, mais fáceis de moldar e com um processo de reciclagem facilitado (BELSUL, 2013).

A dispersão em nanoescala do reforço eleva tremendamente o contato interfacial matriz-reforço, e como resultado, materiais com propriedades únicas podem ser obtidos. O uso de nanopartículas nas matrizes poliméricas, dando como resultado nanocompósitos pode levar a produzir materiais multifuncionais: materiais com mais de uma propriedade melhorada para uma dada aplicação (MORGAN A., 2007). Essas propriedades são altamente afetadas, tanto pelas propriedades individuais dos componentes como também pela extensão e a morfologia da interface carga-matriz. Porém, a redução dimensional da carga para algumas nanômetros, não garante a obtenção de tais efeitos na matriz (CAMARGO; SATYANARAYAMA; WYPYCH, 2009).

Dois grandes obstáculos a enfrentar são: aumento de viscosidade o que limita o processamento; e a dificuldade de dispersão das nanocargas na matriz polimérica (FLORINDO, 2007), relacionada com a forte tendência das partículas a formar agregados devido a suas pequenas dimensões. Em outras palavras, devido a sua alta energia superficial, a força de interação partícula-partícula pode ser maior do que a força de interação polímero-partícula. A estratégia mais comum para solucionar este problema é aplicar um tratamento superficial às nanopartículas para diminuir a sua energia superficial e em alguns casos para

promover sua compatibilidade com a matriz (EIRAS; PESSAN, 2009; SAKAHARA, 2012), ponto crítico quando se tem polímeros apolares e cargas polares.

3.1.3 Nanoargilas

Dentre todos os potenciais precursores de nanocompósitos, aqueles com base em argila e silicatos em camadas têm sido mais amplamente estudados; primeiro, porque são materiais facilmente disponíveis e, segundo, porque sua química de intercalação tem já sido estudada por um longo tempo (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). Exemplos desses materiais são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Exemplos de argilas e silicatos lamelares com aplicação em nanocompósitos poliméricos.

Argila	Espécie
Esmectitas	Montmorilonita, bentonita, hectorita, saponita, sauconita.
Outras argilas	Vermiculita, ilita, mica.
Argilas sintéticas	$MgO(SiO_2)_s(Al_2O_3)_a(AB)_b(H_2O)_x$, onde AB é um par iônico, ex. NaF; fluorohectorita.

Fonte: Rodrigues Jr (2009, p. 6).

Os silicatos lamelares organicamente modificados ou nanoargilas são uma atrativa classe de híbrido orgânico-inorgânico por seu potencial de uso em um amplo campo de aplicações, tais como pinturas, tintas, lubrificantes e cosméticos, adsorventes de tóxicos gasosos, tratamento de efluentes e veículo de fornecimento de fármacos (PATEL, 2006). Do volume total de materiais utilizados como nanocargas, 70% correspondem às nanoargilas; produção que conta com um número bastante limitado de fabricantes no mercado mundial (NANOBUSSINES, 2013; ZANINI, 2013).

A estrutura lamelar desses materiais possibilita o incremento de propriedades de barreira, mecânica, térmica, óptica, magnética, elétrica, características de compactação e intumescimento, capacidade de adsorção e área de superfície interna, além de sua excelente biocompatibilidade (MENEZES, 2013). As lamelas das argilas são verdadeiramente nanopartículas; de massa molecular ($1-3 \times 10^8$ Dalton), consideravelmente maior que o correspondente a um polímero comercial típico; e com espessuras de uns poucos nanômetros,

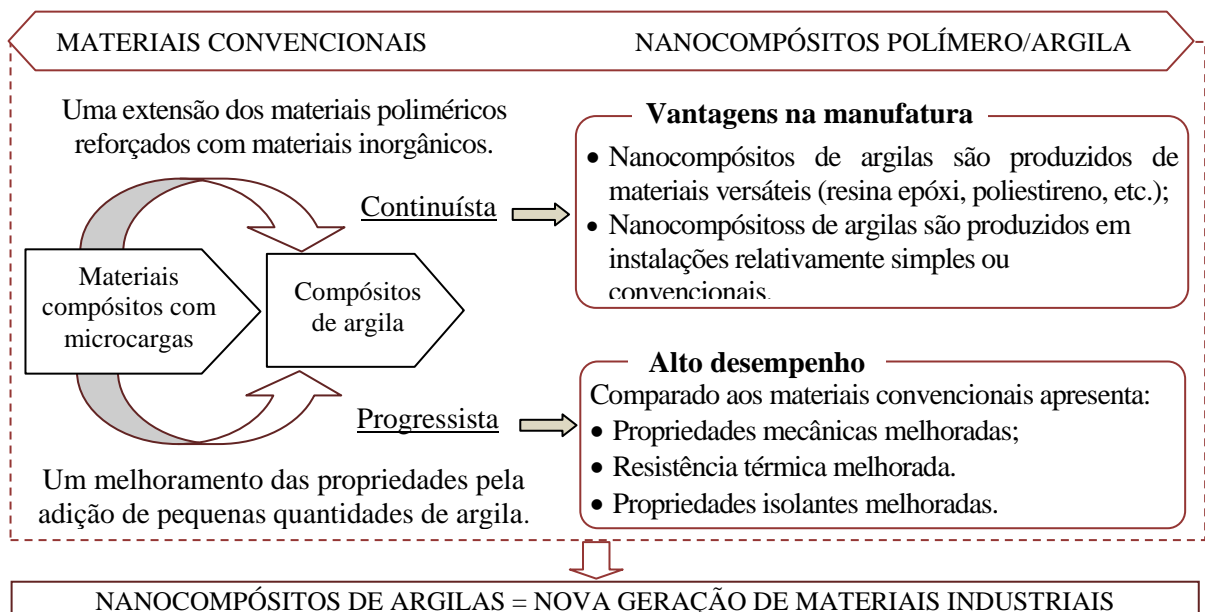
possuindo certo grau de flexibilidade (PATEL, 2006). O mineral mais comumente utilizado é a montmorilonita (MMT) obtida a partir da bentonita purificada. O grupo de argilominerais da montmorilonita (esmectitas) apresentam lamelas estruturais de aproximadamente 1 nm de espessura, que quando esfoliada é capaz de gerar um nanomaterial com elevado número de partículas finamente dispersas, fator chave no desenvolvimento de nanocompósitos.

Um bom nanocompósito pode ser obtido sem tratamento orgânico da argila, este é o caso quando a montmorilonita é dispersa em água e misturada com um polímero, também solúvel em água, tal como o poly(vinilálcool). Porém, para quase todos os outros polímeros não solúveis em água, um tratamento orgânico da superfície da argila será necessário (MORGAN, 2007).

3.2 Nanocompósitos polímero-argila

Os nanocompósitos polímero/argila, desde sua aparição no mercado, são os sistemas poliméricos mais estudados e aplicados, tanto por pesquisadores como por engenheiros, devido a seu desempenho tecnológico caracterizado como “continuísta” e “progressista” em relação aos materiais convencionais, ver esquema na Figura 10.

Figura 10 – Esquema comparativo: materiais convencionais - nanocompósitos polímero/argila.

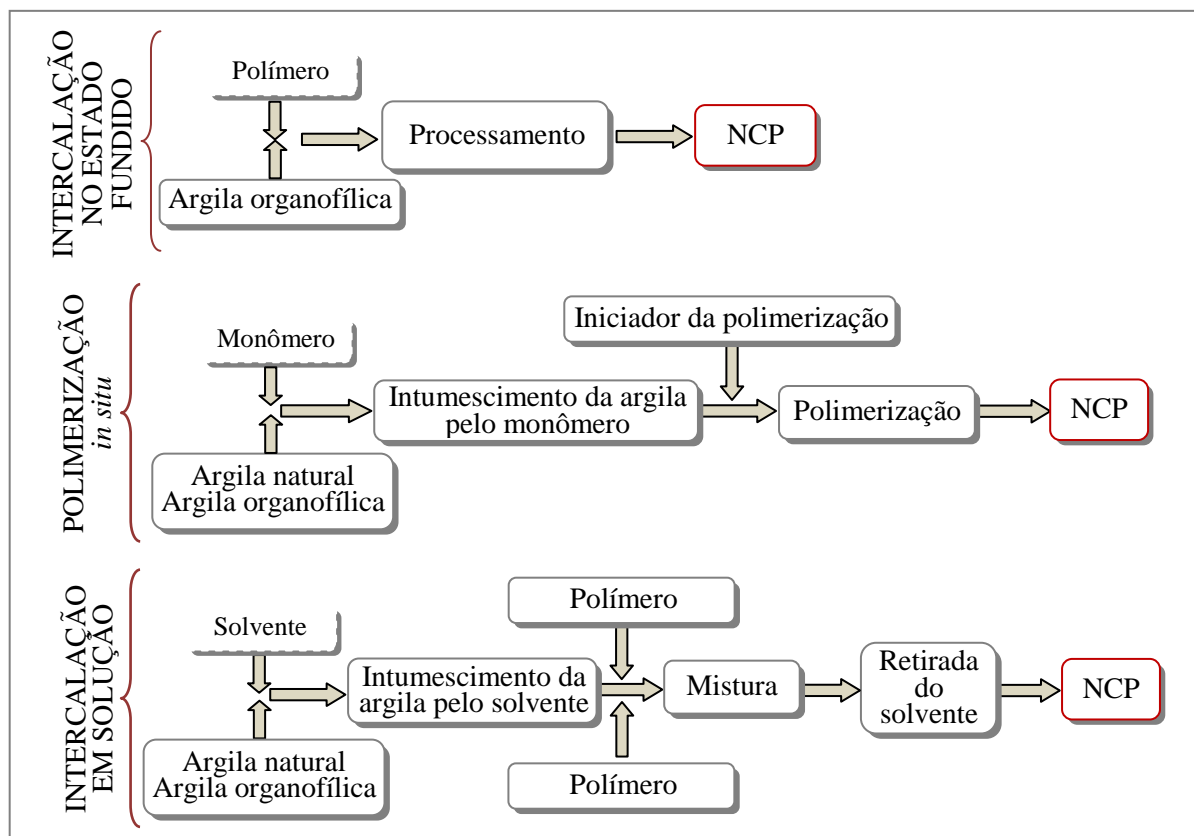


Fonte: IEEJ, 2008 apud IMAI, 2012.

3.2.1 Obtenção de nanocompósitos polímero-argila

É importante observar que ainda partículas de argila possuindo dimensões nanométricas podem atuar como carga convencional quando dispersas em uma matriz polimérica. As melhoras só serão evidentes quando as partículas de argila estiverem esfoliadas na matriz; o qual dependerá, entre outras, das condições de processamento. Em princípio, as argilas e organoargilas podem ser adicionadas à matriz polimérica e produzir um nanocompósito, através de três processos básicos de preparação: Intercalação no estado fundido; polimerização *in situ*; e intercalação em solução (ANANDHAN; BANDYOPADHYAY, 2011), esquematizados na Figura 11;

Figura 11 – Fluxograma esquemático das principais técnicas de síntese de nanocompósitos poliméricos.

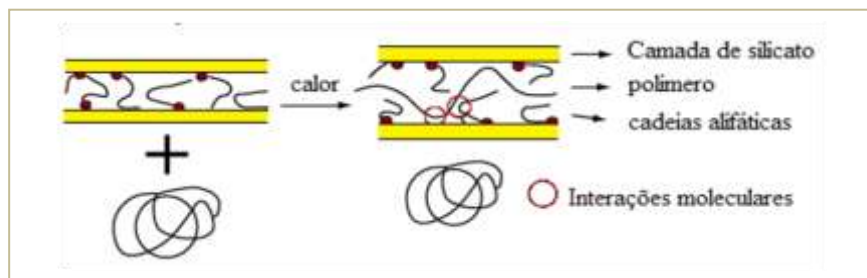


Fonte: Adaptado de Mazur (2012, p. 20)

A técnica de intercalação no estado fundido tem sido preferida para preparação de nanocompósitos de argila com matrizes termoplásticas, principalmente pela ausência de solventes (considerados tóxicos) e a elevada capacidade de produção e custo de produção

relativamente baixo, e porque possibilita o emprego de técnicas de processamento convencionais tais como extrusão e injeção o qual possibilita sua utilização em uma variedade de polímeros (MAZUR, 2012). Na intercalação no estado fundido, o silicato e a matriz polimérica termoplástica são misturados no estado fundido de forma a permitir a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, Figura 12.

Figura 12 – Esquema da técnica de intercalação no estado fundido



Fonte: Camargo; Satyanarayana; Wypych, (2009, p.6)

Por causa da alta viscosidade do meio e pela dificuldade em evitar que as partículas nanométricas se aglomerem, a penetração do polímero nas galerias da argila é baixa; este efeito é uma desvantagem frente à polimerização *in situ*, na qual é possível obter uma dispersão mais homogênea do reforço na matriz polimérica, (MORAES; BOTAN; LONA, 2013; BOTAN *et al.*, 2011; PIAZZA, 2009). Outra desvantagem é a possibilidade de degradação do substituinte orgânico devido a temperatura de fusão de alguns polímeros (BRAGANÇA, 2008). Fatores como, a natureza da extrusora, configurações da rosca e o ponto de alimentação da organoargila na extrusora, são também importantes para obter uma boa dispersão. Porém, qualquer esforço para aperfeiçoar as condições experimentais será inútil se não houver uma boa afinidade termodinâmica entre a matriz polimérica e a organoargila. (PAUL; ROBESON, 2008), o que envolve a necessidade da incorporação de grupos polares na matriz polimérica quando utilizado para polímeros apolares.

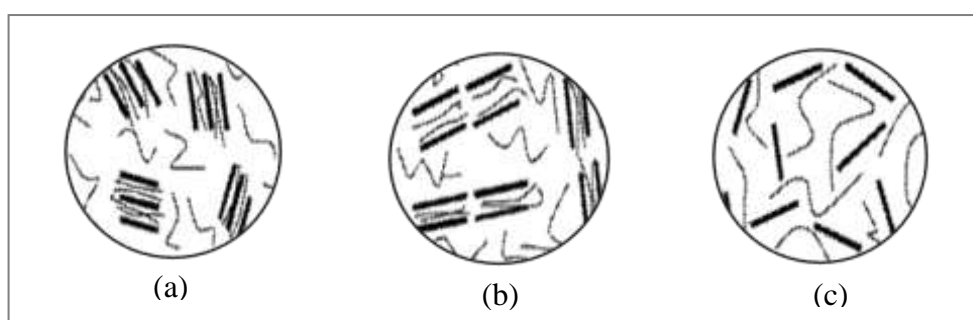
3.2.2 Estruturas morfológicas nos nanocompósitos

As forças de interação interfaciais nos nanocompósitos são função da dispersão da nanocarga, que por sua vez depende do tipo de argila (a capacidade de troca catiônica afeta a densidade das moléculas de surfactante sobre a superfície do silicato), modificador orgânico

utilizado e matriz. Dependendo dessas forças de interação e do método de preparação, podemos obter o não nanocompósitos. Quando o polímero é incapaz de se intercalar entre as folhas do silicato, obtém-se um compósito de fases separadas cujas propriedades se encontram na faixa dos microcompósito tradicionais (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). Por outro lado, quando consegue se intercalar o polímero, os nanocompósitos podem adotar, do ponto de vista termodinâmico, três estruturas morfológicas: intercalada; esfoliada ou delaminada e intercalada e floculada (CARVALHO, 2012; ANADÃO; WIEBECK; VALENZUELA-DIAZ, 2011).

Na estrutura intercalada, Figura 13(a), as cadeias do polímero intercalam-se entre os planos de empilhamento das argilas, ou seja, nos planos paralelos ao plano basal (001); camadas de argila e polímero alternam-se com uma distância entre elas de 1 - 4 nm, distância da ordem do comprimento da cadeia polimérica. A estrutura intercalada floculada, Figura, 13(b) é uma estrutura intercalada, na qual as camadas de silicatos formam flocos devido à interação entre os grupos hidroxilas do silicato. Na estrutura esfoliada/delaminada, Figura 13(c) as lamelas individuais de argila estão totalmente dispersas na matriz polimérica em uma distância média que depende da carga da argila (ANADÃO; WIEBECK; VALENZUELA-DIAZ, 2011).

Figura 13 – Tipos de morfologia apresentadas por nanocompósitos poliméricos carregados com nanopartículas de argila



Legenda: (a) Intercadada; (b) Intercalada e floculada; (c) Exfoliada
Fonte: Anadão;Wiebeck; Valenzuela-Diaz (2011).

São os nanocompósitos esfoliados que conferem o maior interesse, pois apresentam maior área superficial de contato, o qual significa maior interação entre o polímero e a argila. A morfologia ideal (delaminada) frequentemente não é obtida; a obtenção de graus variados de dispersão é o mais comum. Para algumas propriedades, principalmente permeabilidade e modulo de flexão, acredita-se que um sistema esfoliado mostrará melhores propriedades, enquanto que para retardamento da chama, aparentemente não existe diferença nenhuma entre

o comportamento de um sistema esfoliado e de aquele de um intercalado (ANANDHAN; BANDY YOPADHYAY, 2011).

3.2.3 Matrizes poliméricas

Quase todos os tipos de polímeros, entre termoplásticos, termorrígidos e elastômeros, tem sido usado para obter nanocompósitos poliméricos. Os termoplásticos são os mais usados por a facilidade que apresentam de poder ser refundidos e remodelados. Os termoplásticos mais comumente usados incluem PP, PE, PET, PMMA, PC, nylon, etc. Alguns nanocompósitos comerciais são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Exemplos de nanocompósitos polímero-argila comercialmente utilizados

Matriz polimérica	Propriedade melhorada	Aplicações	Empresa e/ou marca registrada do produto
Poliamida 6	Rigidez	Correias dentadas	Toyota/Ube
TPO (Oleofina termoplástica)	Rigidez/ resistência	Estribos	General Motors
Nylon MXD6, PP	Barreira	Garrafas de bebidas, filmes.	Imperm™; Nanocor
Polyamidas nylon 6,6,12	Barreira	Sistema de combustível	Ube
Nylon -6	Barreira	Embalagens	Bayer

Fonte: Paul; Robeson (2008, p. 3200)

3.3 Polipropilenos

A dispersão de nanocargas, como as nanopartículas de carbonato de sódio (SAKAHARA, 2012; EIRAS; PESSAN. 2009; CHAN *et al*, 2002) ou bentonita/montmorilonita organofílicas (SANTOS K., 2007, 2011; RODRIGUES *et al*, 2010), em PP tem demonstrado algumas melhorias acentuadas nas propriedades do polipropileno, como aumento no módulo sem perder resistência, melhor estabilidade térmica e no retardamento de chamas e na propriedade de barreira (SANTOS K., 2007). O polipropileno é

um termoplástico de fórmula química: $[C_3H_6]_n$, obtido a partir da polimerização do propeno utilizando-se sistemas catalíticos estereoespecíficos. A sua aplicação industrial e viabilidade de sua produção em larga escala, tornaram-se possíveis a partir de 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores Zigler-Natta, os quais permitem a obtenção do polipropileno com estrutura molecular estereoregular (isotática). Suas principais propriedades físicas são (CAMARGO A., 2006):

- Temperatura de transição vítrea, $T_g = 0^\circ C$;
- Temperatura de fusão cristalina, $T_m = 1650^\circ C$;
- Massas moleculares:
 $M_n = 38\ 000 - 60\ 000$;
 $M_w = 220\ 000 - 700\ 000\ g/mol$.

3.3.1 Tipos de polipropileno

No mercado os polipropilenos são encontrados como: Polipropileno homopolímero, copolímero randômico ou estatístico; e copolímero em blocos. O Polipropileno homopolímero é preparado exclusivamente com propeno; e as suas propriedades dependem basicamente da sua taticidade, massa molar e da sua distribuição de massa molar (WASCHBURGER, 2006); é o mais rígido e cristalino; sendo aplicado tipicamente na forma de fibras ou em peças sujeitas a altas temperaturas (PETRY, 2011).

O copolímero randômico ou estatístico: é obtido adicionando até 6% em peso de comonômeros (tais como, buteno e/ou eteno) de forma aleatória; de menor cristalinidade e de menor temperatura de fusão que o PP-h, mas apresenta melhoras nas propriedades ópticas e na soldabilidade dos filmes produzidos; suas propriedades são, agora, também dependentes do tipo e teor do comonômero adicionado (WASCHBURGER, 2006).

O copolímero em blocos, ou heterofásico é fabricado em duas etapas de polimerização. Na primeira se obtém o PP-h, e na segunda realiza-se a copolimerização de propeno com eteno; obtendo-se um copolímero etileno-propileno disperso regularmente em uma matriz de PP-h. A parte copolimerizada se torna emborrachada, o que melhora a absorção da energia no impacto (PETRY, 2011).

3.3.2 Propriedades e aplicações dos polipropilenos

As suas propriedades intrínsecas de inércia frente a ácidos e bases, alta rigidez e excelente resistência à tração tornaram o polipropileno um dos termoplásticos mais adequados para fabricar eletrodomésticos, produtos de consumo e produtos industriais. O polipropileno apresenta excelente resistência aos solventes orgânicos, agentes desengordurantes e ao ataque eletrolítico. Exibe propriedades mecânicas atrativas, como ductilidade e resistência em temperatura ambiente ou em taxas de deformação moderadas. Apresenta menor resistência ao impacto, maior temperatura de trabalho (funde aproximadamente a 170°C) e resistência à tensão superior aos dos polietilenos de alta densidade (PEAD) e de baixa densidade (PEBD).

Elevada resistência química e baixo peso específico (0,90-0,91 g/cm³) o tornam ótimo para fabricação de peças estruturais (dutos, tanques) utilizadas nas indústrias de processos em geral. O fato de não ser um material tóxico, o torna ideal para as indústrias alimentícias e farmacêuticas. É amplamente utilizado em produtos de consumo, em embalagens de produtos de higiene pessoal, sabões e detergentes e é comumente usado para envases de iogurte . (TRANSPARENCY, 2013).

Suas propriedades únicas (transparência em filmes, rigidez, capacidade de vedação, retenção de torção e resistência à umidade) faz com que seja um dos materiais mais eficientes para as embalagens. O polipropileno tem moldabilidade excelente, propriedades mecânicas e está disponível a um custo menor, em comparação com a maioria dos outros materiais plásticos utilizados em automóveis. Se utilizado de forma eficaz em automóveis, reduz o peso total do veículo, que por sua vez melhora a eficiência do combustível. Oferece alta resistência ao choque elétrico, portanto, usado na produção de capacitores , cabos de isolamento e placas, entre outros. É também altamente reciclável (RECICLA, s.d.).

3.3.3 Limitações do polipropileno

O fato de o polipropileno apresentar comportamento frágil em condições de trabalho severas é uma das limitações desse polímero. Outra limitação é a baixa resistência alongacional que apresenta no estado fundido. O polipropileno quando processado não

apresenta alta resistência ao estiramento. Sendo assim, a massa fundida pode apresentar rupturas indevidas e não ser homogênea do ponto de vista dimensional. Essa falta de resistência no fundido se deve a sua estrutura molecular inteiramente linear e às forças fracas de interação moleculares. Esta deficiência traz inúmeros problemas em processos de produção que exijam um rápido estiramento da massa polimérica fundida como: o escoamento sem controle durante termoformagem, a falta de estabilidade de bolhas na obtenção de espumas, ocorrência de rasgo na direção de puxamento, formação de rugas e ausência de homogeneidade na espessura. (FERMINO, 2011).

O polipropileno, quando aquecido, amolece e funde aproximadamente a 170°C. É um material branco translúcido e sua coloração é possível, entretanto, por ser um material semicristalino a produção de artigos transparentes geralmente não é possível (SANTOS A., 2009). Sua resistência à temperatura é baixa, mas existem polipropilenos termoestabilizados destinados a aplicações para usos prolongados a elevadas temperaturas, podendo suportar cinco anos a 120°C sem perda significativa de propriedades. Sendo instável na presença de agentes oxidantes e de raios ultravioletas, peças à base desse polímero expostas ao sol ficarão manchadas e provavelmente haverá uma perda nas propriedades do material. Nesses casos, há necessidade e se faz uso com frequência de sistemas de estabilização para obter “grades” especiais para aplicações em determinadas condições ambientais.

3.3.4 Funcionalização do polipropileno

O PP é apolar enquanto as argilas são polares; pelo que, além, de modificar organicamente a argila é necessário o uso de agentes compatibilizantes no processamento de nanocompósitos polipropileno-argilas. Nos estudos publicados sobre nanocompósitos de PP/argila, quase sempre tem sido utilizado polipropileno modificado com anidrido maleico, PP-g-AM em um grau normalmente inferior a 1% em massa de anidrido maleico como compatibilizante (BISCHOF, 2010).

Uma desvantagem do PP-g-AM é que se torna frágil e a sua viscosidade diminui drasticamente com o aumento no grau de enxerto, o qual acarreta redução na resistência do nanocompósito (LEE, KIM e SON, 2012); existe por tanto uma limitação para aumentar tanto a rigidez e dureza de nanocompósitos PP/argila com PP-g-AM como compatibilizante.

Outros diferentes grupos polares têm sido usados para modificar o polipropileno e obter um agente compatibilizante: PP funcionalizado com aminas (PP-g-NH₂), PP graftizado com silano, com ácido itacônico, com metacrilato, com ácido itacônico, com dietilmaleato, com ácido maleâmico carbamilo, com ácido acrílico, com metacrilato de glicidilo (PP-g-GMA), com metacrilato de hidróxi-etilo (PP-g-HEMA), com anidrido maleico (PP-g-AM) etc. A maioria destes estudos reportam moderadas melhoras das propriedades dos nanocompósitos comparadas com as obtidas usando o PP-g-AM (LEE, KIM e SON, 2012).

Bhattacharya; Mondal; Bandyopadhyay (2013) reportaram o uso de PP atático graftizado com anidrido maleico (3% de AM) como compatibilizante na síntese de nanocompósitos poli(etileno-co-octeno)/montmorilonita organofílica com teores de 1-3-5% de MMTO. O nanocompósito PEO/MMTO sem compatibilizante e o nanocompósito com 1% de PPa-AM, apresentaram principalmente agregados de MMTO e conseqüentemente propriedades mecânicas e reológicas levemente superior. Com teores maiores de PPa-AM, houve delaminação parcial da MMTO e obtiveram maiores melhoras nas propriedades (a resistência à tensão aumentou 92%, 55% a alongação neta, etc.). A processabilidade do PE também foi melhorada.

3.4 Pesquisas em nanocompósitos polipropileno- argilas

Desde sua inserção no mercado de plásticos, o polipropileno é considerado um “commodity” de engenharia maravilhoso com amplo campo de aplicação e numerosas aplicações técnicas. Pesquisas têm demonstrado que esse seu campo de aplicações pode ser ampliado, ainda mais, com o desenvolvimento de nanocompósitos usando argilas como carga.

Araújo A. R., *et al* (2012) prepararam filmes para embalagens de nanocompósitos PP/bentonita organofílica (1%) nacional usando como matrizes o PP H401 e o PP H07D-00 e dois tipos de compatibilizantes: PP-g-AM e o copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH). Os filmes foram preparados por intercalação no estado fundido em extrusora de filme plano. Os resultados de testes de DRX, das propriedades mecânicas e de barreira indicaram que os filmes dos nanocompósitos PP H07D-00- compatibilizados com 15% de PP-g-AM podem ser promissores para aplicação desses nanocompósitos em embalagens.

Morelli; Ruvolo Filho (2010) prepararam nanocompósitos PP/argila organofílica (PP-AO), utilizando PP-g-AM como agente de acoplamento e a argila montmorilonita Cloisite 20

em concentrações de 1,5, 2,5, 5,0 e 7,5%. Os resultados de DRX e FTIR indicaram que estruturas provavelmente esfoliadas e/ou intercaladas foram obtidas em teores de 1,5 e 2,5 % de argila. Esses resultados, se comprovados serão inéditos, pois só se tem referência de resultados similares em concentrações maiores ou iguais aos 5% de argila organofílica. Marcante diminuição da permeabilidade a água (46-40%) dos compósitos obtidos foi também observada.

Rodrigues A. W. *et al* (2007) estudaram nanocompósitos PP/bentonita e PP/compatibilizante/bentonita preparados em extrusora dupla rosca acoplada a reômetro de torque Haake. A bentonita natural, proveniente do município de Boa Vista, foi modificada usando carbonato de sódio e sal quaternário de amônio. Os nanocompósitos foram preparados usando concentrações de 1 e 3% de bentonita. As análises de difração por raios-X e microscopia eletrônica de transmissão mostraram deslocamento dos picos para ângulos 2 θ inferiores, o que indica a possível formação de nanocompósito intercalado. Esses pesquisadores relataram a otimização de algumas propriedades mecânicas. Hambir; Bulakh; Jog (2002) estudaram nanocompósitos polipropileno/argila usando diferentes grades de polipropileno, argila Cleosite 6A e argila Cleosite Na⁺ tratada com octadecil amina; e compatibilizadores: Polybond 3150 (1% AM) e Vinbond (0,65% AM). Os nanocompósitos obtidos apresentaram incremento na temperatura de degradação térmica, temperaturas de cristalização e módulos de armazenamento superiores. Esses pesquisadores, concluíram que em geral, a extensão da intercalação/esfoliação é função do compatibilizante utilizado.

Uma grande dificuldade encontrada no seu desenvolvimento a nível industrial é a sua pobre afinidade com as argilas hidrofílicas. Como consequência, comparado com outros termoplásticos, como por exemplo, o náilon 6, as melhoras esperados nas propriedades dos nanocompósitos de PP são considerados modestos (MAZROUAA, 2012). Oliveira R. (2012) usou hidrotalcita em teores de 4, 8 e 12% como nanocarga e PP-MA como compatibilizante visando obter nanocompósitos de PP por médio da técnica de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca. Análises DRX e MEV indicaram que as argilas atuaram apenas como agentes nucleantes, os difratogramas mostraram redução significativa da intensidade dos picos. Testes de tração mostraram só uma redução da deformação. Paiva; Morales; Guimarães (2006) prepararam nanocompósitos polipropileno com Cleosite 20A em concentrações de 2,5, 5,0 e 7,0 % e PP-g-AM como compatibilizante, por intercalação por fusão em extrusora de dupla rosca. Os resultados mostraram nanocompósitos com estruturas esfoliadas e intercaladas, e que essas estruturas eram dependentes da composição. Houve aumento do módulo de elasticidade, mas os resultados da resistência ao impacto foram insatisfatórios.

Resultados experimentais mostram que o grau de dispersão, tipo de estrutura formada e a força de adesão interfacial PP-argila estão diretamente relacionadas às variáveis de formulação e de processos, afetando as propriedades mecânicas, de barreira e térmica dos nanocompósitos (SANTOS K., 2011). Morales *et al* (2012) estudaram as propriedades de sistemas nanocompósitos polipropileno/montmorilonita organofílica (MMT-O) comercial (2,5; 5; 7; 10%) preparada por intercalação por fusão, e compatibilizadas com o PP-g-AM. Os resultados não mostraram evidencia de obtenção de propriedades mecânicas superiores. Observou-se um pequeno incremento na tensão de escoamento que foi atribuído a rigidez das camadas de argila que contribuem para a imobilização da fase polimérica; e uma redução na deformação que sugere a presença de uma fração não dispersada de argila, que atua como uma carga tradicional. Os resultados obtidos mostraram que os sistemas estudados eram semelhantes ao de um compósito tradicional.

Castel *et al* (2011) prepararam nanocompósitos polipropileno pelo processo de fusão, com uma suspensão de montmorilonita modificada. A MMT modificada foi expandida em um solvente polar e misturada com polipropileno fundido em extrusora, seguido de remoção do solvente. Obtiveram alto incremento na resistência ao impacto sem perda do módulo de flexão nos nanocompósitos. Eles concluíram que as propriedades mecânicas dos compósitos dependiam da interação entre o polipropileno e a argila.

Fermino (2011) estudou o comportamento mecânico, térmico e reológico do nanocompósito de PP de alta resistência do fundido (HMSPP) e bentonita “chocolate”. Os teores de bentonita usados foram de 5 e 10% em massa, usando também a argila Cleosite 20^a para fins de comparação; e do compatibilizante PP-g-AM foi de 3% em massa. Os nanocompósitos foram preparados por intercalação do fundido em extrusora dupla rosca. Com relação às propriedades mecânicas reportou um aumento de 9% no módulo de Young e na resistência à tração nos NCs HMSPP/Cleosite; e uma redução de 9% no caso dos NCs HMSPP/bentonita comparados com os do HMSPP; o maior aumento na resistência ao impacto (50%) foi obtido com 10% de bentonita. Os resultados DSC mostraram mudanças na temperatura de cristalização e na de temperatura de fusão. Houve redução na cristalinidade o que indica que a argila funciona como agente nucleante; análise microscópica mostrou que o material gelificado forma esferulitos que aumentam em número e diminuem em tamanho com a adição de argila e de PP-g-AM. O análise TG indica maior estabilidade térmica em relação ao polipropileno irradiado puro, já que a argila restringe a mobilidade das cadeias poliméricas e a entrada de oxigênio. O ensaio de reologia mostra um aumento da viscosidade complexa para todos os nanocompósitos e pequenas mudanças em G' e G'' . Observou também que com

esses resultados não se tem certeza se o material é um microcompósito ou um nanocompósito intercalado.

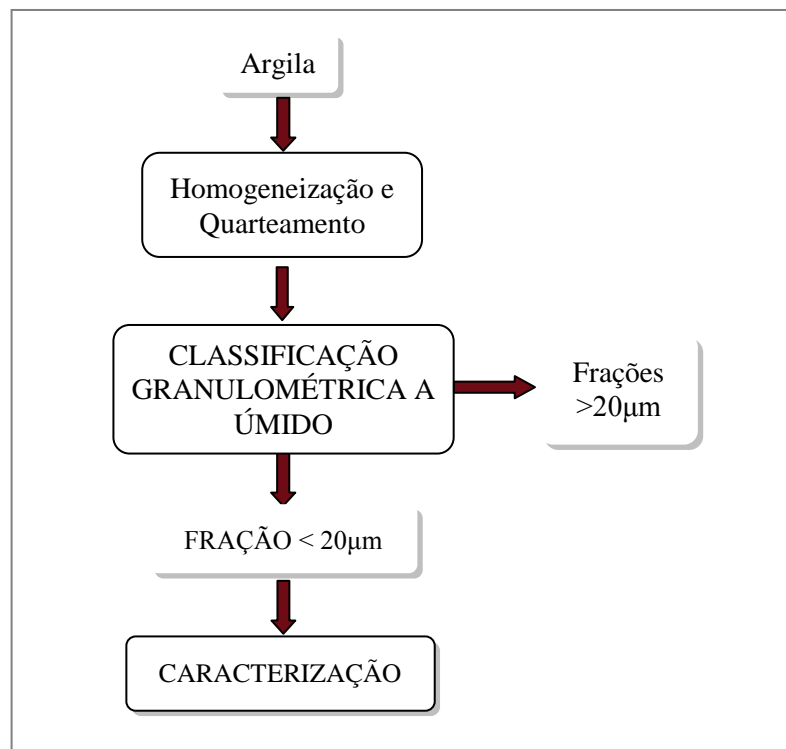
Lee; Kim; Son (2012) avaliaram o efeito do agente compatibilizante, polipropileno enxertado com anidrido maleico e estireno, PP-g-MA-St. Os nanocompósitos PP/A obtidos com o PP-g-Ma-St apresentaram rigidez e tenacidade mais elevada, enquanto os obtidos com PP-AM somente apresentam melhora na rigidez. Peralta (2009) analisou o efeito da incorporação de vermiculita modificada por tratamento químico ácido (HCl) em uma matriz de PP obtendo degradação do PP e perda das propriedades mecânicas, ao apesar do alto grau de desaglomeração comparado quando vermiculita sem tratar foi utilizada. Esse resultado foi atribuído à formação de sítios ácidos na estrutura das partículas de vermiculita, gerados pelo tratamento com HCl. Santos K. (2007) estudou as propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos polipropileno/montmorilonita (PP/MMT) obtidos pelo método de intercalação do fundido usando diferentes MMTs organofilizadas, PP-g-AM como agente compatibilizante, e os plastificantes EMCA e PPG para auxiliar na dispersão da nanocarga na matriz de PP. Propriedades térmicas e mecânicas superiores foram obtidas. Os nanocompósitos de melhor desempenho mecânico foram obtidos quando usaram a proporção PP-g-AM:MMT de 1:1 e o plastificante PPG.

Oliveira Jr. (2006) estudou nanocompósitos PP/A utilizando como compatibilizante um organossilano e as argilas MMT sódicas comerciais Polenita, Gelnas e Visogel. A argila modificada obtida apresentou estabilidade térmica superior às das argilas organofílicas tradicionais. Apesar de não ter conseguido delaminação total da argila expandida, o nanocompósito obtido apresentou propriedades similares às obtidas com argilas organofílicas o que indica que houve maior interação entre a argila modificada e a matriz polimérica. Waschburger (2006) estudou a influência da adição de nanocargas em compósitos de polipropileno/montmorilonitas usando como agente de acoplamento PP-g-AM e as MMTs comerciais: Viscogel B4 e Cloisite 20A. Os compósitos foram preparados em extrusora de rosca simples e injetados para obter corpos de prova para os ensaios mecânicos. Valores mais elevados do módulo de elasticidade e da resistência à ruptura, assim como valores menores da resistência a tensão foram obtidos. As não significativas variações das propriedades térmicas indicou que as nanoargilas não atuaram como agentes nucleantes. A melhor resistência ao impacto Izod foi apresentada pelo nanocompósito com o menor teor de nanocarga (1%).

4 EXPERIMENTAL I - Preparação e caracterização das argilas purificadas.

As argilas usadas como nanocargas devem cumprir características específicas, como: serem de alta pureza, homoiônicas em sódio e compatíveis com o polímero (ZANINI, 2008). Sendo as argilas normalmente uma mistura de minerais, as suas propriedades dependeram da origem, proporções e morfologia dos seus componentes; ainda, argilas da mesma formação geológica, mas diferente jazida podem apresentar propriedades diferentes. Pelo que requeressem estudos de caracterização tanto das amostras naturais para adquirir um adequado conhecimento de suas características, potencial tecnológico e tratamento de beneficiamento necessário para sua utilização; assim como dos produtos obtidos para avaliar a efetividade dos processos de beneficiamento. O fluxograma apresentado na Figura 14 apresenta as diferentes etapas realizadas para a obtenção das argilas organofílicas visando cumprir estas condições.

Figura 14 – Fluxograma de preparação da argila purificada



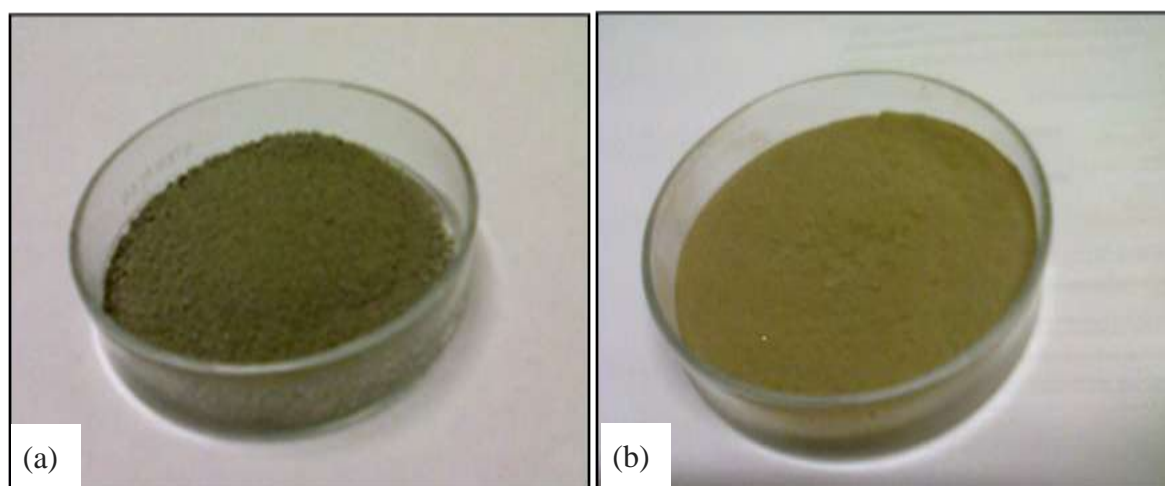
Fonte: O Autor, 2014.

Os materiais nesse estudo, assim como os procedimentos utilizados para caracterizar e purificar as argilas são descritos nessa seção.

4.1 Materiais

As argilas utilizadas são provenientes da Bacia de Taubaté no estado de São Paulo, e pertencentes às empresas Aligra Indústria e Comércio Ltda., sediada no município de Taubaté, e Sociedade Extrativa Santa Fé Ltda., sediada no município de Tremembé, SP. De forma a identificá-las, foram denominadas: ALIGRA e SANTA FÉ, de acordo com o nome das empresas de origem. As amostras foram fornecidas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) na forma de pó e apresentando cor esverdeada, mais escura na argila ALIGRA, como pode se observar nas fotografias da Figura 15.

Figura 15 – Aspecto físico das argilas utilizadas neste trabalho



Legenda: (a) Argila ALIGRA; (b) Argila SANTA FÉ.
Fonte: O Autor, 2014.

4.2 Preparação das amostras

Realizada nas dependências do CETEM, a preparação das amostras do mineral argiloso teve como objetivo concentrar a fração argila e eliminar as impurezas (materiais não argilosos). As operações de homogeneização e quarteamento no processamento de minérios têm como objetivo reduzir a massa a ser manuseada e ter sempre uma amostra homogênea capaz de fornecer as informações da massa original (OLIVEIRA; AQUINO, 2007). Grande número de análises granulométricas tem mostrado a tendência geral dos argilominerais de se

concentrarem na fração de diâmetro inferior a 2 μm , ou então, os argilominerais de maiores dimensões facilmente se desagregarem abaixo dessas dimensões quando a argila é dispersa em água. Também, mostraram que os não argilominerais estão ausentes, geralmente, na fração de diâmetro inferior a 2 μm . Desta forma, uma separação nas frações acima e abaixo de 2 μm é a melhor maneira para separar qualitativa e, em certos casos, quantitativamente os argilominerais dos não argilominerais (OLIVEIRA F., 2008). De acordo com isto uma fração de material com tamanho de partícula mais próxima dos 2 μm , concentra a fração argila.

4.2.1 Homogeneização e quarteamento

As operações de homogeneização e quarteamento foram realizadas pelos técnicos do CETEM. As argilas foram secas ao ar durante 24 horas, em local protegido; e posteriormente homogeneizadas e quarteadas. Uma parte delas foi enviada para o arquivo do CETEM e a outra parte utilizada nas etapas de concentração e caracterização mineralógica. A homogeneização das amostras foi realizada através da confecção de uma pilha cônica e uma pilha prismática. Desta última foram retiradas alíquotas para posterior caracterização.

4.2.2 Classificação granulométrica

A classificação granulométrica a úmido é aplicado, habitualmente, para populações de partículas com granulometria muito fina, onde o peneiramento não funciona de forma eficiente (CARRISSO; CORREIRA, 2004), pelo qual foi escolhido como método de concentração das amostras de argila. O peneiramento em úmido consiste na exposição do conjunto de peneiras com as amostras argilosas a um fluxo de água contínuo por toda sua superfície. A água deve passar por todas as malhas como o mínimo de pressão necessária e de maneira abundante, evitando o acúmulo de água nas peneiras que resultariam em perda de sedimentos pelas laterais (BEZERRA, 2012).

As amostras foram dispersas em água destilada e seguidamente passadas por um conjunto de peneiras "Granutest"® de aberturas 0,053; 0,044 e 0,022, em mm. Quatro frações foram então obtidas: fração grossa (Deq > 0,053 mm); fração intermediária (0,044 mm <Deq

(< 0,053 mm), fração fina, (0,022 mm < Deq < 0,044 mm); e fração de fundo ou muito fina (Deq < 0,022 mm). As frações retidas nas peneiras, assim como a fração recolhida após passagem pela peneira de 0,022 mm (fração de fundo), foram secas em estufa com ventilação forçada a 50°C e depois foram pesadas. As frações finas das amostras ALIGRA e SANTA FÉ foram posteriormente desagregadas em almofariz, homogeneizadas, e submetidas à caracterização granulométrica. Deq refere-se a diâmetro esférico equivalente.

4.3. Análise granulométrica pela técnica sedigráfica

A técnica de análises sedigráfica é uma técnica automatizada baseada no fenômeno de sedimentação gravitacional que conjuga dados adquiridos da absorção de raios X pelas partículas a diferentes alturas de sedimentação com os calculados pela Lei de Stokes, Eq. (4), para determinar a distribuição de tamanhos de partículas em uma amostra (ALVES J., 2012; LIMA R. M.; LUZ, J., 2001).

$$D^2 = \frac{18\nu\eta}{(\rho - \rho_0)g} \quad (4)$$

Segundo esta equação, uma partícula caindo pelo seu próprio peso dentro de um líquido, atingirá uma velocidade de deposição, V , quando a força gravitacional, g , equilibra as forças de fluabilidade e de arrasto sobre a partícula. Este comportamento é dependente do tamanho da partícula, D ; da densidade das partículas do material ρ ; da densidade do líquido, ρ_0 ; e da viscosidade do líquido, η .

O objetivo desta análise é determinar a distribuição do tamanho de partículas das frações finas (< 0,022mm) obtidas na etapa de classificação e determinar seu conteúdo de fração argila (< 2 μ m). A análise granulométrica foi realizada nas dependências do CETEM com o equipamento Sedigraph 5100 (software Micromeritics v1.02).

Para a execução desta análise, uma dispersão de cada amostra de argila foi preparada utilizando-se 60 mL de água deionizada para 3g de amostra. Em seguida, a dispersão foi homogeneizada por 30 minutos em agitador magnético e por 4 minutos em ultrassom. As curvas granulométricas, bem como as porcentagens cumuladas passantes (entendida como a

porcentagem de partículas da amostra de tamanho menor a um dado tamanho de partícula) e a distribuição textural das frações presentes nas argilas ALIGRA e SANTA FÉ foram obtidas.

4.4 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

Esta técnica analisa qualitativa (identifica) e quantitativamente (determina a concentração) os elementos presentes na amostra; com base na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos constitutivos da amostra (BRISOLA; FERNANDEZ, 2013). Foi realizado utilizando o equipamento AXIOS da Panalytical, no CETEM. As amostras foram preparadas em prensa automática X-PRESS, com molde de 40 mm, força de 25 toneladas e tempo de 30 s, utilizando como aglomerante ácido bórico na proporção 1:0,5. Após prensagem a amostra foi lida no espectrômetro no modo *standardless*, modo que utiliza o banco de dados do equipamento como referência. A perda por calcinação foi feita em equipamento Leco TGA-701; primeira rampa de aquecimento 10°C/min de 25 a 107°C; segunda rampa 40°C/min de 107-1000°C. Os ensaios foram feitos em triplicata, com os resultados expressos em %, calculados como óxidos e normalizados a 100%.

4.5 Análise mineralógica pela técnica de difração de raios X (DRX) - método do pó

A técnica de difração de raios X é a técnica que mais se aplica à investigação dos argilominerais, devido à baixa granulometria natural (< 2 µm) dessas espécies minerais (PORPHÍRIO; BARBOSA; BERTOLIN, 2010). Nesta técnica são identificados os minerais presentes nas amostras cristalinas através da identificação de suas distâncias interplanares basais nos difratogramas, desde que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina. No caso de minerais com distâncias interplanares basais similares, tratamentos adicionais com etilenoglicol e aquecimento são realizados para diferenciá-los (MELÉNDEZ, 2010).

Define-se a distância interplanar basal como a distância entre dos planos basais correspondentes de duas lamelas unitárias contiguas. Essas distâncias são calculadas mediante a aplicação da Lei de Bragg. Eq. (5):

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (5)$$

onde: θ é o ângulo de incidência dos raios-X sobre a amostra analisada, d é a distância entre camadas atômicas em um cristal, e λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente ; n é um inteiro (geralmente $n=1$).

A análise mineralógica foi realizada no CETEM, utilizando um difratômetro Bruker-D4 Endeavor com fonte de radiação Co- K_{α} ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e intensidade de corrente de 40 mA. As condições de operação foram: velocidade do goniômetro 0.02° em 2θ / passo; tempo de contagem/passo, 0.5 s; e varredura de $4-80^{\circ}$ em 2θ (posição sensível ao detector LynxEye). A interpretação qualitativa do espectro foi feita através da comparação dos dados obtidos com padrões contidos na base de dados PDF02, com o software DiffracPlus Bruker. O material a analisar foi colocado em porta amostra, prensado com placa de vidro plana até apresentar uma superfície homogênea, e em seguida foi introduzido no suporte do goniômetro do difratômetro para a leitura.

4.5.1 Concentração da fração argila

A fração argila ($<2\mu\text{m}$.) foi concentrada através da separação por sedimentação pela Lei de Stokes, em provetas de 2 litros, por suspensão, segundo o método da Embrapa (1997), ver Anexo A. Foram coletadas alíquotas em intervalos de 24 e 48 horas. As amostras coletadas foram secas por evaporação a 50°C , em estufa com ventilação forçada. A fração argila 48 horas foi submetida a tratamento com etileno glicol e aquecimento. Esses tratamentos são recomendados para determinar com segurança o argilomineral, desde que é possível ocorrer sobreposição de linhas de alguns minerais (SCAPIN, 2003).

4.5.2 Preparação das lâminas pelo método do “esfregaço”, glicolagem e aquecimento

Após a concentração da fração argila, foram confeccionadas as lâminas orientadas pelo método do esfregaço, contando cada amostra com três lâminas: uma de controle (ou

lâmina-guia, natural), outra foi submetida ao tratamento de glicolagem com glicerol, e a terceira aquecida a 550 °C (Jackson, 1969), denominadas glicolada e aquecida. O material foi saturado com etilenoglicol e imediatamente a lâmina foi lida no difratômetro de raios X, posteriormente as lâminas foram aquecidas a 550 °C em forno-mufla por 5 horas. Finalizado esse período a amostra foi retirada do forno e levada para nova leitura no difratômetro de raios X. O comportamento dos picos de reflexões durante o tratamento serviu para a determinação dos argilominerais presentes nas amostras.

4.6 Análise térmica por termogravimetria (TG)/termogravimetria diferencial (DTG)

As argilas, assim como outros materiais, quando submetidas a um ciclo térmico podem sofrer transformações características associadas às perdas de água adsorvida e de água estrutural, geração de fundidos e à formação de novas fases (PINHO, 2003). Diversas técnicas existem para registrar esse comportamento. Neste trabalho as amostras foram analisadas utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TG)/ termogravimetria derivativa (DTG).

Na análise TG medem-se as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento (ou resfriamento) ou quando mantida uma temperatura específica (DENARI 2013). Na DTG a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) registra-se em função do tempo ou da temperatura (DENARI 2013). A curva DTG mostra picos que são equivalentes a cada inflexão na curva TG associado à reações de perda de massa, ajudando a determinar a temperatura na que ocorrem tais reações (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

As análises foram realizadas no Laboratório de Biomateriais - IPRJ/UERJ, utilizando um equipamento de análise térmica simultânea STA 6000 da Perkin Elmer. As amostras foram submetidas a programa de aquecimento 30°C a 995°C, em uma razão de aquecimento de 10°C/min.

4.7 Espectroscopia de infravermelho - FTIR

As argilas foram analisadas através de espectroscopia no infravermelho em equipamento Variam, modelo Excalibur 3100. As amostras de argila foram prensadas em

pastilhas de KBr e analisadas nas seguintes condições de operação: intervalo de varredura de 400 – 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

4.8. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica é indicada para o estudo das formas dos cristais individuais dos minerais argilosos e avaliação da superfície da argila. As análises morfológicas das argilas ALIGRA e SANTA FÉ foram efetuadas no CETEM, utilizando o microscópio FEI-Bruker modelo Quanta 400; equipado com sistema de microanálise por espectrometria de raios X (EDS) Oxford link ISIS 300.

4.9 Análise textural pelo método de adsorção de nitrogênio

A análise textural envolve a determinação da área superficial específica e o tamanho e distribuição dos poros do material. O método de adsorção de nitrogênio é o método usual aplicado com esta finalidade em aluminossilicatos (OLIVEIRA D., 2003). A superfície específica do material é derivada da quantidade de gás N_2 necessária para formar uma monocamada sobre as áreas acessíveis de uma molécula, Essa quantidade chamada de capacidade de monocamada, n_m^a [moles], pode ser determinada desde medições do volume de gás adsorvido quando se incrementa a pressão em pequenas doses a temperatura constante. A área superficial, A_s , é obtida da Eq. (6),

$$A_s = n_m^a \cdot N \cdot a_m \quad (6)$$

na que, a_m e a área efetivamente ocupada por uma molécula adsorvida na monocamada completamente formada, e N é a constante de Avogadro (IUPAC, 1984).

O procedimento experimental foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização Instrumental – IQ/UERJ, Maracanã; o equipamento utilizado foi o ASAP 2020 da Micromeritics. As amostras foram colocadas em tubo de amostras e submetidas a um pré-

tratamento de degaseificação (DEGAS) a 120°C por 60 horas, para eliminar substâncias que poderiam ter sido adsorvidas do meio ambiente. Em seguida, foram transferidas para a unidade de análise (MICROMERITICS, 2011). Na Tabela 9, as condições do ensaio adsorção/dessorção do N₂ para cada uma das amostras são apresentadas.

Tabela 9 – Condições do experimento de adsorção/dessorção de nitrogênio pelas argilas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas).

Amostra	Massa amostra (g)	Temperatura do banho (°C)	Intervalo de equilíbrio, (s)
ALIGRA	0,7085	-197,671	10
SANTA FÉ	0,7862	-195,666	10

Fonte: Alvarez Acevedo e Rocha (2013).

Na unidade de análise, o tubo contendo a amostra foi colocado dentro do “Dewar”, recipiente isolado termicamente contendo N₂ líquido a aproximadamente - 196°C. Em seguida aplicou-se vácuo por uns minutos e deu-se início a injeção do gás, N₂, sobre a amostra.

Através desse método, isotermas de adsorção são obtidas registrando-se a quantidade de gás adsorvida sobre a amostra em cada incremento de pressão até a saturação, na faixa de pressões relativas entre 0,009 - 0,99. Atingida a saturação, se inicia o processo inverso, a dessorção, processo no qual a pressão diminui gradativamente, e registrando-se a quantidade dessorvida em cada decréscimo de pressão, obtém-se então a isoterma de dessorção. A amostra permaneceu dentro do Dewar até finalizar a análise. Todo o processo foi controlado automaticamente e analisado com software próprio do equipamento.

Ao termino da análise, as respectivas isotermas de adsorção- dessorção das amostras foram obtidas assim como dados da área superficial específica e dos parâmetros relativos à porosidade da amostra em estudo: volume total de poros, áreas e volumes de microporosidades, distribuição do tamanho de poros e tamanho médio de poros. No desenvolvimento analítico do ensaio foram utilizados três métodos: O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para a determinação da área superficial específica. O método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi usado para calcular distribuição de tamanho de poros a partir das isotermas de adsorção. O método da curva t (*t-plot*) para análise da microporosidade.

No Apêndice C se detalham as equações utilizadas por cada um desses métodos. Para os cálculos foram assumidos que cada molécula de nitrogênio ocupa uma área efetiva de 1,62

Å²; e que a densidade do nitrogênio condensado nos poros igual à densidade do nitrogênio líquido a 77 K, $\rho_{N\text{-liq}} = 0,81 \text{ g/cm}^3$ (MICROMERITICS, 2011).

4.10. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

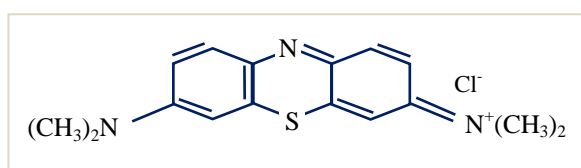
A determinação da CTC das argilas em estudo foi realizada, no Laboratório de Tecnologia de Polímeros do Instituto – TECPOL/IPRJ/UERJ, pelo método da mancha do azul de metileno, baseada na norma ASTM C-837-81 (anexo A). Este método tem mostrado ser um método simples, rápido e reprodutível; além de ser barato ao dispensar instrumentos sofisticados e onerosos para determinar a CTC dos argilominerais, a sua dificuldade está na determinação do ponto de viragem.

4.10.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: Água deionizada, utilizada em todos os processos; Ácido sulfúrico (H₂SO₄), para análise (PA), fornecido pela Vetec Química Fina; e Azul de metileno, PA, da Proquímios; fórmula molecular: C₁₆H₁₈ClN₃S.3H₂O, e massa molar: 373,90 g/mol.

O azul de metileno é um corante catiônico sólido verde escuro solúvel em álcool e em água. De nome científico cloreto de 3,7-Bis(dimetilamino)fenitiamium ou cloridrato de metiltiamina (BONINI, 2005) sua estrutura molecular é como representada na Figura 16.

Figura 16 – Estrutura do azul de metileno



Fonte: Bertella; Lopes; Penha (2012, p. 240).

Este corante em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions de “azul de metileno” (C₁₆H₁₈N₃S⁺). Ao entrar em contacto com as partículas da argila, estes cátions

substituem os cátions adsorvidos nos argilominerais, ocorrendo um processo de adsorção irreversível. Os cátions de azul de metileno fixam-se na superfície dos argilominerais, mudando o comportamento destas superfícies para hidrofóbico. Quando a troca é total, sabendo-se a quantidade que foi adsorvida, pode-se calcular a capacidade de troca catiônica (idem).

4.10.2 Equipamento

Foram utilizados no ensaio: Balança analítica RADWAG, modelo: AS 220/C12; Agitador magnético, NOVA; Peneira Bertel de número de malhas 200; bureta de 50 ml e béquer de 600 ml.

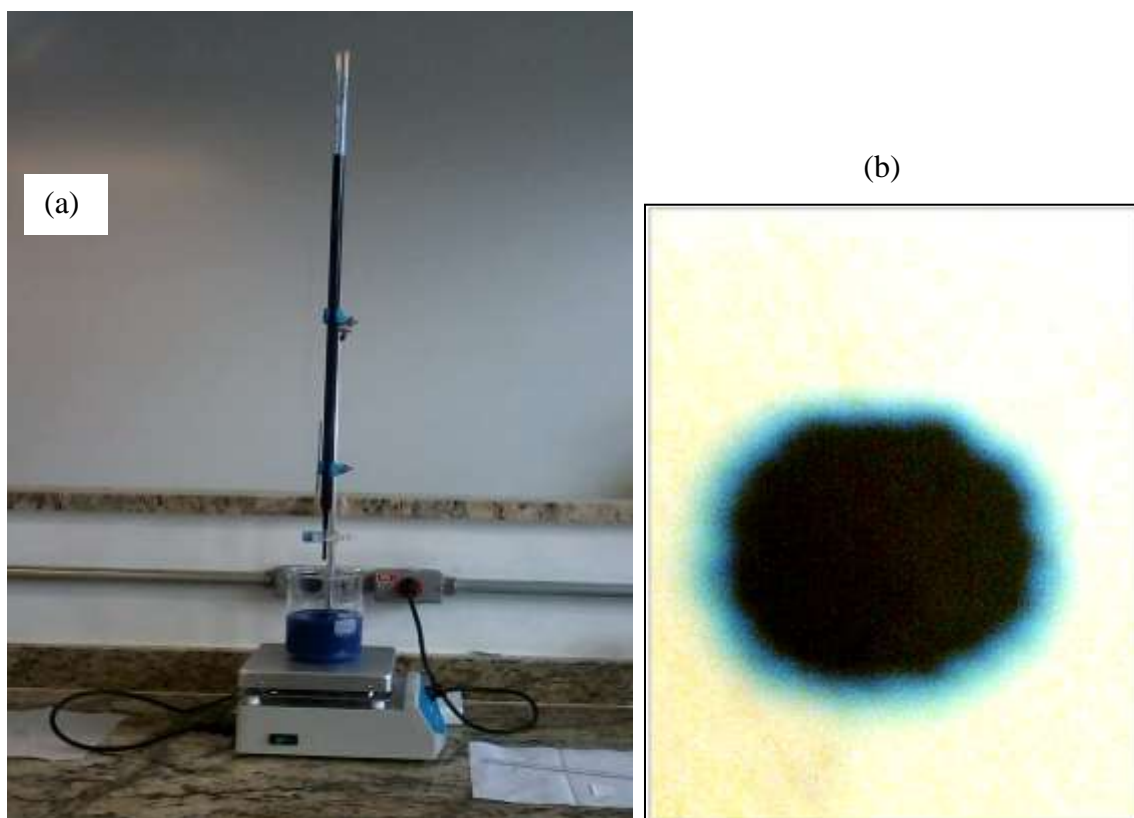
4.10.3 Preparação da amostra

Previamente, as amostras foram passadas pela peneira e em seguida levadas para secagem por 24 h a 60 ° C em estufa. Pesou-se 2,00 de argila seca, e levou-se para o béquer contendo 300 mL de água deionizada. Agitou-se a dispersão por aproximadamente 5 minutos, ou até obter uma dispersão uniforme, no agitador em baixa rotação. A seguir, sem interromper a agitação, ajustou-se o pH da dispersão que se encontrava próximo de 6 utilizando uma solução 0.1 N de ácido sulfúrico para um valor de pH entre 2,5 - 3,8, medida com fita indicadora. Manteve-se a suspensão sob agitação durante 12 min e o pH foi novamente testado. Não havendo nenhuma variação do pH, deu-se início à titulação.

4.10.4 Titulação da amostra

Para a titulação da amostra, foi preparada uma solução 0,01 N (1 mL = 0.01 meq) de azul de metileno (SAM). Colocou-se uma bureta de 50 ml carregada com a solução de azul de metileno sobre o béquer em agitação, Figura 17(a).

Figura 17 – Ilustrações da determinação do CTC das argilas com o azul de metileno.



Legenda: (a) Sistema montado para a titulação com o azul de metileno; (b) Coroa observada no ponto de viragem.

Fonte: O Autor, 2014.

Uma primeira adição de 5 mL da SAM dentro da dispersão foi feita e manteve-se sob agitação durante 2 minutos. Em seguida removiou-se uma gota da dispersão com o bastão de vidro e colocou-se sobre um papel filtro. Observou-se uma mancha azul formada, o qual indicou total adsorção da SAM pela argila.

Continou-se a titulação, adicionando volumes sucessivos de 1 ml da SAM. Entre adição e adição mantinha-se a dispersão em agitação durante 2 minutos e examinava-se a cor da uma gota deixada no papel filtro até que foi alcançado o ponto de viragem. Esse ponto foi detectado quando um halo de luz azul claro em torno da gota colocada sobre o papel de filtro foi observada, ver Figura 17 (b). A presença desse halo indica que todas as partículas capazes de adsorver o azul de metileno estão cobertas por uma camada de moléculas de tal substância, ou seja, atingiu-se a capacidade de troca dos cations trocáveis da argila pelas moléculas de azul de metileno e um excedente ficou na solução. Observado o halo ao redor da mancha da gota, verificou-se o ponto de viragem. Para isto, agitou-se por mais 2 minutos e repetiu-se o teste da gota. A persistência do halo confirmou o ponto de viragem e procedeu-se à quantificação do volume gasto da SAM na titulação.

O valor do CTC expressa em meq por 100 gramas de amostra seca foi obtido a partir da Eq. (7):

$$\text{CTC [meq / 100g]} = 0,5V \quad (7)$$

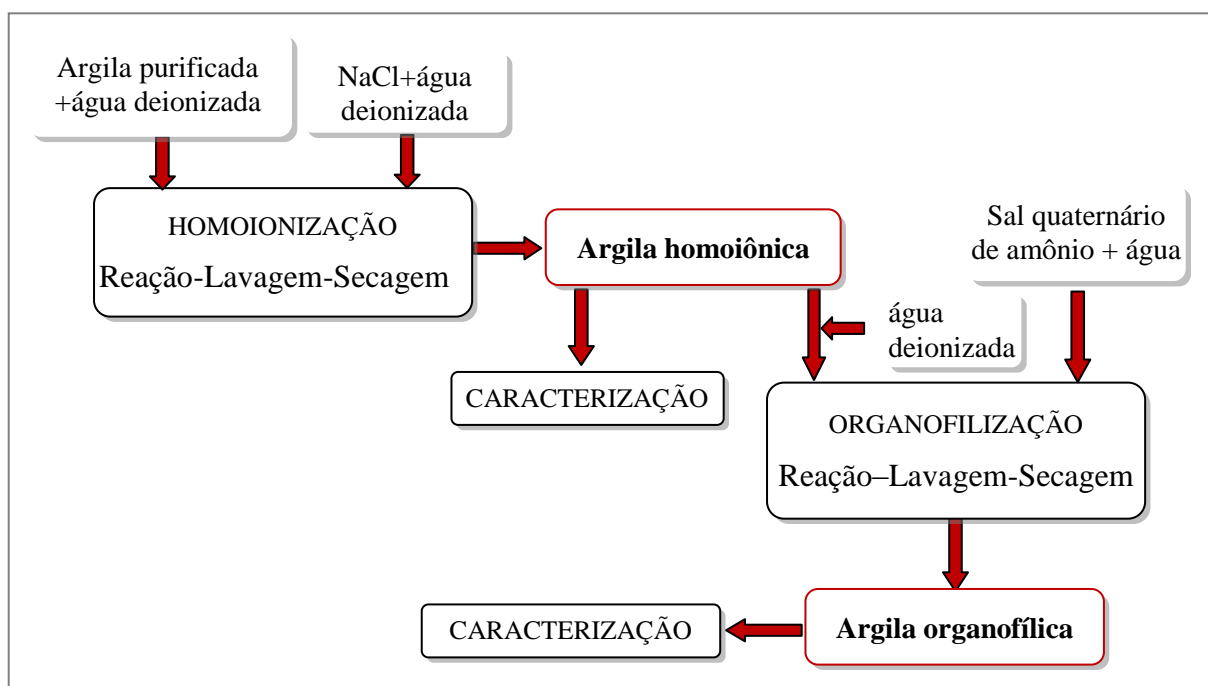
onde: V é o volume da SAM no ponto de viragem.

O teste foi realizado em triplicata. Morales-Carrera (2008) recomenda fazer o teste em duplicata, mantendo as mesmas condições e se a variação do volume entres os dois testes é maior que 3 mL refazer o teste.

5. EXPERIMENTAL II – Organofilização e caracterização da argila modificada.

O diagrama de fluxo dos procedimentos seguidos para homoionização e organofilização da argila purificada é mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma para a obtenção da argila organofílica a partir da argila purificada



Fonte: O Autor, 2014.

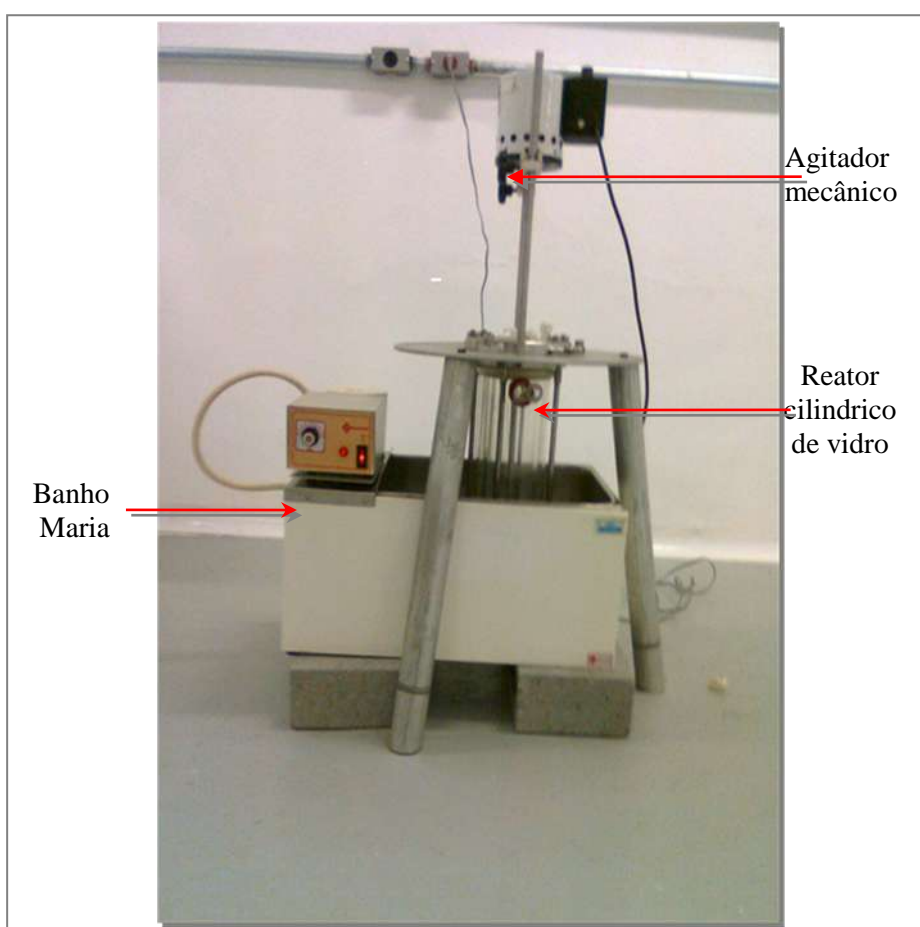
5.1 Materiais e reagentes

A argila purificada escolhida na etapa anterior e que denominaremos AA1 será submetida primeiro a tratamento de homoionização em sódio e depois ao tratamento de organofilização. Os reagentes utilizados nos processos de homoionização e organofilização foram: Nitrato de prata (AgNO_3), PA da Proquímios. Para seu uso preparou-se uma solução 0,1 molar do nitrato; Cloreto de sódio (NaCl), PA, cristalizado, da Proquímios; e Cloreto de cetil trimetil amônio a 50%, DEHYQUART®, nacional, fornecida pela Farmos, de fórmula molecular: $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NCl}$ e massa molar: 320,02 g.

5.2 Equipamento.

Para realizar os tratamentos de modificação da argila foi montado um sistema de reação, 19, consistindo de: um reator cilíndrico de vidro de 2000 mL com três (3) bocas equipado com agitador mecânico (QUIMIS Q-235-2, 200 v - 50 w) colocado no seu centro; e um equipamento de Banho Maria (QUIMIS Q-215-2).

Figura 19 – Sistema utilizado nos tratamentos de modificação química.



Fonte: O Autor, 2014.

Foram utilizadas as centrífugas de bancada, refrigeradas: CIENTEC modelo CT 5000R com capacidade para tratar 6 tubos Falcon de 50 ml por vez, no processo de homoionização; e THERMO SCIENTIFIC mod. SORVALL LEGEND T++ com capacidade para quatro (4) garrafas plásticas de 500 mL por vez na organofilização. A secagem do material em ambos os processos foi realizada em estufa com circulação de ar, NOVA ÉTICA 400-3ND.

5.3 Procedimento de homoionização da argila purificada

O tratamento das argilas com cloreto de sódio foi realizado no TECPOL/IPRJ/UERJ. O procedimento foi realizado com base no trabalho de Gomes; Visconti; Pacheco (2010).

5.3.1 Tratamento com cloreto de sódio

Inicialmente, as quantidades necessárias para preparar uma solução contendo argila, cloreto de sódio e água deionizada segundo a relação 20 g:100 g: 200 mL foram calculadas. Uma parte da água foi utilizada para preparar uma solução de cloreto de sódio e a outra parte foi utilizada para preparar a dispersão de argila. Em ambos os casos, deixou-se um resto de água para coletar todo material que poderia ficar nas paredes e no fundo dos recipientes.

A solução de NaCl foi então colocada no reator e levado a banho Maria onde foi mantido a 55°C com agitação mecânica por uns 20 minutos. Subsequentemente, adicionou-se lentamente no reator a dispersão de argila. A lama formada permaneceu em agitação durante 72 horas a 55°C. Após esse período, o reator foi removido do sistema e todo o produto obtido foi despejado em béqueres. No total, nesse experimento que durou doze dias (12) foram utilizados 0,36 kg de argila, 1,8 kg de NaCl e 3,600 L de água deionizada.

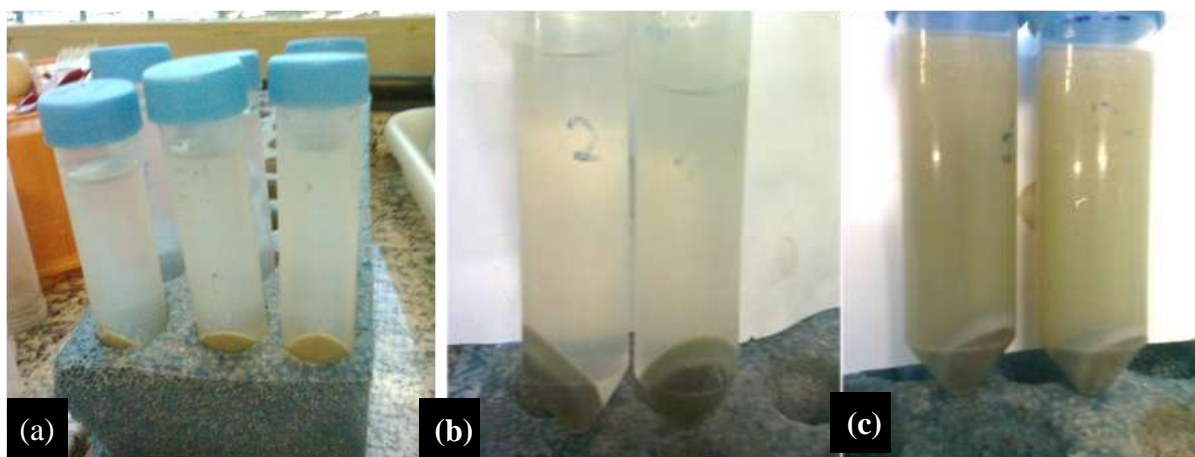
5.3.2 Lavagem

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Geociências (LABGEO) da Faculdade de Formação de Professores FFP/UERJ em São Gonçalo. O objetivo foi eliminar os anions Cl⁻ liberados no tratamento de homoionização e a sal remanescente não reacionada.

Adicionou-se água deionizada (aproximadamente 4 L) no béquer contendo o mineral homoionizado e agitou-se para homogeneização. A dispersão assim obtida era logo distribuída equitativamente em tubos Falcon e levada para centrifugação durante 25 min. a 3000 RPM. Em seguida, removia-se o líquido e verificava-se a presença de íons Cl⁻ nele por meio da adição de umas gotas de solução de AgNO₃.

A formação de um precipitado branco indicaria presença de Cl. Nesse caso, o conteúdo dos tubos era retirado com água para béqueres e repetia-se todo o ciclo de lavagem. No caso inverso, ou seja, se não aparecesse nenhum precipitado branco, indicaria que os cátions Cl foram eliminados. Na Figura 20 mostram-se as mudanças observadas no líquido sobrenadante após cada ciclo de lavagem; três ciclos de lavagem foram necessários.

Figura 20 – Mudanças na aparência do líquido sobrenadante após cada ciclo de lavagem da argila tratada com cloreto de sódio.



Legenda: (a) Primeira lavagem;, o líquido é completamente transparente; (b) Na segunda lavagem apresenta leve turbidez, e; (c) Na última, adota uma cor escura. Se continuarmos com a lavagem perder-se-ia material..

Fonte: O autor, 2014

Verificada a ausência de cátions Cl, o conteúdo dos tubos foi despejado em béqueres usando água deionizada, para depois ser colocado em bandejas retangulares e levado para secagem em estufa com circulação de ar, a 60°C por 48 h. O processo demorou 12 dias e utilizou aproximadamente 15L de água. Após secagem, o aglomerado seco foi desagregado usando gral e pistilo, e passada por peneira de 200 malhas. Aliquotas foram separadas para as distintas análises de caracterização. A argila homoionizada foi codificada como AA2.

5.4 Tratamento de organofilização

Para a etapa de tratamento com o quaternário de amônio: cloro cetil trimetil amônio (CCTA) foi utilizado o mesmo sistema reator empregado no tratamento com cloreto de sódio.

5.4.1 Tratamento com sal quaternário de amônio

Nesse tratamento, o objetivo foi trocar os cátions Na^+ presentes na argila homoionizada pelos cátions orgânicos do cloreto de cetil trimetil amônio (CCTA), de modo a obter uma argila organofílica, a qual deve apresentar melhor compatibilidade com a matriz polimérica.

Seguindo a metodologia de Gomes; Visconti; Pacheco (2010), preparou-se uma dispersão da argila homoionizada, sal quaternário e água deionizada na proporção 20 g:24 g:400 mL. De forma similar a utilizada no processo de homoionização, preparou-se separadamente a solução de CCTA e a dispersão de argila. A primeira foi preparada em um béquer e colocada em temperatura de 55 °C em banho Maria até completa dissolução.

A dispersão de argila foi preparada no reator de três bocas, adicionando-se de a poucos junto com água, e agitando a dispersão por alguns minutos. Após adição da solução do sal quaternário: CCTA, o reator foi colocado no equipamento de banho Maria, e mantido em agitação por 72 horas à temperatura de 55 °C. Em seguida, o produto obtido foi coletado e levado para lavagem em centrífuga.

5.4.2 Lavagem

A lavagem do produto obtido no tratamento de organofilização foi realizada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e teve como objetivo eliminar os ânions Cl^- liberados pelo sal orgânico empregado e o sal que não tem reagido. Esse produto, que deve conter a argila organofilizada em solução, foi distribuído em garrafas de 500 mL e centrifugado por 45 min. a 2000 RPM. A ausência de íons cloreto foi verificada através da adição de solução de nitrato de prata no sobrenadante do centrifugado.

Dois ciclos de lavagem com um consumo de água deionizada aproximadamente de 6 L foram efetuados. Três (3) dias foram necessários para a lavagem da lama obtida no processo de organofilização. A lama obtida foi submetida à secagem posterior, em estufa com circulação de ar a 60°C, por 48 horas. A argila seca logo foi desagregada usando gral e pistilo,

passada pela peneira de 74 μm e armazenada em dissecador para posterior caracterização, sendo codificada como AA3.

5.5. Caracterização das argilas modificadas

Os produtos obtidos no tratamento de homoionização, nomeado AA2; e no tratamento de organofilização, nomeado AA3, foram caracterizados através de técnica de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho e adsorção de nitrogênio.

A técnica de difração de raios X permite verificar se houve ou não modificação da estrutura da argila na homoionização e na organofilização, desde que esses tratamentos envolvem modificação da distância basal entre as lamelas (SILVA L. A. *et al*, 2010). Foi realizado no CETEM.

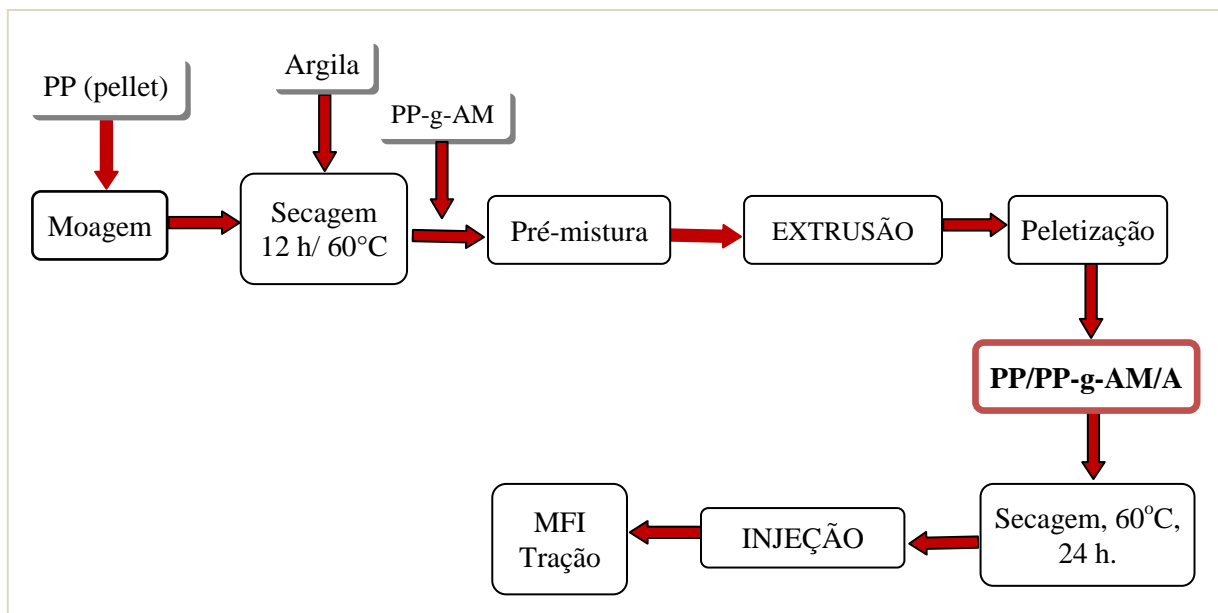
A análise de Infravermelho das amostras é utilizada para observar se houve ou não inserção das moléculas do sal quaternário de amônio nas partículas de argila. A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizado em um espectrofotômetro na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Variam, modelo Excalibur 3100 utilizando pastilhas de KBr, com intervalo de varredura de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ e resolução de 2 cm^{-1} .

A análise por MEV foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Polímeros do IPRJ, usando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi /TM30000, tensão: 5 e 15 kV e máxima resolução de 3000X, instalado no laboratório de Tecnologia de Polímeros, TECPOL/IPRJ/UERJ.

6 EXPERIMENTAL III: Preparação de misturas PP-argila e avaliações preliminares

Considerando que o foco deste trabalho era a modificação da argila visando seu uso como nanocarga, foram realizados testes preliminares da inserção da argila organofilizada na matriz de polipropileno. Foram avaliadas as propriedades mecânicas em tração e os índices de fluidez das misturas e comparadas com os do PP original. A preparação das misturas e dos corpos de prova foi realizada no Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano - IMA/UFRJ; e os ensaios de tração e medição do índice de fluidez foram executados nas instalações do Laboratório de Polímeros do IPRJ. Os materiais e equipamento utilizados nesses testes preliminares, assim como os procedimentos de síntese e caracterização das misturas obtidas são descritos nesta seção. Na Figura 21 esquematiza-se o procedimento seguido

Figura 21 - Diagrama de fluxo da preparação e caracterização das misturas



Fonte: O Autor, 2014.

6.1 Materiais

Na preparação das misturas PP-argila se fez uso do polipropileno homopolímero PP H 501 HC da Braskem, cujas principais características segundo a ficha técnica do produto (Anexo D), são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Principais características e propriedades em tração do PP H501HC.

Propriedade	Valores	Unidades	Método
Forma física	Pellets de cor branca		
Índice de fluidez (230°C/2,16Kg)	3,5	g/10 min	ASTM D-1238
Resistência à Tração no Escoamento	38	MPa	ASTM D-638
Alongamento no Escoamento	9	%	ASTM D-638

Fonte: Folha técnica Braskem, 2007.

Como agente compatibilizante foi utilizado o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico, PP-g-AM, de nome comercial Polybond® 3200 da empresa Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda., na concentração de 10% em peso. E na Tabela 11 são apresentadas suas propriedades.

Tabela 11– Características do PP-g-AM, Polybond®3200

Propriedade	Valor	Unidades	Método ASTM
Forma física	Pellets brancos		
Índice de Fluidez (190°C/2,16 Kg)	109	g/10min	ASTM D-1238
Índice de Anidrido Maleico	2,7	%	

Fonte: Folha técnica Chemtura, 2009.

Utilizando as argilas: purificada (AA1) e organofilizada (AA3), foram preparadas as composições descritas na Tabela 12:

Tabela 12– Composições utilizadas para o preparo das misturas PP/PP-g-AM/A.

Composição (%)				Identificação
PP	PP-g- AM	AA3	AA1	
89	10	-	1	89/10/1(A)
85	10	-	5	85/10/5(A)
89	10	1	-	89/10/1(AO)
85	10	5	-	85/10/5(AO)

Fonte: O Autor, 2014.

6.2 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos: Estufa ERZINGER; Moinho de rotor circular com facas móveis e fixas MARCONI modelo MA580/MF; Extrusora dupla rosca co-rotacional TECK TRIL, modelo DCT-20; Peletizadora BRABENDER; Injetora ARBURG, modelo ALLROUNDER 270 S / 400-170; capacidade de injeção: 85 cm³; força de fechamento: 41 ton.; distância entre colunas: 270 mm, L/D = 20; Plastômetro de extrusão Instron®'s CEAST Melt Flow do TECPOL/IPRJ/UERJ; e a Máquina Universal de Ensaio SHIMATZU, modelo UTOGRAPH AG-Xplus, de 100kN.

6.3 Metodologia

6.3.1 Condições de processamento

Para definir a velocidade de rosca mais adequada às composições, amostras de polipropileno puro foram processadas em extrusora em três diferentes velocidades de rotação (100 - 300 e 500 RPM). Foram feitas medições do índice de fluidez dos materiais processados e analisou-se seu comportamento para cada velocidade. Os perfis de temperatura e velocidade de alimentação utilizados no processo de extrusão e de injeção foram indicados pelo Prof. C. I. R. de Oliveira do TECPOL/IPRJ/UERJ, em base a experimentos previamente realizados. Nas Tabelas 13 e 14 são listadas as condições de processamento em extrusora e o perfil de temperaturas utilizado no processo de extrusão, respectivamente.

Tabela 13 – Condições de processamento em extrusora

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	90°C;
Temperatura no cabeçote	210°C
Velocidade da rosca	500 RPM
Velocidade de alimentação	10 RPM.

Fonte: Oliveira, C. I. R. (comunicação pessoal)

Tabela 14 - Perfil de temperaturas utilizado no processamento das misturas em extrusora.

Zona	Temp (°C)	Zona	Temp (°C)
01	90	06	190
02	120	07	190
03	160	08	200
04	180	09	200
05	180	Cabeçote	210

Fonte: Oliveira, C. I. R. (comunicação pessoal)

Na Tabela 15 listam-se as condições do processo de injeção e o perfil de temperaturas utilizado para a conformação dos corpos de prova para ensaio de tração.

Tabela 15 - Condições de processamento dos corpos de prova por injeção.

Parâmetro	Valor
Pressão de injeção	800 bar
Velocidade de injeção	30 cm ² /s
Perfil de temperaturas	210 – 200 – 190 – 180 - 170 °C

Fonte: Oliveira, C. I. R. (comunicação pessoal)

6.3.2 Preparação das composições

Os pellets de polipropileno foram moídos no moinho de rotor circular, Figura 22(a), para otimizar a dispersão física das pequenas partículas da argila na mistura extrusada, reduzindo a diferença de tamanhos entre os pellets de polipropileno e o pó de argila.

As argilas e o polipropileno moído foram levados para secagem por 12 horas a 60°C em estufa, Figura 22 (b). Após pesagem do material necessário para a composição a processar, segundo as quantidades especificadas na Tabela 12, foram pré-misturadas em forma manual e a seco por uns minutos. Em seguida foram levadas para o alimentador da extrusora, Figura 22(c - e). Do alimentador por gravidade entram na zona de fusão. Na saída da extrusora, um banho de água fria foi utilizado para esfriar os fios, Figura 23(a), que eram

guiados para a peletizadora, Fig. 22(b). Os pellets extrusados foram secados por 12 h a 60°C antes de serem moldados por injeção como corpos de prova para o ensaio de tração.

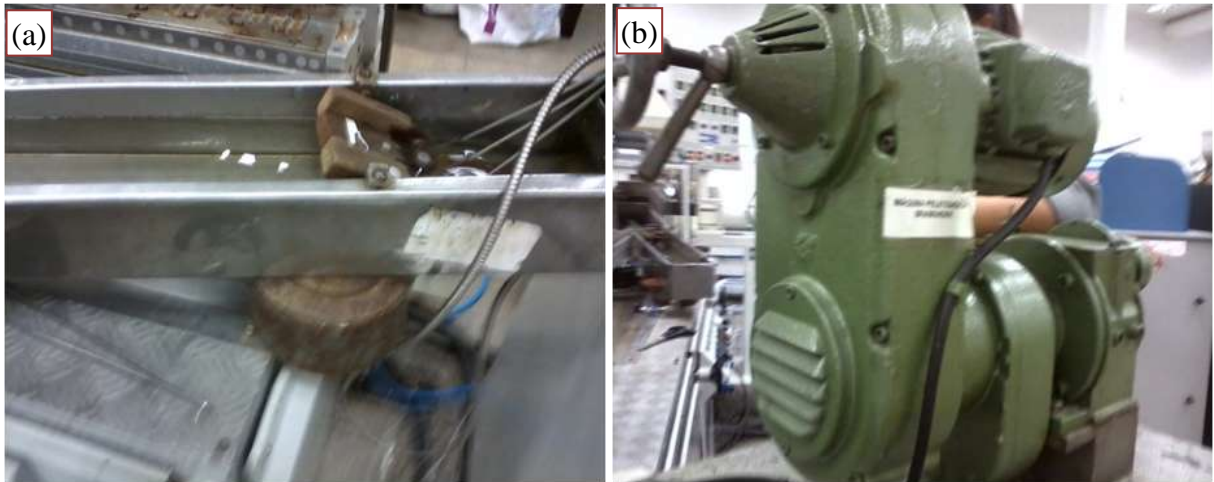
Figura 22 - Ilustrações dos equipamentos utilizados na preparação das composições.



Legenda: (a) Estufa ERZINGER utilizada na secagem dos materiais; (b) Moinho de facas utilizado na moagem dos pellets de polipropileno(MARCONI-MA580/MF); e (c) Alimentador da extrusora preenchida com a mistura a extruir (PP/PP-g-AM/A); (d) Zona de alimentação da extrusora; (e) Painel de controle da extrusora.

Fonte: O Autor , 2014.

Figura 23 – Ilustrações da passagem das composições PP-argila da saída da extrusora para a peletizadora.

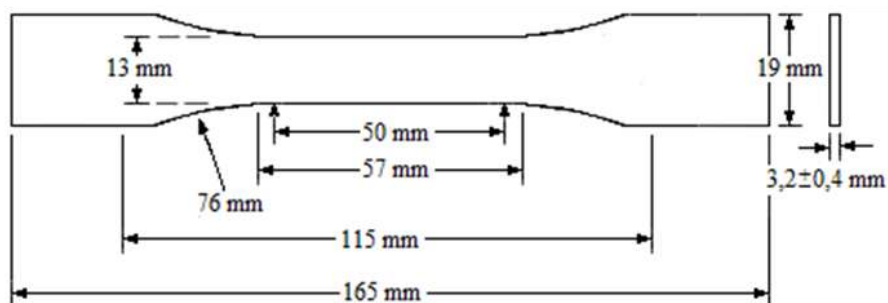


Legenda: (a) Perfil sob a forma de “spaguettis” do material extrusado passando pela zona de resfriamento em caminho à (b) peletizadora BRABENDER.
Fonte: O Autor, 2014.

6.3.3. Corpos de prova para o ensaio de tração

Os pellets das composições previamente secos foram levados para processamento na injetora. Os três primeiros corpos de prova expelidos pela injetora foram descartados, para garantir corpos de prova livres de impurezas (partículas remanescentes de operações anteriores) que poderiam interferir nos resultados do ensaio de tração. Para cada composição foram preparados 10 corpos de prova. As dimensões dos corpos de prova correspondem às definidas como tipo I, pela norma ASTM D 638, Figura 24.

Figura 24 - Corpo de prova tipo I para o ensaio de tração



Fonte: Adaptado do ASTM 638 - 03

6.4 Avaliação das misturas

Foi determinado o índice de fluidez para cada composição. Realizaram-se ensaios de resistência à tração nos PP e nas misturas preparadas.

6.4.1 Determinação do índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez define-se como sendo a quantidade em gramas de polímero, que flui durante dez minutos através de um molde de diâmetro padrão (2,095 x 8 mm) em condições de força e de temperatura definidas (2,160 Kg e 230°C, para o PP). As medições do MFI do PP e das misturas preparadas foram realizadas segundo a norma ASTM D1238-95, utilizando plastômetro de extrusão, Figura 25, no TECPOL/IPRJ/UERJ.

Figura 25 – Plastômetro de extrusão utilizado na determinação do MFI.



Fonte: O Autor, 2014.

As condições de ensaio são mostradas na Tabela 16.

Tabela 16 – Condições para a realização do ensaio de MFI

Temperatura	Carga	Tempo		Método	Peso da amostra
		Fusão	Corte		
230 °C	2,16 kg	240 s	15 s	Manual	4 g

Fonte: O Autor, 2014.

O procedimento do ensaio é descrito no apêndice D. Como condição previa as amostras foram submetidas a processo de secagem em estufa por 12 horas a 60°C.

O cálculo do índice de fluidez para cada corte efetuado foi feito com a Eq. (8)

$$\text{MFI (g/10min)} = \frac{\text{masa (g)} \times 10}{\text{tempo de corte (min)}} \quad (8)$$

Calcula-se também um parâmetro de dispersão (diferença entre o valor maior e o valor menor de um grupo de medidas) em porcentagem, com a Eq. (9)²:

$$\alpha(\%) = \frac{\text{maior medida de MFI} - \text{menor medida de MFI}}{\text{menor medida de MFI}} \times 100 \quad (9)$$

Essa porcentagem não deve exceder os 10%, caso contrário descarta-se o valor mais afastado e continua-se recalculando até se obter um valor menor ou igual a 10%. Posteriormente, se calcula a média das medidas válidas

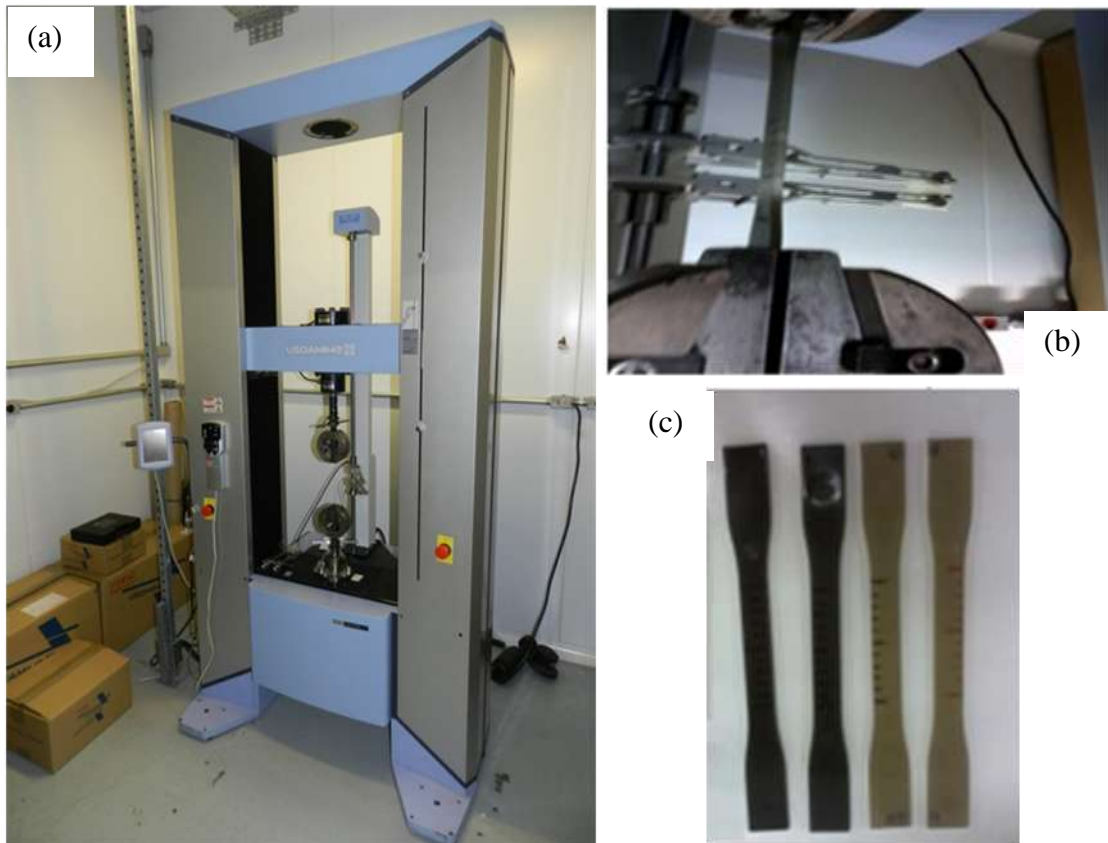
6.4.2 Ensaio de tração

A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura. Os polímeros têm valores de resistência à tração muito baixa (abaixo de 10 kgf./mm²). Geralmente são expressos em MPa (MANO, 2004). As propriedades

² http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula4g.html

mecânicas de resistência à tração para o PP puro e as composições preparadas foram feitas na máquina universal, Figura 26, pertencente ao TECPOL/IPRJ/UERJ.

Figura 26 - Ilustrações do ensaio de tração realizado no TECPOL/IPRJ/UERJ.



Legenda: (a) Máquina universal para o ensaio de tração; (b) Corpos de prova para o ensaio de tração. Os dois da esquerda de misturas com 5% de argila e os dois da direita de misturas com 1% de argila; (c) Corpo de prova sendo ensaiado.

Fonte: O Autor, 2014.

O procedimento de ensaio foi baseado na norma ASTM D-638. Os corpos de prova foram acondicionados previamente por 40 horas a 21°C. A velocidade de ensaio de 20 mm/s foi escolhida a partir de testes prévios feitos. Foram feitas sete medições para cada composição. Com auxílio do software próprio do equipamento foram obtidas as curvas tensão-deformação respectivas, assim como os valores de tensão na ruptura, módulo de Young ou módulo de elasticidade e o alongamento na ruptura das amostras.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Preparação das argilas

Na Tabela 17 são reportadas as massas e respectivas porcentagens de cada uma das frações obtidas na classificação granulométrica.

Tabela 17 - Classificação granulométrica das argilas ALIGRA e SANTA FÉ.

Faixa de tamanho (mm)	Fração granulométrica ^(a)	Material retido			
		ALIGRA		SANTA FÉ	
		(g)	(%)	(g)	(%)
>0,053	Silte	56,15	3,69	141,93	14,29
0,0440 - 0,053	Silte	0,25	0,02	2,01	0,20
0,0220-0,044	Silte	23,70	1,54	27,40	2,76
< 0,022	Silte + argila	1.450,00	94,75	822,10	82,75
TOTAL (g)		1.530,10	100,00	993,44	100,00

^(a) Baseado na norma ABNT NBR 6502/95.

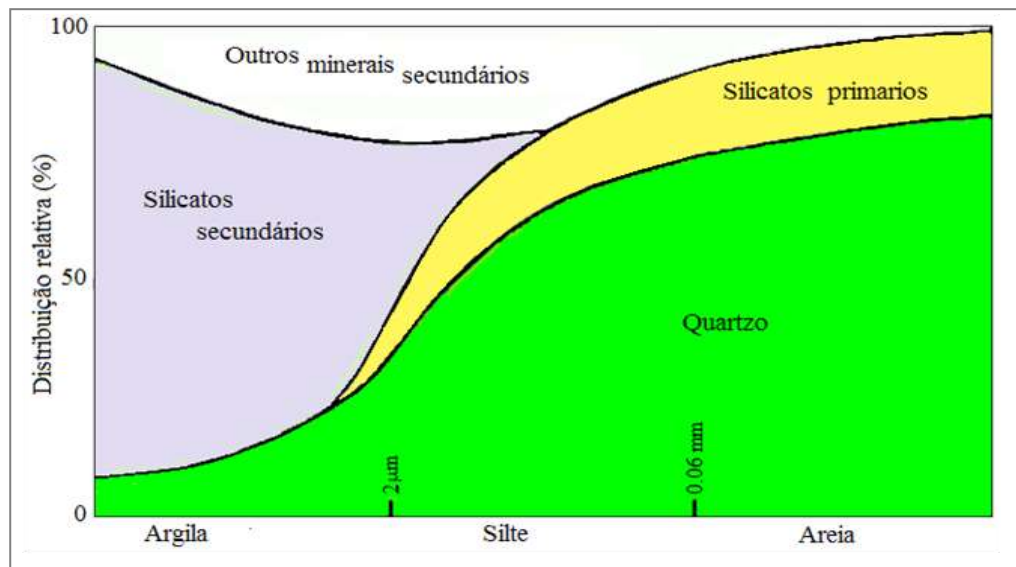
Fonte: O Autor, 2014.

Como resultado do fracionamento obteve-se para cada uma das amostras, duas faixas bastante diferenciadas:

- Fração Grossa ($Deq > 0,053$ mm): 14,29 % da massa da amostra SANTA FÉ e 3,69% da amostra ALIGRA.
- Fração Fina ($Deq < 0,022$ mm): 94,75% na ALIGRA e de 82,75% na SANTA FÉ.

Atendendo a norma ABNT (NBR 6502/95), ver Apêndice B, os resultados da classificação granulométrica indicam que as argilas são constituídas predominantemente por partículas muito finas de fração silte e partículas de fração argila. Na Figura 27 se mostra graficamente a relação entre o tamanho de partícula e os constituintes predominantes dos solos.

Figura 27 - Relação entre o tamanho das partículas e o tipo de mineral presente nos solos.



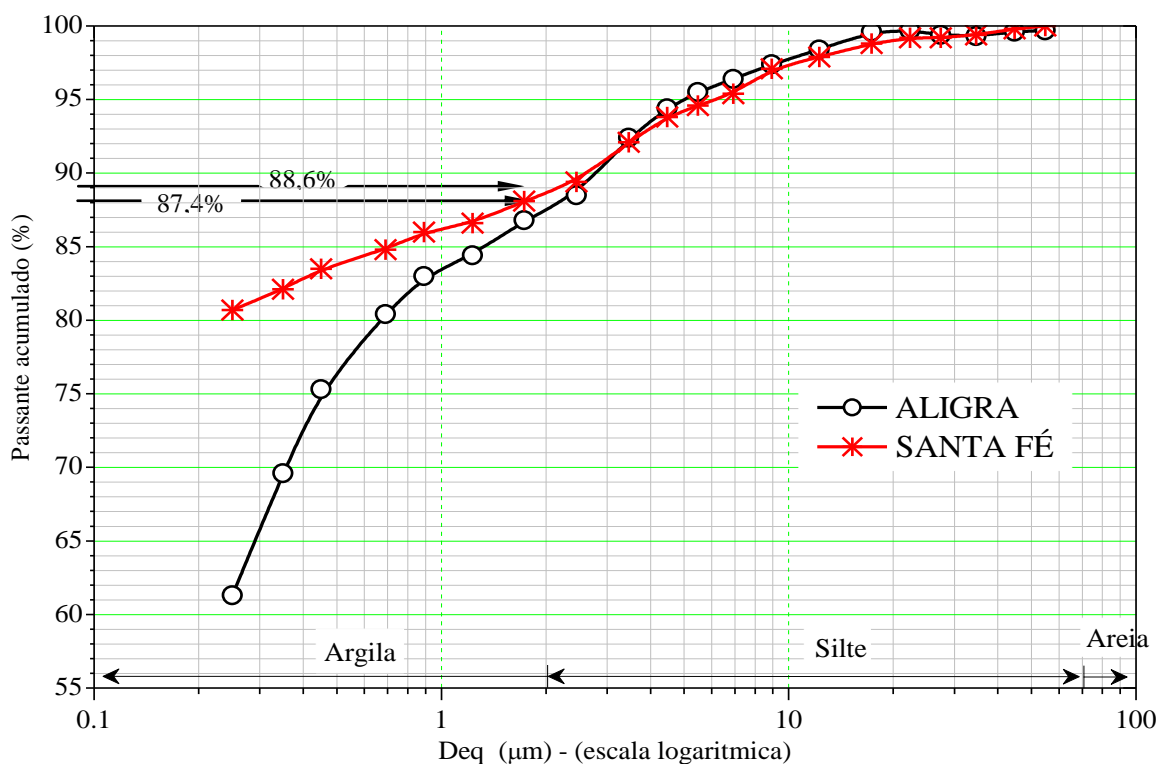
Fonte: Brady e Well (2009, p.109).

O quartzo, presente na maioria das rochas, é bastante resistente à desagregação e forma partículas de silte e areia. Outros minerais, como feldspato, gipsita, calcita e mica, também podem ser encontrados nessas frações. A fração argila considerada como a fração abaixo do tamanho de 0,002 mm (2 μm), contém em maior proporção silicatos secundários ou argilominerais, seguido de outros minerais e quartzo. Minerais secundários, como óxidos de ferro e alumínio, são predominantes na fração silte, mais fina, e na fração argila, mais grossa (BRADY, 1999). Por tanto, devem ter sido eliminadas impurezas como o quartzo nas frações retidas nas peneiras e as frações finas devem conter um alto teor de fração argila (ZANINI, 2013). O termo impurezas refere-se aos materiais associados aos argilominerais, indesejáveis para os propósitos desse estudo; desde que estes não são capazes de expandir e/ou reagir com os sais quaternários de amônio (ZANINI, 2008). A análise granulométrica da fração fina obtida (argila purificada) visa determinar o seu teor de fração argila,

7.2 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição granulométrica obtida da análise granulométrica das suspensões das argilas ALIGRA e SANTA FÉ no Sedigraph são apresentadas em forma gráfica na Figura 28. Os dados tabulados encontram-se no apêndice B.

Figura 28 – Curva de distribuição granulométrica acumulada das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas.



Fonte: Alvarez Acevedo; Rocha e Oliveira, 2013.

A Tabela 18 mostra a distribuição textural das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas, baseada na Figura 25. O valor das massas específicas das amostras utilizadas nas análises granulométricas foi determinado por picnometria. Segundo esta tabela, as argilas apresentam uma distribuição textural semelhante com uma fração argila maior dos 87%. Verifica-se assim que a purificação foi bastante efetiva, confirmando-se as observações feitas anteriormente sobre a concentração de fração argila nas amostras em estudo. Os resultados obtidos confirmam a obtenção de argilas purificadas com granulometria $< 0,022$ mm.

Tabela 18 - Distribuição textural das argilas purificadas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas)

Massa específica (g/cm ³)		2,8230	2,6373
Fração granulométrica	Deq	ALIGRA (%)	SANTAFÉ (%)
Silte	>2µm	12,6	11,4
Argila	<2µm	87,4	88,6

Fonte: O Autor, 2014.

7.3 Análise Química FRX

A composição química das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas, obtidas por análise FRX, estão apresentadas na Tabela 19. Para fins de comparação foram anexadas às composições de quatro argilas nacionais, reportadas na literatura: a Bentonita Balsas (Balsas), uma argila esmectítica oriunda da bacia de Parnaíba no Maranhão de cor cinza esverdeado (MORAES D. *et al*, 2010; 2008); Bentonita Formosa (Formosa) é uma montmorilonita-Mg do município de Formosa da Serra Grande, Maranhão, de cor marrom avermelhado (PAZ *et al*, 2011); a Bentonita Bofe (Bofe) de Boa Vista, uma bentonita comercial de cor bege (*idem*); e argila caulínica do Vale de Mulembá (Mulembá) de cor cinza, é uma argila utilizada na produção artesanal de painéis de barro (AGUIAR e BORLINI, 2009; LUCAS *et al*, 2007).

Tabela 19 - Composição química (% massa) das argilas purificadas, confrontadas com outras quatro espécies de argilas brasileiras reportadas na literatura.

Componente	Teor do oxido (% em massa)					
	ALIGRA	SANTA FÉ	Balsa ^(a)	Formosa ^(b)	Bofe ^(c)	Mulembá ^(d)
SiO ₂	49,70	49,20	51,11	48,13	64,07	58,0
Al ₂ O ₃	21,00	21,30	17,43	17,40	14,63	21,7
Fe ₂ O ₃	7,80	9,34	6,33	14,80	6,87	5,10
K ₂ O	3,26	2,72	4,33	1,59	0,19	2,60
MgO	2,72	2,61	3,91	3,63	1,91	0,44
CaO	2,08	1,95	0,78	0,27	0,19	0,47
TiO ₂	0,91	0,97	0,56	1,49	0,70	3,60
P ₂ O ₅	0,49	0,45	0,09	0,05	0,03	0,27
Na ₂ O	0,21	0,22	0,11	*	0,61	0,90
MnO	0,11	0,12	0,02	0,17	*	--
BaO	0,05	0,05	--	*	*	--
SrO	0,02	0,02	--	*	*	--
Cr ₂ O ₃	0,01	0,02	--	*	*	--
P.F. **	9,40	10,90	14,98	13,08	10,53	6,80
TOTAL	97,76	99,87	99,47	99,89	100,00	99,88

* Abaixo do limite de detecção; ** Perda ao fogo ou perda por calcinação.

^(a)Bentonita Balsa (MORAES D. *et al*, 2010; 2008); ^(b)Bentonita Formosa); ^(c)Bentonita bofe de Boa Vista, (PAZ *et al*, 2011); ^(d)Argila caulínica cinza do Vale de Mulembá (AGUIAR;BORLINI, 2009; LUCAS *et al*, 2007).

Fonte: O Autor, 2014.

Os dados na Tabela 19 mostram que ambas as argilas estudadas possuem composição química bastante semelhante, o que indicaria que pertencem à mesma formação geológica. As maiores diferenças se encontram para o conteúdo de Fe_2O_3 e a P.F. (perda a fogo), maiores na SANTA FÉ; e do K_2O , maior na ALIGRA. Comparando com as outras argilas, SiO_2 e Al_2O_3 são também os componentes de maior importância nas amostras ALIGRA e SANTA FÉ. Junto com a argila Formosa apresentam os menores teores de Si. O alto teor de Al_2O_3 , semelhante ao da argila Mulembá, é um indicador da presença de caulinita. O teor de SiO_2 está associado a sílica proveniente dos argilominerais, e à sílica livre associada à fase cristalina do quartzo (GRUN, 2007).

Teores elevados de Fe_2O_3 , são associados normalmente ao aparecimento dos minerais goethita ($\text{FeO}[\text{OH}]$), hematita (Fe_2O_3) (SOUTO, 2009) ou magnetita ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$). Teores médios como os das argilas ALIGRA (7,8%) e SANTA FÉ (9,34%) são relacionados com a presença de goethita e também podem ser relacionados à presença de Fe em sítios octaédricos (MORALES-CARRERA, 2008). Esses teores correspondem à faixa observada na literatura para argilas bentônicas sul-americanas (MENEZES, *et al.* 2009)

O K_2O está associado à presença de illita, de feldspatos ou cátions trocáveis (Gomes, 1986), seu alto teor pode ser responsável da cor esverdeada das argilas. O teor de MgO de ambas amostras se encontra dentro da faixa de teores das argilas esmectíticas e apresenta valores bastante altos quando comparados com a argila caulínica Mulembá. O alto teor de óxido de magnésio, como é apresentado pelas argilas Bofe e Formosa, pode ser indicio da presença do argilomineral montmorilonita, porém também pode estar associados a contaminantes como, por exemplo, dolomita (minério de carbonato de cálcio e magnésio, muito abundante na natureza) e também cátions trocáveis dentro das argilas. O teor de CaO indica presença de cálcio trocável e também impurezas como carbonato de cálcio, calcita, etc (ALVES J., 2012; GRUN, 2007). Os metais alcalinos e alcalinos terrosos podem atuar como fundentes, logo altos teores dos óxidos K_2O , MgO e CaO indicam boas propriedades fundentes em uma argila (GOMES, C., 2002). O somatório de estes é bastante alto.

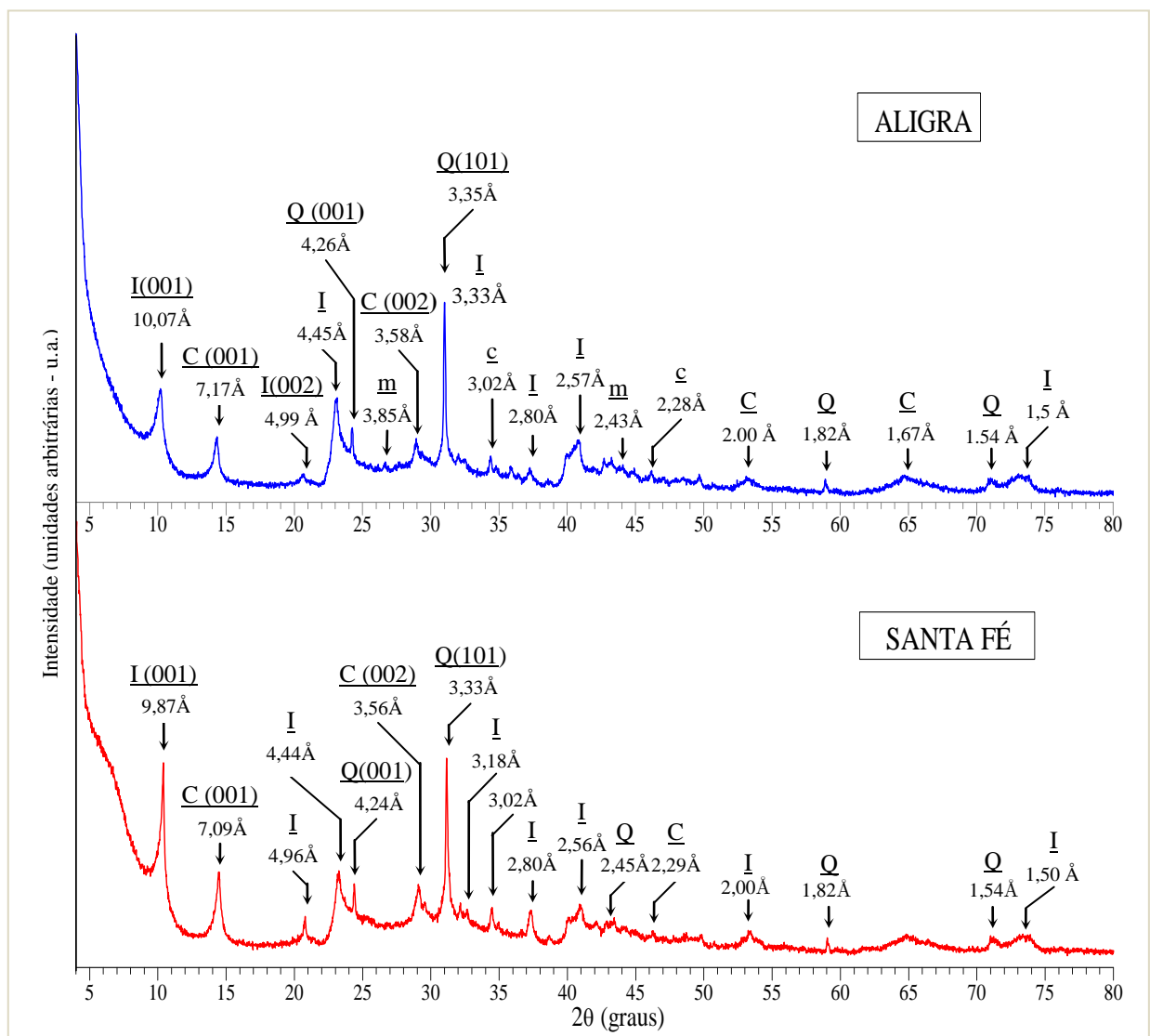
A perda ao fogo está relacionada às águas intercaladas, águas da coordenação e água zeolítica ou intersticial (presente em algumas argilas), à água de hidroxilas dos argilominerais e também a água dos hidróxidos existentes, como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (MATTOS *et al.*, 2009, DELAVI, 2011).

Resumindo: as amostras estudadas apresentam composição conforme a definição química de uma argila e os teores de seus componentes mostram valores intermédios entre as apresentadas pelas argilas bentonitas e a argila caulínica usadas com fins de comparação.

7.4 Análise mineralógica

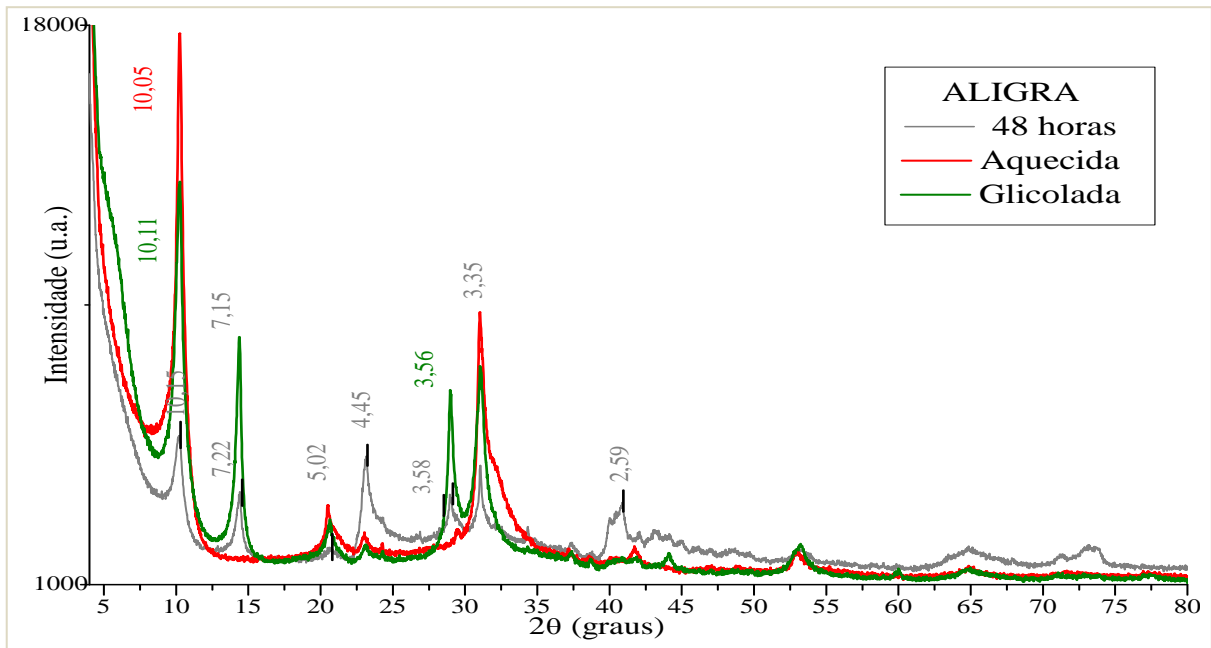
Os difratogramas das argilas purificadas são mostrados na Figura 29. As frações argila coletadas após 48 horas foram glicoladas e aquecidas, e em seguida também analisadas por DRX. A glicolagem usa-se para avaliar o efeito do etileno glicol no espaçamento interplanar na direção 001; e o aquecimento visa retirar a água adsorvida nos minerais, provocando desestruturação do arranjo em camadas, alterando também a distância interplanar d_{001} (GRUN, 2007). Os difratogramas das frações argila 48 horas, glicolada e aquecida são mostrados nas Figuras 30 e 31.

Figura 29 – Difratogramas das argilas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas).



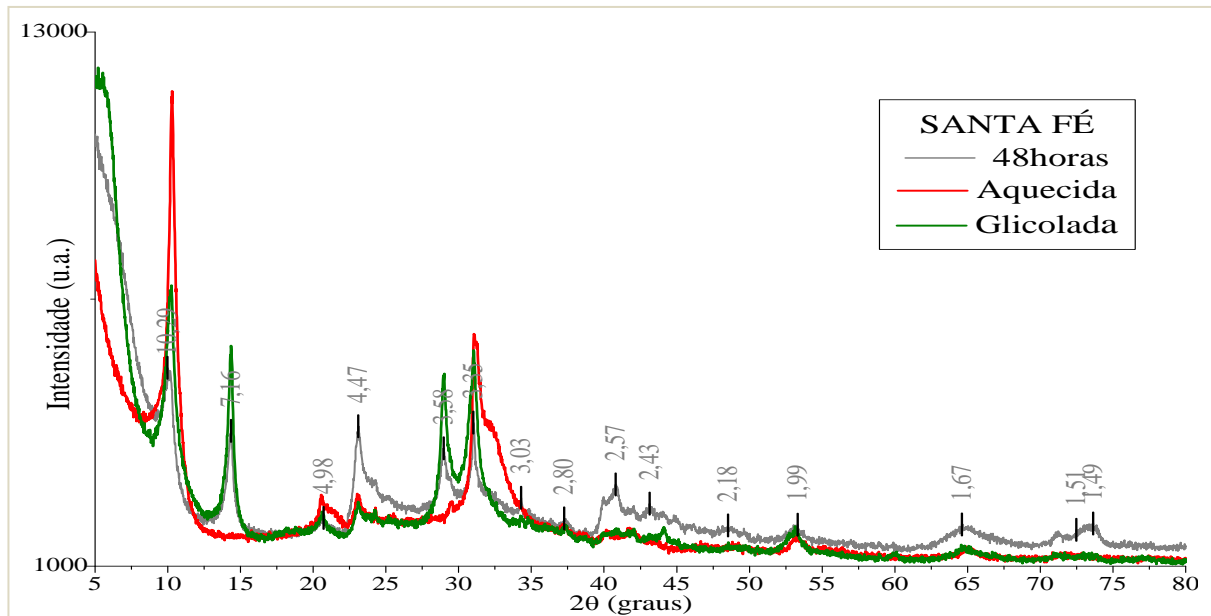
Legenda: (a) Argila ALIGRA; (b) Argila SANTA FÉ. I: ilita; C: caulinita; Q: quartzo; c: calcita; m: muscovita
 Fonte: O Autor, 2014.

Figura 30 - Difratomogramas da fração argila ALIGRA coletada por pipetagem após 48 h em sedimentação e da fração argila glicolada e aquecida.



Fonte: Bertolino (arquivo pessoal)

Figura 31 - Difratomogramas da fração argila SANTA FÉ coletada por pipetagem após 48 h, glicolada e aquecida.



Fonte: Bertolino (arquivo pessoal).

Uma distância basal $d_{001} = \sim 10 \text{ \AA}$ identifica uma illita; porém também pode indicar presença de haloisita hidratada a qual desidrata a 100°C para um espaçamento entre 7,2 e 7,4 Å (BRINDLEY, 1952). As illitas caracterizam-se por picos intensos (001) a 10 Å e (003) a

3,33 Å que permanecem inalterados, pela solvatação em etileno glicol, saturação por potássio ou aquecimento a 550°C (SCAPPIN, 2003). O pico (d_{001}) no espectro da argila ALIGRA encontra-se na posição $2\theta = 10,19$ correspondente a uma distancia basal de 10,07 Å; e na SANTA FÉ o pico (d_{001}) encontra-se na posição $2\theta = 10,4$ correspondente à $d_{001} = 9,87$ Å. Os difratogramas da fração argila ALIGRA, Figura 30; e a fração argila SANTA FÉ, Figura 31, confirmam a presença de illita. Na Figura 30, observam-se pequenas variações na posição do pico d_{001} da illita quando submetida a glicolagem e aquecimento. A identificação do pico d_{003} , 3,33 Å, da illita é dificultada pela proximidade do pico $d_{101} = 3,35$ Å do quartzo (ANDRADE. 2010). Na Figura 31, o pico d_{001} mostra-se inalterável nas mesmas condições. Em ambos os casos verifica-se a presença do mineral illita.

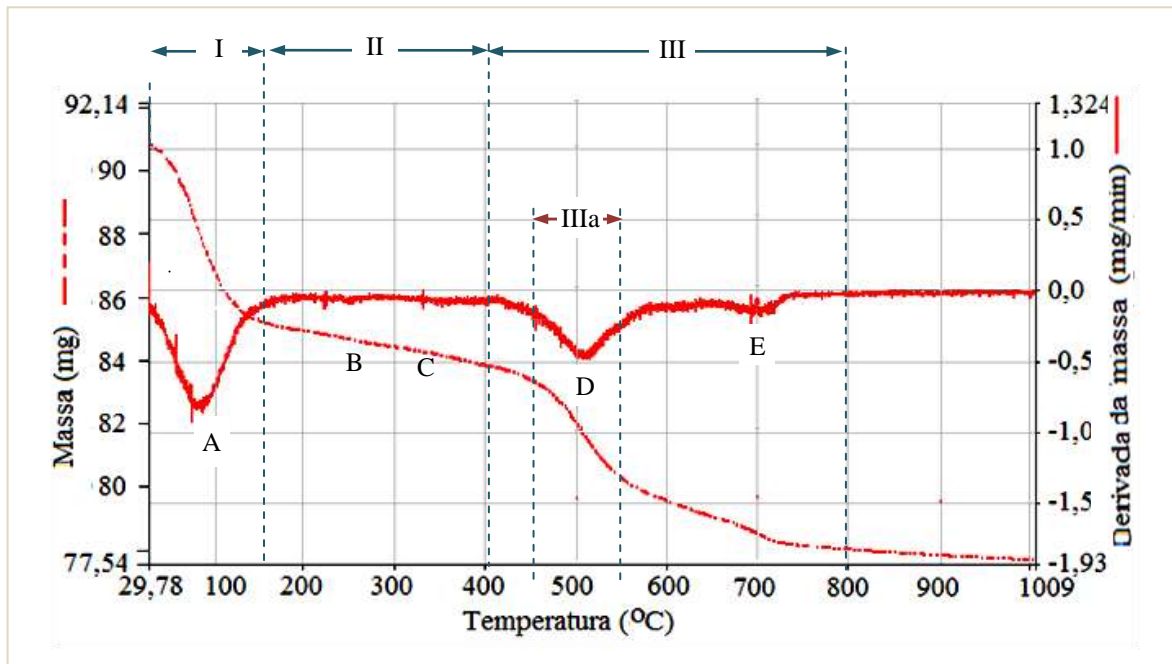
A presença de caulinita é verificada pelo sumiço dos picos $d_{001} = 7,22$ Å e $d_{002} = 3,58$ Å na Figura 30, e $d_{001} = 7,16$ Å e $d_{002} = 3,58$ Å, na Figura 31, no aquecimento a 500°C. As caulinitas dioctaédricas são identificadas após aquecimento (500-550°C); devido a que seus padrões de difração desaparecem, pois se tornam amorfos aos raios X (SCAPIN, 2003). Incertezas na identificação podem acontecer no caso que sejam espaçamentos secundários originados por distâncias = 14 Å (BRINDLEY, 1952), correspondentes a esmectitas. O quartzo foi identificado pelas reflexões $d_{001} = 4,26$ Å e $d_{101} = 3,34$ Å. Picos d_{001} e d_{101} altos, simétricos e pouco largos a media altura indicam elevada cristalinidade do quartzo (ANDRADE. 2010), no caso somente se cumpre para o d_{001} .

Da análise dos difratogramas de raios X das amostras pode-se afirmar que a argila ALIGRA purificada apresenta impurezas como muscovita, quartzo e traças de calcita; e sua fração argila está constituída basicamente de illita-esmectita, caulinita e quartzo; e que a argila SANTA FÉ purificada está constituída, ao igual que a sua fração argila, por illita, caulinita e quartzo (BERTOLINO, comunicação pessoal).

7.5 Análises térmicas: TG/DTG

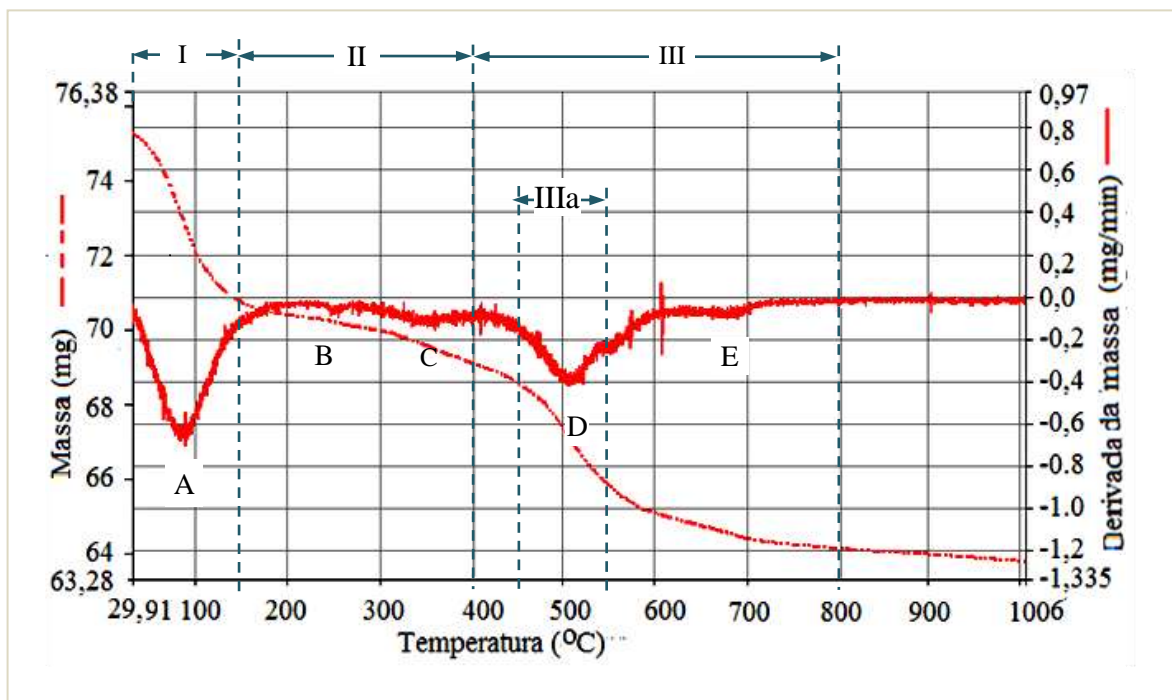
As análises térmicas podem ser úteis tanto na identificação de fases como na sua quantificação. Nas Figuras 32 e 33 são apresentados os termogramas obtidos para as argilas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas), respectivamente. As curvas TG das duas argilas apresentam duas regiões de perda de massa acentuada, a região (I) na faixa de 30°C até 150°C e a região (III) na faixa entre os 400°C e os 800°C.

Figura 32 - Curvas TG/DTG da argila ALIGRA purificada



Fonte: O Autor, 2014

Figura 33 - Curvas TG/DTG da argila SANTA FÉ, purificadas.



Fonte: O Autor, 2014.

Na região (I) se produz uma rápida perda de massa, de 6%, em ambas as argilas. Essa perda está associada à reação endotérmica devido a processos de liberação de água (umidade)

adsorvida sobre a superfície externa e/ou coordenada aos cátions trocáveis intercamadas e adsorvidas nas galerias lamelares dos argilominerais (MORAES D. *et al*, 2010). Na região (II) se inicia a combustão da matéria orgânica, como se mostra na Figura 34. A argila SANTA FÉ apresenta maior perda de massa nesta região.

Na região (III), com uma menor velocidade de perda de massa com relação à região (I). A perda de massa nesta região, 6,5% (ALIGRA) e 6% (SANTA FÉ), ocorre devido à combustão de matéria orgânica e principalmente à perda do conteúdo de água nos cristais dos argilominerais por desidroxilação, Eq. (10).

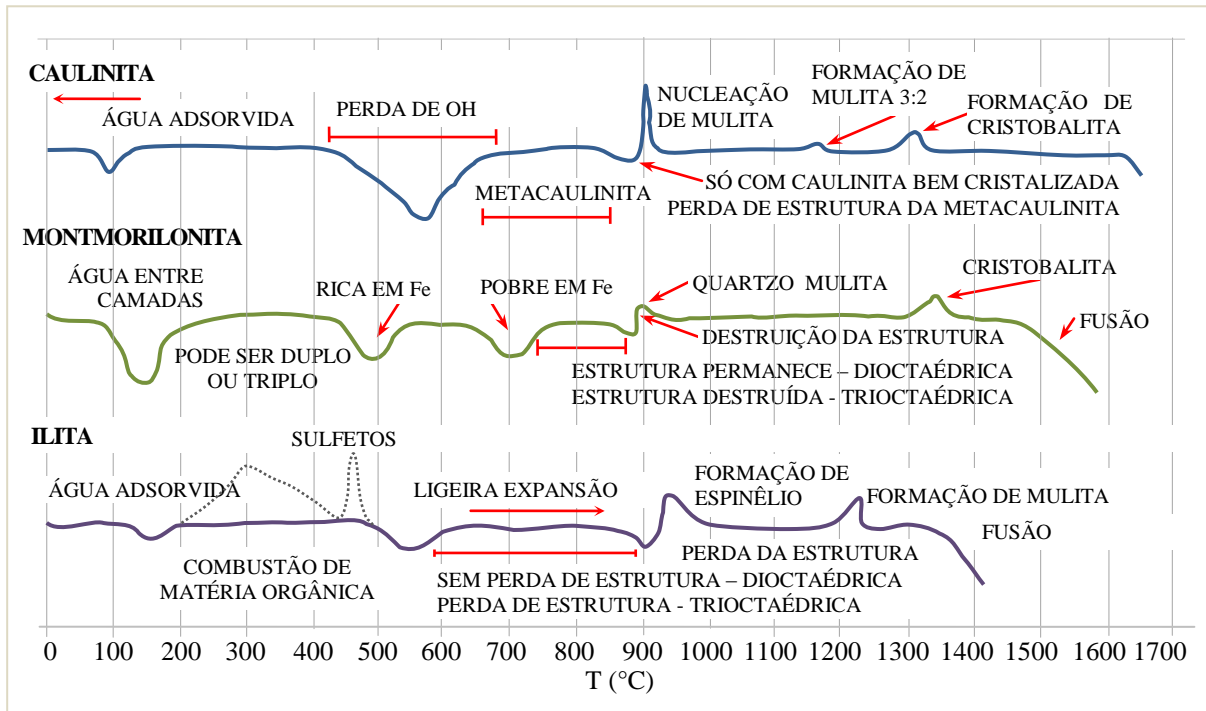


Essa reação acontece na faixa dos 450°C-550°C com uma perda de massa de 3,7% para a argila ALIGRA e de 3,8% para a argila SANTA FÉ. Os valores de perda de massa total, 14,6 % na ALIGRA e 15,3% na SANTA FÉ estão próximos do reportado para a argila esmectítica-Mg Balsa (16%). Esses valores são maiores do que o valor mínimo de perda de massa das esmectitas, que é de aproximadamente 12% (MENDES, 2009). Uma reação que acontece nesta faixa de temperatura é a transformação alotrópica de quartzo- α para quartzo- β a 573°C (LUZ; BRAZ, 2000), a qual não é manifesta nos termogramas; o que poderia indicar pouco teor de sílica livre. Os valores da perda de massa total determinada pelo análise térmico diferem com os valores obtidos para a perda por calcinação na análise por fluorescência. Essas diferenças podem ser atribuídas às diferentes metodologias empregadas (MORALES-CARRERO, 2012).

A curva DTG fornece as temperaturas nas quais acontecem esses eventos térmicos: a perda de água adsorvida acontece aos 78,2°C e a desidroxilação aos 513,2 °C. Outro ponto de desidratação é observado próximo dos 250 °C. Esse ponto verifica a presença de Ca e Mg na amostra SANTA FÉ. Ca e Mg produzem picos duplos de perda de água adsorvida; e Na, K e Cs produzem picos únicos (MENESES, 2009). Na amostra ALIGRA esse pico é quase imperceptível, o que pode indicar baixa concentração desses cátions trocáveis ou alta concentração de caulinita cujo único pico de liberação de água adsorvida poderia mascarar a presença de múltiplos picos de liberação de água adsorvida (*idem*). Essa temperatura de perda de umidade é menor da relatada na literatura que consiste de 100°C a 250°C; já, a temperatura de desidroxilação encontra-se encontra na faixa de valores esperados para esmectitas (montmorilonitas) com alto conteúdo de ferro, ilitas e caulinitas. Ambos os

termogramas apresentam uma inflexão ao redor dos 700°C, mais evidente na argila ALIGRA com perda de massa próximo do 1%. Pode estar relacionado, à desidroxilação de esmectitas pobres em Fe, ver Figura 34.

Figura 34 – Comportamento térmico dos argilominerais caulinita, montmorilonita e ilita.



Fonte: Pinho (2003, p.9).

Na Tabela 20, são apresentadas sinteticamente as características desses termogramas.

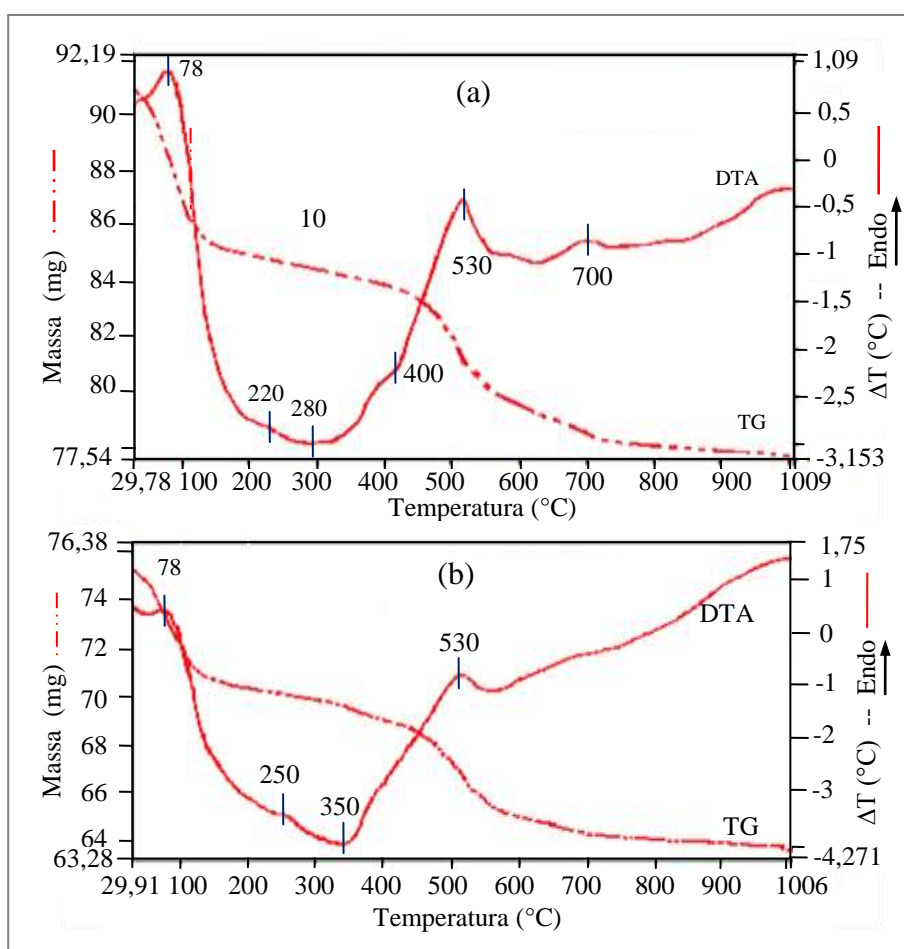
Tabela 20 – Perda de massa observada nos termogramas das argilas em estudo.

Re-gião	Faixa de Temperatura (°C)	ALIGRA		SANTA FÉ		Eventos
		Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	
I:	30 - 150	6	A: 78,2	6	A: 78,2	Desidratação
II:	150 - 400	2	B: 220 C: 350	3,1	B: 250 C: 350	Início de combustão da matéria orgânica
III:	400- 800 450-550	7 3,7	E : ~700 D=513	6,5 3,8	E: ~700 D : 513	Desidroxilação. Combustão.
Total		14,6		15,3		

Fonte: O Autor, 2014.

Foram obtidas também as curvas DTA, Figura 35. As curvas confirmam a presença de água nas amostras assim como as temperaturas de perda de água adsorvida e de desidroxilação. O pico ao redor dos 700°C fica mais evidente. Um pico próximo dos 700 °C pode ser o indicativo da presença de esmectita aluminosa (LUZ, 2003), em concentração muito pequena que não foi detectado pela análise DRX ou como interestratificado que também são difíceis de identificar pelas análises DRX.

Figura 35- Análise Térmica Diferencial das argilas purificadas.



Legenda: Em (a) as curvas DTA e TG da argila ALIGRA; e em (b) a corresponde a argila SANTA FÉ.

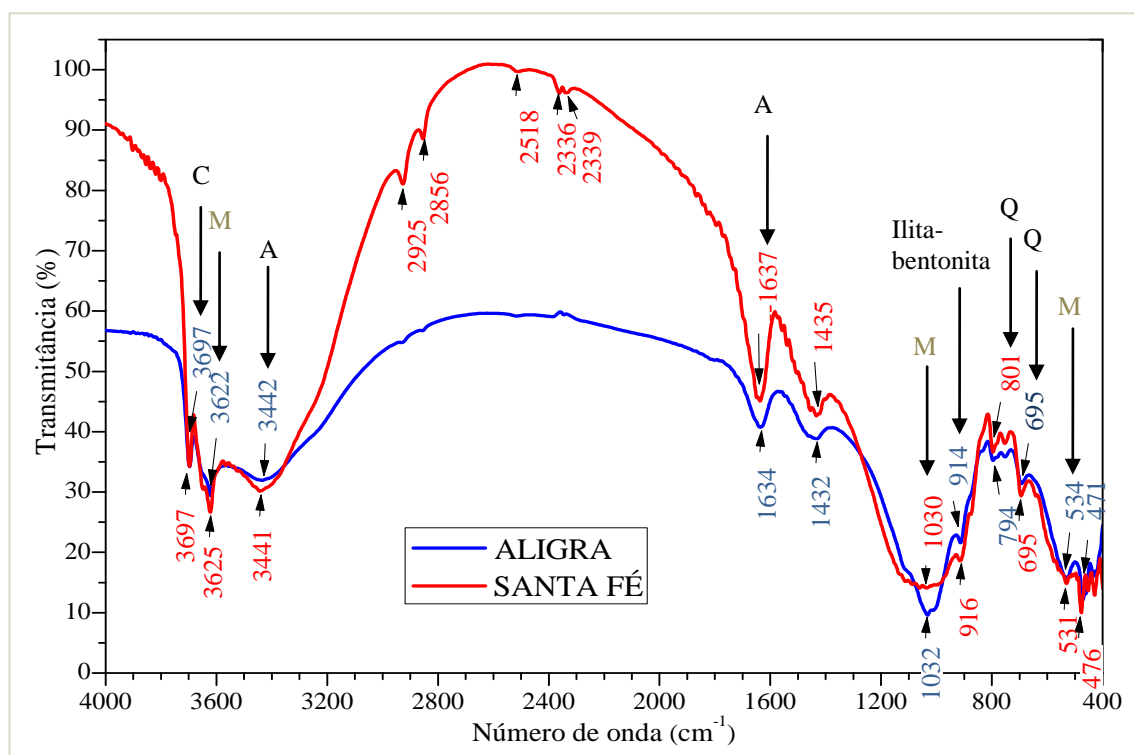
Fonte: O Autor, 2014.

7.6 Análise FTIR

Os espectros da Figura 36 mostram a presença das principais ligações características das argilas. A presença de água nas amostras, evidenciado nos termogramas, pode também ser

verificada no espectro FTIR das argilas através das bandas de absorção localizadas em 3622 cm^{-1} , 3442 cm^{-1} e 1634 cm^{-1} na curva ALIGRA, e em 3625 , 3441 e 1637 cm^{-1} na curva SANTA FÉ. Os dois primeiros desses valores representam bandas de OH relacionadas à água de hidratação e a terceira a água interlamelar.

Figura 36 – Espectros de infravermelho (FTIR) das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas.



Legenda: A- água; C- caulinita; Q- quartzo; M- montmorilonita.

Fonte: O Autor, 2014

Os minerais podem ser identificados por bandas específicas. A banda típica da caulinita (C) é a banda em 3697 cm^{-1} . A montmorilonita pode ser identificada pelas bandas a 3621 e 3442 cm^{-1} relacionadas com a vibração de estiramento da água interlamelar. Outras bandas que indicam montmorilonita são a 913 cm^{-1} e a 1032 cm^{-1} . Dupleto em 798 e 779 cm^{-1} e a banda a 695 cm^{-1} indicam quartzo (MORALES- CARRERA, 2012; LUZ, 2003). Uma banda a 890 cm^{-1} diagnostica a substituição de Fe na estrutura de esmectitas e pode cair até 870 cm^{-1} com o aumento do teor de Fe. A calcita absorve em torno de 880 cm^{-1} podendo ocorrer interferência com outras bandas. Bandas em 428 , 470 e 532 cm^{-1} indicam presença de feldespato (MORALES- CARRERA, 2012).

As bandas 1032 cm^{-1} e 534 cm^{-1} no espectro ALIGRA e as bandas 1030 cm^{-1} e 531 cm^{-1} na SANTA FÉ são características de ligações Si-O-Si correspondentes às camadas

octaédricas do aluminossilicato (MORAES D. *et al*, 2008; MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013). As bandas em 916 cm^{-1} e 914 cm^{-1} correspondem à deformação angular $\text{Al}_2\text{-OH}$, evidenciam a presença significativa de Fe e Mg nas argilas (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013), o qual é coincidente com os resultados da análise química. A banda em 796 cm^{-1} , relacionada à deformação angular tanto da ligação Fe-OH, quanto Mg-OH, pode também ser atribuída a mistura dos minerais ilita-bentonita, sendo que esta região pode variar entre 750 cm^{-1} e 960 cm^{-1} (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013). Na Tabela 21 descrevem-se em forma resumida as bandas características das argilas.

Tabela 21 – Bandas do espectro infravermelho FTIR característicos das argilas

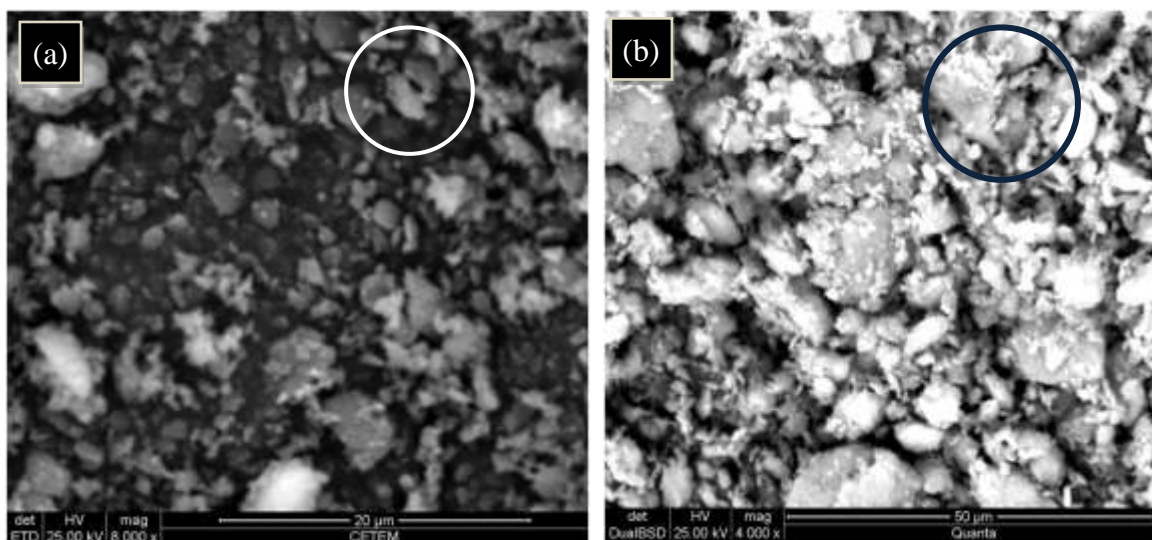
Banda (cm^{-1})		Descrição
SANTAFÉ	ALIGRA	
3697	3697	Vibração, perpendicular ao plano ab, das hidroxilas (PAZ, ANGÉLICA, NEVES, 2010) Al-OH. Identifica caulinita.
3625	3622	Estiramento das hidroxilas dos grupos Mg-OH, Al-OH e Fe-OH presentes nas argilas (MORAES D. <i>et al</i> , 2008). Identifica montmorilonita.
3441	3442	Estiramento (deformação axial) das hidroxilas, O-H (MORAES D. <i>et al</i> , 2008).
1637	1634	Deformação angular das moléculas H-O-H na água de hidratação residual dentro das galerias interlamelares (MORAES D. <i>et al</i> , 2008).
1030	1032	Estiramento de ligações Si-O característico dos tetraedros Si-O-S (MORAES D. <i>et al</i> , 2008; PAZ, ANGÉLICA, NEVES, 2010).
916	914	Banda de deformação da hidroxila ligada a Al e/ou átomos substituintes no sítio octaédrico, ligações Al-OH-Al (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013; PAZ, ANGÉLICA, NEVES, 2010). Evidencia da presença de Fe e/ou Mg.
796	801	Ligação Si-O-Al. Troca de Si por Al nos tetraedros e/ou quartzo. (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013). Identifica quartzo.
695	695	Bandas características da ligação Si-O (PAZ, ANGÉLICA, NEVES, 2010)
531	534	Deformação angular das ligações Si-O-Al (MORAES D. <i>et al</i> , 2008).
476	471	Deformação angular das ligações Si-O-Si (MORAES D. <i>et al</i> , 2008)

Fonte: O Autor, 2013.

7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 37 são apresentadas as micrografias das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas imagens apresentadas verifica-se similaridade morfológica entre as argilas. As micrografias mostram uma distribuição pouco homogênea de partículas, sendo observados grãos de tamanhos diferentes e sem formato definido. Os agregados de maior tamanho geralmente de formas esferoidais. Algumas formas planares como as marcadas em círculos. Partículas muito finas são observadas em ambas as argilas. Morfologia irregular e dimensões variáveis geralmente maiores que 20 μm concorda com o comportamento das argilas esmectíticas (QUEIROZ *et al*, 2012).

Figura 37 – Micrografias eletrônicas de varredura das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas.



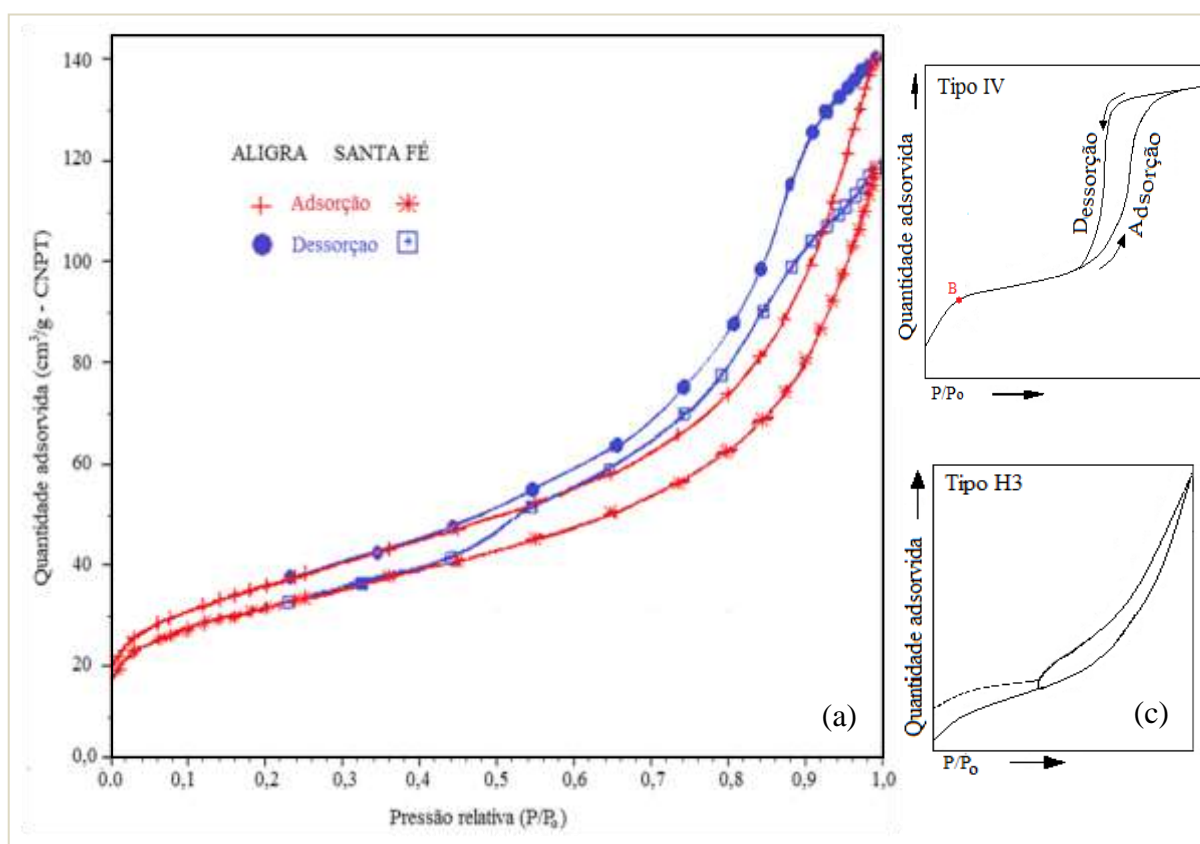
Legenda: (a) Argila ALIGRA ($D_{eq} < 0,020 \text{ mm}$); (b) Argila SANTA FÉ ($D_{eq} < 0,020 \text{ mm}$).
Fonte: O Autor, 2014.

7.8 Análise textural por adsorção de nitrogênio

As isotermas obtidas, ver Figura 38, assemelham-se à isoterma do tipo IV, característica de sólidos contendo mesoporos com um laço de histerese compatível com o tipo H3 (IUPAC, 1985). Muitos adsorvedores industriais mesoporosos respondem com este tipo

de isoterma. O laço de histerese é observado normalmente em agregados não rígidos de partículas em forma de placas originando poros tipo fenda (SCHMAL, M, 2010; PARRA SOTO, 1986; IUPAC, 1985). A histerese natural ocorrida para essas frações é ocasionada pelo formato interno e condensamento do gás nos mesoporos, em partículas esferoidais de tamanho uniforme, compactas ou aglomeradas (Burgues *et al* , 1989, *apud* CESSA, 2009).

Figura 38 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas.



Legenda: (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ; b) Representação da isoterma tipo IV; c) Representação do laço de histerese tipo H3.

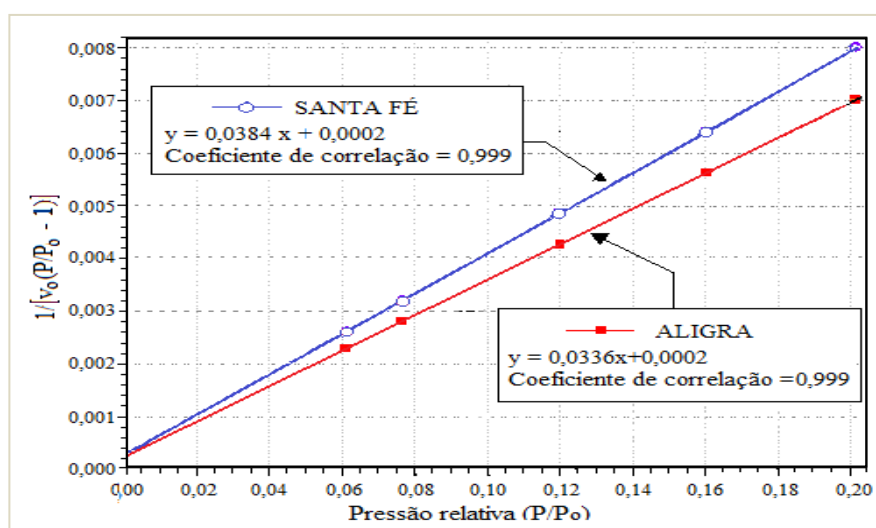
Fonte: O Autor, 2013.

As isotermas das amostras em estudo não apresentam o planalto na região de altas pressões relativas característica do tipo IV, e o ramo de adsorção tem a forma típica da isoterma do tipo II. Esta variedade de isoterma tem sido reportada para adsorção/dessorção de N_2 e O_2 em montmorillonitas naturais; a ausência do planalto na região de altas pressões relativas indica enchimento incompleto dos mesoporos (ROUQUEROL *et al* ,1999). O baixo volume adsorvido a baixas pressões relativas indica alguma presença de microporos (poros de tamanho menor a 20\AA). O volume adsorvido cresce mais rapidamente a partir de aproximadamente $P/P_0 = 0,85$, indicando enchimento dos mesoporos de maior tamanho e

dos localizados na superfície externa. Observa-se também que as quantidades adsorvidas são maiores na argila ALIGRA do que na SANTA FÉ, o qual pode estar relacionado a uma maior área superficial na argila ALIGRA. As análises das isotermas e a histerese entre os ramos de adsorção e dessorção indicam que as amostras de argilas apresentam principalmente mesoporos associadas com microporos; com tamanho e formato de poros não uniforme e predominância de poros tipo fenda, concordante com sua estrutura lamelar.

No ajuste dos dados para a equação de BET foram obtidos coeficientes de correlação (CC) maiores que 0,9975; o que indica que os dados são aceitáveis para aplicar o método BET. A faixa linear de pressões relativas para esses dados: $0,06 < P/P_0 < 0,21$, se encontra dentro do intervalo esperado de $0,05 < P/P_0 < 0,35$ (EDQM, 2004). Em pressões relativas maiores ou menores que este intervalo, o uso da equação de BET dará como resultado valores maiores ou menores ao volume real das camadas adsorvidas reais, respectivamente (PROENÇA, 2011). A Figura 39 mostra a curva de ajuste para a Equação de BET (Eq. 11, Apêndice C). Os coeficientes calculados são listados na Tabela 22.

Figura 39 - Representação gráfica da Equação de BET para a isoterma de adsorção de nitrogênio das argilas purificadas.



Fonte: Alvarez Acevedo; Rocha (2013)

Tabela 22 – Equação de BET das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas.

Amostra	$m_{BET} \times 10^{-3} [g/cm^3]$	$b_{BET} \times 10^{-3} [g/cm^3]$	(CC)
ALIGRA	$33,644 \pm 0,000083$	$0,230 \pm 0,000011$	0,9999909
SANTA FÉ	$38,417 \pm 0,000130$	$0,239 \pm 0,000017$	0,9999829

Fonte: Alvarez Acevedo; Rocha (2013)

Conhecidos a capacidade de formação de monocamada, v_m , e a constante BET, C_{BET} ; calculou-se as áreas superficiais específicas, ver Tabela 23, das argilas purificadas. Os valores das áreas superficiais são similares às normalmente obtidas para materiais lamelares e argilas montmorilonitas (ROSSETO *et al*, 2009, OLIVEIRA D., 2003).

Tabela 23 - Determinação da área superficial, $a_{s(BET)}$, das argilas purificadas.

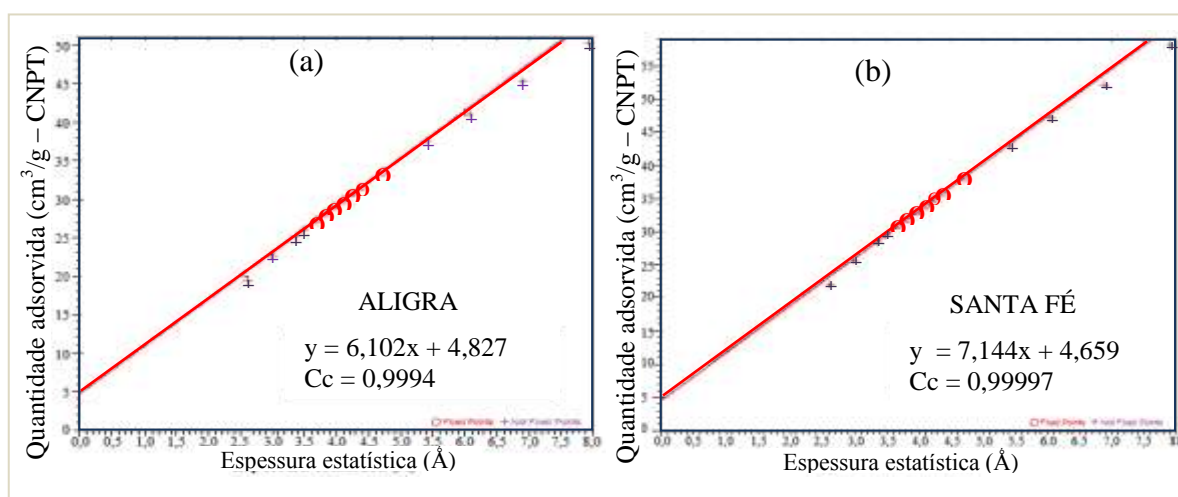
Amostra	v_m [cm ³ /g -CNTP]	a_{sBET} [m ² /g]	C_{BET}
ALIGRA	29,5205	128,5084 ± 0,3164	147,068223
SANTA FÉ	25,8690	112,6129 ± 0,3814	161,496997

Fonte: O Autor, 2013.

Maior coeficiente C_{BET} , mais pronunciada as inflexão da primeira região das isotermas e maior microporosidade (CESSA *et al.*, 2009). A pequena diferença entre os C_{BET} das argilas ALIGRA e SANTA Fé, indica a esta ultima como sendo pouco mais microporoso.

As curvas-t para as argilas purificadas são apresentadas na Figura 40.

Figura 40 – Curvas – t para as argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas.



Legenda: (a) Argila ALIGRA; (b) Argila SANTA FÉ

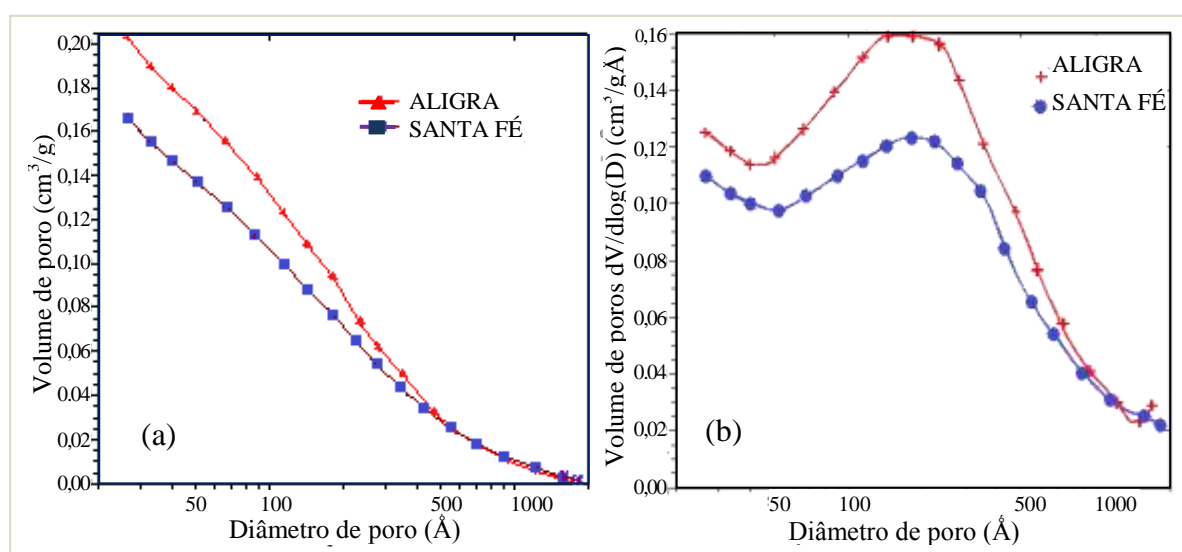
Fonte: O Autor, 2013.

As curvas-t são validas para tamanhos de poros entre 1Å – 3Å. Essas curvas foram obtidas a partir da análise da faixa de baixas pressões relativas da curva de adsorção: intervalo de 0,009-0,7. Usou-se a Eq. 14 fornecida no apêndice C. Os coeficientes das retas mostradas na Figura 40 foram usados para o cálculo de volume de microporos e da área externa, (Eq. 15 e 16) que subtraída da área BET, levou à estimativa da área de microporos.

O volume total de poros no método BJH foi obtido do gráfico do volume de poros acumulado *versus* o tamanho médio do poro, onde o tamanho de poro foi calculado com a Eq. 13. A partir dos dados dos volumes adsorvidos da curva de adsorção e com os tamanhos de poros calculados obteve-se o gráfico da Figura 41(a). Esta gráfica fornece os volumes totais de poros em cada amostra. A argila ALIGRA mostra maior volume de poros, 0.20230 cm³/g frente a 0,1663 cm³/g para a argila SANTA FÉ.

O tamanho de poro é calculado assumindo formato cilíndrico do poro. A distribuição de tamanhos de poros calculada pelo método BJH, Figura 41(b), revela a predominância de poros na faixa de 150 Å a 300 Å, que corresponde ao tamanho de mesoporos, para ambas as amostras. A curva de distribuição de tamanhos de poros indica uma ampla distribuição não uniforme de mesoporos.

Figura 41 – Curvas obtidas pelo método BJH no análise de mesoporosidade das argilas ALIGRA e SANTA FÉ.



Fonte: O Autor, 2013.

Os diferentes parâmetros determinados a partir do ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio para as argilas ALIGRA e SANTA FÉ são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Parâmetros texturais das argilas ALIGRA e SANTA FÉ, purificadas.

Amostra	Áreas			Volumes		Diâmetro (Å)
	a_{SBET} [m ² /g]	a_{se} [m ² /g]	a_{micro} [cm ² /g]	v_{micro} [cm ³ /g]	V_{BJH} [cm ³ /g]	
ALIGRA	128.51	110.51	18.0.	0.0072	0.2023	88.557
SANTA FE	112.61	94.39	18.2	0.0075	0.1663	87.427

Fonte: Alvarez Acevedo e Rocha, 2013.

Os dados apresentados mostram que a superfície externa das partículas é a superfície dominante; ou seja, a superfície ativa do material é formada pela superfície externa das partículas e pelas paredes dos poros acessíveis. A presença do laço de histerese entre as isotermas indica predominância de mesoporos, os quais contribuem muito pouco para a magnitude da superfície específica como foi mencionado na seção 2.3.3. Em média a área de microporos nas amostras é de 15% da área total.

O volume de microporos representa o 4% do volume total de poros. Esses baixos valores dos parâmetros microporosos eram esperados, desde que foram observados baixos volumes adsorvidos de nitrogênio na faixa de baixas pressões nas isotermas. Esses resultados são próprios de uma estrutura lamelar muito fechada e sem acesso ao interior do espaço interlamelar nas argilas, fato observado em bentonitas. (CARRIAZO, 2007).

Comparando com os dados da argila esmectítica-Mg Balsas $a_{\text{BET}} = 68,5 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{BJH}} = 0,20$, diâmetro de poros = $33,9 \text{ \AA}$ (MORAES *et al*, 2010); as a_{BET} das argilas ALIGRA e SANTA FÉ purificadas são quase dobram a a_{BET} da argila Balsas. É relevante mencionar que as propriedades texturais da argila Balsas são superiores a muitas encontradas na literatura, tendo potencial uso como catalisador (*idem*, 2008).

Recomenda-se, entre outras, uma área específica na faixa de $120\text{-}140 \text{ m}^2/\text{g}$ para que uma “boa” argila esmectítica ativada por ácido seja usada como agente descorante (COELHO; SANTOS, 2007). Seguindo esta recomendação a argila ALIGRA com uma área específica de $128 \text{ m}^2/\text{g}$ poderia ser usada como descorante com maior rendimento que a argila SANTA FÉ.

7.9 Capacidade de Troca Catiônica

Os valores obtidos para a CTC das argilas foram de $12,7 \text{ meq}/100 \text{ g}$ para a argila ALIGRA e de $11,3 \text{ meq}/100 \text{ g}$ para a argila SANTA FÉ. Valores muito baixos frente aos valores de CTC das bentonitas de referência: Bofe ($49,2$), Formosa ($50,5$) e Balsa ($105,4$), nesse último a CTC foi obtida pelo método do acetato de amônio. Deve-se mencionar que, no método da mancha do azul de metileno, os valores calculados de CTC sempre são menores do que os fornecidos por outros métodos mais demorados e mais sofisticados como o que emprega acetato de amônio ou cloreto de bário (PAZ, 2011). Valores de CTC muito baixos indicam que existe um alto conteúdo de material não ativo, tais como os quartzos e a caulinita

(CARRIAZO, 2007), componentes identificados como principais junto com illita nos difratogramas de raios-X das argilas.

7.10 Conclusões obtidas através da caracterização das argilas.

As argilas ALIGRA e SANTA FÉ apresentam características granulométricas, mineralógicas, térmicas e químicas muito semelhantes. As amostras apresentaram características intermediárias entre as apresentadas pelas argilas bentoníticas e pela argila caulínica usadas nesse estudo como padrões de comparação. Das análises DRX, as argilas apresentam como componentes principais illita, caulinita e quartzo sendo que a argila ALIGRA mostra evidência de interstratificado illita-esmectita. Análises térmicas manifestam comportamentos semelhantes às illitas e esmectitas e boa estabilidade térmica.

Os valores da superfície específica obtidos são semelhantes a aqueles obtidos por materiais lamelares e argilas montmoriloníticas e são superiores aos valores apresentados por muitas bentonitas naturais referenciados na literatura, revelando boas propriedades adsorptivas. O análise da porosidade indica presença predominante de mesoporos de tamanho não uniforme e com formato principalmente tipo fenda concordante com a estrutura lamelar característica das argilas. As análises das propriedades texturais e da CTC mostram valores maiores para a amostra ALIGRA, o que indica melhores propriedades adsorventes desta amostra.

Considerando estes resultados escolheu-se a argila ALIGRA, a partir de aqui nomeada AA1 para dar continuidade à preparação de uma argila organofílica. Nas seguintes seções apresentaremos os resultados das análises feitos com a argilas purificada homoionizada (AA2) e a argilas purificadas, homoionizada e organofilizada (AA3).

7.11 Resultados dos tratamentos de homoionização e organofilização da argila ALIGRA purificada

Na Tabela 25 apresenta-se a composição química das argilas modificadas AA2 e AA3 contrastadas com a argila sem modificar (AA1).

Tabela 25 - Composição química da argila purificada (AA1); (purificada e homoionizada (AA2); e da argila purificada, homoionizada e organofilizada (AA3), obtidas através da fluorescência de raios-X .

Componente	Porcentagem em massa		
	AA1	AA2	AA3
SiO ₂	49,70	51,0	43,4
Al ₂ O ₃	21,00	21,9	19,7
Fe ₂ O ₃	7,80	6,8	7,8
K ₂ O	3,26	3,0	3,0
MgO	2,72	3,1	2,3
CaO	2,08	1,9	0,82
TiO ₂	0,91	0,90	0,92
P ₂ O ₅	0,49	0,41	0,44
Na ₂ O	0,21	1,1	0,25
MnO	0,11	0,13	0,12
BaO	0,05	-	-
SrO	0,02	-	0,01
Cr ₂ O ₃	0,01	0,02	0,03
S ₀₃		0,86	0,12
Cl		-	0,21
Rb ₂ O		-	0,02
P.F	9,4	8,8	20,8
TOTAL	97,76	99,87	99,47

Fonte: O Autor, 2014.

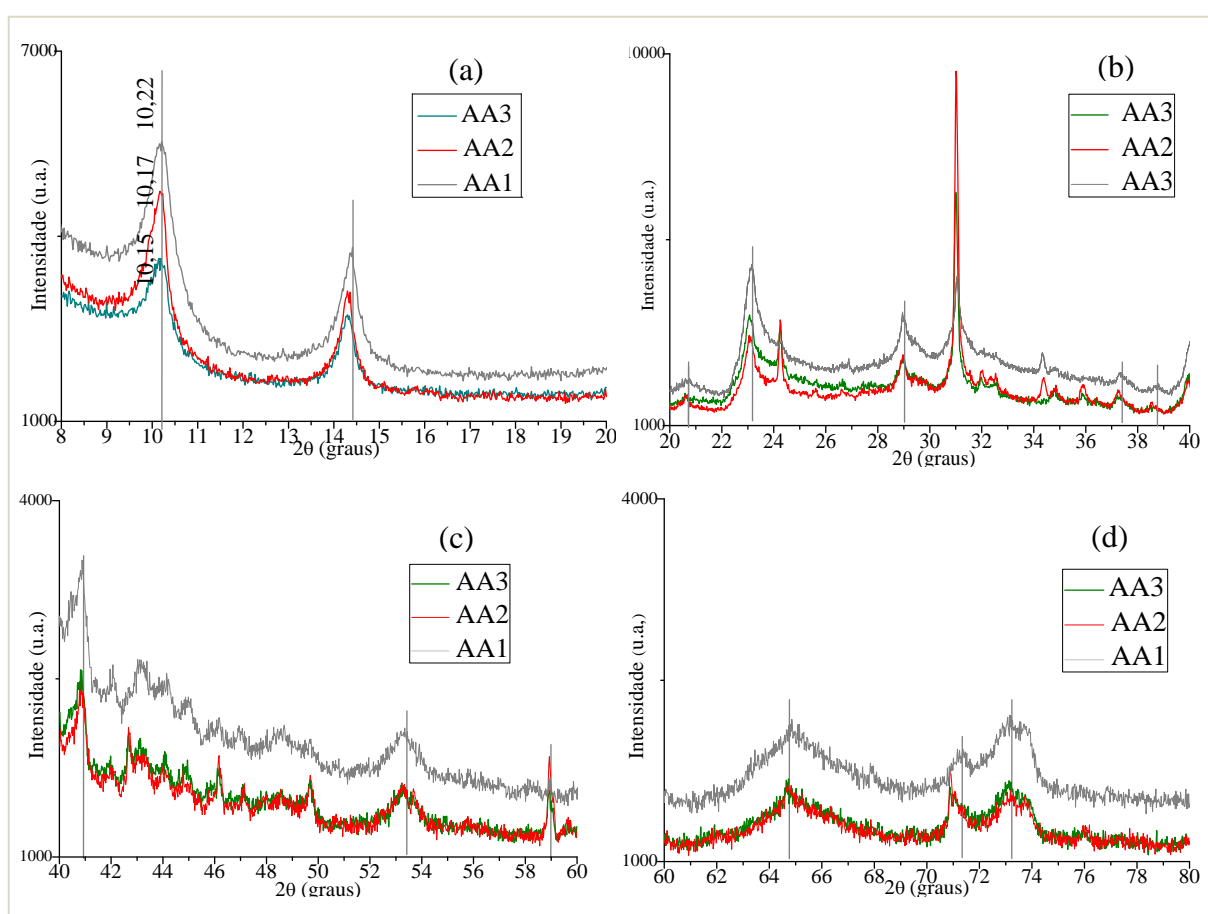
Observa-se na coluna AA2 que o teor do Na₂O aumentou aproximadamente 5 vezes seu valor original, passando de 0,2% para 1,1%; os teores de K₂O, Fe₂O₃ e CaO diminuiram muito moderadamente, 0,26%, 1% e 0,18%, respectivamente. No tratamento de homoionização, o objetivo era trocar os cátions existentes na amostra pelo cátion Na⁺. Os resultados apresentados indicam que houve troca de cátions no processo de homoionização.

Na terceira coluna, AA3, a composição química da argila tratada com o quaternário de amônio também apresenta algumas mudanças. A redução nos teores de alguns elementos foi mais significativa do que no tratamento de troca catiônica. O teor de sódio foi reduzido aproximadamente a seu valor original, o de cálcio reduziu-se em mais da metade da sua concentração original e o de magnésio teve uma pequena redução aproximadamente um 15 % do seu teor original. O teor de potássio não teve mudanças apreciáveis. A redução no teor de Na⁺ era o objetivo do tratamento com os cátions do sal quaternário, que passam a ocupar

locais ocupados pelo sódio e outros cátions trocáveis como o Ca e o Mg, o qual possibilitará uma melhor interação argila-polímero. O teor do PF aumentou consideravelmente na argila AA3, quase três vezes o valor original; o que é uma evidência indireta que o sal quaternário de amônio foi incorporado na estrutura da argila (NÒBREGA, 2011).

As Figuras 42 mostram os difratogramas das argilas AA1, AA2 e AA3.

Figura 42 – Difratogramas das argilas purificada (AA1), purificada e homoionizada (AA2) e purificada, homoionizada e organofilizada (AA3).



Legenda: (a) Faixa de $2\theta = \{8 - 20\}$, mostrando os pico (001) da illita e da caulinita presentes nas argilas. Não são observadas mudanças significativas na distância basal. Resultados semelhantes observam-se nas outras faixas mostradas; (b) Faixa de $2\theta = \{20 - 40\}$; (c) Faixa de $2\theta = \{40 - 60\}$; (d) Faixa de $2\theta = \{60 - 80\}$

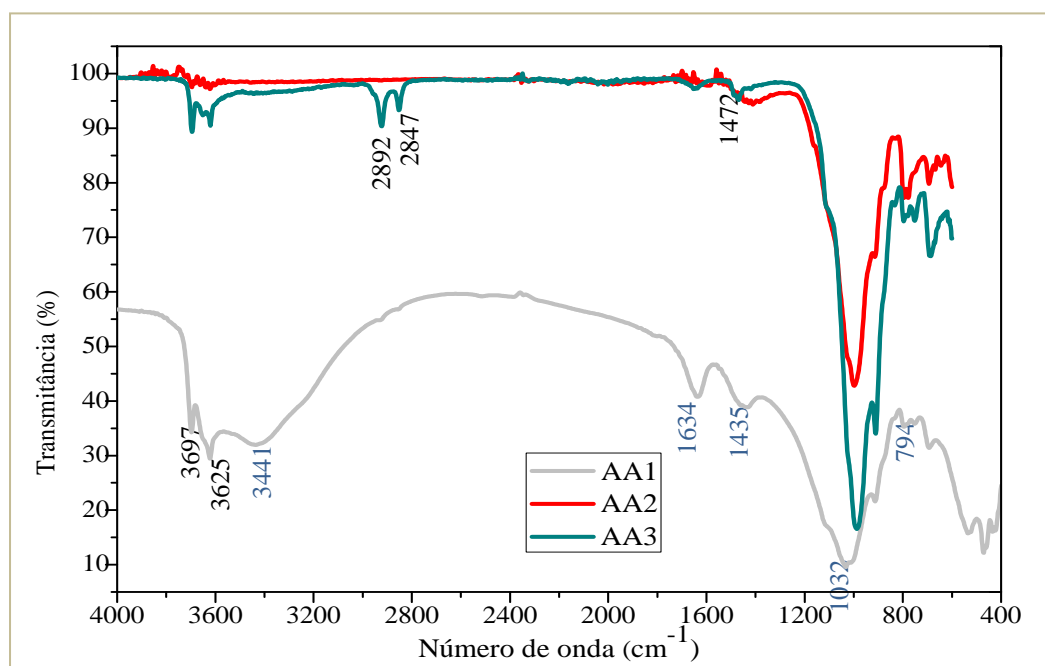
Fonte: O Autor, 2014.

Não são observadas mudanças significativas no espaçamento basal para o pico em ($2\theta = 10^\circ$), nem os outros picos. Na homoionização pode se esperar uma pequena diminuição do espaçamento desde que o tamanho dos íons sódio e menor comparado com os outros cátions trocáveis. Na organofilização essa distância aumenta, ou seja, os picos correspondentes a argilas expansíveis se movimentam para posições de menor ângulo.

A capacidade da argila de adsorver substâncias orgânicas depende da composição química de sua superfície, onde os grupamentos químicos ativos são os responsáveis pela adsorção (BRUM, 2010) A análise por espectrometria no infravermelho FTIR permite determinar se houve ou não adsorção através da detecção de bandas características dos grupamentos presentes no surfactante utilizado.

Na Figura 43 apresentam-se os espectros no infravermelho das argilas não modificada e as argilas modificadas. As mesmas bandas características apresentadas pela argila AA1 são observadas nas argilas AA2 e AA3. O que indica que não houve modificação da estrutura da argila.

Figura 43 – Espectro de FTIR das argilas purificada (AA1), purificada e homoionizada (AA2); e purificada homoionizada e organofilizada (AA3).

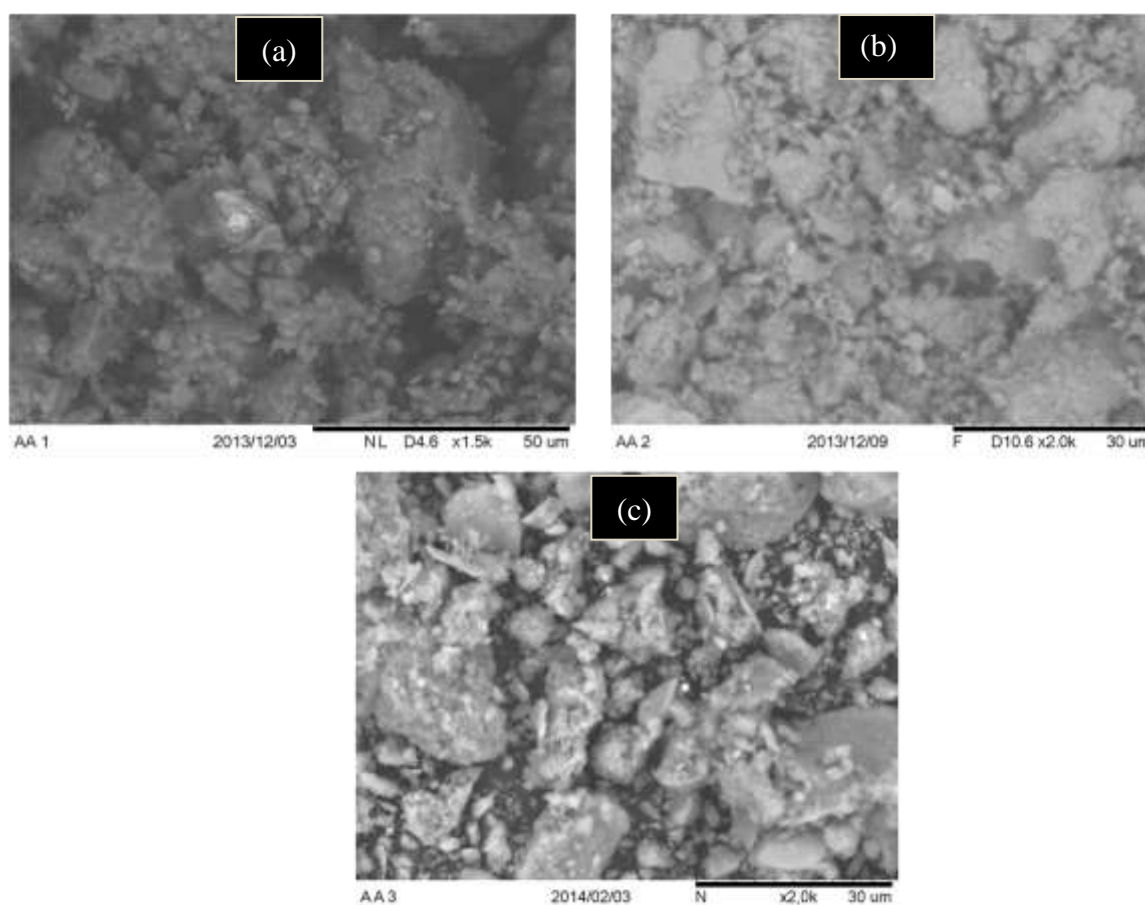


Fonte: O Autor, 2014.

Novas bandas de absorção (2922 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} e 1472 cm^{-1}) são visualizadas no espectro da argila AA3. A primeira banda de absorção está associada com o estiramento simétrico dos grupos CH_2 ; a segunda banda é associada ao estiramento assimétrico dos grupos CH_2 e, a última absorção é atribuída às vibrações de flexão dos grupos $(\text{CH}_3)_4\text{NH}^+$. O aparecimento dessas bandas indica que houve intercalação das moléculas de sal quaternário de amônio na estrutura da argila. As bandas situadas em 2922 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} são características das oxidações das ligações C-H dos sais quaternário de amônio. Verifica-se a intercalação pela banda posicionada em 1472 cm^{-1} . Banda associada ao grupo amônio, NH_4 .

Nas Figuras 44(a-c), mostram as micrografias das argilas AA1, AA2 e AA3. Não se observam mudanças na morfologia da argila. Os tratamentos de homoionização e organofilização não mudaram a estrutura da argila, observado também nos espectrogramas IV.

Figura 44 – Micrografias das das argilas purificada (AA1), purificada e homoionizada (AA2); e purificada homoionizada e organofilizada (AA3).



Legenda: (a) ALIGRA purificada (AA1). 1,5X; (b) ALIGRA purificada e homoionizada em sódio (AA2), 2.0X; (c) ALIGRA purificada, homoionizada e organofilizada (AA3), 2.0X.

Fonte: O autor, 2014.

Na Tabela 26 se apresentam os dados texturais das argilas modificadas assim como da argila não modificada. Observa-se uma diminuição da área superficial da argila, o que era esperado, pois o objetivo da organofilização é diminuir a atividade superficial das partículas de argila. Observa-se a desaparecimento dos microporos, e aumento no tamanho dos mesoporos e uma diminuição no volume de mesoporos.

Tabela 26 – Parâmetros texturais das argilas purificada (AA1), purificada e homoionizada (AA2) e purificada, homoionizada e organofilizada (AA3).

Argila	a_{sBET} [m ² /g]	a_{se} [m ² /g]	a_{micro} [cm ² /g]	v_{micro} [cm ³ /g]	V_{BJH} [cm ³ /g]	Tamanho de poro BHJ (Å)
AA1	128,51	110,51	18,0	0,0072	0,2023	88,557
AA2	48,27	33,82	14,45	0,0075	0,1246	148,123
AA3	23,98	-	-	-	0,1034	141,176

Fonte: O Autor, 2013.

Em quanto à capacidade de troca catiônica, na etapa de homoionização a argila ALIGRA, alcançou o valor de 23,43 mEq/100 gr., quase dobrando seu valor original.

7.12 Resultados dos testes preliminares de incorporação da argila organofilizada em uma matriz de polipropileno.

O índice de fluidez (MFI) é um parâmetro bastante utilizado na indústria para classificar as resinas de acordo com a técnica utilizada no seu processamento. Geralmente, o MFI é inversamente proporcional à viscosidade. É importante resaltar que o MFI ao contrário da viscosidade não é uma propriedade do polímero, é um parâmetro influenciado pelas condições de medida e por efeitos elástico-viscosos apresentados pelos materiais poliméricos.

A determinação do MFI foi efetuada de forma a se verificar se a adição de argila afetaria de uma forma significativa a processabilidade dos materiais obtidos ou verificar se o polipropileno foi degradado ou não. Nas Tabelas 27 apresentam-se os valores de MFI (valor \pm desvio padrão) do polipropileno puro processado a três diferentes velocidades de rosca

Tabela 27 – MFI do PP puro (MFI = 3,5 \pm 0,2 g/10min) para três diferentes velocidades de processamento em extrusora de dupla rosca.

Velocidade da rosca (RPM)	MFI (g/10min)	Diferença (%) *
100	3,4 \pm 0,4	2,9
300	3,6 \pm 0,2	2,9
500	3,6 \pm 0,2	2,9

*Refere-se à diferença em % com relação ao MFI do PP não processado em extrusora

Fonte: Oliveira, C. I. R. (arquivo pessoal).

Observa-se que não houve mudanças nos valores do MFI do PP processado comparadas com o do PP sem processamento. Infere-se que o polipropileno não sofreu reações nem de degradação nem de reticulado.

A seguir, na Tabela 28 apresentam-se os valores de MFI e algumas propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração das misturas de teste usando a ALIGRA purificada (AA1) e a ALIGRA purificada, homoionizada e organofilizada (AA3) processados a 500 RPM na extrusora dupla rosca.

Tabela 28 – Valores do índice de fluidez (MFI) e de algumas propriedades mecânicas em tração das misturas polipropileno-polipropileno graftizado com anidrido maleico-argila, PP/PP-g-AM/AA1 (argila purificada) e PP/PP-g-AM/AA3 (argila purificada homogeneizada e organofilizada), processadas em extrusora dupla rosca a 500 RPM.

Composição (PP/PP-g-MA/A) (% massa)	MFI (g/10min)	Diferença*	Tensão máxima (MPa)	Tensão em ruptura (MPa)	ΔL (rotura) %	Módulo (MPa)
100/0/0	3,5	-	35,6**	18,1**	113,8**	804,2**
89/10/1-AA1	5,2	48,6	37,6	22,4	35,2	778,5
85/10/5-AA1	4,6	31,4	36,9	31,9	19,2	834,2
89/10/1-AA3	11,2	220,0	11,4	10,0	165,6	168,6
85/10/5-AA3	10,6	202,9	11,7	10,0	153	185,8

*Refere-se à diferença em % com relação ao MFI do PP não processado em extrusora

** Valores obtidos em ensaio de tração.

Fonte: O Autor, 2014

Observa-se em geral uma grande diferença entre o valor do MFI das misturas e do PP sem processar (MFI = 3,5g/10min). Considerando que o teor de PP-g-AM utilizado é bastante alta e que o MFI do PP grafitizado é de 190 g/min, existem motivos para essa grande diferença no valor do MFI. A inserção de argila afeta o MFI do polipropileno puro.

Observam-se diferentes efeitos nas propriedades aqui expostas com o tipo de argila introduzida na matriz de polipropileno. As misturas com argilas organofílicas promoveram maior alongamento na ruptura, o máximo de 34,5% obteve-se com a composição contendo 1% de AA3 todas as outras propriedades diminuem ostensivelmente. A tensão máxima diminui a um terço de seu valor, a tensão à ruptura à metade e o módulo para um quinto de seu valor.

Das misturas com argila purificada, a composição com 1% de argila apresentou uma leve melhoria na tensão máxima rotura (5,5%), o alongamento na rotura que sofre uma

drástica redução. O alongamento na ruptura se reduz a menos de um terço do valor do PP puro na composição 89/10/01-AA1 e a um quinto na composição 85/10/05-AA1. A tensão máxima e a tensão de rotura, e o módulo são maiores na mistura com 5% de argila purificada. E também a única composição que apresenta maior valor do módulo. As melhoras observadas são bastante moderadas. As pesquisas indicam que em geral as melhoras obtidas são moderadas.

Os resultados indicam que não houve uma efetiva esfoliação das lamelas da argila dentro da matriz de polipropileno. Outros surfactantes e procedimentos deverão ser testados.

As ilitas/esmectitas são minerais estratificados, onde as esmectitas são expansíveis e as ilitas são não expansíveis. Esperava-se que as camadas de esmectita facilitariam a intercalação das cadeias poliméricas por conta de seu caráter expansivo. Mas seu efeito não tem sido detectado nas misturas, o qual seria um indicativo de que o estratificado ilita/esmectita tem predominância de camadas de ilita.

Os corpos de prova adotaram uma coloração esverdeada, mais escura quanto maior o teor de argila, o qual não foi muito evidente nos pellets. O aparecimento de cor pode ser gerado pela degradação do sal quaternário com a temperatura do processo; pois elas apresentam baixa estabilidade térmica (SANTOS, K., 2011).

CONCLUSÃO

As amostras de argilas utilizadas neste trabalho mostraram propriedades físicas químicas e mineralógicas muito semelhantes; sendo a argila ALIGRA identificada como uma argila ilita/esmectita e a SANTA FÉ como uma argila ílítica, ambas mostraram predominância do argilomineral caulinita e do mineral quartzo, predominantemente. Evidências de moscovita e calcita também foram detectadas na amostra ALIGRA.

Ambas as amostras apresentam alto poder adsorvente se comparados com muitas bentonitas naturais, pelo que poderiam ser utilizadas como “terras adsorventes”, talvez na área de cosmética como máscaras faciais. A argila ALIGRA submetida ao tratamento de homoionização mostrou uma melhora no valor do CTC e uma diminuição nos valores de área superficial específica, indicando que o tratamento foi efetivamente realizado, confirmado por análises químico. A argila ALIGRA submetida ao tratamento de organofilização também

respondeu positivamente ao tratamento como foi confirmado pelas análises químico tanto por a técnica de fluorescência de raios-X como por espectroscopia no infravermelho (FTIR).

Em linhas gerais, se obteve melhores resultados com a composição com menor concentração de argila purificada. Se bem os resultados em relação à incorporação da argila modificada organicamente como carga nanométrica no polipropileno não foram os esperados, serão necessários maiores estudos que o aqui realizado para conclusões definitivas.

O grau de melhoramento das propriedades mecânicas, aqui tratadas, obtidas com as argilas purificadas está dentro do normalmente esperado. As pesquisas em relação a nanocompósitos de PP/argila relatam em geral modestas melhoras, pelo que é uma área de estudo atual.

Uma observação a fazer está relacionada como o desenvolvimento do trabalho o qual não foi sequencial nem uniforme. Fatos como paradas inesperadas, a utilização de equipamentos diferentes podem ter influenciado nestes resultados preliminares.

TRABALHOS FUTUROS

Uma sugestão é o estudo morfológico por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da argila tratada para determinar quanto foi de efetivo o tratamento de organofilização assim como o tratamento de homoionização, e também das misturas com a finalidade de determinar a sua estrutura e entender o porquê do resultado obtido. Também será muito interessante estudar a morfologia do estratificado ilita/esmectita, argilas deste tipo apresentam o comportamento por vezes de uma ilita e outras de uma esmectita,

As argilas somente foram purificadas por análise granulométrica, quando pesquisadores como Zanini (2013) entre outros, recomendam uma pureza de 95% no caso das bentonitas para obter resultados satisfatórios. Uma quantificação do teor de impurezas será necessária. Sugere-se fazer um estudo para determinar a influencia da temperatura, velocidade de agitação e tempo gasto nos tratamentos com cloreto de sódio e com o sal quaternário de amônio, com o objetivo de determinar as melhores condições para o tratamento da argila. Neste trabalho se tem seguido o protocolo estabelecido para uma argila bastante expansiva, a vermiculita. Outras linhas de pesquisa sugeridas são experimentar com outros surfactantes mais estáveis que os sais quaternários de amônio como organosilanos ou fosfônios; e ainda com outros sais quaternários; e testar o método de organofilização em seco que segundo a literatura é um método mais barato.

REFERÊNCIAS

- ADAMIS, Z.; WILLIAM R. *Bentonite, kaolin, and selected clay minerals*. Geneva: WHO. 2005. ISBN 9241572310.
- AGUIAR, M. C. de; BORLINI, M;C. Estudos de Caracterização de Argilas do Vale do Mulembá visando contribuir para a Sustentabilidade da Confecção de Panelas de Barro do Espírito Santo. *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 17., Rio de Janeiro. Anais da XVII JIC. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009, 9p. Disponível em: www.cetem.gov.br/publicacao/.../Mariane_Costalunga_de_Aguiar.pdf. Acesso em: julho de 2012.
- ALBANEZ, N. E. F. K. *Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose*. 2008, Tese (Doutorado em engenharia metalúrgica e materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo,2008.
- ALBERS, A; *et al*. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 33-37, 2002.
- ALVAREZ ACEVEDO, N. I.; ROCHA, M. G. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas argilas provenientes da bacia de Taubaté- São Paulo. Congresso Fluminense de Engenharia, Tecnologia e Meio Ambiente – CONENGE, I. 2013, Niterói, RJ. Brasil. *Anais I CONENGE*. Niterói: UFF, 2013, p. 157-167. ISBN 978-85-67340-00-5.
- ALVAREZ ACEVEDO, N. I.; ROCHA, M. G; OLIVEIRA, C. I. Textural characterization of two clays of Tabuate's basin - São Paulo. *Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais, IV*. 2013, Ilhéus, B A. *Anais XVI Encontro de Modelagem Computacional, IV Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais e III Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional (CD)*. Ilhéus: USC, 2013.
- ALVES, J. L. *Estudo e desenvolvimento de uma proposta industrial para selecionar e purificar argilas bentoníticas baseada na Lei de Stokes*. 2012. 155 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2012.
- ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. *Polímeros*, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000069>.
- ANANDHAN, S; BANDYOPADHYAY. Polymer nanocomposites: From synthesis to applications. *In: J. Cuppoletti (ed). Nanocomposites and polymers with analytical methods*. ISBN: 978-953-307-352-1, InTech, DOI: 10.5772/17039, Cap. 1, 2011. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-and-polymers-with-analytical-methods/polymer-nanocomposites-from-synthesis-to-applications>>2011 Acesso em: 5 de dezembro 2012.

ANDRADE, G. R. P. *Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira*. 2010. 187 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2010.

ARAÚJO, A. R. A. *et al.* Desenvolvimento de Filmes de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica para embalagens. *Polímeros*, v. 22, n. 3, p. 238-244, 2012.

ARAÚJO, E. M. *et al.* Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon 6. Parte 1: comportamento mecânico. *Polímeros*, v. 16, n.1, p. 38-45, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v16n1/v16n1a10>. Acesso em: 24 de novembro 2011.

ARAÚJO, S. S. *et al.* Aperfeiçoamento da técnica de obtenção de argilas organofílicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 53. Guarujá, 2009. São.Paulo: INIS Collection, v.42, n. 48, 12p., 2009. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/42/105/42105282.pdf>. Acesso em: julho 2013.

BARAUNA, O. S. *Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas acido-ativadas*. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, SP, 2006.

BARBOSA, R. *et al.* Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amonio para uso em argilas organofílicas nacionais – Parte I. *Cerâmica*, v. 50, n. 340, p. 376 – 380, 2010.

BEKKUN, H. V.; FLANIGEN E. M.; JANSEN, J. C. Introduction to zeolite science and practice. *Stud. Surf. Sci. Catal*, v. 58, p. 201, 1991 apud RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. da. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, v. 50, p. 190 – 196, 2004.

BELSUL Blog. A Nanotecnologia nos polímeros. 15-08-2013. Disponível em: <http://www.belsul-blog.com/a-nanotecnologia-nos-polimeros> Acesso em: 12 janeiro 2014.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Clays, Clays Minerals, and Clay Science. In: Bergaya;Theng e Lagaly (ed):*The Handbook of Clay Science*. Oxford: Elsiever Ltda, UK, 2006.

BERTELLA, F. *et al.* Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. *Perspectiva*, Erechim. v.34, n.127, p. 105-111, 2010. Disponível em: http://www.uricer.edu.br/new/site/pdfs/perspectiva/127_127.pdf. Acesso em: julho 2013.

_____. Pilarização de uma argila bentonita utilizando acetona como agente expensor. *Perspectiva*, Erechim. v.35, n.131, p. 7-16, 2010. Disponível em: http://www.uricer.edu.br/new/site/pdfs/perspectiva/127_127.pdf. Acesso em: julho 2013.

BERTELLA, F./ LOPES, C. W./ PENHA F. G.Utilização do corante azul de metileno adsorvido em argilas para pigmentação de tintas epóxi. *Vivências*. v.8, n.14: p.236-246, 2012. SN 1809-1636.

BEZERRA, C. H. de A. Análise comparativa das propriedades físicas e mineralógicas dos depósitos de argila dos municípios de Crato e Jucás – CE. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

BHATTACHARYA, A.; MONDAL, S.; BANDYOPADHYAY, A. Maleic anhydride grafted atactic polypropylene as exciting new compatibilizer for poly(ethylene-co-octene) organically modified clay nanocomposites: Investigations on Mechanical and rheological properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 14143-14153, 2013.

BISCHOFF, E. *Avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas obtidos por intercalação em solução*. 2011. 41 f. TCC (graduação em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BONINI, A. de O. *Proposta de um método de ensaio para determinação do volume de azul de metileno adsorvido pela fração fina de solos tropicais*. 2005. Dissertação (Mestrado em Transportes) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18137/tde-17022006-113526/>. Acesso em: 19 fevereiro 2013.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. *Elementos da natureza e propriedades dos solos*. 3ra. Ed. Prentice Hall, 2010.

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

BRINDLEY, G. W. *Part III: Methods of Identifying Clays and the Interpretation of Results Identification of Clay Minerals by X-ray Diffraction Analysis*. *Clays and Clay Minerals*, v.1, n. 1, p. 119-129, 1952. Disponível em: http://www.clays.org/JOURNAL/archive/TOC/TOC1/TOC1_1.htm>. Acesso em: Jan 2014.

BOTELHO, K. T. *Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in-situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno*. 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

BOTAN, R., et al. Nanocompósitos de Polimetacrilato de metila e poliestireno com hidróxido duplo lamelar: Síntese *in situ*, morfologia e propriedades térmicas. CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2011, Campos de Jordão. *Anais do XI CBPol*, Campos de Jordão:CBPol, p. 646-651, 2011.

BREAKWELL, I. K. *et al.* Clay surfaces and the role of impurities. *Polyhedron*, v. 14, n.17-18, p. 2511-2518, 1995.

BRITO, G. F. et al. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: Influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. *Polímeros*, v. 18, n.2, p. 170-177, 2008. Disponível em: <http://revistapolimeros.org.br/doi/10.1590/S0104-14282008000200015>. Acesso em: 7 de outubro 2012.

BRUM, M. C. Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfatantes catiônicos, 2010. 128 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal de Rio de Janeiro, UFRJ/ COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

CAMARGO, A. S. Compósitos de polipropileno reforçado com farinha de madeira para aplicações em produtos moldados por injeção. 2006, 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência do Materiais) - Universidade São Francisco, Itatiba, SP, 2006.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYAMA, G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CALLISTER, J. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos. 2002. 589p.

CARRISSO, R. C.; CORREIRA, J. C. Classificação e peneiramento. In: *Tratamento de Minérios*, Cap. 5, p. 197-238, CETEM, RJ, 2004.ok

CARTER, D. L.; MORTLAND, M. M.; KEMPER, W. D. Specific Surface. In: *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods – Agronomy Monograph* (2da. ed.), n. 9, cap. 16, p. 413 – 423, 1986.

CARVALHO, H. W. P. de. *O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: um estudo da ordem local e a média distância*. 2012, 320 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

CASTEL, C. D. *Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorillonita*. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RGS, 2008.

_____ et al. Solved-assisted extrusion of polypropylene / Clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 121, p. 389-394, 2011.

CASTRO, L. G. *Introdução à mineralogia do solo*. Bahia: Pedologia e Física do solo – Unidade II - Departamento de Engenharia Agrícola, Faculdade de Agronomia e Solos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, s/d , 11p. Notas de aula. Disponíveis em: www.ebah.com.br/content/.../texto-7-introducao-a-mineralogia-argila. Acesso em: 7 outubro. 2012.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M. de; SOBRINHO, M. A. da M. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. *Quim. Nova*, v. 32, n. 8, p. 2052-2057, 2009.

CESSA, R. M. A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 33, p. 1153-1162, 2009.ok

CHAN et al. Polypropylene/clacium carbonate nanocomposite. *Polymer* v. 43, n. 10, p. 2981-2992, 2002.

CHÁVEZ, M. A. A nanotecnologia melhorando os polímeros. *Revista Plásticos & Negócios*, n.2, 2006.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. *Química Nova*, v.30, n.5, p 1282-1294, 2007a.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, v.30, n.1, p 146-152, 2007b.

COSTA, C. da S.; FUJIMOTO, D. Y.; THIRÉ R. M. S. M. Caracterização de nanocompósitos biodegradáveis de PHBV reforçados com atapulgita. *In: Painel PEMM 2011*, Rio de Janeiro. *Anais do Painel PEMM 2011*, RJ. Disponível em: <http://painelpemm.metalmat.ufrj.br/trabalhos/2011/MP/MP-IC-3093.pdf> . Acesso em: junho 2013:

COSTA, J. M. R. *et al.* Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de surfactantes iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo. *Cerâmica* v. 58, p. 419-435, 2012.

CPRM - Serviço geológico do Brasil. Os minerais argilosos, Canal Escola. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br>. Acesso: fevereiro 2012.

DANTAS, S. L. A. *Influência da rota alcoólica no processo de organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração não aquosos*. 2013. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.

DE LEÓN, A. B. T. *Modificação estrutural de bentonitas nacionais: Caracterização e estudos de adsorção*. 2002, 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

DELAVI, D. G. G. *Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície*. 2011. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

DENARI, G. B. *Contribuições ao ensino de análise térmica*. 2013, 113 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

DIAZ, F. R. V. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio "ARQUARDT 2HT-75". CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. *Anais* 43 CBC, SC, 1999, . 43201-42214.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral (Brasil). *Anuário Mineral Brasileiro 2010*. Parte III: Estatística por Substâncias. 2010.

EBRAHIMPOUR, A. *Properties and Applications of Composites & Nanocomposites*. Idaho: College of Engineering of Idaho State University: 2009. 44p. (Lectures). Disponível em <http://mosfet.isu.edu/classes/>. Acesso em 5 de dezembro 2013.

EDQM - European Directorate for the Quality of Medicines. Specific surface area by gas adsorption. In: *European Pharmacopoeia*, 5ta. ed. v.1, cap 2, p. 2811-14, 2004. Disponível em:

http://lib.njutcm.edu.cn/yaodian/ep/EP501E/02_methods_of_analysis/2.9._pharmaceutical_technical_procedures/2.9.26._specific_surface_area_by_gas_adsorption/20926e.pdf. Acesso em: 9 julho 2013.

EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Mechanical properties of Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Materials Research*, v. 12, n. 12, p. 517-522, 2009.

EMBRAPA. Manual de preparação de amostras. p.120. 1997.

FABRIS, L. I. *Processamento químico do minério talco-silicato de magnésio visando redução dos compostos de ferro*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

FARIAS, G. M. G. *Processo de organofilização de argila para uso na produção de nanocompósitos*. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia) – Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Salvador, BA, 2011.

FERMINO, D. M. *Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita brasileira*. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – IPEN, Universidade de São Paulo- São Paulo, 2011.

FERREIRA, H. S. *et al.* Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios aquosos. *Cerâmica*, v. 54, p. 77-85, 2008.

_____. Uso da difração de raios-X para controle do processo de organofilização. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, v.1, p. 28- 36, 2006. Disponível em: <www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em: abril 2013.

FERREIRA, M. J. D. *Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos*. 2009. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

FERREIRA, U. V. S. *Interação de aminas aromáticas e alifáticas com argilominerais – Isotermas e Calorimetria*. 2008, 69 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB – Brasil, 2008.

FILIPPONI, L.; SUTHERLAND, D. *Nanotechnologies: Principles, applications, implications and hand-on activities. A compendium for educators*. Luxembourg: Publications of European Union, 2012, 406 p; ISBN 978-92-79-21437.

FLORINDO, T. *Nanocompósitos de Polietileno obtidos pelo processo de intercalação por fusão*. 2007, 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, RJ, 2007.

GACITUA E., W.; BALLERINI A.; ZHANG, J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers. A review. *Maderas: Ciencia y tecnología*, v. 7, n. 3, p. 159-178, 2005.

GARLIPP, A. B. *Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do Rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto*. 2006. 110 f. Tese (Doutorado em Geodinâmica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Natal, RN. 2006.

GEOMUSEU. *Argilas – Introdução*. 2010a. Disponível em: <http://geomuseu.ist.utl.pt/BIMineral/Bibliografia%20Mineral%20BI/Minerais%20Industriais/Argilas/Texto%20-%20Argilas%20-%20Introdu%20E7%E3o.doc>. Acesso em: 02 de abril de 2012.

_____. *Propriedades gerais das argilas*. 2010b. Disponível em: <http://geomuseu.ist.utl.pt/RG2008/Argilas/Argilas%20Portuguesas/Propriedades%20Gerais%20das%20Argilas.doc>. Acesso em: 02 de abril de 2012.

GOMES, C. F. *Argilas: Aplicações na indústria; 2002 apud MENDES, S. M. M. Preparação de argilas para nanocompósitos de polímeros/silicatos em camadas*. 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidrio da Universidade do Aveiro, Aveiro, Portugal, 2009.

GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetil trimetil amônio. *Cerâmica*, v. 56, p. 44-48, 2010.

GONZAGA, A. C, *et al.* Preparação de argila organofílica para uso como carga nanométrica. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 16º, 2006. Campinas. Anais do VIº COBEQ, 7 p., Campinas, SP, 2005.*

GRUN, E. *Caracterização de argilas provenientes de Canelinha/SC e estudo de formulações de massas cerâmicas*. 2007. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville, SC, 2007.

GUERRA, J. G. O. *Estudo de misturas de finos de pedreiras de granito com bentonite para confinamento hidráulico de obras geotécnicas com funções ambientais*. 2010, 172 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Aplicada) - Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Lisboa, 2010.

HANNA, R. A. *et al.* O uso das argilas esmectíticas da região de França, SP como adsorventes de compostos petroquímicos. *Ciência & Engenharia*, v. 15, n. 2, p. 59 -66. 2005. ISSN 0103-944X.

HAMBIR, S.; B ULAKH, N.; JOG, P. Polypropylene/clay nanocomposites: Effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic mechanical behavior. *Polymer Engineering and Science*, v. 42, n. 9, p. 1800-1807, 2002.

IAMAZAKI, E. T.; DE PAULA, M. Mecanismos de adsorção de poluentes orgânicos líquidos e gasosos em argilas brasileiras. *Tchê Química*, v. 4, n. 8, p. 11- 21, 2007.

IEEJ (Institute of Electrical Engineers of Japan), Investigating R&D Committee on Polymer Nanocomposites and their applications as dielectrics and electrical insulation. *Characteristics evaluation and potential applications of polymer nanocomposites as evolutionary electrical insulating materials*, IEEJ Technical Report No. 1148 72 (in Japanese), 2008, *apud* IMAI, T. Special Considerations for Clay-Based Materials. *In: Nelson, J. K. (ed.). Dielectric Polymer Nanocomposites*. New York: Springer Science + Business Media. Cap.3, p. 65-94, 2009

IMAI, T. Special considerations for clay-based materials. *In: Nelson, J. K. (ed.). Dielectric Polymer Nanocomposites*. New York: Springer Science + Business Media. Cap.3, p. 65-94, 2009

INSTRON. ASTM D 1238 Melt flow rates of thermoplastic by extrusion plastometer. Disponível em: <<http://www.instron.com.br/wa/solutions/astm-d1238-meltflow-rates-thermoplastics.aspx?ref=http://www.google.com.br/url>>. Acesso em: 5 janeiro 2014.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*, v. 57, n. 4, 603-619. 1984.

JAREK, F. *et al.* Caracterização de argilas naturais e quimicamente modificadas para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, 10, 2009, Foz de Iguaçu. *Anais, 10º CBPol*. Foz de Iguaçu, PR. Disponível em: <<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/41/120/41120127.pdf>>. Acesso em: janeiro 2013.

JORDAN, J. W. Organophilic clay-base thickeners. *In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS*, 10, 1961. *Clay and Clay Minerals*, v.10, n.1, p. 299-308, 1961. Disponível em: <<http://www.clays.org/journal/archive/volume%2010/10-1-299.pdf>>. Acesso em: julho 2012. DOI: [10.1346/CCMN.1961.0100125](https://doi.org/10.1346/CCMN.1961.0100125) .

JUNIOR, I. G. S. *et al.* Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 31, p. 1355-1365, 2007.

KUMODE, M. M. N. *Potencial do uso da torta de mamona (Ricinus communis L.) como matriz para produção de compósitos e nanocompósitos*. 2013. 95 f. Tese (doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

LEE, J.; KIM, J. K.; SON, Y. Evaluation of polypropylene grafted with maleic anhydride and styrene as a compatibilizer. Online: 2011. *Polym. Bull*, v. 68, p. 541-551, 2012.

LEITE, I. F. *et al.* Characterization of pristine and purified organobentonites. *J Therm Anal Calorim*, v.100, p. 563-569, 2010.

_____ ; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica*, v.54, n.331, 2008.

LIMA, A. B. T. *Aplicações de cargas minerais em polímeros*. 87 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, São Paulo, 2007.

LIMA, R. F. S. *et al.* A influência da área superficial das partículas na adsorção de elementos-traço por sedimentos de fundo: Um estudo de caso nas adjacências da cidade de Macaíba, estado do Rio Grande do Norte, Brasil. *In: SILVA, C. R. et al. (Ed.) Geologia Médica no Brasil: Efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Cap. 30, p. 204 – 211, 2006.

LIMA, T. A. de; AQUINO, K. A. Efeito plastificante e estabilizante de nanoesferas de sulfeto de antimônio na matriz do PVC exposto a radiação gama. CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 52, 2012. Recife. *Anais LII CBQ*, Recife, PE, 2012.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. *Rev. Esc. Minas*, v.54, n.2, 2001.

LOPES, C. W. *et al.* Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. *Quim. Nova*, v. 34, n.7, p. 1152-1156, 2011.

LUCAS, E. F. A.; CARANASSIOS, A.; BORLINI M. C. Estudos preliminares de caracterização da argila do vale do Mulembá – ES. *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 15., 2007, Rio de Janeiro. *Anais do XV JIC*. RJ: CETEM/MCT, 2007, 7p. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br:8080/handle/cetem/646>>. Acesso em: julho 2012.

LUZ, A. B. *et al.* Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras *In: Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo*. Cap. 2, p. 22-45, 2003.

_____. Argilas – caulinita *In: Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações*. Cap. 12, p. 255-294, 2009.

LUZ, A. B. da; BRAZ, E. Quartzo. *In: Serie Rochas e Minerais Industriais*, n. 2. CETEM – MCT, RJ, 2000. Disponível em: www.cetem.gov.br/publicacao/series_srmi/srmi-15.pdf. Acesso em: 04 de dezembro 2013.

MACHECA, A. D. *Desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica de Moçambique*. 2012, 181 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MACHT, F. *et al.* Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and –liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science*, v. 53, p. 20-26. 2011.

MANO, E. B.; MENDES. L. C. *Introdução a polímeros*, 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 2004.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterização estrutural de argilas utilizando DRX, com luz síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. *Orbital*, v. 5, n. 4, p. 249-256, 2013.

MARQUIS, D. M.; GUILLAUM, e; CHIVAS-JOLY, C. Properties of nanofillers in polymer. In: J. Cuppoletti (ed.): *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. Cap. 11, p. 261 -284, 2011. Disponível em: <<http://cdn.intechopen.com/pdfs/17194.pdf>>. Acesso em: novembro 2013.

MATTOS, I. C.; NETO, J. A.; SILVA, L. R. D. da. Caracterização das argilas caulínicas da região de Campos Sales - Ceará. *Revista de Geologia*, v. 22, n. 2, p. 226-232, 2009.

MAZROUAA, A. M. Polypropylene nanocomposites. In: Dr. F. Dogan (ed.), *Polypropylene*, cap. 14, p. 265-286, 2012. ISBN: 978-953-51-0636-4. Disponível em: <www.intechopen.com/books/polypropylene/polypropylene-nanocomposites>. Acesso em: 5 novembro 2013.

MAZUR. *Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(L-ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas*. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade da Região de Joinville, 2012.

MEIRA, J. M. L. *Argilas: O que são, suas propriedades e classificações*. Comunicação Técnica – VISA Consultores, p. X1-1-7. 2001.

MELÊNDEZ, V. M. A. *Avaliação experimental dos parâmetros de transporte em folhelhos*. 2010, 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – PP-G em Engenharia Civil da Pontifícia Universidade Católica –Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2010.

MELLO, I. S. *et al.* Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção – Uma pesquisa inovadora em universidades. *Revista de Ciências Agro-ambientais*, v.9, n. 1, p. 141-152, 2011.

MENDES, S. M. M. *Preparação de argilas para nanocompósitos de polímeros/silicatos em camadas*. 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidrio da Universidade do Aveiro, 2009.

MENEZES, J. C. V. *Preparação e caracterização de biomateriais de silicatos lamelares e polímeros através do processo de esfoliação*. 2013. 162 f. Dissertação (mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, , Rio de Janeiro, 2013.

MICROMERITICS. *ASAP2020 Operator's Manual V4.01*, 2011.

MORAES D. S. *et al.* Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the estern Amazon region, northen Brazil. *Applied Clay Science*, v.48, p. 475-480, 2010.

_____ *et al.* Caracterização físico-química da argila esmectítica da porção sul da Amazônia legal (Brasil) visando seu emprego como catalisador. CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 48. Rio de Janeiro. 2008.

MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Quim. Nova*, v. XY, n. 00, 1-4, 2013.

- MORAES, R. P. *Nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorillonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão*. 2007, 208 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia, Lorena, SP, 2007.
- MORALES, A. R. *et al.* Morphology, structure and mechanical properties of polypropylene modified with organophilic montmorillonite. *Polímeros*, v. 22, n.1, p. 54-60, 2012.
- MORELLI, F. C.; RUVOLHO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: Difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros*, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.
- MORGAN, A. Polymer-clay nanocomposites. Design and application of multi-functional materials. *Material Matters*, v.2, n.1. 2007. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_material_matters_v2n1.pdf>. Acesso Jan, 2014.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A.D. *Análise térmica de materiais*. 1 ed. Editora Artliber, 2009.
- NANOBUSINESS. Estudo da viabilidade de uma planta de insumos nanométricos para aperfeiçoamento de embalagens plásticas. *NanoBusiness® Informação e Inovação Ltda*. Rio de Janeiro: Nano Bussines. 2012, 122p.
- NÓBREGA, K. *et al.* Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, ISSN 1809-8797, v. 6, n. 2, p. 84-90, 2011. Disponível em: <www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em: 7 de outubro. 2011.
- OLIVEIRA, D. M. de. *Aplicação da Técnica de solidificação/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, S. C. 2003.
- OLIVEIRA, F. A. *Estudo dos argilominerais da formação Piranema-RJ e seu possível significado paleoclimático*. 2008, 89 f. Monografia - Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do RJ, 2008.
- OLIVEIRA JR., A. R. de. *Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos*, 2006, 163 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- OLIVEIRA, M. L. M.; AQUINO, J. A. Amostragem. *In: Sampaio, J.A., França, S.C., Braga, P.F.A. (eds.), Tratamento de Minérios Práticas Laboratoriais*, 1 ed., capítulo 1, Rio de Janeiro, CETEM, MCT, 2007.
- OLIVEIRA, M. E. R.; SOUZA, C. M. L. de. Preparação de argila do Piauí para uso em nanocompósitos: organofilização e caracterização térmica. *In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA*, 62. Natal, 2010. *Anais/resumos da 62ª Reunião Anual da SBPC*, Natal, RN, 2010. Disponível em: <<http://www.sbpcnet.org.br/livro/62ra/resumos/resumos/3749.htm>>. Acesso: junho de 2012.

OLIVEIRA, R. de B. *Obtenção de nanocompósitos a partir de polipropileno e hidrotalcita*. 2012, 35 f. TCC(Tecnólogo em Polímeros)- Curso Superior de Tecnologia em Polímeros da UEZO. Rio de Janeiro, 2012.

PAIVA, L. B. de. *Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos*. 2009. 236 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

_____; MORALES, A. R. Organophilic bentonites based on argentinean and brazilian bentonites. Part I: Influence of intrinsic properties of sodium bentonites on the final properties of organophilic bentonites prepared by solid-liquid and semisolid reactions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.29, n, 3, p. 525-536, 2012.

_____; _____; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, 2008.

_____; _____; GUIMARAES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros*, v. 16, n.2, 2006.

PARRA SOTO, J. B. P. *Determinação de la textura porosa de solidos a partir de isotermas de adsorción-desorción: Extensión y estudio comparativo de los metodos de cálculo numérico*. (Doctorado em Química) Facultad de Química da Universidad de Oviedo, Oviedo, España, 1982.

PAPINI, C. J. *Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula*. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

PATEL, H. A. *et al.* Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bull. Mater. Sc.*, v. 29, n. 2, p. 133-145, 2006.

PATRÍCIO, A. C. L. *et al.* Processo de obtenção de argila organofílica utilizando dois sais quaternários de amônio. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA 4.. Natal, 2011. *Anais 4º CNNQ*, Natal, RN, 2011. Disponível em: <www.annq.org/congresso2011/arquivos/1300327917.pdf>. Acesso em: junho 2012.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008.

PAZ, S. P. A. *et al.* Ocorrência de uma nova bentonita brasileiras nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia de Parnaíba, sul do Maranhão. *Cerâmica*, v. 57, n. 344, p.444-452, 2011.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Quim. Nova*, v. 33, n. 3, p. 579-583, 2010.

PERALTA, M. V. CH. *Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno*. 2009. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

PEREIRA, K. R. de O. *Estudo em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas*. 2008, 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

PETRY, A. *Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico*. 2011. 30 f. TCC (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

PIAZZA, D. *et al.* Obtenção de nanocompósitos de poliéster-montmorilonita (MMT) aplicados em tinta em pó, Parte 1: caracterização dos nanocompósitos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10. 2009, Foz de Iguaçu. *Anais do 10 CBPol*, PR. 2009, 7p.

PINHO, D. *Avaliação do Comportamento Térmico de Argilas da Região de Passos, MG, Visando Sua Aplicação Como Pozolanas*, 2003. 33 f. TCC (Graduação em Geologia) - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 2003.

PLATON, N. *et al.* Preparation and characterization of new products obtained by pillaring process. *Rev. Chim.* (Bucharest), v. 62, n.8, p. 799-805, 2011. Disponível em: <<http://www.revistadechimie.ro/archive.asp>>. Acesso em: outubro 2011.

PORTO, P. A.; VANIN, J. A. “Copo de /Becker” e “Terra de fuller”, dois erros correntes na nomenclatura química do Brasil. *Química Nova*, v. 16, n. 1, p. 69-70, 1993.

PORPHÍRIO, N. H.; BARBOSA, M. I. M.; BERTOLIN, L. C. Caracterização mineralógica de minérios. Parte I. In: Luz; Sampaio; França (ed), *Tratamento de Minérios*, 5ed. Cap. 3 (Parte I) p 57-84. 2010. CETEM, RJ.

PROENÇA, M. S. F. *Preparação de carvões ativados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas*. 2011, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica), Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal. 2011.

QUEIROZ, J. C. *et al.* Influencia das Propriedades de adsorventes naturais e modificados na remoção de íons Cu²⁺ e Pb²⁺ em solução. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA SEMIÁRIDO, 7. 2012, Petrolina, Anais JIC da FACEPE/UNIVASF, Petrolina: Embrapa Semiárido, 2012. Disponível em: <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/948825>>. Acesso: dezembro 2013.

RECICLA BRASIL. *Reciclagem PP: Características e Limitações*. Disponível em: <<http://reciclabrasil.net/pp.html>> Acesso em: setembro 2013.

REIS, M. T. M. C. A. dos. *Argilas/lamas portuguesas utilizadas em peloterapia: propriedades físicas e químicas relevantes*. 2005. 140 f. Dissertação (Mestrado em Minerais e Rochas Industriais) – Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2005.

ROCHA, V. de A. Obtenção de argila organofílica por adsorção de cloreto de dodeciltrimetil amônio e caracterização mineralógica. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA-CETEM, 14. 2006. *Anais, 14 JIC-CETEM*, Rio de Janeiro, 2006.

RODRIGUES, A. W. *et al.* Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira I: Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Polímeros*, v. 17, n.3, p. 219-227, 2007.

_____. Influência das variáveis de processamento na formação morfológica de nanocompósitos PP/bentonita modificada. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. 6. Campina Grande, 2010. *Anais CONEM 2010*. Campina Grande, Paraíba, 2010. Disponível em: < <http://www.abcm.org.br/pt/wp-content/anais/conem/2010/tema02.htm> > Acesso em: 19 dezembro 2013.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. da. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, v. 50, p. 190 – 196, 2004.

RODRIGUES JR., L. F. Avaliação das formas de incorporação de montmorilonita modificada e não modificada em matrizes termoplásticas e termorrígidas. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RGS, 2009.

ROSA, M. F. *etal.* Nanocompósitos de borracha natural reforçados com *nanowhiskers* de fibra de coco imaturo. In: WORKSHOP DE REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 5. São Carlos, 2009. *Anais...* São Carlos-SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009, p. 222-224. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/573813/1/AT09006.pdf>. Acesso em: jun 2013.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL J.; SING H. *Adsorption by powders and porous solids. principles, methodology and applications*, J. Rouquerol & H. Sing. Academic Press London. Great Britain. 1999.

SAKAHARA, R. M. *Estudo da formação da fase cristalina beta nos compósitos de polipropileno contendo anidrido maléico e carbonato de cálcio*. 2012, 120 f. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SALAGER, J-L.; FERNANDEZ, A. Surfactantes catiónicos y otros. In: *Cuaderno FIRP*, n.304PP, Mérida: Escuela de Ingeniería Química da Universidad de los Andes, Venezuela, 2004.

SANTOS, A. P. T. *Estudo de caso. Uma análise do processo de injeção do polipropileno para a fabricação de brinquedos infantis*. 2009, 51 f. TCC(graduação Tecnólogo em produção) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, SP, 2009.

SANTOS, K. S. dos. *Efeito das condições de Processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas*. 2011. 95 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

_____. *Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas*. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SANTOS, M. C. dos. Nanocompósitos de PHB e argilomineral montmorilonita contendo interfaces responsivas a estímulos externos. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SANTOS P. T. R. dos, *et al.* Métodos utilizados na determinação da CTC das argilas. *In*: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 23. 2011. São Pedro, SP.

SANTOS, P. S. Classificação, Nomenclatura e Identificação dos Argilominerais. *In*: E. Blücher (ed), *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2 ed, 1989, cap. 4, vol.I, São Paulo, 1989.

SANTOS, O. A. A. dos, M;G.C. da. Caracterização térmica de argilas organofílicas destinadas à remoção de óleos combustíveis. *In*: CONFERENCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTO TÉRMICO, 5. 2012, Atibaia, *Anais VI CBTTT*, 04-013, SP, Brasil (on-line).

SCAPIN, M. A. Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): Ensaio em argilominerais. 2003, 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003

SCHMAL, M. *Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química - teoria e exercícios*. 2. Ed. – Editora SYNERGIA -2009

SHERMAN, L. M. Chasing Nanocomposites. *Plastics Technology*, Nov. 2004. Disponível em: <<http://www.ptonline.com/articles/chasing-nanocomposites>>. Acesso em: 19 dezembro 2013.

SILVA, A. A. *et al.* Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *Cerâmica*, v. 53, p. 417-422, 2007.

SILVA, A. L. *et al.* Caracterização da vermiculita e obtenção da organovermiculita. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 6. Campina Grande: *Anais I CONEM 2010*. Paraíba. 2010. Disponível em: <<http://www.abcm.org.br/pt/wp-content/anais/conem/2010/PDF/CON10-1200.pdf>>. Acesso em: 10 fevereiro 2014.

SILVA, A. R.; FERREIRA, H. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, ISSN 1809-8797, v. 3, n.3, p. 01-11, 2008. Disponível em: www.dema.ufcg.edu.br/revista. Acesso em: 7 outubro 2011.

SILVA, D. L. *Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas organofílicas*. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de materiais) Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.

SILVA E. M. *et al.* Influência da concentração e purificação da argila na estrutura e permeação ao vapor de água de nanocompósitos PEBDL/Bentonita. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 23, n. 1, p. 108-114, 2013.

SILVA, I. A. *et al.* Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. *Cerâmica* v. 58, p. 317-327, 2012.

SILVA, L. A. *et al.* Avaliação por difração de raios X do processo de organofilização de uma bentonita utilizando diferentes sais quaternários de amônio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19. Campos de Jordão, 2010. *Anais 19 CBCiMat*, Campos de Jordan, SP, 2010.

SILVA, L. C. A. *Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxialcanoato/atapulgita*. 2010, 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2010.

SILVA, M. L. de G. *Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas*. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, 2011.

SILVA, M. M. *Nanocompósitos resultantes da reação de mineral argiloso com agentes sililantes- Síntese, caracterização e aplicação*. 2007, 73 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

SILVA, M. V. *Caracterização reológica da argila bentonítica derivada do intemperismo de basaltos – Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão*. Relatório Técnico-científico. Curso de Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, 2012.

SILVA, T. H. C. da, Bentonita. In: DNPM: *Sumário Mineral 2013*, v. 32, 2012.

SILVA, W. C. da. *Argila organofílica como agente microbiano para tintas*. 2012. 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

SINGLA, P.; METHA, R.; UPADHYAY, S. N. Clay modification by the use of organic cations. *Green and Sustainable Chemistry*, v. 2, p. 21-25, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2012.21004>>. Acesso em: dezembro 2013.

SOARES, A. R. *Nanocompósito de matriz polimérica termoplástica de polietileno de alta densidade com adição de nanocargas com expansão térmica baixa de Al₂Mo₃O₁₂*. 2013 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2013.

SOUTO, F. A. F. *Avaliação das características físicas, químicas e mineralógicas da matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica vermelha nos municípios de Macapá e Santana - AP*. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, PA, 2009.

SOUSA, F. K. A. *et al.* Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica. *Cerâmica*, v. 57, n. 342, p. 199-205, 2011.

SOUZA, S. F. *et al.* Nanocellulose from curaua fibers and their nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 522, p. 342-352, 2010.

SRODON, J. Chemistry of illite/smectite and end-member illite. *Clays and Clay Mineral*, v. 34, n. 4, p. 368-378, 1986.

TEXEIRA-NETO, É; TEXEIRA-NETO, Â.. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n. 3, 2009.

TEXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim. Nova*, v.24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TINO, A. A. de A.; MAIOR, R. M. S. Organofilização de uma argila montmorilonita. *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 8., 2012. Recife. *Anais do XX Congresso de Iniciação Científica (CONIC) IV CONITI e VIII JOIC*; UFPE, 2012. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfX8kAI/organofilizacao-argila-montmorilonita-alan-anderson>>. Acesso em: abril de 2012.

TOMIO, A. A mineração no MERCOSUL e o mercado da bentonita, 1999, 105 f. Dissertação (Mestrado em Administração e Política de Recursos Minerais) - Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1999.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. Polypropylene (PP) Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2013 – 2019. Disponível em: <<http://www.transparencymarketresearch.com/polypropylene-market.html>>. Acesso em: junho 2013.

UDDIN, F. Clays, nanoclays, and montmorilonite minerals. *In: Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 39, n. 12, p. 2804-2814, 2008. DOI: [10.1007/s11661-008-9603-5](https://doi.org/10.1007/s11661-008-9603-5)

VAN OLPHEN, H. *An introduction to clay colloid chemistry? For clay technologists, geologists and soil scientists*. 1963 New York: Wiley, *apud* BRUM, M. C. Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfactantes catiônicos, 2010. 128 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal de Rio de Janeiro, UFRJ/ COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

VELDE, B; MEUNIER, A. *The origin of clays minerals in soils and wathered rocks*. Berlin: Springer, 2008.

VILAR, W. C. T. *et al.* Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, REMAP, v. 4. N. 3 p. 39-47, 2009.

VIOTTI, G. C. de A. *Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: Aflatoxina B₁ e Fumonisina B₁*. 2006, 189 f. Tese (Doutor em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

VOSSSEN, C. A. *Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílicas*. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

WASCHBURGER, M. R. C. *Compósito de polipropileno com nanocarga*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

ZANINI, A. *Seleção, Purificação e modificação de argilas para aplicação em nano-sistemas 1D*. 2013. 119f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2013.

_____. *Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos*. 2008. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PR, 2008.

ZATTA, L. *Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (M)etílica de ácidos graxos*. 2010, 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

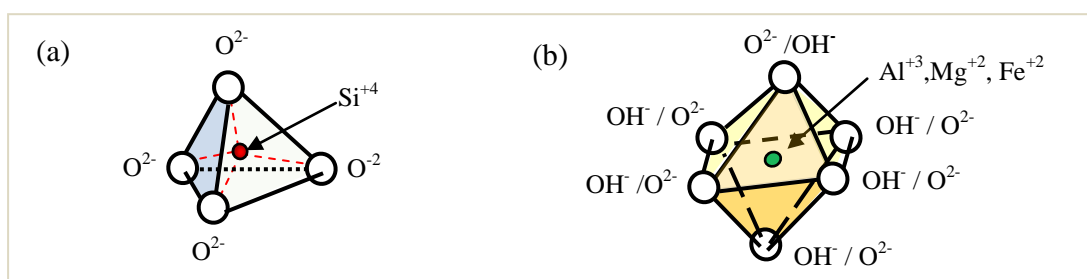
ZUBAY, G. L. *Pible Roles of clays and minerals in the origin of life*. In: _____. *Origins of life on the Earth and in the cosmos*. :2da, ed. Academic Press, cap. 20, p. 320-399, 2000.

APÊNDICE A – Argilas e argilominerais

A1. Estrutura cristalina dos argilominerais lamelares

A estrutura cristalina dos argilominerais baseia-se em duas estruturas atômicas: o tetraedro de sílica, Figura 45 (a), e o octaedro de alumina-magnésia, Figura 45(b).

Figura 45 – Representação poliédrica das unidades estruturais básicas dos argilominerais.

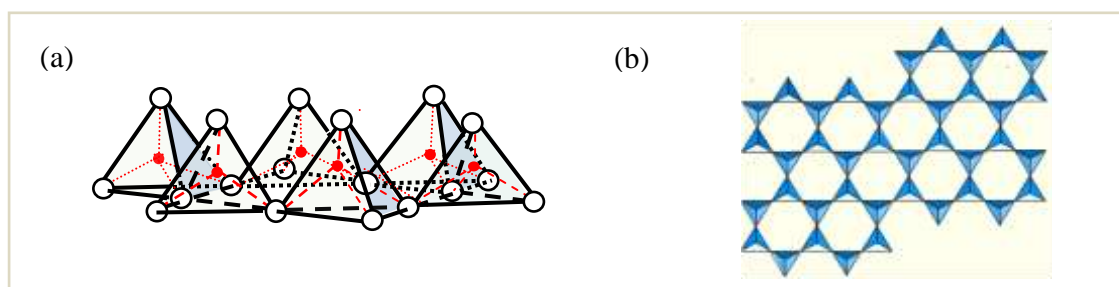


Legenda: (a) Unidade tetraédrica de sílica (SiO_4)⁴⁻: o cátion Si^{+4} coordenado a quatro átomos de oxigênios forma uma estrutura espacial tetraédrica, na qual o Si^{+4} na posição central liga-se covalentemente aos $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$, posicionados nos vértices; (b) Unidade octaédrica de Me-O-OH: o cátion metálico, Me= Al^{+3} , Mg^{+2} ou Fe^{+3} , hexacoordenado liga-se covalentemente a átomos de oxigênio ou grupamento hidroxila, formando octaedros com o cátion Me^+ ocupando a posição central e os ligantes O ou OH posicionados nos vértices do mesmo.

Fonte: Texeira-neto É.; Texeira-neto Â. (2009) e Zatta (2010).

Estas unidades estruturais se polimerizam formando folhas/camadas/lamelas. Folhas tetraédricas são formadas por tetraedros (SiO_4)⁴⁻, Figura 46.

Figura 46 – Representação esquemática da estrutura de uma folha tetraédrica.

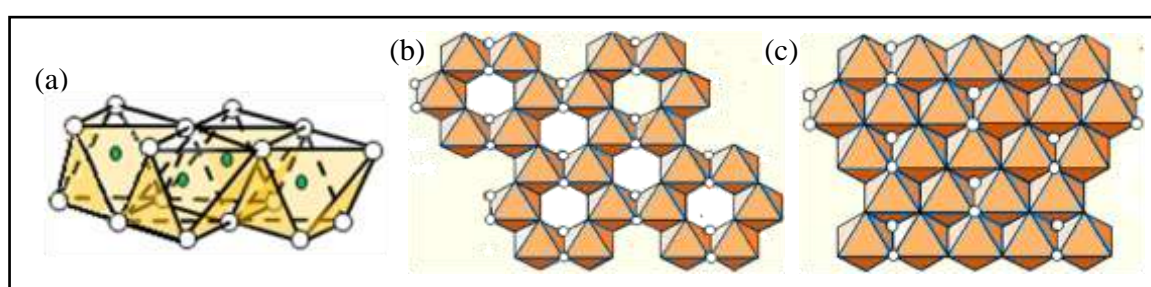


Legenda: (a) A folha tetraédrica é formada pelo compartilhamento dos O^{2-} do plano basal dos tetraedros segundo um arranjo hexagonal, que se repete continuamente, de composição geral $(\text{Si}_{3+x}\text{Al}_{1-x}(\text{OH})_{10})^{-5}$; (b) Projeção da folha tetraédrica sobre o plano dos tetraedros.

Fonte: (a) Adaptado de Texeira-neto É. e Texeira-neto Â. (2009); Zatta (2010); e (b) <http://mineral.gly.bris.ac.uk/envgeochem/pdflectures/WeatheringClayMinerals.pdf>.

As folhas octaédricas são constituídas de octaedros Me-O-OH, Figura 47. Se estiver presente alumina forma-se a estrutura da gibbsita com formula química $\text{Al}_2(\text{OH})_6$; se for a magnésia forma-se a estrutura da brucita com formula química $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. Se os cátions são trivalentes, como o Al^{+3} ou Fe^{+3} , será classificada como dioctaédrica, Figura 47(b); e se os cátions são divalentes, tais como Mg^{+2} ou Fe^{+2} , a folha será classificada como trioctaédrica, Figura 47(c).

Figura 47 – Representação esquemática de uma folha octaédrica.



Legenda: (a) Folha tetraédrica: formada pelo compartilhamento de oxigênios ou de grupos hidroxilas entre os octaedros. Podem ser de estrutura dioctaédrica ou de estrutura trioctaédrica; (b) Projeção de uma folha octaédrica dioctaédrica $(\text{Al}_2(\text{OH})_2)^{+4}$ sobre o plano dos octaedros; observando-se um vazio característico da sua estrutura; (c) Folha octaédrica trioctaédrica $(\text{Mg}_3(\text{OH})_2)^{+4}$

Fonte: Adaptado de: <<http://mineral.gly.bris.ac.uk/envgeochem/pdflectures/WeatheringClayMinerals.pdf>>

A2 – Breve descrição dos principais grupos argilominerais

A2.1 Grupo das caulinitas - Ver Figura 2(a).

Os minerais desse grupo são de estrutura 1:1 (T-O). Cada camada está formada por uma folha tetraédrica (T) de sílica e uma folha octaédrica (O) de gibbsita ligadas através de oxigênios comuns. A união entre as camadas ocorre por ligações de hidrogênio entre os O^{+2} da camada de sílica e os grupos OH^- da camada de gibbsita. Com espaços interlamelares muito estreitos, 2,79 Å, são caracterizados como não expansivos.

A espécie mais comumente achada na natureza é a caulinita; de cor branca e composição química teórica de 39,50% (Al_2O_3), 46,54 % (SiO_2) e 13,96% (H_2O) (LUZ A. *et al*, 2009). As partículas de caulinita têm forma de lamelas com contornos hexagonais tendo espessura em geral bem menor que as outras duas dimensões. As variedades de maior

desordem estrutural são as mais abundantes, apresentando apreciável substituição isomórfica, cristais menores, maior capacidade de troca catiônica, maior superfície específica e maiores plasticidade e viscosidade do que as caulinitas ordenadas (FABRIS, 2006).

A2.2 Grupo das esmectitas (montmorilonitas) - Figura 2(b)

Os minerais do grupo das esmectitas são de estrutura lamelar T-O-T ou 2:1, Nessa estrutura as camadas são constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de gibbsita ou de brucita, unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. Ligações O–O entre as camadas permitem que moléculas de água e diversos cátions possam se alojar nos espaços interlamelares, sendo caracterizados como expansivos. Significantes substituições nos sítios tetraédricos, quase sempre Si^{4+} por Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} ou Fe^{2+} e, nos octaédricos, em geral Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , ocasionalmente Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , entre muitos outros, gera excesso de carga negativa. Essas cargas negativas são compensadas por cátions, geralmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , que ocupam as posições interlamelares e que são facilmente trocados. As espécies deste grupo se diferenciam pelo grau de substituição isomórfica e pelos cátions trocáveis interlamelares presentes (PAZ *et al*, 2011).

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante desse grupo; de partículas extremamente finas e de fórmula geral, $(\text{OH})_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$, tem como principal característica, sua alta capacidade de absorver água (SILVA; FERREIRA, 2008). Na forma anidra pode atingir um espaçamento basal de 10 Å e a sua forma hidratada pode atingir até 14 Å. Se o cátion trocável for o potássio, sua estrutura assemelha-se com a mica tipo moscovita, (CASTRO, 2012).

A2.3 Grupo das ilitas -Figura 2(c),

O grupo das ilitas, minerais muito frequentes nas argilas, agrupa espécies do tipo moscovita e biotitas. Sua organização estrutural é similar a das esmectitas, exceto no que se

refere às ligações entre as unidades cristalográficas. Na folha tetraédrica $\frac{1}{4}$ do Si^{+4} é substituído pelo Al^{+3} e a folha octaédrica pode conter Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} ou Mg^{+2} . Esse “déficit” de carga positiva na folha tetraédrica conduz a um excesso de cargas negativas na camada. Essas cargas são geralmente neutralizadas por íons potássio fortemente retidas entre duas unidades. Essas ligações diminuem a expansão do material quando sujeito à hidratação, mas respondem pela boa resistência apresentada após sinterização. Suas lamelas são de forma alongadas e bordas geralmente irregulares com diâmetros que normalmente se situam entre 0,1-0,2 nm com uma distância basal de 10 Å.

A illita ou mica hidratada é o principal constituinte de muitos sedimentos argilosos, sua composição é de difícil determinação devido a que comumente são misturas físicas de materiais não expansíveis de distancia interplanar de 10 Å e de camadas mistas I/S (illita/esmectita) regulares predominantemente ilíticas (ŠRODOŇ, *et al*, 1986). Difere das micas bem cristalizadas, como a moscovita ou biotita, por ter uma menor substituição de silício por alumínio, uma menor carga estrutural, menor potássio interlamelar e menor regularidade de empilhamento das camadas; ocorre geralmente em partículas muito pequenas, e frequentemente em sedimentos (CASTRO, 2012).

A.2.4 Grupo das cloritas

As cloritas, Figura 2(d), apresentam estrutura caracterizada pela alternância regular de camadas do tipo brucita, $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{OH})_6$, e camadas 2:1 constituídas de duas folhas de siloxana, $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ alternadas entre uma folha octaédrica de brucita. O magnésio da brucita é parcialmente substituído por íons de alumínio ou férrico para neutralizar as substituições de alumínio pelo silício na camada de sílica; sendo caracterizadas como estruturas 2:1:1/ 2:2. O espaçamento basal situa-se em torno dos 1,4 nm. Encontram-se comumente na natureza intimamente ligados a outros argilominerais.

A3 Resumo esquemático das argilas comerciais

Denominações	Origem	Principal argilo-mineral constituinte	Comentários
Argila Comum/ Taguá	Sedimentário/por intemperismo.	Diversos. Comumente estratificados ilita- esmectita.	Usado em cerâmica vermelha, cerâmica estrutural, cimento (CPRM, s.d.).
Argila Refratária	Sedimentário/por intemperismo.	Caulinita	Baixos níveis de Fe, álcalis e cátions alcalino-terrosos. Usado para refratários.
<i>Ball Clay</i> / argila plástica / argila em bola	Sedimentário	Caulinita	Granulometria muito fina ($<1\mu\text{m}$). Alta plasticidade. Usado para porcelana e cerâmica branca (Meira, 2001).
Bentonita	Alteração rocha vulcânica ou sedimentária	Montmorilonita	Granulometria muito fina. Plásticas. Expansivas.
<i>Bleaching earth</i> / terra descorante/ argila clarificante/ argila adsorvente	Bentonita ativada por ácido	Montmorilonita decomposta	Adsorvem matérias corantes dissolvidas de óleos minerais, vegetais e animais (Barauna, 2006).
<i>China Clay</i> / Caulim/ Caulino	Hidrotérmico	Caulinita ou haloisita	Pouco plástica. Muito usada na indústria do papel, de borracha e tintas.
<i>Flint Clay</i>	Sedimentário com subsequente diagênese	Caulinita	Não hidratado, não plástico, usado em refratários.
<i>Fire Clay</i> / <i>under Clay</i>	Sedimentário	Caulinita	Grãos grossos. Plásticos, altamente refratários ($>1500^\circ\text{C}$) (Meira, 2001).
<i>Fuller's earth</i> / Terra Fuller	Sedimentário, residual ou hidrotérmico.	Montmorilonita. Algumas vezes Paligorsquita	Plásticas/semiplásticas; alto poder adsorvente. Cátion trocável, geralmente, magnésio (Meira, 2001).
Nanoargila	Modificada organicamente	Comumente montmorilonita	Termo usado para as argilas usadas em nanocompósitos.
Laponita	Sintético.	Tipo hectorita-Na	Obtida a partir do talco (Coelho; Santos P.; Santos H., 2007).

Fonte: Adaptado de Bergaya e Lagaly (2006, p.4)

APENDICE B – Dados utilizados no análise granulométrico

Tabela 29 - Distribuição granulométrica das argilas ALIGRA e SANTA FÉ (purificadas).

Diâmetro esférico equivalente Deq (µm)	Passante acumulado (%)	
	ALIGRA	SANTA FÉ
54,77	99,7	100,0
44,72	99,6	99,8
34,64	99,3	99,4
27,39	99,4	99,2
22,36	99,7	99,2
17,32	99,6	98,8
12,25	98,4	97,9
8,94	97,4	97,1
6,93	96,4	95,4
5,48	95,5	94,6
4,47	94,4	93,8
3,46	92,4	92,1
2,45	88,5	89,4
1,73	86,8	88,1
1,23	84,4	86,6
0,89	83,0	86,0
0,69	80,4	84,8
0,45	75,3	83,5
0,35	69,6	82,1
0,25	61,3	80,7

Fonte: O Autor, 2014

Tabela 30 - Frações contidas nas frações finas ^(a) dos solos

Fração	Faixa de tamanho (mm)
Areia ^(b)	0,06-2,0
Silte ^(c)	0,002-0,06
Argila ^(d)	<0,002

A norma ABNT NBR 06502/1995 define solos finos e as diferentes frações presentes nele: areias, siltes e argilas:

^(a) Solos finos: solos formados por partículas que passam pela peneira padrão malha no. 200 (0,075 mm);

^(b) Areias: solos não coesivos e não plásticos formados por minerais ou partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06mm e 2,0mm;

^(c) Siltes: solos que apresentam baixa ou nenhuma plasticidade, e que exibe baixa resistência quando seco o ar; suas propriedades dominantes são devidas à parte constituída pela fração silte, a qual é formada por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002mm e 0,06mm;

^(d) Argilas: solos, de granulação fina, constituídos por partículas com dimensões menores que 0,002 mm, apresentando coesão e plasticidade.

Fonte: ABNT NBR 6502/1995 – Rochas e solos.

APÊNDICE C – Tratamento dos dados de adsorção de nitrogênio (extrato de ALVAREZ ACEVEDO; ROCHA, 2013).

C.1. Método BET

Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para determinar a área superficial específica. Um dos mais utilizados rotineiramente é o método de BET. A determinação da área superficial específica pelo método BET está baseado na equação BET cuja representação linear é dada pela Eq. (E1) (CARTER; MORTLAND; KEMPER, 1986; EDQM, 2004):

$$\frac{1}{v_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{c_{\text{BET}} - 1}{v_m \cdot c_{\text{BET}}} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m \cdot c_{\text{BET}}} \quad (11)$$

onde, $v_a [\text{cm}^3/\text{g}]$ é o volume específico do N_2 adsorvido nas CNTP (273,15 K, 760 mmHg); $v_m [\text{cm}^3/\text{g}]$ é o volume específico de gás adsorvido nas CNTP para produzir uma camada monomolecular sobre toda a superfície da amostra a uma pressão parcial P [mmHg] do adsorvato N_2 em equilíbrio com a superfície a 77,4 K (ponto de ebulição do N_2); P_0 [mmHg] é a pressão de saturação do N_2 a 77,4 K; c_{BET} é uma constante adimensional relacionada com a entalpia de adsorção do N_2 sobre a amostra (primeira camada adsorvida); e P/P_0 é a pressão relativa. Os dados experimentais são utilizados pelo *software* próprio do equipamento para determinar os coeficientes de uma reta ($y = mx+b$) que segue a Eq. (11) e usando métodos de regressão linear obter v_m e c_{BET} . Levando esses valores para a Eq (11) obtém-se v_a .

C.2 Método BJ (Barrett-Joyner-Halenda).

A distribuição do tamanho de poros calcula-se pelo método BJH. O tamanho médio dos poros determina-se a partir dos picos das curvas de distribuição de tamanho de poro. O V_T é determinado transformando o volume acumulado de gás adsorvido dentro dos poros a $P/P_0 = 0,98$ (pressão relativa máxima na adsorção), em volume equivalente de N_2 líquido.

O método BJH assume que na adsorção, os poros estão totalmente preenchidos quando, $P/P_0 \approx 1$, e que na dessorção, há esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Então, em cada decréscimo da pressão o poro perde conteúdo de adsorvato líquido condensado, chamado de núcleo do poro, e perde também a espessura da camada remanescente nos poros (MICROMERITICS, 2011).

Para um dado valor da pressão é possível calcular o raio do núcleo pela equação de Kelvin, Eq. (12).

$$r = \left(\frac{-2\gamma_{LV}v_M}{RT} \times \frac{1}{\ln(P/P_0)} \right) \quad (12)$$

onde: P é a pressão de equilíbrio; γ_{LV} , é a tensão superficial líquido-vapor; v_M é o volume molar do adsorvato líquido; e r é o raio do poro.

Nessa mesma pressão relativa, uma vez evaporado o núcleo do poro, uma camada de adsorvato, cuja espessura t pode ser calculada usando a Equação de Espessura de Halsey, Eq. (13), permanece sobre as suas paredes.

$$t = 3,54[-5 / \ln(P / P_0)]^{0,333} \quad (13)$$

Deste modo pode se relacionar para cada ponto, o volume de poro com seu diâmetro, obtendo-se o gráfico de distribuição de tamanhos de poro.

C.3 Método da curva - t

Microporos são poros de tamanhos menores dos $2\mu\text{m}$. A área de microporos, a_{micro} , e o volume de microporos, v_{micro} , são determinados pelas curvas t . Nesse método, a quantidade de nitrogênio adsorvido, Q_{ads} , é colocada em gráfico em função da espessura da multicamada t em angstroms, medida sobre um material poroso padrão com constante c_{BET} comparável com o do material em análise, usando a equação de Harkins –Jura, Eq. (14)

$$t = [13,99 / (0,034 - \log(P / P_0))]^{0,5} \quad (14)$$

O volume de microporos, v_{micro} [cm^3 líquido/g] foi determinado extrapolando a curva (Q_{ads} *versus* t) obtida previamente, até sua interseção com o eixo y, e usando a Eq. (15)

$$v_{\text{micro}} = b_t [\text{cm}^3/\text{g CNTP}] \times D [\text{cm}^3 \text{ líquido}/\text{cm}^3 \text{ CNTP}] \quad (15)$$

onde :

- b_t é o ponto de interseção da curva Q_{ads} *versus* t extrapolada, com o eixo y;
- $D = 0,0015468$ é o fator de conversão de densidade.

A área dos microporos, a_{micro} [m^2/g], é simplesmente a diferença entre a área superficial total e a área externa, a_{se} [m^2/g], determinada através da Eq. (16),

$$a_{\text{se}} = \frac{m_t [\text{cm}^3/\text{g} - A \text{ STP}] \times 10^{10} \text{ \AA}^3/\text{m} \times D [\text{cm}^3 \text{ líquido} / \text{cm}^3 \text{ STP}]}{F \times (10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)} \quad (16)$$

na qual:

- m_t é o coeficiente angular da reta no gráfico N_{ads} *versus* t;
- $F = 1,000$ é o fator de correção da área superficial para N_2 ; e
- D foi já definido na Eq. (9).

APÊNDICE D – Procedimentos de Medição do Índice de fluidez

A indústria de materiais plásticos utiliza o índice de fluidez, mais conhecido por sua sigla em inglês - MFI (*Melt Flow Index*), como ferramenta básica de controle de qualidade e aceitação dos seus produtos oferecidos. Este índice é usado para verificar se a grade do plástico cumpre com os requerimentos de fluidez exigidos para sua aplicação. Comumente utilizado para poliolefinas.

A norma ASTM 1238 cobre as medições da taxa de extrusão de resinas fundidas através de uma matriz padronizada (2,095x 8mm) sob condições de temperatura e carga prescritas, assim como também o tempo de medição e a posição do pistão de ensaio dentro do cilindro de fusão. (INSTRON, s.d.).

O procedimento descrito a seguir é o mais comumente usado. Coloca-se matriz (*die*) e o pistão de ensaio, e ajusta-se a temperatura indicada para o polímero segundo a Tabela 31: 230 °C para o polipropileno. Ligar o equipamento e deixar aquecer até a temperatura desejada. Atingida essa temperatura, deixar o sistema se estabilizar (tempo de espera: aproximadamente 15 minutos). Pesar as amostras, entretanto.

Após do período de espera, retirar o pistão e carregar a amostra dentro do canal de extrusão com ajuda de um funil. Em seguida, compactar a amostra para evitar formação de bolhas. Deve observar que toda a operação deve levar no máximo um minuto.

Colocar o pistão com a carga indicada na Tabela 31 (2,16kg para o polipropileno) aplicada à sua extremidade superior e deixar fundir a amostra (4 minutos). O material é extrudido através do bocal pela força da massa que atua sobre o pistão. O pistão irá descendendo enquanto a amostra funde-se.

Fazer o primeiro corte quando a marca inferior do pistão atingir a borda do cilindro. Repetir os cortes a cada t segundos (ver Tabela 32, tempo de corte t) enquanto a marca superior do pistão não atinge a borda do cilindro. Recomenda-se descartar o material do primeiro corte assim como os fios que saem com bolhas.

Terminado a coleta de fios, limpar o canal do forno, a matriz e o pistão com flanela. Pesar os fios cortados com balança de precisão de 0,001 g, Calcular o índice de fluidez para cada corte efetuado.

Na Tabela 30 se apresentam os valores para as condições do ensaio para três polímeros incluindo o polipropileno.

Tabela 30 – Condições do ensaio MFI para alguns polímeros

Polímero	Temperatura (°C)	Carga (kg)
PE	125/190 / 210	0,325 ou 2,16 / idem ou 10,0 ou 21,6 / 12,5
PP	230	2,16
OS	190 / 200 / 230	5,0/5,0/1,2 ou 3,8

Fonte: http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula4g.html

Na Tabela 31 se mostram os pesos e tempos de corte recomendados para os ensaios de MFI.

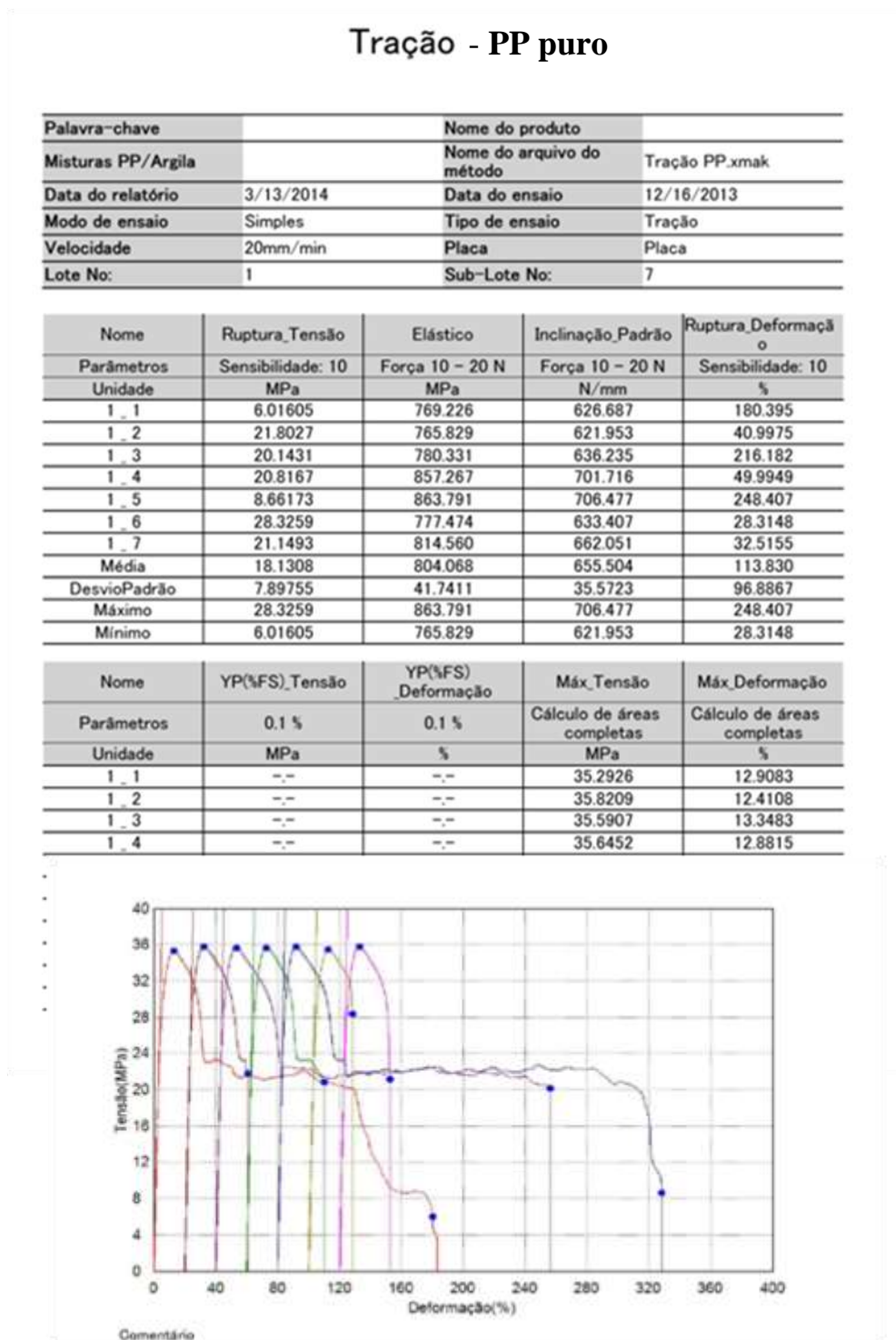
Tabela 31 – Pesos e tempos de corte recomendados para os ensaios de MFI

Faixa de MFI (min)	Peso da amostra (g)	Tempo de corte (s)
0,1 - 0,5	3 – 5	240
0,5 - 1,0	4 – 6	120
1,0 - 3,5	4 – 6	60
3,5 -10	6 – 8	30
> 10	6 – 8	5 – 15

Fonte: http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula4g.html

APÊNDICE E – Diagramas tensão-deformação

Figuras 48 – Diagramas Tensão –deformação do PP puro



Fonte: O Autor, 2014

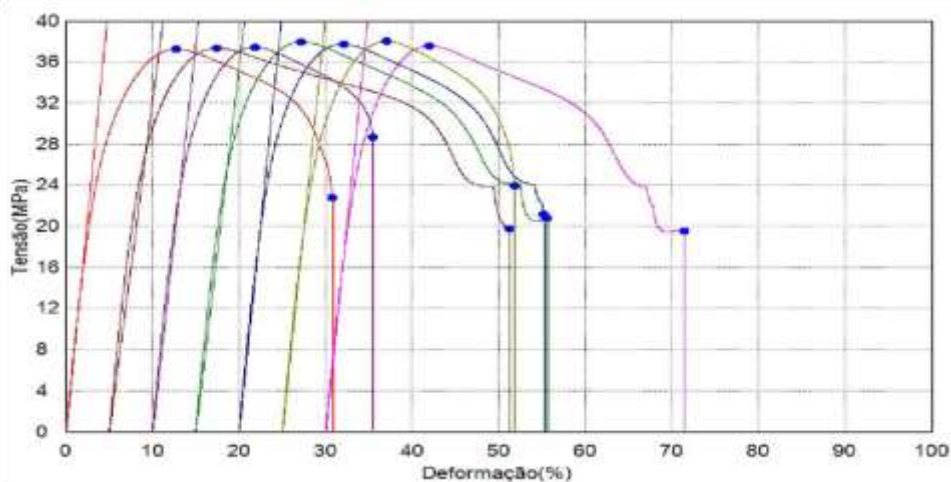
Figuras 49 – Diagramas Tensão –deformação da composição 89/10/01-AA1

Tração - 89/10/01-AA1

Palavra-chave		Nome do produto	
Misturas PP/Argila		Nome do arquivo do método	Tração PP.xmak
Data do relatório	3/12/2014	Data do ensaio	2/7/2014
Modo de ensaio	Simples	Tipo de ensaio	Tração
Velocidade	20mm/min	Placa	Placa
Lote No:	1	Sub-Lote No:	7

Nome	Ruptura_Tensão	Elástico	Máx.Tensão	Máx.Deformação
Parâmetros	Sensibilidade: 10	Força 10 - 20 N	Cálculo de áreas completas	Cálculo de áreas completas
Unidade	MPa	MPa	MPa	%
1_1	22.8228	850.763	37.2307	12.7749
1_2	19.7480	647.464	37.3342	12.4689
1_3	28.6844	759.636	37.4307	11.9088
1_4	20.7480	715.054	37.9534	12.2168
1_5	21.1595	828.692	37.7253	12.0623
1_6	23.9682	814.718	38.0213	12.0436
1_7	19.5419	833.184	37.5592	12.0261
Média	22.3818	778.502	37.6078	12.2145
DesvioPadrão	3.20414	74.8275	0.30414	0.30553
Máximo	28.6844	850.763	38.0213	12.7749
Mínimo	19.5419	647.464	37.2307	11.9088

Nome	YP(%FS)_Tensão	YP(%FS)_Deformação	Ruptura_Deformação
Parâmetros	0.1 %	0.1 %	Sensibilidade: 10
Unidade	MPa	%	%
1_1	--	--	30.8149
1_2	--	--	46.2222
1_3	--	--	25.4288
1_4	--	--	40.6103
1_5	--	--	35.2090
1_6	--	--	26.8570
1_7	--	--	41.4661
Média	--	--	35.2298
DesvioPadrão	--	--	7.89862
Máximo	--	--	46.2222
Mínimo	--	--	25.4288



Figuras 49 – Diagramas Tensão –deformação do 89/10/01-AA1

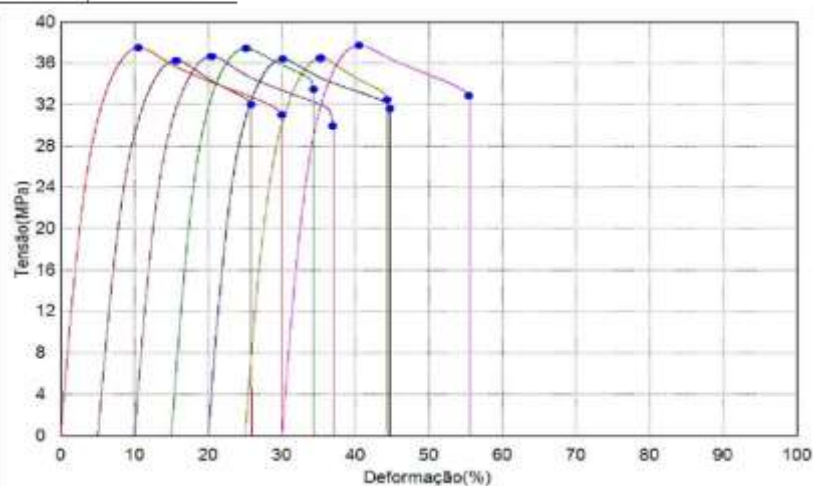
Tração - 85/10/05-AA1

Palavra-chave:		Nome do produto:	
Misturas PP/Argila		Nome do arquivo do método:	Tração PP.xmak
Data do relatório:	3/12/2014	Data do ensaio:	2/7/2014
Modo de ensaio:	Simples	Tipo de ensaio:	Tração
Velocidade:	20mm/min	Placa:	Placa
Lote No:	1	Sub-Lote No:	7

Nome	Ruptura_Força	Ruptura_Tensão	Ruptura_Deslocame nta	Elastico
Parâmetros	Sensibilidade: 10	Sensibilidade: 10	Sensibilidade: 10	Força 10 - 20 N
Unidade	N	MPa	mm	MPa
I_1	1245.30	31.0050	14.9878	883.852
I_2	1287.74	32.0118	10.4255	668.979
I_3	1197.70	29.9147	13.4952	785.767
I_4	1342.48	33.4785	9.67410	990.400
I_5	1278.75	31.8147	12.3477	806.011
I_6	1301.88	32.4912	9.67115	763.754
I_7	1307.81	32.8462	12.7408	940.806
Média	1280.24	31.9090	11.9060	834.224
DesvioPadrão	46.8941	1.19519	2.04462	110.777
Máximo	1342.48	33.4785	14.9878	990.400
Mínimo	1197.70	29.9147	9.67115	668.979

Nome	Máx.Tensão	Máx.Deformação	YP(Points)_Força	YP(Points)_Tensão
Parâmetros	Cálculo de áreas completas	Cálculo de áreas completas	3 Pontos	3 Pontos
Unidade	MPa	%	N	MPa
I_1	37.4758	10.5690	1505.03	37.4726
I_2	36.2838	10.8577	1459.55	36.2829
I_3	36.6676	10.4970	1467.98	36.6654
I_4	37.3937	10.1682	1499.42	37.3921
I_5	36.3815	10.1154	1471.56	36.3815
I_6	36.4932	10.3489	1461.97	36.4865
I_7	37.7056	10.5018	1501.28	37.7054
Média	36.9144	10.4083	1480.97	36.9124
DesvioPadrão	0.59029	0.20476	20.0370	0.59066
Máximo	37.7056	10.8577	1505.03	37.7054
Mínimo	36.2838	10.1154	1459.55	36.2829

Nome	YP(Points) Deformação
Parâmetros	3 Pontos
Unidade	%
I_1	10.5156
I_2	10.6910
I_3	10.3903
I_4	10.0948
I_5	10.1154
I_6	10.1756
I_7	10.4482
Média	10.3473
DesvioPadrão	0.22565
Máximo	10.6910
Mínimo	10.0948



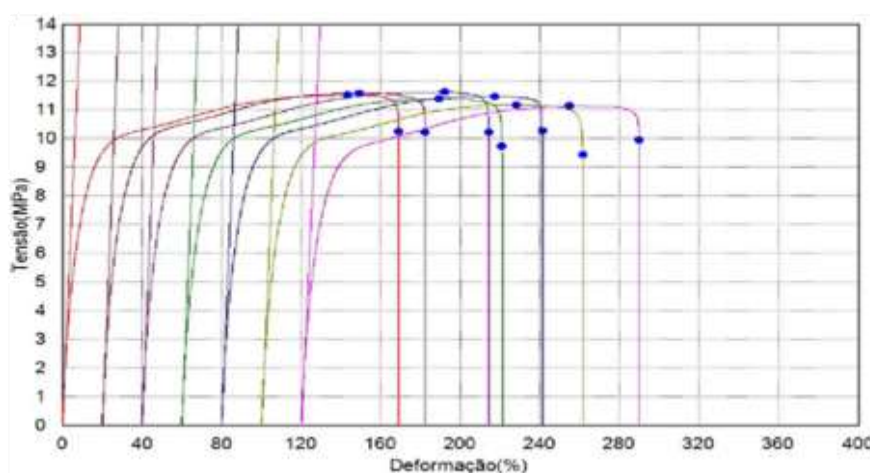
Figuras 48 – Diagramas Tensão –deformação do PP puro e das misturas

Tração - 89/10/01-AA3

Palavra-chave		Nome do produto	
Misturas PP/Argila		Nome do arquivo do método	Tração PP.xmak
Data do relatório	3/12/2014	Data do ensaio	2/14/2014
Modo de ensaio	Simples	Tipo de ensaio	Tração
Velocidade	20mm/min	Placa	Placa
Lote No:	1	Sub-Lote No:	7

Nome	Ruptura_Tensão	Elástico	Ruptura_Deformação	YP(%FS)_Tensão
Parâmetros	Sensibilidade: 10	Força 10 – 20 N	Sensibilidade: 10	0.1 %
Unidade	MPa	MPa	%	MPa
1_1	10.2469	164.016	169.025	--
1_2	10.2248	175.966	162.428	--
1_3	10.2127	177.482	174.248	--
1_4	9.72384	178.036	160.942	--
1_5	10.2718	172.235	161.185	--
1_6	9.43213	162.485	161.473	--
1_7	9.96120	149.875	169.753	--
Média	10.0105	168.585	165.579	--
DesvioPadrão	0.32406	10.3636	5.35484	--
Máximo	10.2718	178.036	174.248	--
Mínimo	9.43213	149.875	160.942	--

Nome	YP(%FS)_Deformação	Máx_Tensão	Máx_Deformação
Parâmetros	0.1 %	Cálculo de áreas completas	Cálculo de áreas completas
Unidade	%	MPa	%
1_1	--	11.5289	143.105
1_2	--	11.5832	129.115
1_3	--	11.6234	152.155
1_4	--	11.3771	129.102
1_5	--	11.4712	137.278
1_6	--	11.1693	128.127
1_7	--	11.1328	134.760
Média	--	11.4123	136.235
DesvioPadrão	--	0.19547	8.86210
Máximo	--	11.6234	152.155
Mínimo	--	11.1328	128.127



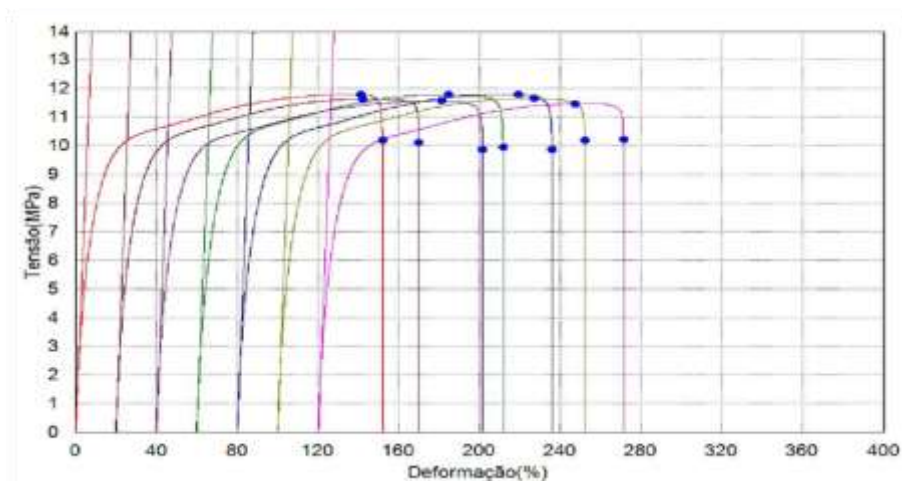
Fonte: O Autor, 2014

Tração - 85/10/05-AA3

Palavra-chave		Nome do produto	
Misturas PP/Argila		Nome do arquivo do método	Tração PP.xmak
Data do relatório	3/12/2014	Data do ensaio	2/14/2014
Modo de ensaio	Simplex	Tipo de ensaio	Tração
Velocidade	20mm/min	Placa	Placa
Lote No:	1	Sub-Lote No:	7

Nome	Ruptura_Tensão	Elastico	Ruptura_Deformação	Máx_Tensão
Parâmetros	Sensibilidade: 10	Força 10 - 20 N	Sensibilidade: 10	Cálculo de áreas completas
Unidade	MPa	MPa	%	MPa
1_1	10.2040	175.319	151.986	11.7950
1_2	10.1260	190.332	149.948	11.6423
1_3	9.86414	188.143	161.673	11.5768
1_4	9.94208	185.701	151.660	11.7804
1_5	9.88267	185.597	155.948	11.7929
1_6	10.2037	193.260	152.168	11.6458
1_7	10.2290	182.472	151.275	11.4758
Média	10.0645	185.832	153.523	11.6727
Desvio Padrão	0.16221	5.81164	4.03746	0.12290
Máximo	10.2290	193.260	161.673	11.7950
Mínimo	9.86414	175.319	149.948	11.4758

Nome	Máx_Deformação	YP(%FS)_Tensão	YP(%FS)_Deformação
Parâmetros	Cálculo de áreas completas	0.1 %	0.1 %
Unidade	%	MPa	%
1_1	141.120	--	--
1_2	122.242	--	--
1_3	141.153	--	--
1_4	124.794	--	--
1_5	139.188	--	--
1_6	127.162	--	--
1_7	127.548	--	--
Média	131.887	--	--
Desvio Padrão	8.25531	--	--
Máximo	141.153	--	--
Mínimo	122.242	--	--



ANEXO A – Separação de argila e silte para análises de raios x (Manual de Métodos de análise do solo, EMBRAPA, 1997)

25.1 Princípio

Velocidade de queda de partículas em meio viscoso sob ação da gravidade a uma dada densidade. As partículas grosseiras (areias) são separadas por tamização, enquanto argila e silte por tempo de sedimentação.

25.2 Procedimento

- Pesar 50g de solo e colocar em coqueteleira. Adicionar 300ml de água e 20ml de solução de NaOH N ou 20 ml de Calgon.
- Colocar a coqueteleira no agitador elétrico de alta rotação (stirrer), por 5 minutos. Deixar em repouso por uma noite. Agitar por 10 minutos.
- Passar o conteúdo através de peneira de 20cm de diâmetro e malha de 0,053mm. Lavar o material retido na peneira com água e completar o volume da proveta até o traço de aferimento.
- Agitar a suspensão durante 20 segundos, movimentando verticalmente um bastão, tendo na sua extremidade inferior um disco de acrílico de 5cm de diâmetro, contendo vários orifícios.
- Decorridas 24 horas, introduzir na proveta, a uma profundidade fixa de 20cm a partir do traço de referência, um tubo plástico de pequeno diâmetro, cheio de água, e sifonar a argila para cápsula de porcelana.
- Colocar a cápsula em estufa calibrada a 45°C, onde se processará a concentração da argila, em estado pastoso, ou secagem final.
- Descartar o resto da argila que ficou em suspensão na proveta e iniciar a operação de purificação do silte retido na proveta, lavando com água.

- Completar o volume a 1 litro, agitar e descartar a suspensão coloidal, após 45 minutos, até que, num intervalo de 20 minutos, todo o silte decante e não permaneça nenhum vestígio de argila na proveta.
- Transferir o silte para cápsula de porcelana, através de jatos de água, descartar o excesso de água e colocar para secar em estufa a 45°C.

25.3 Reagentes

Solução de NaOH N - pesar 40g de NaOH, dissolver em água e elevar a 1l.

Solução de hexametáfosfato de sódio - dissolver 35,7g do hexametáfosfato em água , adicionar 7,94g do carbonato de sódio anidro e elevar a 1l.

Antunes & Barreto (1982); Antunes et al. (1975); EMBRAPA (1979).

ANEXO B - ASTM C-837-87: Standard test method for methylene blue index of clay)

This test method covers the measurement of the adsorption of methylene blue dye by clay, which is calculated as a methylene blue index for clay.

Apparatus

1. Balance, accurate to 0.01 g.
2. Mixer
3. pH meter
4. Beaker, 600 mL
5. Buret, 25 mL
6. Medicine Dropper or Glass Stirring Rod
7. Filter Paper, Baroid No. 987

6. Remove a drop of the slurry, using the dropper or the glass stirring rod, and place on the edge of the filter paper.
7. Observe the appearance of the drop on the filter paper. The end point is indicated by the formation of a light blue halo around the drop. Continue adding the methylene blue solution to the slurry in 1.0 mL increments with 1 to 2 min of stirring after each addition, then testing, until the end point is reached.

Reagents

1. Methylene Blue Solution (1mL = 0.01 meq) – Store in darkness
2. Sulfuric Acid (0.1 N)

After the end point is reached, continue stirring for 2 min and retest.

Calculation

Procedure

1. Weight out 2.00 g of dried clay and place in the 600 mL beaker. If the clay cannot be tested immediately after drying it should be stored in a suitable desiccator.
2. Add 300 mL of distilled water to the beaker and stir with the mixer until the clay is uniformly dispersed.
3. Determine the pH of the slurry and add sufficient sulfuric acid to bring the pH within the range from 2.5 to 3.8. Continue stirring while the pH is being adjusted and continue stirring for 10 to 15 min after the last addition of acid.
4. Again test the slurry for pH, adding additional acid if necessary to restore the pH to the 2.5 to 3.8 range.
5. With the slurry still under the mixer, fill the buret with the methylene blue solution, add 5 mL of the solution to the slurry, and stir 1 to 2 min.

1. Calculate the methylene blue index as follows:

$$\text{MBI} = E \times V \times 100 / W$$

where MBI is methylene blue index for clay in meq/100g clay, E is milliequivalents of methylene blue per milliliter (1mL = 0.01 meq), V is milliliters of methylene blue solution required for the titration, and W is grams of dry material.

The calculations may be facilitated by using a multiplication factor where the specimen size is 2.00 g and the methylene blue titrating solution is 0.01N:

$$\text{MBI} = 0.01 \times V \times 100 / 2 = 0.5 V$$

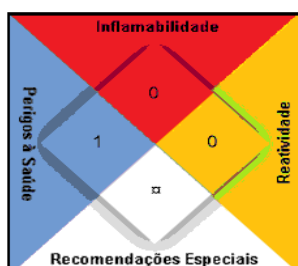
2. Record the methylene blue index for the clay.

ANEXO C - Folhas de Dados

FISP *Ficha de Informação de Segurança do Produto*

Nome Comercial
Dehyquart® A
Identificação

FISP 978
Nome Químico Cloreto de Cetil Trimetil Amônio
Sinônimo(s) Cetrimonium chloride
Família Química Sal orgânico
Peso Molecular 320.02
Fórmula C9H42NCl
CAS 112-02-7

Diamante de Hommel

Componentes de Risco

Nome Químico	CAS	% Operação	Lim. Tolerância
Água	7732-18-5	ND	NE
Cloreto de Cetil Trimetil Amônio	112-02-7	25%	NE

Propriedades

Aparência e Odor Líquido límpido incolor, inodoro.
Densidade do Vapor ND
% Voláteis NA
Ponto de Congelamento ND
Ponto de Fluidez NA
Pressão de Vapor NA
Solubilidade em Água ilimitada
Solub. Outros Solventes ND
Densidade Relativa ~1 g/cm³
pH 5,5-7,5 sol1%
Ponto de Ebulição ND
Ponto de Fusão NA
Taxa de Evaporação ND

Sintomas de Exposição

Ingestão I O princípio ativo é perigoso se ingerido
Inalação O princípio ativo é perigoso se inalado. Vapores são irritantes para o trato respiratório
Contato com a Pele O princípio ativo líquido é irritante cutâneo.
Contato com os Olhos O princípio ativo líquido é irritante ocular

Riscos à Saúde

Efeitos Agudos Vapores do princípio ativo são irritantes para olhos, nariz e garganta. O líquido é irritante para a pele e olhos
Efeitos Crônicos Não especificado.
Condições Agravadas Não especificado

PRIMEIROS SOCORROS

Ingestão Se a vítima estiver consciente, dê 2-3 copos de água. Não induza o vômito. Consulte um médico.
Inalação Remover a vítima para local arejado. Persistindo a irritação consulte um médico.
Contato com a pele Remover vestes e sapatos contaminados. Lavar as partes afetadas com água e sabão.
Contato com os Olhos Persistindo a irritação consulte um médico.
 Lavar em água corrente, elevando as pálpebras ocasionalmente. Persistindo a irritação consulte um médico



Folha de Dados

Rev. 3 - Maio/07
H 501 HC

Polipropileno H 501 HC

Subfamília:

Homopolímero

Descrição:

O H 501 HC é um homopolímero de baixo índice de fluidez especialmente desenhado para aplicações que necessitam elevadíssima rigidez com boa processabilidade. Produto atóxico, apresenta excelente resistência química e propriedades de barreira.

Aplicações:

Peças injetadas de elevada rigidez, Filme para linhas de conversão de elevada rigidez.

Processo:

Moldagem por Injeção.
Extrusão de Filmes Biorientados.

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230° C/2,16kg)	D-1238-L	g/10 min	3,5

Propriedades Típicas - PP:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade(23°C)	D-792A	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	2,08
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MPa	38
Alongamento no Escoamento	D-638	%	9
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	93
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	31
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	°C	62
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	D-648	°C	110
Temp. de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	160

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação para polímeros de olefinas do 21 CFR, seção 177.1520 do FDA Food and Drugs Administration . Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ - Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover a oxidação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação comprometem a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. O uso destes aditivos implica a perda das garantias de desempenho descritas neste documento.