



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0601384-8 B1

(22) Data do Depósito: 16/03/2006

(45) Data de Concessão: 17/05/2016
(RPI 2367)



(54) Título: MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS E ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS

(51) Int.Cl.: B01J 20/12; C04B 20/02

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

(72) Inventor(es): ADAIR RANGEL DE OLIVEIRA JÚNIOR, INEZ VALÉRIA PAGOTTO YOSHIDA, MARIA DO CARMO GONÇALVES

"MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA
EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS E ARGILA EXPANDIDA
COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS"

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção trata de um novo método de se obter uma argila expandida a partir do tratamento químico de uma argila virgem com um aminoalquil silano, e da argila expandida propriamente dita.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

10 Argila é uma rocha finamente
dividida, constituída essencialmente por argilominerais,
podendo conter outros minerais como calcita, dolomita,
gibbsita, quartzo, aluminita, pirita e etc., matérias
orgânicas e outras impurezas. As argilas são minerais
15 geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de
alumínio hidratados, podendo conter outros elementos, como
magnésio, ferro, sódio, potássio, lítio e etc. [SANTOS P. S.
Tecnologia de argilas: Aplicada as argilas brasileiras. v.
1, Edgard Blucher LTDA, 1975.].

20 Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica, distribuição granulométrica de suas partículas, teor em eletrólitos de íons trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de matéria orgânica, e textura.

25 Variações na natureza química e estrutural entre as argilas proporcionam a estes materiais aplicações em diversos campos. As aplicações mais comuns e importantes industrialmente estão nas indústrias de papel, plástico e borrachas. As argilas também são utilizadas por

suas propriedades catalíticas e por sua habilidade de absorver gorduras e outras matérias orgânicas [COSTANZO, P. M. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Introduction. Clay and Clays Minerals, v. 49, n. 5, p. 372-373, 2001.]. As características de intumescimento e adsorção, bem como as propriedades coloidais e reológicas, podem ser otimizadas e ajustadas para atender as aplicações de interesse [BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. Applied Clay Science, v. 19, p. 1-3, 2001.].

Entre os principais métodos de se modificar um argilomineral encontram-se: adsorção, reação de troca catiônica, recobrimento com ânions inorgânicos e orgânicos, enxertia de compostos orgânicos, reações com ácidos, polimerização interlamelar e intrapartícula, delaminação e reagregação das partículas da argila, e tratamentos físicos como liofilização, ultra-som e plasma [BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. Applied Clay Science, v. 19, p. 1-3, 2001.].

Os "argilominerais" cristalinos podem ser divididos em duas classes gerais:

Com estrutura lamelar - também denominados silicatos em folha ou filossilicatos; que ainda podem ser sub-divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos; b) camadas 2:1 ou trifórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:1 se deve ao número de camadas de tetraedro de óxido de silício (SiO_4) e de octaedros de óxido de alumínio, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral.

Com estrutura fibrosa - que são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorskita, este último também chamado atapulgita.

A estrutura lamelar é apresentada pela maioria dos "argilominerais"; estes materiais ainda podem ser subdivididos com base nas seguintes propriedades:

- na distância interplanar basal de 0,7 nm nos argilominerais 1:1 (caulinita); de 1 nm nos argilominerais 2:1 na forma anidra e de 1,4 nm nos argilominerais na forma hidratada;
- no grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária;
- na possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância interplanar basal;
- no tipo de arranjo cristalográfico ao longo dos eixos, que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

O principal grupo de compostos lamelares são os minerais argilosos denominados filossilicatos (phyllos em grego significa folha). São formados por camadas constituídas por tetraedros de sílica e octaedros de óxido de alumínio ou de outro metal. A espessura das lamelas está em torno de 1 nm, e as dimensões laterais destas variam de nanômetros a várias micra. As lamelas encontram-se empilhadas, e as forças que mantêm esta estrutura são relativamente fracas, sendo possível a intercalação de pequenas moléculas entre elas, por um processo simples.

Nas posições tetraédricas pode haver substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , e nas posições octaédricas o cátion Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} ou outro. Quaisquer que sejam os cátions, as
 5 camadas podem estar desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas.

Os argilominerais do grupo da
 10 montmorilonita apresentam a fórmula geral $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, e são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As folhas são contínuas nas direções *a* e *b*, segundo as coordenadas
 15 cristalográficas, e estão empilhadas umas sobre as outras. Quando argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta, chegando a separá-las totalmente quando as
 20 distâncias interplanares ficam superiores a 4 nm. Nessas condições, os cátions interlamelares são susceptíveis de serem trocados por outros cátions por reações químicas estequiométricas.

As ligações fracas entre as
 25 lamelas e o elevado grau de substituição isomórfica tornam fácil a clivagem em meio líquido das partículas de argilominerais montmoriloníticos. Desses fatos, resulta que as partículas de montmorilonita em geral são de pequeno diâmetro e extremamente finas; por isso não tem sentido

A incorporação de reduzidas quantidades de argila a um termoplástico ou elastômero aumenta a rigidez e a temperatura de deflexão, melhora a estabilidade dimensional e a aparência do produto final.

5 Devido à redução da capacidade calorífica e do aumento da condutividade térmica, a produtividade pode ser aumentada em muitos tipos de processamentos. As argilas são muitas vezes adicionadas para conferir ao polímero novas propriedades funcionais, tais como retardante de chamas [RABELLO, M. S.,

10 Aditivação de polímeros. Artliber, São Paulo, 2000.] e [KARGER-KOCSIS, J. Polypropylene - structure, blends and composites. Vol. 3, Chapman & Hall, London, 1995.].

Dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação, dois tipos de

15 nanocompósitos podem ser obtidos [ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering, v. 28, p. 1-36 (2000).].

Nanocompósito com estrutura intercalada ocorre quando a

20 cadeia polimérica (algumas vezes mais do que uma) está intercalada entre as lamelas de um silicato lamelar, resultando em uma morfologia de multicamadas bem ordenada, com alternância de camadas inorgânicas e poliméricas.

Nanocompósito com estrutura delaminada ocorre quando as

25 lamelas das argilas estão dispersas uniformemente como entidades individuais em uma matriz polimérica contínua.

Difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão são técnicas usualmente empregadas na caracterização estrutural de

nanocompósitos. A difração de raios-X é usada para identificar as estruturas intercaladas. Em tais nanocompósitos, se a estrutura multicamada é bem preservada, pode-se determinar os espaçamentos interlamelares. A
5 intercalação do polímero aumenta os espaços interlamelares, levando o pico de difração a menores ângulos.

Em nanocompósitos que apresentam estrutura delaminada, nenhum pico de difração da argila é visível no difratograma porque o valor das
10 distâncias entre as lamelas é elevado, ou ainda porque os planos (001) da argila não apresentam nenhuma ordem estrutural. Neste caso, a microscopia eletrônica de transmissão é especialmente útil para caracterizar a morfologia destes nanocompósitos.

15 Várias estratégias têm sido usadas na preparação de nanocompósitos. Os quatro principais processos são:

Esfoliação-adsorção - A argila é delaminada em lamelas individuais usando um solvente em
20 que o polímero (ou pré-polímero no caso de polímeros insolúveis) é solúvel. O polímero então adsorve sobre as lamelas delaminadas, e quando o solvente é evaporado, as lamelas se reajustam, formando uma estrutura de multicamadas.

25 *Intercalação por polimerização in situ* - Nesta técnica, a argila é intumescida com o monômero e a formação do polímero ocorre entre as lamelas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento ou por irradiação, através da difusão de um

iniciador apropriado, ou ainda por um iniciador orgânico ou por um catalisador fixado através de troca catiônica entre as camadas, antes da etapa de intumescimento pelo polímero.

Intercalação no estado fundido

- 5 - A argila é misturada ao polímero fundido. Sob estas condições, e quando a superfície das lamelas é suficientemente compatível com o polímero escolhido, o polímero pode penetrar no espaço entre as lamelas e formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Esta técnica não
10 requer o uso de solvente.

Síntese em matriz polimérica -

- A argila é sintetizada *in situ* a partir de seus precursores em uma solução aquosa contendo o polímero que age como molde para a formação das camadas. Esta técnica tem sido
15 amplamente usada para a síntese de nanocompósitos de dupla camada, e tem sido adaptada para polímeros solúveis em água.

- Os processos convencionais de obtenção de nanocompósitos polímero/argila envolvem a intercalação por monômeros apropriados com subsequente
20 polimerização (intercalação por polimerização *in situ*), ou a intercalação via solução (esfoliação-adsorção). Em muitos polímeros importantes tecnologicamente, esses caminhos convencionais são limitados, uma vez que a obtenção de monômeros apropriados ou de sistemas polímero-solvente-carga
25 compatíveis é bastante limitada.

Desde a possibilidade demonstrada primeiramente por Giannelis e colaboradores [VAIA, R. A.; GIANNELIS E. P. Lattice of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates.

Macromolecules, v. 30 p. 7990-7999, 1997.] de se obter nanocompósitos diretamente por intercalação do polímero fundido, este método se tornou o principal meio de obtenção destes materiais, por ser a alternativa mais eficiente, simples e econômica. Além do mais, é uma técnica ambientalmente apropriada e compatível com processos industriais por não utilizarem solventes.

O polímero fundido é misturado com a argila de forma a permitir a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila. Dependendo do grau de penetração do polímero entre as lamelas, os nanocompósitos são obtidos com estruturas variando de intercalada à delaminada. Materiais poliméricos resultantes de uma expansão finita das lamelas produzem nanocompósitos intercalados. Quando a penetração das cadeias poliméricas é suficiente para aumentar a distância interlamelar, a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as mesmas, obtém-se um nanocompósito delaminado, onde as lamelas passam a se comportar como entidades individuais dispersas na matriz polimérica.

Em sistemas imiscíveis, que correspondem tipicamente os dos compósitos poliméricos, a interação inadequada entre seus constituintes resulta em baixas propriedades mecânicas, físicas e térmicas pouco úteis. Por outro lado, quando há interações adequadas entre os mesmos, ocorre uma maior dispersão da carga inorgânica e, portanto, melhorias nestas propriedades [SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A

review form preparation to porcessing. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.].

As argilas em seu estado natural apresentam em sua superfície um elevado caráter polar. Obviamente, são compatíveis com polímeros hidrofílicos como, por exemplo, poliamidas, poli(óxido de etileno) e poli(álcool vinílico) [SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review form preparation to porcessing. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.]. Para alcançar uma melhor compatibilidade com outras matrizes poliméricas, é comum o uso de tratamento químico das argilas.

Na literatura o método mais usado é o de troca iônica dos cátions (tipicamente sódio) presentes na superfície das lamelas dos argilominerais, por surfactantes catiônicos tais como alquilamônio (sais de amônio primário, secundário, terciário, quaternário e etc.) e alquilfosfônio [SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review form preparation to processing. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.].

Os grupos alquila ligados ao átomo de hidrogênio podem ser semelhantes ou diferentes, ou ainda podem estar substituídos em parte por grupos benzila ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) ou fenila (C_6H_5), ou por grupos funcionais.

Esta modificação por sais de amônio introduz um caráter hidrofóbico à argila, reduzindo sua tensão superficial, e conseqüentemente melhorando a característica de molhabilidade pela matriz polimérica. Além disso, este tipo de modificação aumenta o espaçamento

and Characterization of Maleated Polyethylene/Clay Nanocomposites. Polymer, v. 42, p. 9819-9826, 2001.].

Em alguns outros casos, as argilas são também tratadas quimicamente com organossilanos para promover uma melhor compatibilidade com a matriz polimérica. Em teoria, apenas uma monocamada de silano recobrindo toda a superfície da carga seria necessária para promover uma ótima adesão ao polímero. Nesse caso, se a área superficial da carga e a área de molhabilidade do silano são conhecidas, a quantidade para se obter uma monocamada pode ser calculada.

$$\% \text{ de silano} = \frac{\text{área superficial da carga}}{\text{área de molhabilidade do silano}} \times 100$$

15

Nas patentes relatando o tratamento químico de argilas com organossilanos, como os aminopropilsilanos, é recomendado o emprego de 0,1 a 2,0% de agente modificador, em relação à massa da argila [ROSENQUIST, N. R. Thermoplastic polycarbonate resins reinforced with silane treated fillers. Int Cl^{3B22} C08L 069/00; C08J 003/00. US 4,357,271. 31 Dec 1980, 2 Nov 1992.], [HYDE; T. J. Filled polyamide compositions with silanes and sulfonamides. Int Cl^{3B22} C08L 077/06. US 4,399,246. 6 Aug 1982, 16 Aug 1983.], [JEFFs, D. G. Filled elastomer compositions. Int Cl^{3B22} C09C 001/28. US 4,427,452. 2 Sep 1982, 24 Jan 1984.], [DIECK; R. L.; Wambach, A. D. Modified polyester composition. Int Cl^{3B22} C08K 000/00. US 4,467,057. 13 May 1983, 21 Aug. 1984.], [STRUSS; A. W.

25

Lightweight joint compound. Int Cl^{3B22} C04B 014/18. US 4,657,594. 5 Jul 1985, 14 Apr 1987.], [SEKUTOWSKI; D. G. Coated minerals for filling plastics. Int Cl^{3B22} C08K 005/54; C08K 003/34. US 4,740,538. 3 Jul 1986, 26 Apr 1988.],

5 [GOODMAN; H. Mineral fillers. Int Cl^{3B22} C08K 003/34. US 5,244,958. 25 Mar 1992, 14 Set 1993.], [MURASE; K.; ISOYAMA, S.; IWAMOTO, K. Cathodic electrodeposition paint. Int Cl^{3B22} C23D 013/10. US 5,318,681. 27 Apr 1993, 7 Jun 1994.],

[FREEMAN, G.; MARSHALL, C. J. Reinforcing fillers for

10 plastics systems. Int Cl^{3B22} C08K 003/20; C08K 005/54; C08L 077/00. US 5,571,851. 7 Jun 1995, 5 Nov 1996.], [HUDSON, S. D. Polyolefin nanocomposites. Int Cl^{3B22} C08K 009/06. US 5,910,523. 1 Dec 1997, 8 Jun 1999.], [GRIFFITH; J. E. Sealing subterranean zones. Int Cl^{3B22} C09K 007/00; C09K

15 007/02. US 6,503,870. 30 Aug 2001, 7Jan 2003.] e [GOETTLER, L. A.; LYSEK, B. A.; POWELL. C. E. Polymer nanocomposite composition. C08J-005/10, C08K-003/34, C08L-077/00. WO 9,941,299. 13 Feb 1998, 19 Aug 1999.]. Esses trabalhos, em princípio, objetivaram a melhoria da adesão entre o polímero

20 e a carga com o tratamento químico, sem a intenção de promover a obtenção de argila expandida com o uso dos organossilanos. Tal afirmação se baseia no fato dos autores não terem mencionado a possibilidade de expansão da argila com o emprego desses modificadores. Além disso, acredita-se que

25 nesta faixa de concentração do organossilano não há mudanças significativas dos espaçamentos interlamelares da argila, isto é, não ocorre a expansão da mesma.

Reações de modificação de argila por organossilano foram também investigadas por Song

e colaboradores [VENARUSO, J. L et al. Modified bentonite clay minerals as adsorbents of CO, CO₂, SO₂ gases. Microporous and Mesoporous Materials, v. 56 p. 73-80, 2002.]. Segundo os autores, superfícies de argilas lamelares
5 possuem grupos OH somente nas bordas das camadas individuais e em quantidades relativamente baixas. Uma pequena parcela dos organossilanos pode se ligar covalentemente a estes grupos. Porém, quando há um excesso do modificador, estes se encontram adsorvidos às lamelas externas da argila por
10 forças de adsorção, não promovendo aumento considerável no espaçamento interlamelar. Resultados similares foram obtidos por Negrete e colaboradores [NEGRETE, N. H. Et al. Aqueous Dispersion of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward
15 the Elaboration of Water-Based Polymer/Clay Nanocomposites. Langmuir, v. 20, p. 1564-1571, 2004.] na modificação de Laponita com metacriloxipropiltrimetoxissilano e metacriloxipropildimetilettoxissilano.

A termodinâmica que governa a
20 intercalação do polímero entre as lamelas da argila tem sido proposta por Vaia e Giannelis [VAIA, R. A.; GIANNELIS E. P. Lattice of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. Macromolecules, v. 30 p. 7990-7999, 1997.]. Os autores constataram que, em geral, o processo de
25 intercalação do polímero é determinado por um balanço entre fatores entrópicos e entálpicos. Embora o confinamento do polímero entre as lamelas da argila resulte em um decréscimo da entropia das cadeias poliméricas, esta perda entrópica pode ser compensada pelo aumento do grau de liberdade conformacional das

cadeias do surfactante com o aumento do espaçamento interlamelar da argila e com a saída dos cátions hidratados.

Desde que pequenos aumentos nas distâncias entre as lamelas da argila não influenciam a entropia total do sistema, a intercalação do polímero é governada principalmente por fatores entálpicos. Nesse estudo, a entalpia de mistura foi dividida em dois componentes: (a) interações apolares (não favoráveis à intercalação), que surgem da interação entre polímero e cadeias alifáticas do surfactante; (b) interações polares (favoráveis à intercalação), que podem surgir de interações ácido-base de Lewis entre a superfície polar da argila e cadeias do polímero. Visto que a cadeia do surfactantes é de caráter apolar em muitas argilas organofílicas, as interações polímero-surfactante são predominantemente do tipo de dispersão (apolar). Por outro lado, um decréscimo da energia total do sistema é favorecido com o estabelecimento de interações polares entre a argila e o polímero.

As argilas organofílicas são atualmente um dos principais precursores para a obtenção de nanocompósitos. Porém, estas apresentam algumas limitações frente às exigências na área de materiais compósitos.

É conhecido que as propriedades de materiais compósitos estão fortemente relacionadas com o grau de dispersão da partícula inorgânica assim como do grau de interação da matriz polimérica com a mesma. A argila ao ser tratada com os sais de amônio, por exemplo, apresenta fraca interação lamela-lamela e partícula-partícula e esta condição ocasiona um alto grau de delaminação e, portanto,

de dispersão da argila na matriz do polímero. Por outro lado, este tratamento químico resulta ao mesmo tempo em uma fraca interação com o polímero. Em consequência disto, é relatado que apesar do nanocompósito apresentar um elevado grau de delaminação da argila na matriz do polímero, não foram obtidas propriedades mecânicas superiores a de compósitos poliméricos tradicionais.

Esta fraca interação entre o polímero e a argila se deve, em primeiro lugar, ao fato dos sais de amônio bloquearem o acesso das cadeias poliméricas aos sítios polares da argila. Em segundo, os sais de amônio usualmente empregados no tratamento químico das argilas não possuem grupos funcionais em sua estrutura que possam promover ligação química com o polímero, ou mesmo uma interação adequada com este. Além disso, os sais de alquilamônio e alquiltiosfônio apresentam custos elevados e são tóxicos [PINAVALIA, T. J. et al. Homostructured mixed organic and inorganic cation exchange tapered compositions. Int Cl^{3B22} C01B 033/24. US 5,993,769. 14 May 1998, 30 Nov. 1999.].

Um outro fator importante reside na baixa estabilidade térmica dos sais de amônio [PARK, C. I et al. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. Polymer, v. 42, p. 7465-7475, 2001.]. Conforme já descrito, o principal método de obtenção do nanocompósito é via intercalação do polímero fundido. Neste método, a mistura do polímero com a argila é realizada em equipamentos como extrusoras, misturadores internos, entre

outros. A mistura polímero/argila é submetida a altas temperaturas e altas taxas de cisalhamento. Os sais de amônio não são suficientemente estáveis nestas condições, sofrendo degradações via eliminação de Hoffman [FORNES, T. D., YOON, P. J.; PAUL, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. Polymer, Vol. 44, p. 7545-7556, 2003.].

Análises termogravimétricas revelaram que degradação dos sais de amônio ocorre em temperaturas próximas a 180 °C sob atmosfera não-oxidante. Como muitos polímeros são processados em temperaturas próximas ou superiores a 180 °C, os produtos oriundos da degradação dos sais de amônio podem atuar como pró-degradantes da matriz polimérica, induzindo o aparecimento de cor e comprometendo a estabilidade térmica e propriedades do produto final.

VanderHart e colaboradores [VANDERHART, D. L.; ASAMO, A.; GILMAN J. W. NMR measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites. Macromolecule, v. 34, n° 12, p. 3819-3822, 2001.] estimaram por medidas de RMN que uma fração considerável do sal de amônio volatiliza durante processamento de nylon com argila organofílica. Os autores concluíram que a causa da degradação é resultado da combinação da temperatura e do cisalhamento impostos durante o processamento. Matabaya e Turner [MATAYABAS Jr., J. C., TURNER, S. R. In: Pinnavaia, T. J.; BEALL, G. W. Polymer-clay nanocomposite. Chichester, England; New York: John Wiley & Sons, p. 207, 2000.] observaram uma degradação

significante da matriz polimérica durante a obtenção de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno). Yoon e colaboradores [YOON, P. J.; HUNTLE, D. L.; PAUL, D. R.; Polycarbonate nanocomposites: Part 1. Effect of organoclay
5 structure on morphology and properties. Polymer, v. 44, n° 18, p. 5341-5354, 2003.] observaram o mesmo efeito com nanocompósitos de policarbonato.

Em vista das limitações mencionadas acima, há a necessidade de se desenvolver outros
10 processos de modificação química da argila que venham substituir os tradicionais sais de amônio quaternário por outros agentes, no sentido de atender os requisitos de alta estabilidade térmica, capacidade de intumescimento do mineral, bem como o de promover o acoplamento entre o
15 mineral e o polímero.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção relata um método de se produzir argila expandida a partir da modificação química de uma argila virgem por um
20 aminoalquilsilano. A argila é submetida a um tratamento químico, em solução, na presença de um aminoalquilsilano, sob auxílio de agitação mecânica. O organossilano em questão atua como agente de intumescimento, isto é, aumenta o espaçamento interlamelar ou basal em função da
25 intercalação do mesmo entre as lamelas da argila; ao mesmo tempo, o organossilano atua como modificador de superfície do mineral, deixando em sua superfície grupos funcionais reativos, que possam interagir fortemente com o polímero.

A argila expandida, obtida pelo método descrito por esta invenção, apresenta um espaçamento basal comparável às argilas organofílicas obtidas com modificação química da argila pura por sais de amônio. O
5 custo associado a este novo método é estimado com sendo 5 vezes inferior ao do método utilizando sais de amônio, baseando-se nos preços de catálogos dos fornecedores de aminoalquilsilano e de diferentes sais de amônio primário, terciário e quaternário, disponíveis no mercado.

10 Além disso, a argila expandida obtida por este novo método possui estabilidade térmica bastante superior à das argilas organofílicas. Com base na temperatura inicial de degradação dos agentes modificadores, a argila obtida nesta invenção é mais estável termicamente
15 em relação às argilas modificadas com sais de amônio. Tal ganho de estabilidade previne a perda das propriedades mecânicas e físicas do polímero em função da degradação durante o processamento com as argilas.

A presente invenção relata
20 também a possibilidade de se obter argila expandida com elevada área superficial. A argila pura é submetida a um tratamento ácido por um período de cerca de 4 h. Em concentrações ácidas adequadas, a argila resultante apresenta um aumento de 6 vezes em sua área superficial. A
25 argila obtida após o tratamento ácido é submetida ao tratamento químico com o aminoalquilsilano, resultando em uma argila com elevada área superficial, elevado espaçamento basal e alta estabilidade térmica.

Com isto, os objetivos a serem alcançados com a presente invenção são os seguintes:

- Substituição de sais de amônio por outro agente modificador que apresente alta estabilidade térmica;
- 5 • Substituição de sais de amônio por outro agente modificador de menor custo;
- Recobrimento da superfície da argila com agentes modificadores que tenham a capacidade de atuarem como promotores de adesão entre o polímero e o mineral;
- 10 • Obtenção de uma argila modificada com potencial de atuar como agente de reforço em matrizes poliméricas; e
- Obtenção de uma argila modificada com potencial de atuar como agente de barreira a gases, líquidos e voláteis em matrizes poliméricas.

15 DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A presente invenção será pormenorizadamente descrita com base nas figuras abaixo relacionadas, nas quais:

a figura 1 ilustra difratogramas das argilas virgem e
20 modificadas em álcool (pH básico) com aminopropilsilano nas concentrações em massa de 10% e 50%;

a figura 2 ilustra difratogramas de argilas virgem e
modificadas em álcool (pH ácido) com
25 aminopropilsilano nas concentrações em massa de 10% e 50%;

a figura 3 ilustra difratogramas de argilas virgem e modificadas em água (pH básico) com

aminopropilsilano nas concentrações em massa de 10% e 50%;

a figura 4 ilustra difratogramas das argilas virgem e modificadas em água (pH ácido) com
5 aminopropilsilano nas concentrações em massa de 10% e 50%;

a figura 5 ilustra difratogramas as argilas tratadas com solução 0,5, 1,0 ou 2,0 mol/L de HCl por 4 h a 100° C;

a figura 6 ilustra difratogramas das argilas modificadas
10 com 50% de aminopropilsilano em água sem (P50A) e com o pré-tratamento ácido a 2,0 mol/L (PH50A);

a figura 7 ilustra curvas termogravimétricas das argilas virgem, P50A e PH50A; e

a figura 8 ilustra curvas termogravimétricas das argilas
15 virgem, P50A, PH50A e Closite 15A.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A argila empregada na presente invenção, natural ou sintética, pertence a família dos filossilicatos, preferencialmente do grupo 2:1. Sua
20 estrutura lamelar é constituída por tetraedros de sílica e octaedros de óxido de alumínio. Nas posições tetraédricas pode haver substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou outro.

25 Os aminoalquilsilanos recomendados para esta invenção apresentam fórmula geral $\text{Y(R)}_n\text{Si(X)}_{4-n}$, onde o termo Y representa um grupo amina, o termo $(\text{R})_n$ representa um grupo alquila tendo de 1 a 8 átomos

de carbono, e o termo X representa um grupo reativo como hidroxilas, alcóxidos, ou haletos inorgânicos.

Na presente invenção, a quantia empregada do aminocalquilsilano para a obtenção de uma argila expandida está compreendida em uma faixa de 10 a 100%, baseada na massa da argila pura. . Recomenda-se preferencialmente o emprego entre 30 e 50% em massa do agente modificador.

Para o tratamento químico da argila em solventes orgânicos é recomendado o ajuste do pH da solução contendo o organossilano para valores em torno de 1-4; recomenda-se o uso de HCl para isto.

Ao realizar o tratamento da argila em meio aquoso é recomendado o ajuste do pH para valores acima de 8. No caso de se utilizar, por exemplo, o aminopropiltriethoxissilano na faixa de concentração recomendada, este silano já auto-ajusta o pH da solução aquosa para valores adequados. Na tabela 1 são apresentados alguns exemplos para as concentrações de 10 e 50% em massa deste organossilano, lembrando-se que as concentrações do modificador estão baseadas na massa de argila pura.

Tabela 1 - pH das soluções aquosas em função das concentrações utilizadas de aminopropiltriethoxissilano para o tratamento da argila.

Concentração (%)	pH
0	5-6
10	9-10
50	10

Geralmente as argilas, na sua forma natural, apresentam baixa atividade superficial, e esta afeta diretamente sua reação com agentes de modificação [VENARUSO, J. L et al. Modified bentonite clay minerals as adsorbents of CO, CO₂, SO₂ gases. Microporous and Mesoporous Materials, v. 56 p. 73-80, 2002]. Portanto, em alguns casos relatados na literatura, as argilas são tratadas com ácido clorídrico ou sulfúrico para aumentar sua área superficial, bem como aumentar o número de grupos hidroxila na superfície do mineral. Este último resulta da substituição dos cátions estruturais por hidrogênio; com o aumento do número de hidroxilas, ocorre um aumento o caráter ácido Brønsted-Lewis da superfície da argila [VENARUSO, J. L et al. Modified bentonite clay minerals as adsorbents of CO, CO₂, SO₂ gases. Microporous and Mesoporous Materials, v. 56 p. 73-80, 2002.], [SANDÍ, G.; SONG, K. Characterization of montmorillonite surface after modification by organosilane. Clay and Clays Minerals, v. 49, n. 2, p. 119-125, 2001.], [RAVICHANDRAN, J.; SIVASANKAR, B. Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. Clays and Clay Minerals, v. 45, n. 6, p. 854-858, 1997.] e [RITTLER, H. L. Delaminating mica phyllosilicate - by mildly stirring in source of hydrogen ions. Int Cl^{3B22} B01J-020/12; C01B-033/26; C04B-020/02. US 4,952,388. 11 Sep 1989, 28 Aug 1990]. Venaruzzo e colaboradores [VENARUSO, J. L et al. Modified bentonite clay minerals as adsorbents of CO, CO₂, SO₂ gases. Microporous and Mesoporous Materials, v. 56 p. 73-80, 2002] reportaram que o tratamento ácido da

argila resultou no aumento da capacidade de absorção a gases.

Portanto, antes do tratamento químico da argila com aminoalquilsilanos, a argila pode ser
5 tratada com ácidos com o intuito de aumentar sua reatividade assim com a área superficial. Este último, além de melhorar a incorporação do agente modificador, favorece as propriedades do polímero que contém carga mineral dispersa em sua matriz, isto porque quanto maior a área superficial
10 da carga mineral melhores são as propriedades físicas e mecânicas do compósito.

O método de obtenção de argila expandida com o uso de aminoalquilsilanos, método este que é um dos objetos da presente patente, apresenta as seguintes
15 etapas:

1. Transferir o solvente para um recipiente apropriado para a modificação química da argila;
2. Manter o solvente sob agitação mecânica;
3. Ajustar a temperatura do sistema para valores próximos à
20 temperatura de ebulição do solvente empregado;
4. Adicionar a quantidade requerida do aminoalquilsilano ao recipiente contendo o solvente;
5. Ajustar o pH do meio para valores entre 3-4 com uso de
25 ácidos, caso o solvente seja orgânico. Se o solvente for a água, o pH do meio deve ser próximo ou acima de 8; lembrando que o próprio aminoalquilsilano, na concentração recomendada, auto-ajusta pH para o valor adequado;

6. Transferir a argila previamente pesada para o recipiente contendo o aminoalquilsilano;
7. Manter a dispersão sob agitação e temperatura constante por um período de no mínimo 30 minutos, ou
5 preferencialmente por 2 horas; e
8. Após o término da reação, filtrar e secar o produto resultante.

A ordem de algumas das etapas acima descritas podem variar em alguns aspectos sem alterar
10 de forma significativa o produto final.

O processo abaixo descrito, que se trata de uma variante do processo supra citado, apresenta algumas etapas com uma outra ordenação sequencial, sendo que este processo variante é composto pelas seguintes
15 etapas:

1. Transferir o solvente para um recipiente apropriado para a modificação química da argila;
2. Manter o solvente sob agitação mecânica;
3. Ajustar a temperatura do sistema para valores próximos à
20 temperatura de ebulição do solvente empregado;
4. Transferir a argila previamente pesada para o recipiente contendo o solvente.
5. Adicionar a quantidade requerida do aminoalquilsilano ao recipiente contendo a argila;
- 25 6. Ajustar o pH do meio para valores entre 3-4 com uso de ácidos, caso o solvente seja orgânico. Se o solvente for a água, o pH do meio deve ser próximo ou acima de 8; lembrando que o próprio aminoalquilsilano, na

concentração recomendada, auto-ajusta pH para o valor adequado;

7. Manter a dispersão sob agitação e temperatura constante por um período de no mínimo 30 minutos, ou
5 preferencialmente entre 2 e 24 horas de reação;
8. Após o término da reação, filtrar e secar o produto resultante.

O primeiro e o segundo processo descrito apresentam em seus termos a mesma argila
10 expandida, com características idênticas entre ambas, sendo assim, a escolha entre um dos dois processos ocorre por quem irá utilizá-los.

A argila obtida através dos processos acima explanados possui algumas características
15 importantes, não observadas em argilas expandidas por processos pertencentes ao estado da técnica. Estas características são:

- Elevado espaçamento basal, o que facilita a intercalação de moléculas orgânicas ou inorgânicas, ou até
20 macromoléculas, como polímeros;
- Alta estabilidade térmica, o que previne a perda de propriedades físicas, mecânicas e térmicas de matrizes poliméricas durante eventuais etapas de processamento que envolvam altas taxas de cisalhamento e temperaturas,
25 devido a processos de degradação de argila modificada;
- Existência de grupos funcionais em sua superfície, o que permite uma boa adesão com diversas matrizes poliméricas; e
- Custos inferiores em relação às argilas organofílicas.

De modo a ilustrar mais claramente a presente invenção, alguns exemplos são apresentados a seguir. Deve-se considerar que estes exemplos apenas ilustrativos e não limitam a invenção divulgada aqui.

5

EXEMPLO 1 (REAÇÃO EM MEIO ALCOÓLICO)

0,2 ou 1,0 g de aminopropilsilano (APS) foi adicionado em 100 mL de etanol. 10 A temperatura da solução foi ajustada para 78 °C e, em seguida, o pH do meio foi ajustado para valores próximos a 3 ou entre 8 e 9. Após a homogeneização da solução por 5 min com agitação mecânica, transferiram-se a esta 2,0 g da argila Polenita (argila montmorilonítica comercial fornecida 15 pela Eduardo Vasconcelos Representações L.T.D.A.). A dispersão assim formada foi mantida sob agitação constante por mais 24 h. Após o término da reação, a argila modificada foi filtrada, seca e caracterizada por difração de raios-X (DRX).

20 Os difratogramas da argila virgem (Polenita) e modificadas são mostrados nas Figuras 1 e 2. Em comparação à argila virgem observa-se uma mudança do perfil e da posição do pico de reflexão do plano (001) após a modificação da mesma com APS. A intensificação e o 25 estreitamento do pico (001) sugerem uma maior uniformidade da estrutura da argila. O deslocamento, por sua vez, indica a provável intercalação do organossilano entre as lamelas da argila. As distâncias interlamelares foram determinadas usando a equação de Bragg:

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

onde d_{001} é a distância entre os planos (001), θ é a posição
 5 do pico de difração, e λ é o comprimento de onda dos
 raios-X. Os valores calculados para a distância interlamelar
 encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Distância interlamelar em função da concentração
 10 do aminossilano empregado e do pH da solução na modificação
 química da argila em álcool

pH	Organossilano (%)	2 θ (graus)	d_{001} (nm)
6	0	7,2	1,23
8	10	6,0	1,47
8-9	50	5,6	1,58
3	10	5,8	1,52
3	50	4,9	1,80

Para as reações realizadas em
 pH básico, observa-se um leve deslocamento do pico de
 15 difração do plano (001) da argila para ângulos mais baixos.
 Ao empregar 10% em massa do silano, o espaçamento basal
 passou de 1,23 nm (argila virgem) para 1,47 nm, enquanto que
 para 50% do modificador o valor de d_{001} foi de 1,58 nm.

Nas reações realizadas em pH
 20 ácido, o deslocamento mais acentuado do pico de difração do
 plano (001) nas argilas modificadas indica que ocorre a
 intercalação mais efetiva do aminopropilsilano entre as
 lamelas da argila, e que este processo é fortemente
 influenciado pela concentração do mesmo; os valores de d_{001}

foram de 1,52 nm e 1,80 nm para 10 e 50% em massa do organossilano, respectivamente.

5

EXEMPLO 2 (REAÇÃO EM MEIO AQUOSO)

0,2 ou 1,0 g de aminossilano foi adicionado em 100 mL de água. A temperatura foi ajustada para 100 °C e a solução foi homogeneizada por 5 min sob
10 agitação mecânica. O pH do meio foi ajustado para valores próximos a 3 ou entre 9 e 10. Em seguida transferiu-se 2,0 g de argila virgem (Polenita) à solução. A dispersão assim formada foi mantida sob agitação constante por mais 24 h. Após o término da reação, a
15 argila modificada foi filtrada, seca, e caracterizada por difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

Nas argilas modificadas com APS em pH básico, o perfil e o deslocamento do pico de difração referente ao plano (001) estão mais fortemente relacionados
20 com a concentração do agente modificador (figura 3). Na concentração de 10% de APS, o pico de difração do plano (001) situa-se em $2\theta = 5,8^\circ$. Na concentração de 50% de APS há o aparecimento de três picos de difração; os picos em $2\theta = 4,0^\circ$ e $8,0^\circ$, por serem múltiplos entre si, representam
25 provavelmente uma série homóloga que corresponde respectivamente aos planos 001 e 002. Estes picos estão relacionados a uma população de argila de mesmo espaçamento interlamelar. Já o pico em $2\theta = 5,4^\circ$ representa uma outra

população de argila com valor de d_{001} diferente da anterior.

Ao realizar a reação em pH ácido, os picos de difração das argilas modificadas deslocam-se para $2\theta = 5,7^\circ$ (para 10% em massa de aminopropilsilano) e para $2\theta = 5,3^\circ$ (para 50% em massa de aminopropilsilano). Em comparação aos resultados do parágrafo acima, nota-se que o deslocamento do pico de difração do plano (001) da argila foi em menor grau.

Com base na equação 1, os espaçamentos interlamelares foram determinados e estão apresentados na Tabela 3. Com base nestes dados, observa-se que o processo de expansão da argila é mais efetivo em pH básico do que em pH ácido, e que o maior espaçamento interlamelar é alcançado ao realizar a modificação da argila com maiores concentrações de aminopropilsilano.

Tabela 3 - Distância interlamelar em função da concentração do aminopropilsilano empregado e do pH da solução na modificação química da argila em água

pH	Organossilano (%)	2θ (graus)	d_{001} (nm)
5-6	0	7,2	1,23
9-10	10	5,8	1,52
10	50	4,0 e 5,4	2,16 e 1,64
3	10	5,7	1,55
3	50	5,3	1,68

EXEMPLO 3 (TRATAMENTO ÁCIDO)

O tratamento ácido foi realizado em um balão de duas bocas acoplado a um

condensador de refluxo. A dispersão da argila na solução ácida foi preparada na concentração de 30,0 g/L. A argila virgem foi adicionada lentamente à soluções de HCl de diferentes concentrações (0,5, 1,0 e 2,0 mol/L). A mistura
 5 foi em seguida aquecida a 100 °C, e mantida sob agitação constante por 4 h. Após o período de tratamento, estas foram filtradas, lavadas com álcool até a completa remoção do resíduo de HCl e depois secas em uma estufa.

Os resultados de análises de
 10 área superficial pela técnica de BET revelam que por meio do tratamento ácido pode-se aumentar em até 6 vezes a área superficial da argila, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Área superficial da argila Polenita tratada com solução 0,5, 1,0 ou 2,0 mol/L de HCl

HCl (M)	Área superficial (m ² /g)
0,0	34,13
0,5	103,78
1,0	143,71
2,0	205,40

15 Alguns cuidados devem ser tomados ao utilizar o tratamento ácido para aumentar a área superficial das argilas. Uma alta concentração de HCl ou um tempo de reação muito longo podem causar uma destruição do retículo cristalino da montmorilonita, o que levaria à perda
 20 de sua característica de agente de reforço, e também reduziria sua capacidade de adsorção [VENARUSO, J. L et al. Modified bentonite clay minerals as adsorbents of CO, CO₂, SO₂ gases. Microporous and Mesoporous Materials, v. 56 p. 73-80, 2002.]. Esta informação pode ser

obtida observando-se o perfil dos picos de difração acima de $2\theta = 20^\circ$.

Nota-se que as condições empregadas neste trabalho para tratamento ácido da argila não afetaram sua estrutura cristalina, uma vez que os picos de difração, na região de $2\theta = 20-40^\circ$, das argilas tratadas não sofreram alterações por se assemelharem aos da argila sem o tratamento ácido.

Os resultados de BET indicam um aumento substancial da área superficial da argila após o tratamento ácido. Nestas condições, a argila pode adsorver mais eficientemente moléculas orgânicas ou inorgânicas.

Com base nos resultados apresentados nos EXEMPLOS 1 e 2, observa-se que o maior espaçamento interlamelar da argila é alcançado quanto maior a concentração em massa de aminopropilsilano, principalmente nas reações realizadas em água sob pH básico. Esta última condição foi empregada, portanto, na argila pré-tratada com HCl 2,0 mol/L. O produto resultante foi avaliado por medidas de raios-X e de área superficial (BET).

Para facilitar a descrição dos resultados a seguir, a partir deste ponto será adotada a seguinte nomenclatura:

P50A - argila Polenita tratada com 50% de aminopropilsilano em meio aquoso em pH básico.

PH50A - argila Polenita pré-tratada com HCl 2,0 M e modificada posteriormente com 50% de aminopropilsilano em meio aquoso em pH básico.

Segundo os resultados de DRX, apresentados na figura 6, a argila PH50A apresenta dois picos de difração situados em $2\theta = 4,4^\circ$ e $8,6^\circ$, os quais se referem aos planos (001) e (002), respectivamente. A argila expandida obtida neste exemplo apresenta, portanto, um espaçamento basal (d_{001}) de 2,10 nm.

A argila PH50A possui um espaçamento basal semelhante à argila P50A, porém a vantagem da primeira é justificada pela sua área superficial, que segundo os dados na Tabela 6 é superior ao segundo caso, em torno de 15 vezes. Conforme comentado anteriormente, uma maior área superficial da carga pode resultar em melhores propriedades do compósito.

Tabela 5 - Área superficial das argilas pura e modificada com aminopropilsilano

Argilas	Área superficial (m^2/g)
Pura	34,13
P50A	7,90
PH50A	117,90

EXEMPLO 4 (PROPRIEDADES TÉRMICAS)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar as propriedades térmicas das argilas puras, assim como a fração e a estabilidade térmica do agente modificador enxertado na mesma. Esta técnica mostrou-se útil em trabalhos descritos na literatura [SANDÍ, G.; SONG, K. Characterization of montmorillonite surface after modification by organosilane. Clay and Clays Minerals, v. 49, n. 2, p. 119-125, 2001.], [WANG, K. H et al. Synthesis and characterization of maleated

polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9819-9826, 2001.] e [WAN, C. et al. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. *Polymer Testing*, v. 22, p. 453-461, 5 2003.].

As transformações térmicas da argila virgem, podem ser observadas na Figura 7. Entre 60 °C e 200 °C, há um processo relacionado à perda de água adsorvida intercalada entre as camadas da argila, coordenada 10 aos cátions trocáveis [SANTOS P. S. Tecnologia de argilas: Aplicada as argilas brasileiras. v. 1, Edgard Blucher LTDA, 1975.] e [GUGGENHEIM, S.; KOSTER, VAN GROO. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Thermal analysis. *Clay and Clays Minerals*, v. 49, n. 5, p. 433-443, 2001.]. 15 Entre 400 °C e 800 °C há perda de hidroxilas estruturais da argila.

Ainda na mesma figura, pode-se observar o comportamento termogravimétrico da argila virgem tratada com 50% de aminopropilsilano em água sob pH básico. 20 Nota-se que na região entre 60 °C e 200 °C há processo referente à perda de água adsorvida. Entre 200 °C e 650 °C ocorrerem outros processos de perda massa, possivelmente referentes à decomposição do organossilano incorporado à argila [REDONDO, S. U. A. et al. Polycyclic silicone 25 membranes. *Synthesis, characterization and permeability evaluation*. *Polymer*, v. 42, p. 1319-1327, 2001.].

Com o propósito de se obter informações importantes sobre a estabilidade térmica das argilas modificadas, dois parâmetros foram avaliados: a

temperatura na qual ocorre a perda de 5% em massa e o total da perda de massa do material de partida após o aquecimento até 950 °C. Os dados foram normalizados tomando-se como 100% a massa do material na temperatura de 200 °C, tendo em vista
 5 que abaixo desta temperatura há apenas a perda de água adsorvida. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Temperatura de perda de 5% em massa das argilas P50A e PH50A

Argilas	T _{5%} (°C) *	Perda de Massa (%)
P50A	410	17
PH50A	430	13

10 EXEMPLO 5 (RESULTADOS COMPARATIVOS)

Com a intenção de se ressaltar as vantagens das argilas expandidas obtidas na presente invenção, comparou-se as mesmas com as argilas organofílicas comerciais, como por exemplo, as Cloisite®, produzidas pela
 15 Southern Clay Products, que é mundialmente uma das maiores fornecedoras de argilas organofílicas.

As argilas Cloisite® são argilas modificadas quimicamente por sais de amônio terciário ou quaternário, e vem sendo amplamente empregadas
 20 como aditivos em polímeros para a obtenção de nanocompósitos.

O primeiro aspecto a ser considerado é o espaçamento basal (d_{001}) das argilas expandidas. Os valores de d_{001} obtidos pelos métodos
 25 descritos nos EXEMPLOS 2 e 3 da presente invenção são comparáveis aos das argilas organofílicas comerciais,

podendo ainda ser maior quanto maior a concentração do aminoalquilsilano empregado no tratamento químico da argila virgem.

O segundo aspecto, de grande importância, é custo de obtenção das argilas expandidas, que está fortemente relacionado aos preços dos agentes modificadores. Baseando-se apenas nos preços de catálogos de fornecedores de aminoalquilsilanos e de sais de amônio, as argilas expandidas obtidas pela presente invenção deverão apresentar um custo 5 vezes inferior em relação às argilas organofílicas.

Tabela 7 - Comparação entre o espaçamento basal das argilas P50A, PH50A e das argilas organofílicas comerciais da Southern Clay Products

Argilas	d ₀₀₁ (nm)
P50A	2,16
PH50A	2,10
Cloisite®10A	1,92
Cloisite®15A	3,15
Cloisite®20A	2,42
Cloisite®25A	1,86
Cloisite®30B	1,85
Cloisite®93A	2,36

O terceiro aspecto está relacionado à estabilidade térmica das argilas. A argila organofílica utilizada para uma análise comparativa é a Cloisite®15A. Sua curva termogravimétrica encontra-se na figura 8. Observa-se na curva referente a esta argila um processo acentuado de perda de massa na região de 200 a 450 °C, que está relacionado à decomposição do sal de amônio presente na mesma.

Baseando-se na $T_{5\%}$, as argilas expandidas P50A e PH50A são mais estáveis termicamente em comparação a argila Cloisite15A. Observa-se também que a argila Cloisite15A apresenta uma perda de massa em torno de 40% na faixa de temperatura de 30 a 950 °C, enquanto que nas argilas P50A e PH50A esta perda é de aproximadamente 20% nesta mesma faixa de temperatura. O processo acentuado de perda de massa da argila organofílica é devido à baixa estabilidade térmica dos sais de amônio ou a um elevado grau de incorporação deste modificador à argila.

Conforme discutido em parágrafos anteriores, esta propriedade tem um efeito importante nas propriedades físicas e mecânicas, como também na aparência dos materiais compósitos contendo as argilas modificadas. Quanto menor o grau de decomposição do modificador presente na argila, menor será a formação de sub-produtos provenientes do mesmo, o que reduz em certo grau a degradação da matriz polimérica.

Tabela 8 - Temperatura de perda de 5% em massa e perda total de massa entre 30 e 950 °C para as argilas P50A, PH50A e Cloisite@15A

Argilas	$T_{5\%}$ (°C) *	Perda de Massa (%)
P50A	410	≈ 20
PH50A	430	≈ 20
Cloisite@15A	270	≈ 40

A descrição acima da presente invenção foi apresentada com o propósito de ilustração e descrição. Além disso, a descrição não tenciona limitar a invenção à forma aqui revelada. Em consequência, variações e

modificações compatíveis com os ensinamentos acima e a habilidade ou conhecimento da técnica relevante, estão dentro do escopo da presente invenção.

As modalidades acima descritas
5 tencionam melhor explicar os modos conhecidos para a prática da invenção e para permitir que os técnicos na área utilizem à invenção em tais, ou outras, modalidades e com várias modificações necessárias pelas aplicações específicas ou usos da presente invenção. É a intenção que a presente
10 invenção inclua todas as modificações e variações da mesma, dentro do escopo descrito no relatório.

REIVINDICAÇÕES

1. "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas: 1) transferir o solvente para um recipiente apropriado para a modificação química da argila; 2) manter o solvente sob agitação mecânica; 3) ajustar a temperatura do sistema para valores próximos à temperatura de ebulição do solvente empregado; 4) adicionar a quantidade requerida do aminoalquilsilano ao recipiente contendo o solvente; 5) ajustar o pH do meio; 6) transferir a argila previamente pesada para o recipiente contendo o aminoalquilsilano, em que a argila pertence da família dos filossilicatos 2:1 e em que a quantidade de aminoalquilsilano está entre 10-100% em relação à massa de argilomineral; 7) manter a dispersão sob agitação e temperatura constante; e 8) após o término da reação, filtrar e secar o produto resultante.

2. "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", conforme o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de prever uma seqüência variante de etapas, sendo estas: 1) transferir o solvente para um recipiente apropriado para a modificação química da argila; 2) manter o solvente sob agitação mecânica; 3) ajustar a temperatura do sistema para valores próximos à temperatura de ebulição do solvente empregado; 4) transferir a argila previamente pesada para o recipiente contendo o solvente; 5) adicionar a quantidade requerida do aminoalquilsilano ao recipiente contendo a argila; 6) ajustar o pH do meio; 7) manter a dispersão sob agitação e

temperatura constante; e 8) após o término da reação, filtrar e secar o produto resultante.

3. "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", conforme o reivindicado em 1 e 2, caracterizado pelo fato de que o solvente é aquoso ou orgânico.

4. "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", conforme o reivindicado em 1, 2 e 3, caracterizado pelo fato de que caso o solvente seja orgânico, o pH é ajustado para valores entre 3 e 4, utilizando preferencialmente ácidos; caso o solvente seja água, o pH é ajustado para valores próximos ou acima de 8.

5. "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", conforme o reivindicado em 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a agitação em temperatura constante é realizada entre um período mínimo de trinta minutos e um período máximo de duas horas.

6. "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", conforme o reivindicado em 1 e 2, caracterizado pelo fato de utilizar, preferencialmente, aminoalquisilanos de fórmula geral $Y(R)_nSi(X)_{4-n}$.

7. "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", conforme o reivindicado em 6, caracterizado pelo fato do termo Y representar um grupo amina, o termo $(R)_n$ representar um grupo

alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono, e o termo X representar um grupo reativo.

8. "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", conforme o reivindicado em 6 e 7, caracterizado pelo fato de que o grupo reativo compreende o grupo das hidroxilas, alcóxidos, ou haletos inorgânicos.

9. "ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", caracterizada pelo fato de ser produzida pelo processo das reivindicações 1 a 8 e possuir as seguintes características: elevado espaçamento basal, alta estabilidade térmica, e existência de grupos funcionais em sua superfície.

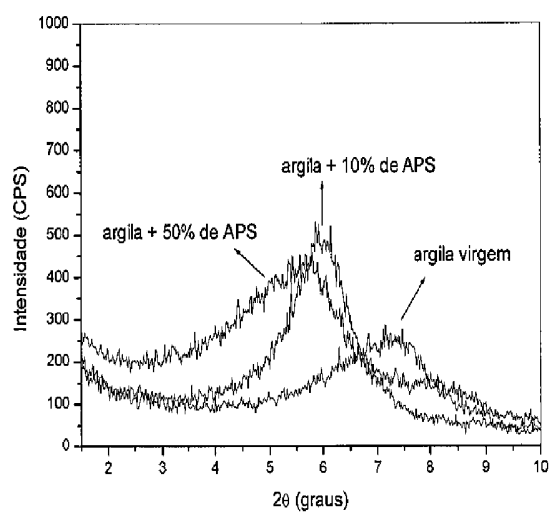


FIG. 1

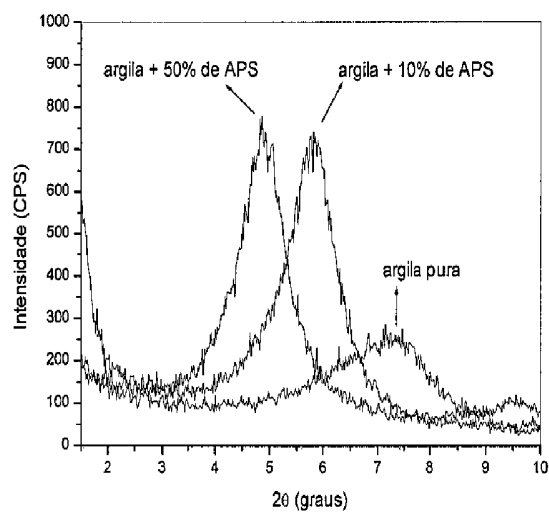


FIG. 2

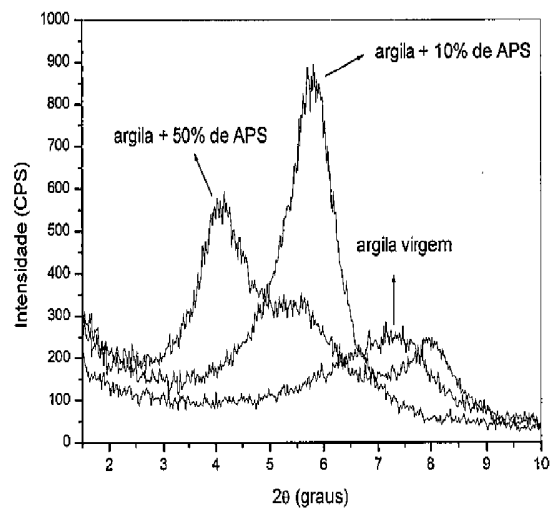


FIG. 3

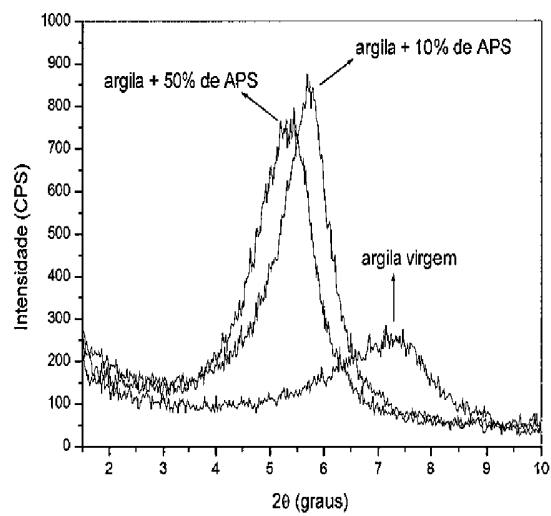


FIG. 4

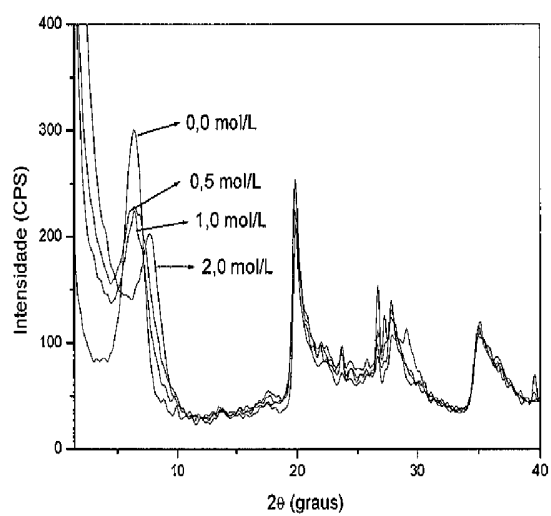


FIG. 5

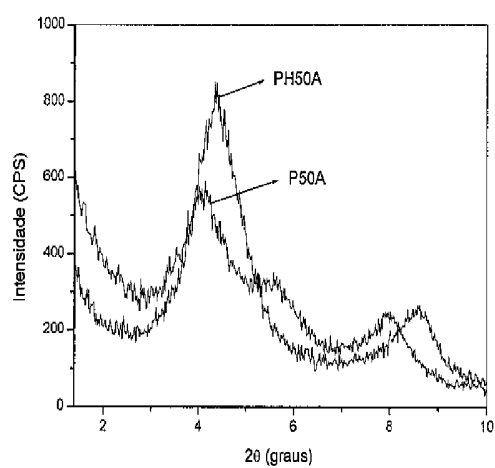


FIG. 6

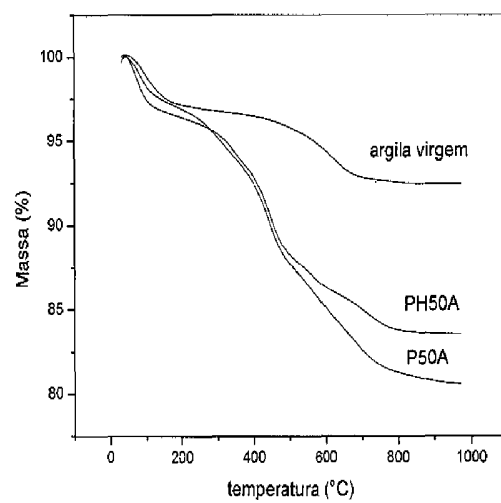


FIG. 7

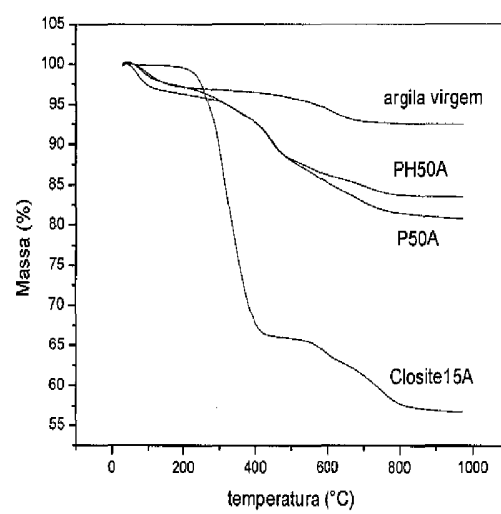


FIG. 8

RESUMO

"MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS E ARGILA EXPANDIDA COM O USO DE AMINOALQUILSILANOS", compreende um método no qual uma argila, da família dos filossilicatos, é submetida a um tratamento químico, em solvente aquoso ou orgânico, na qual ocorre um aumento do seu espaçamento interlamelar (ou espaçamento basal) em consequência da intercalação de um aminoalquilsilano entre as lamelas do mineral; o aminoalquilsilano atua como agente de intumescimento e ao mesmo tempo como modificador de superfície do mineral; a argila modificada apresenta um elevado espaçamento basal e alta estabilidade térmica, além de possuir grupos funcionais em sua superfície que permitem uma boa adesão com matrizes poliméricas.