

PREPARAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS ESTÁVEIS TERMICAMENTE PARA SEREM EMPREGADAS COMO CARGAS EM NANOCOMPÓSITOS DE PET

I. F. Leite¹, A. P. S. Soares², S. M. L. Silva³, O. M. L. Malta⁴

Av. Professor Luiz Freire, S/N, Cidade Universitária, 50740-540, Recife – PE,

itaflm@yahoo.com.br

¹PGMTR/CCEN/UFPE, ²UAEMA/CCT/UFCG, ³UAEMA/CCT/UFCG,

⁴DQF/CCEN/UFPE

RESUMO

A estabilidade térmica de argilas modificadas organicamente é determinante para o processamento por fusão de nanocompósitos poliméricos, especialmente, do poli(tereftalato de etileno)(PET). Assim a utilização de sais orgânicos com alta estabilidade térmica é fator essencial para obtenção de argilas organofílicas com elevadas propriedades térmicas. Este trabalho tem como finalidade avaliar a influência dos modificadores orgânicos a base de alquil amônio e dois diferentes sais, alquil fosfônio e aril fosfônio, na modificação orgânica da argila bentonita visando melhorar as propriedades térmicas para utilização como carga na preparação de nanocompósitos, onde temperaturas em torno de 260 °C serão empregadas. Como os sais quaternários de amônio, comumente empregados na modificação orgânica de silicatos em camadas se decompõem quando temperaturas acima de 200 °C estão envolvidas, os sais quaternários de fosfônio apresentam-se como uma alternativa para a obtenção de argilas organofílicas estáveis termicamente. Neste estudo uma argila bentonita (AN) proveniente da Bentonit União Nordeste/PB foi purificada e, em seguida, modificada com os sais orgânicos mencionados acima. As argilas organofílicas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Os resultados mostraram que as amostras modificadas com os sais a base de fosfônio apresentam-se com maior estabilidade térmica do que o sal alquil amônio.

Palavras-chave: sais orgânicos, argilas organofílicas, estabilidade térmica.

INTRODUÇÃO

A bentonita consiste num potencial silicato em camadas para a produção de nanocompósitos. Mas um dos grandes problemas associado com o uso desta é a presença usual de impurezas não argilosas como quartzo, feldspato, gipsita, albita, halita, calcita, pirita, carbonatos de sódio e outros^(1,2). Contudo, tratamento de purificação vem sendo empregado em bentonitas como uma etapa necessária e de grande importância para garantir reprodutibilidade nos resultados⁽²⁾. Porém, estas

bentonitas contêm ainda matéria orgânica como impurezas intrínsecas que não são completamente eliminadas durante procedimento de purificação^(1,3). A presença deste contaminante orgânico pode afetar a troca catiônica dos cátions presentes no espaçamento lamelar da argila por moléculas do sal orgânico durante organofilização da mesma. Conseqüentemente, eles podem indiretamente afetar as interações polímero/argila, e assim a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final pode ser dificultada. Portanto, a purificação capaz de remover seletivamente matéria orgânica das bentonitas é fundamental e está sendo realizado na bentonita Argel 35, empregada neste estudo como carga na preparação de nanocompósitos poliméricos segundo método descrito por Camargo *et al.* (1986)⁽⁴⁾. Neste tipo de nanocompósito, a carga geralmente é um silicato em camadas como montmorilonita, principal constituinte das bentonitas. Uma vez que os silicatos em camadas são hidrofílicos e a distância entre as camadas de silicato (distância interplanar basal) é muito pequena, é difícil para as cadeias poliméricas hidrofóbicas penetrar entre as camadas do silicato. Portanto, é necessário introduzir modificadores orgânicos para que a superfície do silicato se torne hidrofóbica e a distância interplanar basal aumente. Geralmente, isto pode ser feito por reações de troca iônica com cátions surfactantes^(5,6).

Os compostos alquil amônio são os comumente empregados na modificação orgânica da bentonita. Um dos problemas associado com a utilização destes sais é a baixa estabilidade térmica quando temperaturas acima de 200 °C estão envolvidas na síntese ou processamento do polímero, podendo ocorrer decomposição e gerar efeitos negativos no produto final⁽⁷⁾. Contudo, sais à base de imidazólio, piridínio e fosfônio são reportados na literatura como sendo mais estáveis termicamente e ideais para a preparação de nanocompósitos onde elevadas temperaturas são usadas no processamento por fusão ou polimerização *in situ* ^(2,8-10). Patel *et al.* (2007)⁽¹⁰⁾ modificaram organicamente a montmorilonita com vários sais à base de alquil fosfônio, dentre eles, o brometo de tributil hexadecil fosfônio, que é objeto de estudo neste trabalho, que além de maior estabilidade térmica (~ 300 °C) este surfactante favoreceu numa maior abertura no espaçamento lamelar da argila do que as demais organofílicas, permitindo a inserção de cadeias poliméricas nas galerias da mesma. Este trabalho tem como finalidade preparar e caracterizar bentonitas organofílicas estáveis termicamente para ser empregada como carga na preparação de nanocompósitos poliméricos a base de PET.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi empregada uma bentonita Argel 35 (AN), fornecida pela Bentonit União Nordeste - Paraíba/Brasil. Esta bentonita apresentou uma capacidade de troca de cátions (CTC) de 92 meq/100 g de argila conforme método descrito na literatura⁽¹⁶⁾ e diâmetro médio de partícula inferior a 45 μm . Os reagentes químicos, peróxido de hidrogênio (Vetec), acetato de sódio e ácido acético (CAQ Química) foram usados como recebidos no tratamento de purificação da bentonita AN. Os sais orgânicos brometo de cetil trimetil amônio (A; PM de 364,45 g/mol), brometo de tributil hexadecil fosfônio (F; PM de 507,65 g/mol) e brometo de tetrafenil fosfônio (FA; PM 419,31 g/mol), fornecidos pela Vetec e Aldrich, respectivamente, foram usados na modificação orgânica da argila purificada.

Purificação da bentonita

A purificação da bentonita AN foi conduzida de acordo com o procedimento descrito por Camargo *et al.* (1986)⁽⁴⁾. A bentonita foi dispersa em uma solução tampão acética de pH ~ 5 , e após a adição do peróxido de hidrogênio 30 %, a dispersão foi mantida em repouso por 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, foi aquecida a 50 ± 5 °C e mantida nesta temperatura por cerca de 72 h. Terminada a reação, a amostra foi lavada com água destilada e centrifugada a 2400 rpm por 15 min. Por fim, os sólidos obtidos foram secos em estufa de secagem a 60 °C por 24 h e passados em malha 325 para serem caracterizados e transformados em argilas organofílicas. A argila purificada foi codificada como AP.

Modificação orgânica das bentonita

A bentonita purificada (AP) foi modificada organicamente com os sais orgânicos alquil amônio (C), alquil fosfônio (F) e aril fosfônio (FA) por reação de troca iônica. Dispersões aquosas de 2 % de argila foram aquecidas a aproximadamente 70 ± 5 °C. A estas dispersões foram adicionadas 100 % dos sais A, F e FA em quantidades equivalentes à capacidade total de troca catiônica da argila. As dispersões foram mantidas sob agitação mecânica por 30 minutos a 3000 rpm. Passado este tempo, permaneceram em repouso por 24 h à temperatura ambiente, sendo então, filtradas,

lavadas com água destilada para remover o excesso de sal, secas em estufa de secagem a 60 ± 5 °C por um período de 48 h. Por fim, os sólidos foram desagregados e passados em peneira ABNT nº 325. A bentonita modificada com os sais C, F e FA foram codificadas como APOC, APOF e APOFA, respectivamente.

Análise Química

A análise química das argilas, natural (AN) e purificada (AP), foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku, modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh. Os resultados foram expressos sob a forma de óxidos.

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho das argilas foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro BRUKER, modelo IFS66 com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução máxima de 4 cm^{-1} . As amostras de argilas foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,050 g de argila e 0,070 g de KBr prensados a 5 toneladas por 30 segundos.

Difração de Raios X

As medidas de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$ Å), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA. As argilas, natural e purificada, foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 30,0°, enquanto, que as argilas organofílicas foram examinadas entre 1,5 e 10°. A velocidade de varredura foi de 2°/min.

As amostras de argila foram utilizadas na forma de pó com granulometria inferior a 45 μm . O espaçamento basal d_{001} da argila foi calculado com base na Lei de Bragg mostrada na Equação 1⁽²⁾.

$$d_{001} = \lambda / 2 \sin\theta \quad (1)$$

Onde: d_{001} é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em (nm);

λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ de 0,1542 nm;

θ é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita em (graus).

Análise Termogravimétrica

As análises de TG foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando-se em torno de 15 mg de amostra, panelas de platinas, taxa de aquecimento de 10 °C/min, a um fluxo de 50mL/min, temperatura de 25 a 900 °C sob atmosfera de ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de análise química das argilas não modificadas organicamente AN e AP estão reportados na Tabela 1. Estas argilas apresentaram altos níveis de SiO₂ e Al₂O₃, indicando que uma grande quantidade de montmorilonita está presente nestas bentonitas⁽¹¹⁾. A análise química mostra também a presença de óxidos metálicos como Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O e os percentuais de perda ao rubro. A argila AP apresentou uma diferença em todos os percentuais referidos quando comparado com a argila AN. A maior perda ao rubro apresentada pela argila AP pode ser atribuída à presença de resíduos insolúveis como carbonatos, sulfatos e fosfatos provenientes dos reagentes químicos empregados no processo de purificação, já que, de acordo com Souza Santos (1989)⁽¹⁾ a perda ao rubro é proveniente das perdas de água intercalada, de coordenação, de hidróxidos, componentes voláteis, carbonatos, sulfatos e fosfatos.

Tabela 1 - Análise química das argilas, natural (AN) e purificada (AP).

AMOSTRAS	AN	AP
SiO ₂	41,88	37,21
Al ₂ O ₃	10,53	9,11
Fe ₂ O ₃	12,73	9,02
FeO	1,44	4,06
SO ₃	4,09	8,06
TiO ₂	1,77	2,66
K ₂ O	0,73	1,26
P ₂ O ₅	0,88	0,98

Na₂O	0,15	0,69
MgO	0,85	0,63
CaO	4,03	0,50
ZrO₂	0,43	0,38
ZnO	0,02	0,08
MnO	0,04	0,06
CuO	-	0,05
Cl	0,48	0,03
NiO	0,02	0,03
SrO	0,10	0,03
Y₂O₃	0,02	0,03
Ga₂O₃	0,01	0,02
Rb₂O	0,01	0,01
P.F.	19,61	24,68
TOTAL	99,84	99,56
Fe₂O_{3t}	14,31	13,48

A Figura 1 apresenta os espectros das argilas não modificadas AN e AP. Observa-se para todas as argilas uma banda na faixa de 3800–3620 cm⁻¹ atribuída às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxílico próprio da argila⁽¹²⁾. Na região entre 3556 – 3402 cm⁻¹ e entre 1739 – 1600 cm⁻¹ observa-se deformações de estiramento do grupo OH e deformação angular do grupo H-O-H, respectivamente, referentes à água adsorvida presente na esmectita^(13,14). Observam-se também bandas na região entre 1111 - 1033 cm⁻¹ próprias da montmorilonita, características das ligações Si-O e entre 903 e 451 cm⁻¹ correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato^(15,16). Verifica-se na argila não modificada (AN) a presença de discretas bandas em 2920 – 2851 cm⁻¹ associadas à matéria orgânica. No entanto, após tratamento de purificação estas bandas foram parcialmente removidas. A posição e a forma destas bandas não variaram com a purificação e modificação orgânica das argilas. Observa-se ainda (Figura 1) o surgimento de bandas na bentonita AP em 1427 e 1553 cm⁻¹ relacionadas possivelmente a presença de resíduos insolúveis oriundos do processo de purificação como carbonatos e deformação assimétrica do grupo CH₃, respectivamente⁽¹⁷⁾.

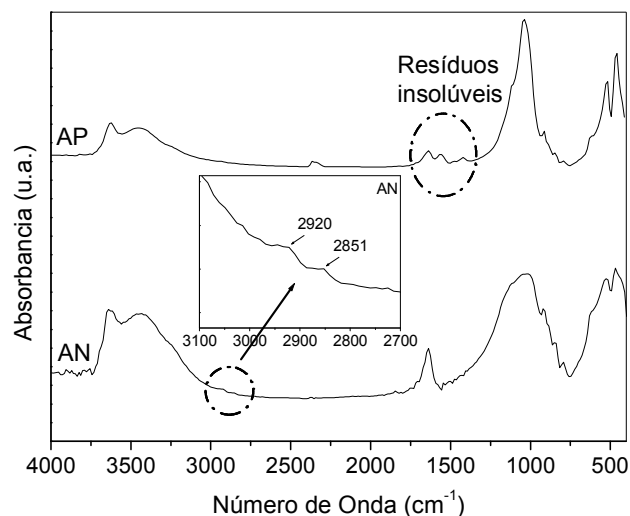


Figura 1 – Espectros das argilas não modificadas AN e AP.

A Figura 2 mostra os espectros dos sais orgânicos C, F e FA e das argilas modificadas com os respectivos sais (APOC, APOF e APOFA). Observa-se o surgimento de duas bandas na faixa de 2924 – 2851 cm^{-1} , correspondentes aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo CH_2 e a presença de uma banda na região de 1478 - 1441 cm^{-1} correspondente à deformação assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 . Isto indica a presença dos surfactantes alquil amônio (C) e alquil fosfônio (F) nas argilas devido ao surgimento de bandas de estiramento na mesma faixa das apresentadas pelos sais orgânicos puros. Por outro lado, estes modos vibracionais não foram observados na argila APOFA como era de se esperar, uma vez que o sal orgânico FA, ou seja, o brometo de tetrafenil fosfônio, apresenta apenas grupos substituintes do tipo fenil. Isto sugere a obtenção de argilas organofílicas para os três casos^(13,14,18-20).

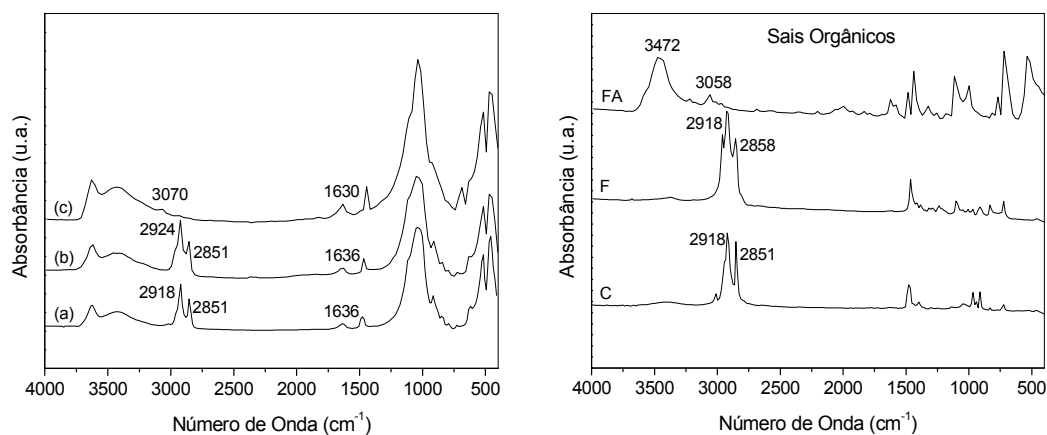


Figura 2 – Espectros da argila purificada modificada com os sais C, F e FA, APOC (a), APOF (b) e APOFA (c), respectivamente e dos sais orgânicos.

A Figura 3 mostra os difratogramas das argilas AN e AP. De acordo com os difratogramas fica evidenciado que montmorilonita (M) é o argilomineral predominante das bentonitas AN e AP. Caulinita (C) e quartzo (Q) estão presentes na bentonita AN como impurezas⁽²¹⁻²²⁾. O difratograma da bentonita purificada AP mostra uma redução considerável no teor de caulinita. Portanto, o tratamento de purificação da argila resultou não só na remoção de matéria orgânica como também na redução do mineral acessório caulinita. Além disso, observa-se que a estrutura da argila praticamente não variou com o procedimento de purificação, corroborando com os resultados de FTIR.

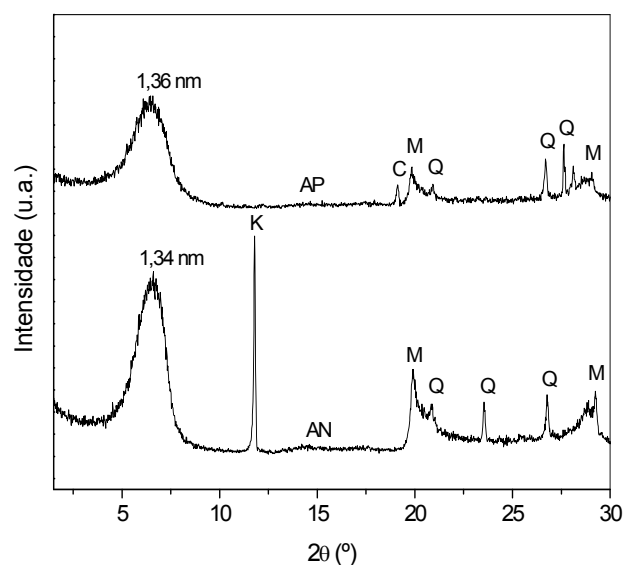


Figura 3 – Difratogramas das argilas não modificadas AN e AP.

Os difratogramas da argila AP modificada organicamente (Figura 4) mostram que os valores da distância interlamelar basal da argila (d_{001}) AP aumentaram após o processo de organofilização. Os aumentos foram de 41, 82 e 34 % para APOC, APOF e APOFA, respectivamente. Estes dados confirmam a intercalação dos cátions orgânicos no espaçamento basal das argilas e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas⁽¹⁸⁾. Dentre as três argilas organofílicas, observou-se que a argila modificada com o sal F apresentou maior valor de d_{001} (Figura 4). Conforme reportado por Klapysa *et al.* (2001)⁽²³⁾ e Yui *et al.* (2002)⁽²⁴⁾ o aumento no espaçamento basal de argilas organofílicas depende do comprimento das cadeias alquílicas e da densidade de empacotamento, além do arranjo conformacional da molécula do surfactante entre as camadas da argila. Resultados semelhantes foram reportados por Patel *et al.* (2007)⁽¹⁰⁾. Eles mostraram que a

modificação orgânica de argilas com o sal brometo de tributil hexadecil fosfônio recobre eficientemente a superfície da argila, resultando na diminuição das forças de ligação entre as camadas da mesma e, favorecendo, portanto, num maior espaçamento basal.

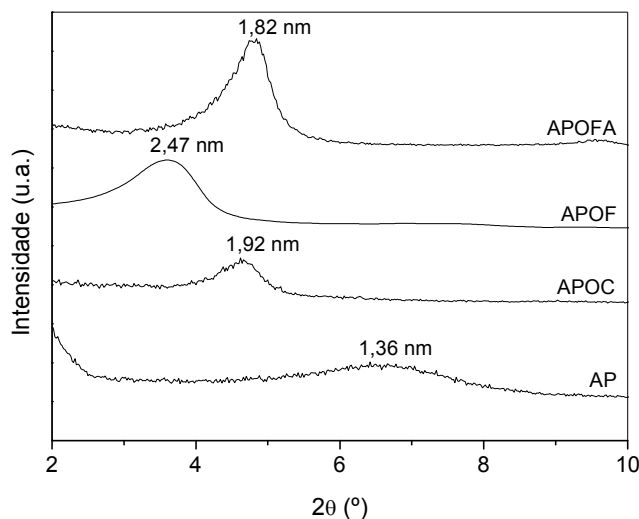


Figura 4 – Difratogramas da argila AP e desta modificada com os sais C, F e FA.

As curvas termogravimétricas das argilas não modificadas estão mostradas na Figura 5. Os valores percentuais das perdas de massa correspondentes à perda de água residual foram de aproximadamente 6,67 % (74 °C) e 10,25 % (71 °C) para as argilas AN e AP, respectivamente (Tabela 2). A perda de massa correspondente a desidroxilação do aluminossilicato foi de aproximadamente 3 % (em torno de 700 °C) para as duas argilas^(9,11). A argila purificada AP apresenta também uma segunda perda de massa na faixa de 200 a 500 °C. Esta perda pode ser atribuída aos resíduos insolúveis provenientes do processo de purificação conforme já evidenciado pelos dados de análise química, FTIR e DRX.

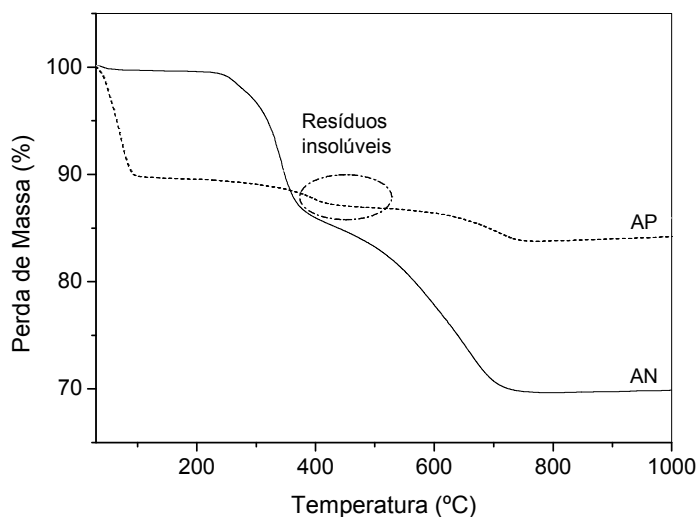


Figura 5 – Curvas termogravimétricas das argilas não modificadas AN e AP.

Tabela 2 – Perdas de massa das argilas não modificadas AN e AP.

Amostras	1ª Etapa		2ª Etapa	
	Água residual		Deshidroxição	
	T _{Dmax} (°C)	Perda de Massa (%)	T _{Dmax} (°C)	Perda de Massa (%)
AN	74,02	6,67	720,25	3,63
AP	71,52	10,25	708,93	3,69

A Tabela 3 apresenta as perdas de massa para a argila AP modificada com os sais orgânicos alquil amônio (A), alquil fosfônio (P) e aril fosfônio (FA). De acordo com a Tabela 3 fica evidenciada que os percentuais de água nas argilas organofílicas foram inferiores ao apresentado pela argila purificada AP (Figura 5 e Tabela 2), indicando que o caráter hidrofílico da argila foi sensivelmente reduzido com a modificação orgânica⁽¹³⁾. Observa-se também que, para as argilas organofílicas, as temperaturas em que ocorrem as perdas de água livre são inferiores às apresentadas pela argila não modificada. Uma explicação para tal comportamento pode ser dada em termos da natureza hidrofóbica do surfactante⁽²⁵⁾, especialmente, para a argila AP modificada com o sal alquil fosfônio (APOF).

Os percentuais de surfactantes nas argilas organofilizadas com o sal alquil amônio foram superiores aos apresentados pelas argilas organofilizadas com os sais F e FA.

Entretanto, a maior estabilidade termooxidativa foi apresentada pelas argilas organofilizadas com os sais F e FA. Isto era esperado uma vez que os sais à base de fosfônio são mais estáveis termooxidativamente do que o alquil amônio (Tabela 3). De acordo com Xie *et al.* (2001)⁽²⁶⁾ a estabilidade térmica de argilas organofílicas depende do tipo de cátion orgânico, comprimento e número de cadeias alquílicas. De uma forma geral, todas as argilas organofilizadas neste estudo podem ser empregadas na preparação de nanocompósitos à base de PET, utilizando a técnica de intercalação por fusão, pois de acordo com a Tabela 3, as temperaturas de decomposição de todas elas são superiores a temperatura de processamento do PET (260 °C). Contudo, as argilas modificadas com o sal alquil fosfônio e aril fosfônio são as mais indicadas para o processamento em elevadas temperaturas já que esta se decompõe em temperaturas superiores a 340 °C. A elevada estabilidade térmica de argilas organofilizadas com o sal a base de alquil fosfônio também foi reportada na literatura^(9,10,27,28). Observa-se ainda a presença de água no sal aril fosfônio (FA). Este sal apresenta um temperatura de perda de água em torno de 85 °C e 7 % de perda de massa.

Tabela 3 - Perdas de massa dos sais orgânicos e argilas organofílicas.

Amostras	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	Perda de água residual		Perda de sal orgânico		Perdas de água de hidroxilas e resíduos carbonáceos	
	T _{Dmax} (°C)	%	T _{Dmax} (°C)	%	T _{Dmax} (°C)	%
Sal C	-----	-----	283,11	93,65	-----	-----
APOC	50,55	3,24	275,15	21,57	652,51	11,99
Sal F	-----	-----	393,23	98,47	-----	-----
APOF	47,68	1,19	346,54	14,37	587,78	16,79
Sal FA	85,06	7,09	469,32	86,13	-----	-----
APOFA	53,91	3,47	450,85	3,37	618,07	23,78

T_{Dmax} – temperatura de decomposição máxima.

Conclusões

Podemos concluir que o tratamento de purificação removeu parcialmente a matéria orgânica presente em quantidade discreta na argila não modificada AN. Contudo, a argila AP modificada organicamente com os sais alquil fosfônio e aril fosfônio apresentaram-se significativo aumento na estabilidade termooxidativa quando comparada com a argila AP modificada com o sal alquil amônio. Isto sugere que as argilas organofílicas APOF e APOFA podem ser empregadas como carga na preparação de nanocompósitos polímero/bentonita intercalados por fusão.

Referências bibliográficas

- [1] SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. Ed. Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989. v. 1.
- [2] UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. 1ª Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom. 2004. v. 1.
- [3] VELASCO, J. I.; ARDANUY, M.; MIRALLES, L.; ORTIZ, S.; MASPOCH, M. L.; SÁNCHEZ-SOTO, M.; SANTANA, O. Poly(propylene)/PET/undecyl ammonium montmorillonite nanocomposites. Synthesis and characterization, **Macromol. Symp.**, v. 221, p. 63-73, 2005.
- [4] CAMARGO, A. O.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, **Mineralógica e Física de Solos**, Instituto Agrônomo, p. 44-47, 1986.
- [5] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, **Polymer**, v. 43, p. 5915-5933, 2002.
- [6] LERTWIMOLUN, W.; VERGES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, **Polymer**, v.46, p.3462-3471, 2005.
- [7] GUAN, G.; Li, C.; ZHANG, D. Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/organomontmorillonite nanocomposite fibers, **J. Appl. Polymer Sci.**, v. 95, p. 1443-1447, 2005.
- [8] XIE, W.; GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochim. Acta**, v. 367-368, p. 339-340, 2001.
- [9] HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. K. G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. **Appl. Clay Sci.**, v. 35, p. 180-188, 2007.

- [10] PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability, **Appl. Clay Sci.**, v. 35, p. 194-200, 2007.
- [11] SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 Ed. Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1992. v. 2.
- [12] AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, **Thermochimica Acta**, v. 409, p. 3-11, 2004.
- [13] MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies, **Vibrational Spectrosc.**, v. 31, p. 1-10, 2003.
- [14] XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide, **Spectrochim. Acta Part A**, v. 61, p. 515-525, 2005.
- [15] MENDIOROZ, S.; PAJARES, J. A.; BENITO, J.; PESQUERA, C.; GONZÁLES, F.; BLANCO, C. Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 para H2 type of hysteresis, **Langmuir**, v. 3(5), p. 676-681, 1987.
- [16] MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H. J.; MOOG, H. C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, **Appl. Clay Sci.**, v. 20, p. 255-271, 2002.
- [17] COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLAY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, Third Edition, Academic Press, 1990.
- [18] RODRÍGUEZ-SARMIENTO; D. C.; PINZÓN-BELLO; J. A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, **Appl. Clay Sci.**, v. 18, p. 173-181, 2001.
- [19] KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, **J. Phys. Solids**, v. 65, p. 441-445, 2004.
- [20] MADJAN, M.; MARYUK, O.; PLASKA, A.; PIKUS, S.; KWIATKOWSKI, R. Spectral characteristics of the bentonite loaded with benzyldimethyloctadecylammonium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide and dimethyldioctadecylammonium bromide, **J. Molec. Struc.**, 2007. In Press.
- [21] MOORE, D. M., REYNOLDS, R. C. **X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2. Ed. Oxford New York. Oxford University Press, 1997.
- [22] KOH, S; DIXON, J. B. Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene, **Appl. Clay Sci.**, v. 18, p. 111-122, 2001.

- [23] KLAPYTA, Z.; FUJITA, T.; IYI, N., Adsorption of dodecyl and octadecyltrimethylammonium ions on smectite and synthetic micas, **Appl. Clay Sci.**, v. 19, p. 5-10, 2001.
- [24] YUI, T.; YOSHIDA H.; TACHIBANA H.; TRYK, D.A, Inoue H. Intercalation of Polyfluorinated Surfactants into Clay Minerals and the Characterization of the Hybrid Compounds. **Langmuir**, v.18, p. 891-896, 2002.
- [25] LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, **Solid State Ionic**, v. 22, p. 43-51, 1986.
- [26] XIE, W.; GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochim. Acta**, v. 367-368, p. 339-340, 2001.
- [27] XIE W.; XIE R.; PAN W-P.; HUNTER D.; KOENE B.; TAN L-S.; VAIA R. Stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. **Chem. Mater.**, v. 14(11), p. 4837-4845, 2002.
- [28] AVALOS F.; ORTIZ J.C.; ZITZUMBO R.; LÓPEZ-MANCHADO M.A.; VERDEJO R.; ARROYO M., Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber. **Appl. Clay Sci.**, v.43, p. 27-32, 2008.

PREPARATION OF ORGANOCLAYS THERMALLY STABLE TO BE EMPLOYED AS FILLER IN PET NANOCOMPOSITES

Abstract

Thermal stability of organically modified clays is fundamental to melt processing polymer nanocomposites, especially, poly(terephthalate ethylene) (PET). However, the use of organic salts with high thermal stability is factor essential to obtaining of organoclays with great thermal properties. This work has as purpose to evaluate the influence of organic modifier based on alkyl ammonium, alkyl phosphonium and aryl phosphonium, in the clay organic modification visa to improve thermal properties to use as filler in nanocomposites preparation, where temperatures at about 260 °C will be employed. The most common, and commercially available, surfactants used for cation exchange reactions with montmorillonites, rendering them organophilic, are quaternary ammonium salts, that when present as cations in montmorillonite, typically begin degradation at above 200 °C. However, organoclays prepared with quaternary alkyl phosphonium salts may be potentially useful for the organoclays preparation stable thermally. In this study bentonite clay (AN) from Bentonit União Nordeste/PB was purified and organically modified with the organic salts reported above. Organoclays were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and analysis termogravimetry. The results shown that the samples modified with the salts based on phosphonium presented higher thermal stability that the alkyl ammonium salt.

Keywords: organic salts, organoclays, thermal stability.