



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 128

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS:
ARGILOMINERAIS, ÓXIDOS E POLÍMEROS**

Tese apresentada por:

MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

**BELÉM
2018**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Cavalcante, Manoella da Silva, 1987-

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos : argilominerais, óxidos e polímeros / Manoella da Silva Cavalcante. – 2018.

xx, 111 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Rômulo Simões Angélica

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2018.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Minerais de argila. 3. Pentóxido de vanádio. 4. Polímeros. I. Título.

CDD 22. ed.: 620.5

Elaborada por
Maria do Socorro Barbosa Albuquerque
CRB-2/ 871



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS:
ARGILOMINERAIS, ÓXIDOS E POLÍMEROS**

TESE APRESENTADA POR:

MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de
GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

Data de aprovação: 23 / 03 / 2018

Banca Examinadora:

Prof. Rômulo Simões Angélica
(Orientador – UFPA)

Prof. Edson Noriyuki Ito
(Membro – UFRN)

Prof. José Roberto Zamian
(Membro – MPEG)

Prof. Geraldo Narciso da Rocha Filho
(Membro – UFPA)

Prof. José Augusto Martins Corrêa
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho aos meus pais
Manoel e Néia por todo seu amor e
ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, e por permitir mais uma realização e por sempre estar ao meu lado.

A minha família Manoel, Lucinéia, Thiago, Bruna, Borja e Alicia pelo amor, constante apoio e por me ensinar o ato da humildade, simplicidade, coragem, firmeza e persistência.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica, a quem admiro e tenho como exemplo de profissional, pela dedicação com seus alunos, pela paciência, pelos ensinamentos, por estar sempre disposto a ajudar e contribuir para meu crescimento.

Ao Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito, pela imensa contribuição neste trabalho, pela paciência, por me ensinar a valorizar o que é importante na vida.

Ao Professor Roberto de Freitas Neves por estar sempre disposto a ajudar e pelas discussões sobre o trabalho.

Aos professores José Augusto Martins, José Roberto Zamian e Jose Rivas Mercury pelos ensinamentos e ajuda sempre que precisei.

Ao Professor Afonso Rodrigues, e aos alunos Kamilla Amorim e Isaac Rudnitzki pelo seu auxílio na coleta das amostras.

Ao Pesquisador Carlos Cesar Bufon pela oportunidade, ensinamentos e apoio profissional e pessoal.

Ao Pesquisador Mathias Strauss pela paciência, ensinamentos e incentivo.

Ao Prof. Eduardo Ruiz-Hitsky pela oportunidade do doutorado sanduiche, ideias e apoio.

Ao Pesquisador Bernd Wicklein pelo constante incentivo e persistência.

Aos técnicos Leia e Natalino pela disposição em ajudar.

A Cleidinha Freitas pela imensa ajuda e por sempre me escutar nas horas necessárias.

A Kelly Oliveira por compartilhar sua alegria, leveza e tranquilidade nos momentos difíceis.

A Suzyanne Arimatéia, pela sua amizade e imensa ajuda no projeto deste trabalho.

A meus amigos de infância Adriana Rodrigues, Khatia Macedo, Letícia Carolina, Suellem Morais, Thiago Brito por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

Aos amigos do CEFET, Sávio Figueiredo, Cassio de Moraes e Raoni Castro pelos dias de estudos na biblioteca e pelo apoio incondicional.

Aos amigos que conheci no LCM Raquel Menezes, Andre do Carmo, Carla Braga, Arthur Silva, Pedro Torres, Policarpo Júnior, Juan Barrios, Monica Cardozo, Tayana, Bruna Sena, Alan Albuquerque, Alexandre Loureiro, Flávia Palácios pelas horas de descontração em que o trabalho quase sempre era o tema.

A meus colegas Sauri Machado, Amélia Parente, Lúcio, Thiago Gomes, Igor, Camila Carneiro, Rafael Aquino pela união e carinho desde o mestrado.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros da UFRN, Juciclécia Reinaldo, Laurenice Pereira, Kaio Max, Thatiana Macedo, Anna Raffaella de Matos, Erik Silva, Querem Marinho, Raysa, Camilla Thais, Ana Paula Dantas, Lindolpho Lima, e Jéssica Alves pela hospitalidade, ajuda e momentos de descontração.

Aos amigos de trabalho do CNPEM, Ana Fingolo, Tatiana Vello, Rafael Furlan, Mariane Pereira, Leandro Mercês, Anerise Barros, Douglas Galante, Carolina, Kleyton Torikai, Ricardo Magno, Evandro, Bruna, Marco, Lidiane pela contribuição, apoio e positividade.

Aos colegas do CSIC/ICMM de Madrid Ediana Paula, Giulia Lo Dico, Lorenzo Lisuzzo, Meriem Djellali, Eva Garcia, Esther Calle, Alejandro e Lina Aguirre, Pilar, Marga Darder, Nicco, Tatiana, Eider e Roberto.

A todos os amigos de apartamento desses quatro anos, Bruna Nogueira, Fernanda Lima, Juliano Biaggi, Helder Daniel, Mari, Bibiana, Carol, Moia e Patata.

Aos queridos amigos Patrícia Eustáquio, João Piñeiro e Renata Cristina pelo apoio, cuidado e carinho que sempre tiveram comigo.

Ao CNPq e a CAPES pelo indispensável apoio financeiro.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, colaboraram para a conclusão desse trabalho. Meu sincero obrigado.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

A interação em escala nanométrica de um conjunto de espécies moleculares ou poliméricas com substratos inorgânicos constituem a base para obtenção de materiais híbridos. O desenvolvimento desses materiais representa um tópico emergente e interdisciplinar entre as fronteiras das ciências da vida, dos materiais e da nanotecnologia. A combinação desses dois materiais, orgânico-inorgânico, produz um novo material com propriedades aprimoradas e estruturas essencialmente diferentes dos seus componentes individuais. Eles são constituídos por uma fase contínua denominado de matriz, podendo ser plásticos ou celulose, e uma fase inorgânica, tais como argilominerais ou óxidos. Inúmeros trabalhos foram publicados obtendo estes materiais com propriedades aperfeiçoadas tais como: aumento da flexão e módulos de tração, barreira de gás, retardantes de chama, densidade, resistência a fusão, condutividade elétrica, etc. Tornando-os aptos para serem utilizados na indústria de produtos flexíveis e rígidos, bem como na fabricação de materiais para a eletrônica (revestimentos de fios e cabos a fabricação de sensores/atuadores), produção de vacinas, entre outros. O argilomineral mais utilizado em síntese de materiais híbridos é a espécie montmorillonita, mas outros argilominerais também podem ser utilizados, como: illita e palygorskita. No estado do Maranhão, nordeste do Brasil, há várias ocorrências de argilominerais, destacando-se principalmente esmectita, illita e palygorskita. Dentre esses argilominerais duas novas ocorrências já foram identificadas e caracterizadas pelo Grupo de Mineralogia Aplicada (GMA) da UFPA, como a Bentonita Formosa e a Palygorskita de Alcântara, que são abundantes na região e ainda não possuem uma aplicação. Além dessas duas argilas, há uma nova ocorrência de illita ainda não caracterizada na região do município de Barão de Grajaú (MA). Outro material com grande potencial para obtenção de nanomateriais é o pentóxido de vanádio, por apresentar características intrínsecas como alinhamento do campo magnético, sistema redox e elasticidade como gel, possibilitando ser aplicado na indústria eletrônica para fabricação de baterias e displays eletrocromáticos para sensores/atuadores. No Brasil, o pentóxido de vanádio começou a ser produzido em 2014, no município Maracás estado da Bahia pela empresa Maracás S/A. Atualmente, o seu consumo interno está focado na produção de aços especiais para fabricação de estruturas de aviões e indústria aeroespacial. No âmbito nacional a produção e desenvolvimento de materiais híbridos e plataformas para serem utilizados na indústria de alta tecnologia é pequena.

Dessa forma, faz necessário o desenvolvimento e aperfeiçoamento de nanomateriais utilizando como material de partida argilominerais e óxidos de ocorrência nacional. Dentro desse contexto, esta tese buscou desenvolver um estudo sobre a aplicação das três espécies de argilominerais (Mg-Montmorillonita, Illita e Palygorskita) provenientes do nordeste brasileiro, além do pentóxido de vanádio no processamento de materiais híbridos utilizando como matriz poli(metacrilato de metila) (PMMA) e nanofibras de celulose. Para isso a metodologia deste trabalho foi dividida em três partes: A primeira foi constituída pela coleta ou síntese, tratamento e caracterização dos materiais individuais (argilominerais, pentóxido de vanádio, poli(metacrilato) de metila e celulose). A segunda foi a obtenção dois materiais híbridos argilomineral-PMMA (AP) e pentóxido de vanádio-celulose (VC), e a terceira foi estudar principalmente as propriedades térmicas e mecânicas dos híbridos AP e as propriedades eletrocromicas dos filmes VC. Através da caracterização das amostras coletadas foi confirmada a predominância dos argilominerais: Mg-montmorillonita, Illita e Palygorskita. A fração argila tal qual e organofilizada foram utilizadas para obter 12 amostras com PMMA comum e elastomérico para realizar os ensaios físico-químico focando principalmente na inflamabilidade e tração. Através de medidas de DRX foi possível aferir que houve interação entre as duas fases orgânica-inorgânica, e que em PMMA elastomérico houve melhor dispersão dos argilominerais. Os ensaios realizados nesses materiais indicaram que os híbridos apresentam comportamento térmico e mecânico intrínsecos de cada material possivelmente relacionados ao tipo de estrutura presente na fase inorgânica, contribuindo para o aumento ou diminuição do T_g , T_m , inflamabilidade e tração. Para os híbridos VC, quatro filmes de V_2O_5 -Celulose foram obtidos e caracterizados. Testes eletrocromicos foram conduzidos nos filmes que apresentaram melhor performance. Foi possível constatar que houve mescla das nanofibras de pentóxido de vanádio e celulose mantendo a propriedade eletrocromica do óxido. Através de medidas potenciométricas constatou-se que após 30 e 100 ciclos os filmes continuam flexíveis e mantendo suas propriedades. Dessa forma este trabalho concluiu que é possível obter materiais híbridos com argilominerais provenientes da região nordeste do Brasil podendo adaptar suas propriedades térmicas e mecânicas de acordo com a sua aplicação. O mesmo foi observado para os filmes de VC que apresentaram bons resultados e que podem vir a ser utilizado em displays e/ou sensores flexíveis.

Palavras-chave: Materiais híbridos. Argilominerais. Pentóxido de vanádio. Polímeros.

ABSTRACT

The interaction on a nanometric scale of molecular or polymeric species with inorganic substrates constitute the basis for obtaining hybrid materials. The development of these materials represents an emerging and interdisciplinary topic between the frontiers of life sciences, materials and nanotechnology. The combination of these two materials, organic-inorganic, produces a new material with improved properties and structures essentially different from its individual components. Constituted by a continuous phase (matrix), being plastics or cellulose, and an inorganic phase, such as clay minerals or oxides. several papers have been published obtaining these materials with improved properties: traction modules, gas barrier, flame retardants, density, melt strength, electrical conductivity, etc. Capable of making industry flexible and rigid products and in the manufacture of electronic materials (wire and cable coatings manufacture of sensors / actuators), vaccine production, among others. The most clay minerals used in the synthesis of hybrid materials are the species montmorillonite, clay but others can also be used, such as illite and palygorskite. In the state of Maranhão, northeastern Brazil, there are several occurrences of clay minerals, most notably smectite, illite and palygorskite. Among these clay minerals two new occurrences have already been identified and characterized by the UFPA Group of Applied Mineralogy (GMA), such as Bentonite Formosa and Palygorskite, which are abundant in the region and do not yet have an application. In addition to a new occurrence of illite not yet characterized in the region of the municipality of Barão de Grajaú (MA). Another material with great potential for obtaining nanomaterials is the vanadium pentoxide, having intrinsic features such as alignment of the magnetic field, and redox system such as gel elasticity, enabling application in the electronics industry for the manufacture of batteries and electrochromic displays for sensors/actuators. In Brazil, vanadium pentoxide began to be produced in 2014 by Maracás S/A. Currently, its consumption is focused on the production of special steels for the manufacture of aircraft structures and the aerospace industry. At the national level the production and development of hybrid materials and platforms for use in high-tech industry is small. Thus, the development and improvement of nanomaterials is necessary using as starting material and clay minerals national occurrence oxides. Within this context, this thesis aimed to develop a study on application of three clay minerals (Mg-montmorillonite, illite and Palygorskite) from northeastern Brazil, besides vanadium pentoxide in the processing of hybrid materials

using as poly matrix (methylmethacrylate) (PMMA) and cellulose nanofibers. For this, the methodology of this work was divided into three parts: The first one consisted of the collection or synthesis, treatment and characterization of the individual materials (clay minerals, vanadium pentoxide, methyl poly (methacrylate) and cellulose). The second was to obtain hybrid materials clay mineral-PMMA (AP) and vanadium pentoxide cellulose (VC) and the third one was mainly to evaluate the thermal and mechanical properties of the AP hybrids and the electrochromic properties of the VC films. The characterization of the samples confirmed the predominance of Mg-montmorillonite, Illita and Palygorskita. The natural clay and organophilic fraction were used to obtain 12 samples with common and elastomeric PMMA to perform the physical-chemical tests focusing mainly on flammability and traction. By means of XRD measurements it was possible to verify that there was interaction between the two organic-inorganic phases, and that in the elastomeric PMMA there was a better dispersion of the clay minerals. The tests carried out on these materials indicated that the hybrids exhibit intrinsic thermal and mechanical behavior of each material possibly related to the type of structure present in the inorganic phase, contributing to the increase or decrease of T_g , T_m , flammability and traction. Four V_2O_5 -cellulose films were obtained and characterized. Electrochromic tests were conducted in the films that presented better performance. It was possible to verify that there was interaction between the nanofibers of vanadium pentoxide and cellulose maintaining the electrochromic property of the oxide. Potentiometric measures were found that after 30 and 100 cycles the films remained flexible and maintained their properties. In this way, this work concluded that it is possible to obtain hybrid materials with clay minerals coming from the northeastern region of Brazil and can adapt their thermal and mechanical properties according to their application. The same was observed for the VC films that presented satisfactory results and that can be used in displays and / or flexible sensors.

Key-words: Hybrid materials. Clay minerals. Vanadium pentoxide. Polymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1- Visão superior da folha de unidades tetraédricas de SiO_4 , evidenciando o aspecto hexagonal do arranjo.....	5
Figura 3. 2- Esquemas estruturais de uma montmorillonita (Tipo 2:1) e uma caulinita (Tipo 1:1).....	6
Figura 3. 3- Estrutura da Palygorskita, sítios octaédricos (M) e tetraédricos (T), em (A) o sítio M1 não é mostrado por estar atrás dos dois sítios M2, (B) projeção da palygorskita ao longo da direção [100], mostra o sítio octaédrico M1 e as folhas tetraédricas formando um anel hexagonal. Fonte: Drits & Aleksandrova, 2011.....	12
Figura 3. 4- Bacia Sedimentar do Parnaíba e do Grajaú.	13
Figura 3. 5- Mapa estado do Maranhão, municípios próximos aos afloramentos.....	14
Figura 3.6- Número de publicações nas últimas 20 décadas relacionadas com V_2O_5 e aplicação em dispositivos	15
Figura 3.7- Formação de géis $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: (a) precursor $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]$, (b) estrutura em fitas do gel.....	18
Figura 3.8- Estrutura do monômero metacrilato de metila (MMA) e seu polímero poli(metacrilato de metila).....	20
Figura 3.9- Reações para obtenção do MMA através de acetona.	22
Figura 3.10- Esquema da estrutura hierárquica de uma árvore	23
Figura 3. 11: Esquema da cadeia de celulose destacando as ligações de hidrogênio intracadeia C1 a C4 (a), Microfibrila de celulose com destaque para região cristalina e amorfa (b), celulose nanocristalina após hidrólise ácida com dissolução da região amorfa (c).....	25
Figura 3.12- Esquema de oxidação da celulose com TEMPO.	26
Figura 3. 13- Diferentes estruturas proposta para a interação de argilominerais e polímeros	29

Figura 4. 1- Fluxograma para obtenção da fração argila.	38
Figura 4. 2- Roscas da extrusora.	39
Figura 4. 3- Gráfico de grupos carregados na solução de celulose oxidada.....	42
Figura 4. 4- Aparato para ensaio de Inflamabilidade	46
Figura 5. 1- Difratoograma da FSN, com picos correspondentes a Esmectita (Sme), Caulinita (Kln), Anatásio (Ant), Hematita (Hem), K-feldspato (Kfs). 47	
Figura 5. 2- Difratoograma da fração argila em lâmina orientada, glicolada, aquecida e após tratamento de Hofmann-Klemen, apresentando picos de montmorillonita (Mnt), illita (Ill) e caulinita (Kln).	49
Figura 5. 3- Difratoogramas de FSN e das amostras de referência (SWy-2 e SAz-1) com picos de esmectita (Sme), illita (Ill), quartzo (Qtz), K-feldspato (Kfs), anatásio (Ant) e hematita (Hem).....	50
Figura 5. 4- Análise termodiferencial e termogravimétrica de FSN.	53
Figura 5. 5- Curvas de DTA da Mg-Bentonita, SWy-2 e SAz-1.....	54
Figura 5. 6- Difratoograma da ALC, com picos de clorita (Chl), palygorskita (Plg) e quartzo (Qtz).....	55
Figura 5. 7- Difratoograma ALC-argila.	56
Figura 5. 8- Difratoograma da ALC - Lâmina orientada.....	56
Figura 5. 9- Difratoograma da ALC e PFI-1, com picos de Esmectita (Sme), Clorita (Chl), Palygorskita (Plg) e Quartzo (Qtz).....	57
Figura 5. 10- Análise termodiferencial de ALC.	59
Figura 5. 11- Análise termodiferencial de ALC e Pfl-1.	60
Figura 5. 12- Difratoograma da BG1-total, com picos de Illita (Ill), Esmectita (Sme) e K- feldspato (Kfs) e Quartzo (Qtz).	61

Figura 5. 13- Difratoograma da BG2-Total, com picos de Illita (Ill), Quartzo (Qtz) e K-feldspato (Kfs).	61
Figura 5. 14- Difratoograma da BG1-argila, com picos de Illita (Ill), Esmectita (Sme) e K-feldspato (Kfs).	63
Figura 5. 15: Difratoograma da BG2-Argila, com picos de Illita (Ill), Quartzo (Qtz) e Caulinita (Kln).	63
Figura 5. 16- Decomposição dos picos nas reflexões basais (001) da fração argila de BG1 e BG2.	64
Figura 5. 17- Difratoograma da GB-1, lâmina orientada (OR), Glicolada (GL) e Aquecida (AQ) com picos de Illita (Ill), Esmectita (Sme) e ortoclásio (OR).....	65
Figura 5. 18- Difratoograma da GB-2, Lâmina orientada, com picos de Esmectita (Sme), Illita (Ill), Quartzo (Qtz) e Caulinita (Kln).	66
Figura 5. 19- Difratoograma da GB1, GB2 e Imt-1, com picos de Esmectita (Sme), Illita (Ill), Quartzo (Qtz) e Feldspato (Kfs).	66
Figura 5. 20- Análise termodiferencial e termogravimétrica da BG1.	69
Figura 5. 21- Análise termodiferencial e termogravimétrica da BG2.	70
Figura 5. 22- Análise termodiferencial das BG1 e 2 com o Padrão IMt-1.....	70
Figura 5. 23- Infravermelho de pentóxido de vanádio envelhecido por 2 semanas.	71
Figura 5. 24- Uv-Vis de pentóxido de vanádio envelhecido por 2 semanas e celulose nanofibrilada.	72
Figura 5. 25- Imagens de AFM das nanofibras (a) NFV (b) NFC.	73
Figura 5. 26- Espectros de Infravermelho das argilas naturais e organofilizadas.	76
Figura 5. 27- Corpos de prova das amostras PMMA comum e material híbrido Argilominerais (Montmorillonita, Illita e Palygorskita) e PMMA comum.	77

Figura 5. 28- Corpos de prova das amostras PMMA comum e material híbrido Argilominerais (Montmorillonita, Illita e Palygorskita) e PMMA elastomérico.....	77
Figura 5. 29- Difração de raios-x de APc com Montmorillonita, Palygorskita e Illita tal (Mont, Pfl e Ill) qual e organofilizada (MontO, PflO e IllO) e PMMA comum.	79
Figura 5. 30- Difração de raios-x de APe com Montmorillonita, Palygorskita e Illita tal (Mont, Pfl e Ill) qual e organofilizada (MontO, PflO e IllO).	79
Figura 5. 31: Fotomicrografia ao MET da amostra APcMont.	81
Figura 5. 32- MET da amostra APcMontO, (a) aglomerados com estruturas do argilomineral, (b) Camadas esfoliadas.	82
Figura 5. 33- Valores de transição vítrea (Tg) dos híbridos de APc (a) e de APe (b)....	84
Figura 5. 34: Valores de temperatura de fusão (Tm) dos híbridos de APc (a) e de APe (b).....	84
Figura 5. 35: Resistência a queima dos materiais híbridos APc.....	86
Figura 5. 36- Resistência a queima dos compósitos APe.	86
Figura 5. 37- Resistência a tração PMMA comum e híbridos.....	87
Figura 5. 38- Resistência a tração PMMA elastomérico e híbridos.	87
Figura 5. 39- Imagens de AFM dos filmes híbridos de VC pH 4,5 (a) 2 semanas, (b) 3 semanas e (c) 4 semanas.	89
Figura 5. 40- Esquema dos tipos de ligações entre nanofibras de pentóxido de vanádio e celulose.	90
Figura 5. 41- (a) Condutividade elétrica dos filmes de pentóxido de vanádio de 2, 3 e 4 semanas (b) Comprimento das nanofibras de V ₂ O ₅ com 2, 3 e 4 semanas a pH 4,5 comparada com o comprimento das nanofibras de celulose.....	91

Figura 5. 42: Condutividade dos filmes de VC de 2, 3 e 4 semanas, pH 2,8 e 4,5 na direção in plane.....	92
Figura 5. 43- Espectro de Infravermelho dos filmes de pentóxido de vanádio e híbridos VC com pH de 2,8 e 4,5.	93
Figura 5. 44- Espectro de Infravermelho dos filmes de VC com pH de 2,8 e 4,5.....	93
Figura 5. 45- Difratoograma dos filmes de VC com pH de 2,8 e 4,5.....	94
Figura 5. 46- Propriedade eletrocromicas dos (a) filmes de V_2O_5 e híbridos (b) pH = 2,8 e (c) 4,5 em ITO após 30 ciclos.....	96
Figura 5. 47- Propriedade eletrocromicas dos filmes de VC (a) pH = 2,8 e (b) 4,5 após 30 ciclos.....	97
Figura 5. 48- Propriedade eletrocromicas dos filmes de VC (a) pH = 2,8 e (b) 4,5 após 100 ciclos.....	97
Figura 5. 49- Medidas de Uv-Vis das amostras NFC, NFV e híbridos autosuportados antes das medidas potenciométricas.	98
Figura 5. 50- Uv-Vis dos filmes híbridos auto suportados após 1 e 30 ciclos voltamétricos.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1- Classificação dos filossilicatos planares	7
Tabela 3. 2- Classificação dos filossilicatos não planares (Adaptado de Guggenheim et al. 2006)	8
Tabela 3. 3- Principais aplicações de materiais híbridos argila-Polímero (AP).....	30
Tabela 3. 4- Trabalhos publicados de híbridos pentóxido de vanádio.	33
Tabela 4. 1- Nomenclatura dos materiais poliméricos tal qual e híbridos Argilominerais- Polímeros (AP).	40
Tabela 5. 1- Composição química de FSN e das amostras de referência.....	51
Tabela 5. 2- Cátions trocáveis e capacidade catiônica dos materiais de partida.	52
Tabela 5. 3- Composição química do ALC e da amostra de referência.	58
Tabela 5. 4- Composição Química das amostras BG1 e BG2 fração argila.....	67
Tabela 5. 5- Cátions trocáveis e Capacidade de Troca Catiônica.	68
Tabela 5. 6- Valores de espaçamento basal e frequências estiramento assimétrico e simétrico das amostras naturais e orgalofilizadas.....	75

LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS

T/O – Tetraedro/octaedro

p.f.u – por fórmula unitária

MMA – Metacrilato de metila

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

AP – Argilomineral-Polímero

Pc – PMMA comum

Pe – PMMA elastomérico

NFC – Nanofibras de celulose

NFV – Nanofibras de pentóxido de vanádio

VC – híbridos de nanofibras de pentóxido de vanádio e celulose

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPIÍGRAFE.....	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 GERAIS.....	3
2.2 ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ARGILOMINERAIS.....	4
3.2 PENTÓXIDO DE VANÁDIO	15
3.3 POLÍMEROS	19
3.4 MATERIAIS HÍBRIDOS	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 MATERIAIS	34
4.2 MÉTODOS.....	35
4.3 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS	43
4.4 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 CARACTERIZAÇÃO: MATERIAIS DE PARTIDA	47
5.1.1 Argilominerais	47
5.1.1.1 FSN.....	47

5.1.1.2 ALC	54
5.1.1.3 BG.....	60
5.1.2 Pentóxido de Vanádio (NFV) e Celulose Nanofibrilada (NFC).....	71
5.2 MATERIAIS HÍBRIDOS: ARGILOMINERAIS-PMMA (AP).....	75
5.2.1 Organofilização.....	75
5.2.2 Materiais Híbridos Argilominerías-PMMA.....	77
5.2.3 Caracterização estrutural e morfológica	78
5.2.4 Inflamabilidade.....	85
5.2.5 Resistência Mecânica: Tração	87
5.3 MATERIAIS HÍBRIDOS: PENTÓXIDO DE VANADIO-CELULOSE (VC)	89
5.3.1 Morfologia superficial	89
5.3.2 Condutividade dos filmes de nanocelulose e pentóxido de vanádio.....	90
5.3.3 Frequências vibracionais	92
5.3.4 Medidas de Difração de Raios-X.....	94
5.3.5 Propriedades Eletrocromicas dos Filmes de pentóxido de Vanádio.....	95
5.3.6 Capacidade de Transmissão da Luz	97
6. CONCLUSÕES.....	100
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS	100
6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE E VANÁDIO	100
6.3 HÍBRIDOS AP	101
6.4 HÍBRIDOS VC.....	101
REFERÊNCIA.....	102
ANEXO.....	110
ANEXO A: PUBLICAÇÕES.....	111

1. INTRODUÇÃO

A importância de um material é determinada pela sua recorrente utilização em nossas vidas, assim como sua contribuição para o avanço tecnológico. Dessa forma, os nanomateriais híbridos orgânicos-inorgânicos destacam-se nas últimas décadas por ajustar, melhorar e/ou modificar propriedades biológicas, ópticas, mecânicas e elétricas de sistemas e plataformas onde são aplicáveis. Dentre os materiais mais utilizados, aqueles que apresentam maior versatilidade quanto às suas propriedades físico-químicas (porosidade, composição química, morfologia, topologia, etc), e, portanto, possuem amplas áreas de aplicação, oferecem um atrativo em potencial (Shekhah *et al.* 2011, Falcaro *et al.* 2014).

Dentre os vários tipos de nanomateriais híbridos, aqueles em que há interação de materiais lamelares ou fibrosos como os argilominerais ou óxidos, com uma matriz polimérica de origem sintética (poli(metacrilato de metila)) ou biológica (celulose), são um dos tipos de materiais híbridos mais estudados por obter materiais com maior flexibilidade, condutividade, eletrocromaticidade, tração, densidade, resistência a fusão, etc. Que podem ser aplicados na indústria automotiva, farmacêutica e eletrônica para fabricação de superfícies flexíveis ou rígidas, liberação de fármacos, plataformas para sensores, entre outros (Magalhães *et al.*, 2013, Oh *et al.*, 2017, Junior *et al.*, 2015).

Os argilominerais mais utilizados em síntese de nanomateriais são as espécies do grupo esmectita, como a montmorillonita, mas outros argilominerais também podem ser utilizados, como: illita e palygorskita (CMS, 2013). No estado do Maranhão, nordeste do Brasil, há várias ocorrências de argilominerais, destacando-se principalmente esmectita, illita e palygorskita. Dentre esses argilominerais duas novas ocorrências já foram identificadas e caracterizadas pelo Grupo de Mineralogia Aplicada (GMA) da UFPA, como a Bentonita Formosa, uma Mg-esmectita, por (Paz *et al.*, 2012) e a Palygorskita de Alcântara (Amorim & Angelica, 2012) que são abundantes na região e ainda não possuem estudos de interação com outros materiais e possíveis aplicações. Além dessas duas argilas, uma nova ocorrência de illita foi descrita pelo GMA na região do município de Barão de Grajaú (MA), mas ainda não foi caracterizada. Dentro desse contexto, faz-se necessário a busca por aplicações dessas novas ocorrências mineralógicas, tal como em síntese de nanomateriais. Vale ressaltar, que nenhum estudo de aplicação ainda foi realizado para essas novas espécies de argilominerais o que é de

grande interesse para o desenvolvimento econômico, científico e tecnológico a nível regional e nacional.

Outro material com potencial para obtenção de nanomateriais é o pentóxido de vanádio, por apresentar características anisotrópica, eletrocromica, sistema redox e elasticidade como gel, possibilitando ser utilizado na indústria eletrônica para fabricação de baterias, supercapacitores e displays eletrocromicos para sensores/atuadores (Najdoski *et al.* 2015, Mjejri, Rougier, & Gaudon, 2017). A comercialização e fabricação de sensores movimentou mais de 10,2 bilhões de dólares em 2015 com prospecção de aumento anual de 6% até 2020 (Pelletier, *et al.*, 2000; Han, *et al.*, 2017). No Brasil, o pentóxido de vanádio começou a ser produzido em 2014, no município Maracás estado da Bahia pela empresa Maracás S/A subsidiária da mineradora canadense Largo Resources, que apresentou recordes de produção em 2016. Atualmente, o seu consumo interno está focado na produção de aços especiais para fabricação de estruturas de aviões e indústria aeroespacial. No âmbito nacional a produção e desenvolvimento de plataformas para serem utilizados como sensores é pequena contando com algumas universidades e centro de pesquisas como USP, CNPEM e INCT-NAMITEC. Dessa forma, faz necessário a busca para o crescimento e aperfeiçoamento de nanomateriais voltados a indústria eletrônica de alta tecnologia. Nesse contexto, este trabalho pretendeu obter dois materiais híbridos: Argilomineriais-PMMA e Pentóxido de vanádio-Nanocelulose, para compreender inicialmente os tipos de interações entre os materiais orgânico-inorgânico e suas propriedades, para posteriormente direcionar suas possíveis aplicações industriais.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Este trabalho tem como principal objetivo caracterizar e avaliar as propriedades dos materiais híbridos de argilominerais provenientes do nordeste brasileiro com PMMA e nanofibras de pentóxido de vanádio com celulose.

2.2 ESPECÍFICOS

Isto inclui para o material híbrido Argilominerais-PMMA (AP):

1) Caracterizar três amostras de argilas que apresentam ocorrências no Estado do Maranhão, com afloramentos próximos aos municípios:

- a) Formosa da Serra Negra
- b) Barão do Grajaú
- c) Alcântara

2) Avaliar a possível melhoria de compatibilização entre argilas e polímeros através do processo de organofilização.

3) Aplicar a frações argila tal qual e organofilizada como fase dispersa nos polímeros PMMA comum e elastomérico.

4) Compreender o comportamento térmico e mecânico dos materiais híbridos de acordo com a possível influência estrutural de sua fase inorgânica.

Para o material híbrido de pentóxido de vanádio e nanocelulose:

- 5) Obter e caracterizar filmes finos de pentóxido de vanádio e celulose.
- 6) Compreender o mecanismo de sua propriedade óptica e eletrocromica.
- 7) Avaliar sua possível aplicação como sensor.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ARGILOMINERAIS

De acordo com a Associação Internacional de Estudos para Argilas (AIPEA), argilominerais são definidos como minerais ou filossilicatos que fornecem plasticidade a argila e que endurecem quando secos ou aquecidos (Guggenheim & Martin, 1995). Como os filossilicatos são os principais constituintes dos argilomineraias o entendimento de sua estrutura e constituição química é de fundamental importância para compreender suas propriedades químicas, físicas e reológicas.

Nas redes atômicas da maioria dos argilominerais estão presentes dois tipos de unidades estruturais: uma folha de tetraedros de silício ligados por oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais. Nas folhas de tetraedros, o cátion predominante é o silício (Si^{4+}) podendo ser substituído até a metade por alumínio (Al^{3+}) e, ocasionalmente, por ferro (Fe^{3+}). A razão T/O para folha tetraédrica é T_2O_5 em que o T pode ser silício, alumínio, ferro, berílio, boro, etc. O átomo de silício ou alumínio de cada tetraedro está equidistante dos quatro átomos de oxigênio ou hidroxilas, necessárias para balancear a estrutura, essa distância é de aproximadamente 1,77 Å para as ligações Al-O, e 1,62 Å para as ligações de Si-O. Estas folhas podem ser visualizadas como se estendendo infinitamente em duas dimensões, onde os tetraedros de silício são unidos de modo que cada um fique ligado a outros três tetraedros, formando uma figura hexagonal no espaço (Figura 3.1) (Moore & Reynolds, 1997; Souza Santos, 1889).

As dimensões e simetrias dos tetraedros e octaedros são tais que permitem o compartilhamento de átomos de oxigênio entre as folhas, podendo uma folha octaédrica compartilhar átomos de oxigênio com uma ou duas folhas tetraédricas. A combinação de uma folha octaédrica com uma ou duas tetraédricas é denominada lamela ou camada. As lamelas ou camadas são empilhadas para formar a rede cristalina. A distância entre o plano de uma lamela e o plano correspondente da lamela seguinte é denominado espaçamento basal ou espaço *interlayer* (Figura 3.2). Na camada, as folhas estão ligadas por ligações covalentes e, portanto, são estáveis. As lamelas da rede cristalina são mantidas unidas por forças de Van der Waals, o que favorece a clivagem no plano basal resultando em fragmentos com hábito micáceo (Moore & Reynolds, 1997). Quando a camada é constituída por uma folha tetraédrica tem-se um argilomineral com tipo de

camada 1:1 (uma folha tetraédrica: uma folha octaédrica), quando se tem um argilomineral com uma camada constituída de uma folha octaédrica e duas tetraédricas tem-se uma camada do tipo 2:1 (Figura 3.1).

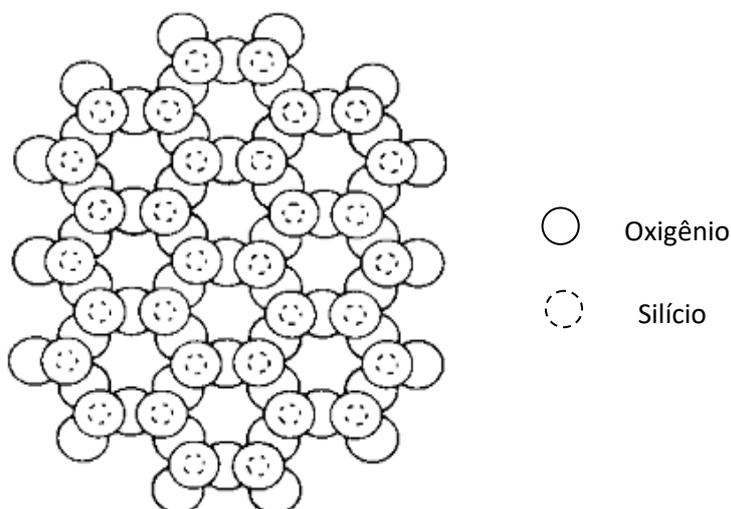


Figura 3. 1- Visão superior da folha de unidades tetraédricas de SiO_4 , evidenciando o aspecto hexagonal do arranjo.

Fonte: Van der Marel & Beutelspacher, 1976.

As folhas octaédricas podem ser visualizadas como dois planos de oxigênios empacotados ao máximo, onde os cátions podem ocupar os sítios octaédricos resultantes entre os dois planos desta estrutura. Para cada hexágono definido por sete átomos de oxigênio (um deles fica no centro) há três sítios octaédricos e três sítios tetraédricos. Dependendo da carga dos cátions presentes nos sítios octaédricos, a eletroneutralidade é alcançada quando quase todos os sítios octaédricos (3/3) são preenchidos por cátions divalentes (estrutura trioctaédrica – exemplo: talco) ou quando dois terços (2/3) destes sítios são preenchidos por cátions trivalentes (estrutura dioctaédrica – exemplo: pirofilita). A substituição isomórfica de certos átomos da rede cristalina dos filossilicatos por outros átomos de valência diferentes gera um desbalanceamento elétrico. As substituições de Si^{4+} nos tetraedros por cátions trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) e de Al^{3+} nos octaedros por cátions divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) levam a uma deficiência de cargas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral (Guggenheim *et al.* 2006).

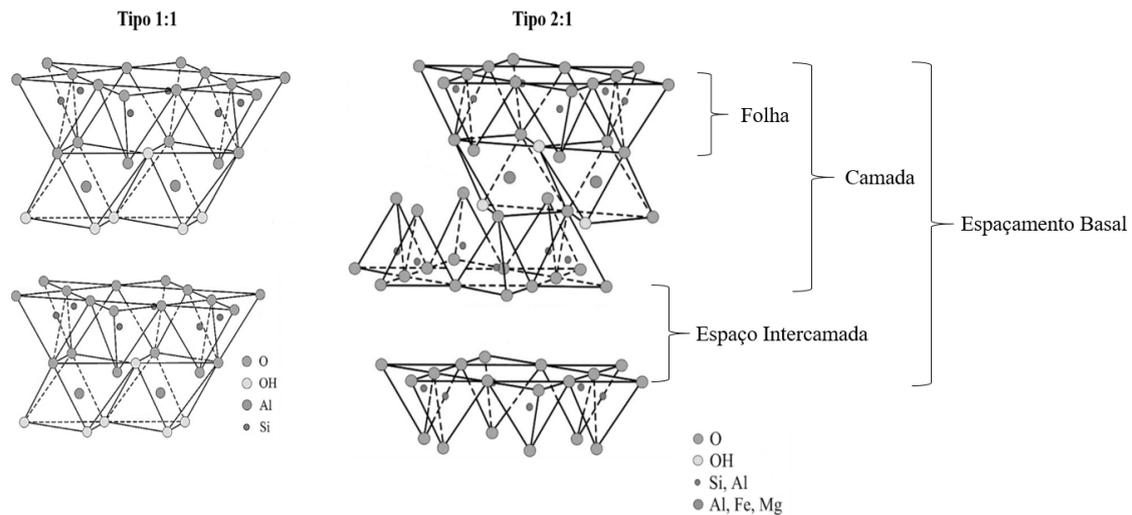


Figura 3. 2- Esquemas estruturais de uma montmorillonita (Tipo 2:1) e uma caulinita (Tipo 1:1).
Fonte: Adaptado de Grim, 1962.

Segundo a classificação de (Guggenheim, *et al.*, 2006), aprovada pelo AIPEA, a classificação para a estrutura planar dos filossilicatos hidratados é feita primeiramente considerando o tipo de camada e sua carga interior. O segundo critério de classificação é realizado pela divisão de subgrupos baseados no caráter dioctaédrico e trioctaédrico. E por fim as espécies são classificadas de acordo com a composição química (Tabela 3.1). O esquema de classificação é baseado nos detalhes da estrutura e que também correspondem a uma sucessão de refinamento e identificação.

Os filossilicatos não planares seguem o mesmo esquema de classificação por apresentar similaridades com os filossilicatos tradicionais, diferenciando-se pela presença de tetraedros invertidos ligados pelas camadas adjacentes (Tabela 3.2). Assim esses tetraedros possuem camadas do tipo 1:1 e 2:1, embora o tetraedro invertido produza cadeias comumente chamadas de tiras ou fitas. Além das inversões nas unidades tetraédricas, a folha octaédrica pode permanecer infinita em duas dimensões ou descontínua, como no caso da sepiolita e da palygorskita. Assim, variações para na estrutura podem afetar a periodicidade ao longo da direção perpendicular ao plano da basal.

Tabela 3. 1- Classificação dos filossilicatos planares

Tipo de Camada	Material Interlamelar*	Grupo	Caráter Octaédrico	Espécies
1:1	Nada ou somente água (x~0)	Caulinita-Serpentina	Trioctaédrica	Lizardita, Berthierina, Brindleyíta, Amesita, Cronstedtita, Nepouíta, Kellyíta, Fraipontita
			Dioctaédrica	Nacrita, Caulinita, Dickita, Halloysita
			Di, Trioctaédrica	Odinita
2:1	Nada (x ~ 0)	Talco-Pirofilita	Trioctaédrica	Talco, Willemseíta, Pimelita,
			Dioctaédrica	Ferripirofilita, Pirofilita,
	Cátions hidratados trocáveis (x ~ 0,2-0,6)	Esmeclita	Trioctaédrica	Saponita, Sauconita, Stevensita, Swinefordita
			Dioctaédrica	Beidellita, Nontronita, Montmorillonita, Volkonskoíta
	Cátions hidratados trocáveis (x ~ 0,6-0,9)	Vermiculita	Trioctaédrica	Vermiculita Trioctaédrica
			Dioctaédrica	Vermiculita Dioctaédrica
	Cátions monovalentes não hidratados ($\geq 50\%$ monovalente, x ~ 0.85-1.0 para dioctaédrica)	Mica verdadeira (flexível)	Trioctaédrica	Annita, Aspidolita, Flogopita, Lepidolita
			Dioctaédrica	Celadonita, Muscovita, Paragonita
	Cátions mono ou divalentes não hidratados (x $\geq 0.6-0.85$)	Mica com deficiência interlamelar	Trioctaédrica	Brammallita, Illita, Glauconita
			Dioctaédrica	Wonesita
	Cátions divalentes não hidratados ($\geq 50\%$ divalente, x ~ 1.8-2.0)	Mica Quebradiça	Trioctaédrica	Bityíta, Anandita, Clintonita, Nimita, Kinoshitalita,
			Dioctaédrica	Chernykhita
	Hidróxidos (x flexível)	Clorita	Trioctaédrica	Clinocloro, Chamosita, Baileycloro, Pennantita
			Dioctaédrica	Donbassita
			Di, Trioctaédrica	Cookeíta, Sudoíta
Tri, Dioctaédrica			Nenhum	
Regularidade estratificada (com x variável)	Variável	Trioctaédrica	Aliettita, Corrensita, Kulkeíta, Hidrobiotita	
		Dioctaédrica	Brinrobertsita, Rectorita, Tosudita	

* x – carga da camada líquida, dado como número positivo.

Fonte: Adaptado de Guggenheim *et al.*, 2006.

Tabela 3. 2- Classificação dos filossilicatos não planares (Adaptado de Guggenheim et al. 2006)

Tipo de Camada	Componente Modulado	Configuração de acoplamento	Afiliação	Espécies
Estrutura modulada				
1:1	Folha tetraédrica	Fita	Serpentina	Antigorita, Bementita
		Island	Serpentina	Greenalita, Caryopilita, Pirosmalita, Manganpirosmalita, Erropirosmalita, Friedelita, Megillita, Schallerita, Nelenita
2:1	Folha tetraédrica	Fita	Talco	Minnesotaita
			Mica	Ganophillita, Eggletonita
		Island	Mica complexa Dioctaédrica	Zusmanita, Parsettensita, Stilpnomelana, Ferrostilpnomelana, Ferristilpnomelana, Lennilenapeita
		Outra	-	Bannisterita
	Clorita		Gonierita	
Folha Octaédrica	Fita	Pyribole	Sepiolita, Loughlinita, Falcondoita, Palygorskita, Yofortierita	

a) Montmorillonita

A montmorillonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula da cela unitária “teórica” ou extremo da série é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+10,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^+ que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável. Seu teor expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca catiônica (Coelho & Santos, 2007).

As placas da montmorillonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O diâmetro é de

aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, os cátions trocáveis mais comuns no espaço intercamada na montmorillonita são: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorillonita estão presentes no espaço intercamada e 20% encontram-se nas superfícies laterais (Paiva *et al.*, 2008).

Segundo o Glossário da Clays Minerals Society (CMS, 2013), Argilas que contém como principal argilomineral a montmorillonita recebe o termo Bentonita que pode ser definido de duas maneiras distintas:

Como termo mineralógico/petrológico, tratando-se de um material macio, plástico de cor clara, composto primariamente por argilominerais do grupo das esmectitas, principalmente do argilomineral montmorillonita, que é tipicamente formado por alterações químicas de cinzas vulcânicas ou tufo vítreo sob condições marinhas ou hidrotermais. As bentonitas podem conter grãos de minerais acessórios que foram fenocristais na rocha mãe, bem como minerais autigênicos (secundários), tais como K-Feldspato. A diagênese ou o menor grau de alteração metamórfica pode modificar a esmectita para uma variedade de minerais interstratificados illita-esmectita, resultando em materiais conhecidos como K-Bentonitas.

O segundo termo empregado é mais voltado para indústria, e conceitua a bentonita como um material argiloso altamente coloidal e plástico, composto primariamente por argilomineral montmorillonita, que é comumente usados em lamas de perfuração, aglutinante de areia de fundição, *cat litter*, ração animal, cimentos, cerâmica e vários outros produtos e atividades industriais.

As bentonitas são muito utilizadas na indústria devido as suas propriedades químicas e físicas, incluindo pequeno tamanho do cristal, alta capacidade de troca catiônica, variedade de cátions trocáveis, comportamento de hidratação e inchamento, propriedades coloidais e reações com compostos orgânicos e inorgânicos. Por causa dessas propriedades as bentonitas podem ser usadas em pelotização do minério de ferro, engenharia civil, adsorventes, purificação de efluentes, descoloração e clarificação. E mais recentemente em síntese de nanocompósitos (Christidis & Huff, 2009).

b) Illita

O termo illita foi proposto primeiramente por Grim e colaboradores em 1937 como um termo geral para argilominerais parecidos com as micas e não para uma espécie específica. O nome foi derivado do estado de Illinois, Estado Unidos, onde foi descoberto pela primeira vez nas proximidades da cidade de Fithian (Grim, Bray, & Bradley, 1937).

Até a década de 80, este termo foi usualmente utilizado para argilominerais que apresentavam espaçamento de aproximadamente 10 Å e que mostravam características não expansíveis. Assim, a illita definia um grupo de argilominerais e não uma espécie (Munier & Velde, 2004).

Em 1982 a Clay Minerals Society (USA) apresentou uma definição mais precisa da espécie Illita: Argilomineral não expansível, dioctaédrico, com substituições iônicas em ambos os sítios octaédricos e tetraédricos, com presença de potássio e possíveis íons hidrônio (H_2O^+) no espaço interlayer. Sua carga interlamelar está entre 0,6 a 0,8 p.f.u, a estrutura do argilomineral, ou seja, seu politipo não é considerado como critério válido. Para identificar o seu politipo ($1M_d$, $1M$, $2M_1$) uma análise minuciosa por difração de Raios-X deve ser realizada, assim como a deconvolução dos picos (Munier & Velde, 2004). A Illita apresenta distância interplanar (001) fixa em aproximadamente 10 Å esse pico é assimétrico e abaulado (Moore & Reynolds, 1997).

Diferentemente das outras micas, como a muscovita e a biotita, a illita tem uma menor substituição de Al^{3+} por Si^{4+} apresentando assim uma menor carga estrutural. O empilhamento das camadas também é menor quando comparado a micas (Souza Santos, 1889).

Sua fórmula empírica é $\text{K}_{0,75}(\text{Al}_{1,75}\text{R}^{2+}_{0,25})(\text{Si}_{3,50}\text{Al}_{0,50})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, sua composição é diferente das micas dioctaédricas pelos tipos de substituições: $^{[\text{IV}]}\text{Si} + ^{[\text{VI}]}\text{(Mg,Fe}^{2+}) \rightarrow ^{[\text{IV}]}\text{Al} + ^{[\text{VI}]}\text{Al}$ e $\text{Si} + ^{[\text{XIII}]}\text{(x,H}_2\text{O)} \rightarrow ^{[\text{IV}]}\text{Al} + ^{[\text{XIII}]}\text{K}$ (Brigatti & Guggenheim, 2002). Em relação a seus politipos, Zoller & Brockamp (1997) sugeriram as seguintes fórmulas, $\text{K}_{0,715}(\text{Al}_{1,635}\text{Fe}_{0,20}\text{Mg}_{0,165})(\text{Si}_{3,45}\text{Al}_{0,55})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e $\text{K}_{0,835}(\text{Al}_{1,645}\text{Fe}_{0,19}\text{Mg}_{0,16})(\text{Si}_{3,34}\text{Al}_{0,66})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ para $1M$ e $2M_1$, respectivamente. Eles também mostraram que esses politipos podem coexistir e que $1M$ possui menos potássio e alumínio nos sítios tetraédricos e maior quantidade de silício em relação a $2M_1$. Embora a composição octaédrica de ambas as formas seja muito similar, há uma aparente deficiência de carga na folha

octaédrica na estrutura da 1M em relação a 2M₁, sugerindo que a simples troca de Si por Al e K não ocorra.

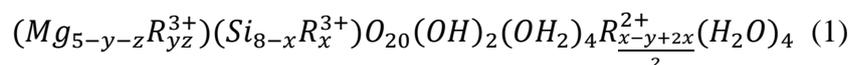
Assim como na estrutura da montmorillonita, a illita também apresenta vacâncias. Reynolds & Thomson (1993) descreveram a presença de vacâncias *cis* identificadas por técnicas de difração de elétrons. A presença dessas vacâncias tem implicações importantes em sua decomposição térmica.

Industrialmente, a illita não apresenta uma vasta aplicação como as caulinitas e as esmectitas. Atualmente sua utilização está direcionada para dois setores. O primeiro está voltado a agricultura, sendo usado como fertilizante para liberação de potássio. Este íon é facilmente lixiviado no solo, então sua liberação lenta vem sendo objeto de vários estudos (Munier & Velde, 2004). A segunda e potencialmente aplicação é no armazenamento de resíduos radioativos por fornecer uma barreira segura e duradoura para elementos nucleares (Fuller, *et al.*, 2015; Fernandes, Vér, & Baeyens, 2015).

c) Palygorskita

A estrutura da Palygorskita é semelhante aos argilominerais do tipo 2:1, constituído de duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, diferenciando-se dos argilominerais lamelares pela descontinuidade das folhas octaédricas e pela presença na superfície de oxigênios apicais ao longo das direções [100] e $[\bar{1}00]$ formando estruturas do tipo piroxênios (inossilicatos) (Figura 3.3).

Em relação a sua composição química a Palygorskita apresenta uma razão de magnésio para cátions R³⁺ de 3:1 a 1:3, e significativos números de vacâncias nas folhas octaédricas (em torno de uma vacância para cinco octaedros) enquanto que na folha tetraédrica há presença de silício com substituição de alumínio (Drits & Aleksandrova, 2011). Com isso, a fórmula de sua cela unitária é:



Pelo tipo de estrutura não lamelar a palygorskita apresenta canais e túneis, formando pequenos tubos ou fibras visíveis em microscopia eletrônica de varredura. Esses canais e túneis podem ser ocupados por moléculas de água zeolítica ou por vacâncias. Segundo Bailey (1980), a palygorskita pode empilhar-se de duas formas uma monoclínica e outra ortorrômbica, ocorrendo assim dois politipos para as camadas de filossilicatos do tipo 2:1.

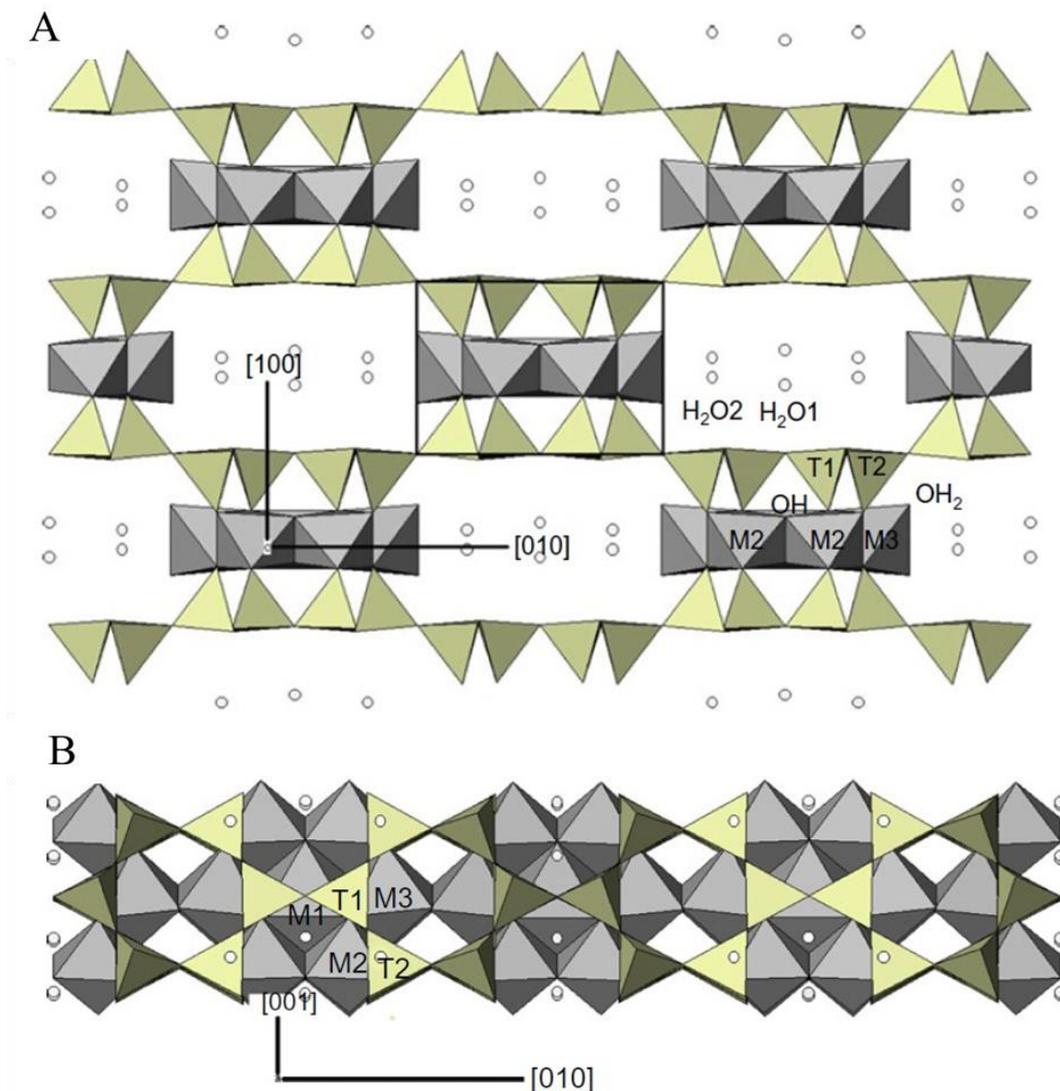


Figura 3. 3- Estrutura da Palygorskita, sítios octaédricos (M) e tetraédricos (T), em (A) o sítio M1 não é mostrado por estar atrás dos dois sítios M2, (B) projeção da palygorskita ao longo da direção $[100]$, mostra o sítio octaédrico M1 e as folhas tetraédricas formando um anel hexagonal. Fonte: Drits & Aleksandrova, 2011.

A palygorskita apresenta uma variedade de aplicações, resultantes de suas propriedades coloidais como a resistência a altas concentrações de eletrólitos, assim como alta porosidade devido a sua forma alongada. O comprimento dessas partículas alongadas varia de 1 a 10 μm de diâmetro. Como uma das principais aplicações a palygorskita é utilizada em fluidos de perfuração para a mesma função da bentonita; controle de viscosidade. Outra importante aplicação é na indústria farmacêutica, usada como *drug delivery* devido a sua capacidade de adsorção de alcaloides (estricnina e quinina) após ativação (Murray, 2007; Drits & Aleksandrova, 2011).

d) Ocorrências de argilominerais na Província do Parnaíba

A Província sedimentar do Parnaíba abrange uma área poligonal de aproximadamente 600.000 km² (Figura 3.4). Esta província é constituída por quatro bacias com idades e gêneses distintas, denominadas por Bacia do Parnaíba, Alpercatas, Grajaú e Espigão do Norte (Góes, 1995). Situada na porção nordeste ocidental brasileira a província do Parnaíba engloba territórios dos estados do Pará, Maranhão, Piauí e mais limitadamente o estado do Ceará.

As bacias Paleozóica do Parnaíba e a bacia Mesozóica de São Luís-Grajaú localizam-se em sua grande maioria no estado do Maranhão (Figura 3.4). Essas bacias são geologicamente importantes devido a riqueza de atividade geológicas e a complexidades de sua compreensão tectono-sedimentar (Góes & Feijó, 1994; Góes & Rossetti, 2001). Adicionalmente, há um grande interesse econômico nesta região devido descoberta de afloramentos de argilas com aplicações industriais como a esmectita, Palygorskita e illita.

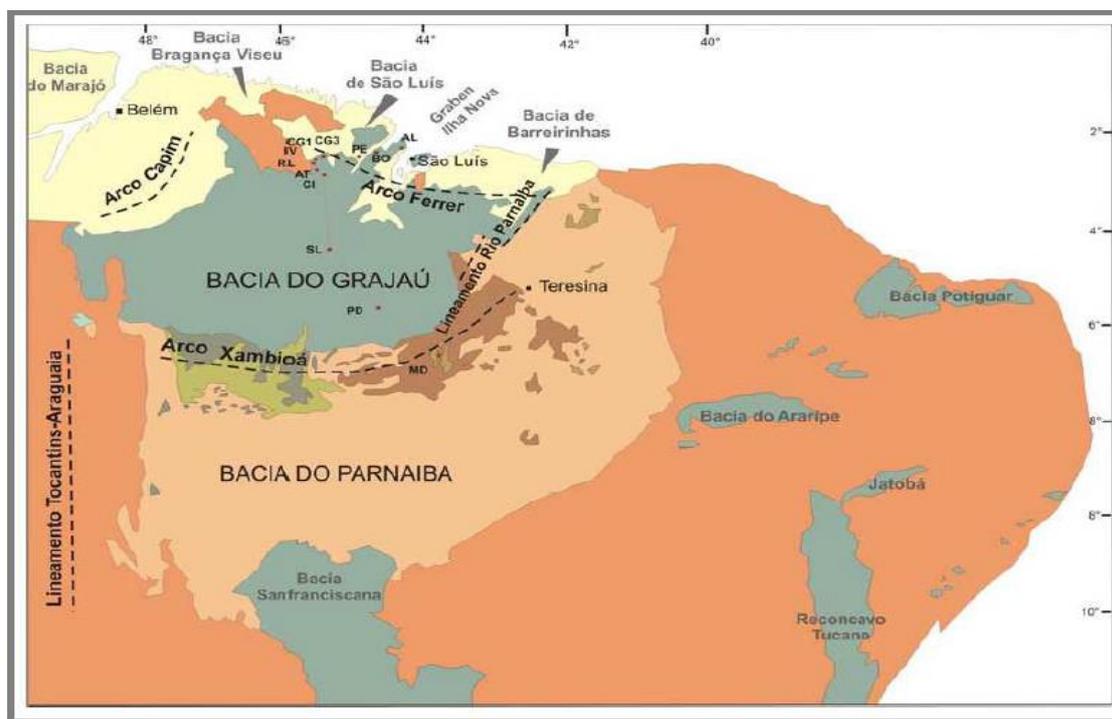


Figura 3. 4- Bacia Sedimentar do Parnaíba e do Grajaú.

Fonte: Paz, 2010.

O primeiro estudo nesta área com interesse para essas argilas, incluindo mapeamento geológico e avaliação de minerais industriais que possam contribuir para a

indústria, foi realizado pelo Serviço Geológico do Brasil por Rezende em 1997. Neste trabalho mais de 200 ocorrências de argilas foram coletadas e caracterizadas, principalmente por análise de difratometria de Raios-X.

Trabalhos mais recente descrevem novas ocorrências de Palygorskita proveniente da bacia de São Luís-Grajaú, próximo a município de Alcântara (Amorim & Angelica, 2012) e de uma Montmorillonita da bacia do Parnaíba com afloramento perto ao município de Formosa da Serra Negra (Paz, Angélica, & Neves, 2012). Além dessas duas argilas o presente trabalho descreverá uma nova ocorrência illítica, na região próximo a Barão do Grajaú, proveniente da mesma bacia que a Mg-Montmorillonita (Figura 3.5).

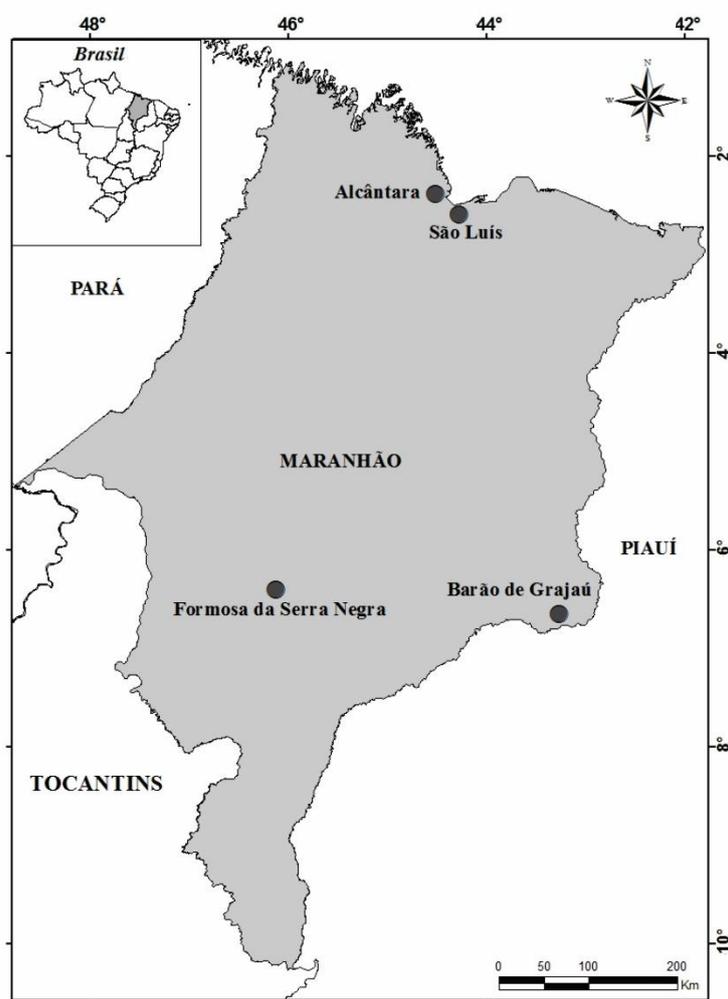


Figura 3. 5- Mapa estado do Maranhão, municípios próximos aos afloramentos.

3.2 PENTÓXIDO DE VANÁDIO

O metal vanádio foi descoberto em 1801 na forma de vanadato de chumbo pelo mexicano Andrés Manuel Del Rio porém foi confundido com uma forma de crômio. Sendo redescoberto em 1830 na pelo sueco Nils Sefström na escória de minério de ferro (Moskalyk & Alfantazi, 2003). O vanádio é conhecido por ser cataliticamente ativo em diferentes complexos moleculares e em materiais inorgânicos. Durante os últimos anos um interesse crescente tem sido dedicado aos óxidos de vanádio devido a descoberta de suas propriedades semicondutoras que pode vir a ser potencialmente aplicado em sensores, catalizadores e eletrodos (Figura 3.6). Vários materiais compósitos a base de vanádio tem surgido nos últimos anos, assim como, nanoestruturas de óxido de vanádio e filmes feitos com gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (Burghard, *et al.*, 2013; Magdas, Vedeanu, & Toloman, 2015; Oh *et. al.*, 2017).

O pentóxido de vanádio tem como principais características a presença de um sistema múltiplo de estado de oxidação, sensibilidade ao estado redox e ao pH em que se encontra. Desta forma, a redução e oxidação eletroquímica de materiais contendo óxidos de vanádio podem apresentar propriedade eletrocromica. O pentóxido de vanádio pode ser encontrado no estado sólido cristalino, amorfo, aerogel e suspensão coloidal (gel).

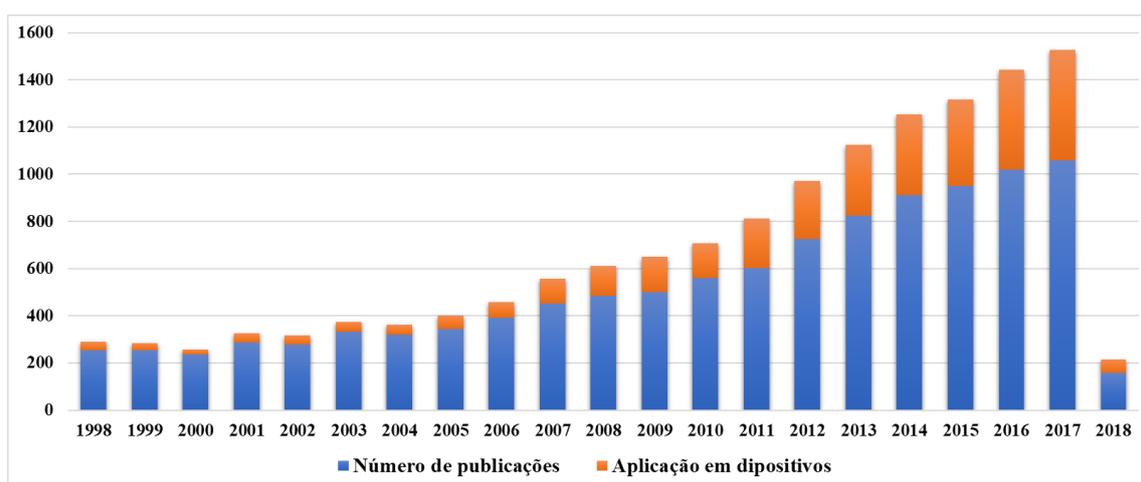
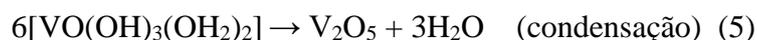
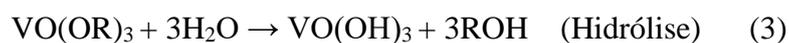
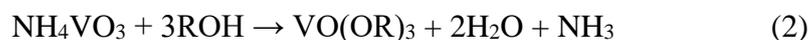


Figura 3.6- Número de publicações nas últimas 20 décadas relacionadas com V_2O_5 e aplicação em dispositivos

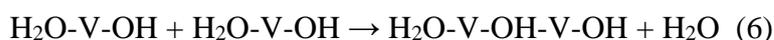
Fonte: base de dados Scopus.

A matriz do gel de pentóxido de vanádio é constituída por um emaranhado de moléculas com dimensões de aproximadamente 1 nm de espessura, 25 nm de largura e até alguns microns de comprimento, permitindo descreve-la sua morfologia semelhante a uma fita alongada, formando uma estrutura predominantemente bidimensional. As suspensões aquosas são formadas por partículas coloidais que podem ser preparadas de diversas formas obtendo essencialmente o mesmo material: suspensão amarelada que torna-se marrom-avermelhada em alguns dias pela polimerização dos monômeros formando o gel.

O principal método para obtenção de géis pentóxido de vanádio é o processo Sol-Gel conhecido e utilizado extensivamente na última década para síntese de vidro e materiais cerâmicos. Por se tratar de um método que trabalha a baixa temperatura, pode conduzir a fases metaestáveis ou materiais altamente porosos que podem vir a ser mais reativos comparados aos obtidos com reação no estado sólido. Além de facilitar a fabricação de filmes por simples deposição ou por processos tais como, *spin-coating* ou *dip-coating* em vários tipos de substrato (ouro, alumina, etc) (Burghard, *et al.*, 2013). Ditte em 1985, foi o primeiro a descrever a obtenção de pentóxido de vanádio pelo método sol-gel. Que pode ser facilmente preparados baseados na hidrólise e condensação do precursor molecular tal como alcóxidos de vanádio $\text{VO}(\text{OR})_3$ ($\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Bu}$, $n\text{-Pr}$, $t\text{-Am}$) formando $\text{VO}(\text{OH})_3$ (Equação 2 e 3). O V_2O_5 pode ser preparado através vanadato de amônio. Na presença de um excesso de água, a expansão do complexo de coordenação ocorre através da adição de duas moléculas de água, formando um precursor de coordenação 6 ($[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]$) na qual uma molécula de água fracamente ligada situada ao longo da direção axial oposta à dupla ligação $\text{V}=\text{O}$ (Figura 3.7a).



O segundo estágio é a condensação que ocorre espontaneamente a pH próximo de 2. As ligações vanádio-oxigenio não são equivalentes ao longo dos eixos x e y, por isso a condensação ocorrerá mais rapidamente através da reação de olação ao longo de $\text{H}_2\text{O-V-OH}$, na direção do eixo *b*, na qual encontra-se um grupo nucleofílico (-OH) e uma molécula de água fazendo com que a reação de olação seja mais rápida, formando cadeias de polímeros de compartilhamento nas extremidades, que a reação em paralelo denominada de oxolação que envolvem dois grupos hidroxila equatoriais formando as lamelas (Equação 6 e 7; Figura 3.7b).



Géis viscosos vermelho escuro, ou soluções coloidais, são formado em poucas horas. Xerogels $\text{V}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ de coloração vermelho intenso são obtidos quando secos sob temperatura ambiente. A condensação destes xerogéis leva à formação de espécies poliméricas tipo fita do inglês (*ribbon*). Tal fitas podem ser claramente vistas por microscopia eletrônica de varredura. Quando depositado e seco sobre um substrato plano dão origem a fases ordenadas nas quais há o ordenamento das fitas ao longo de uma direção perpendicular ao substrato. O espaçamento basal entre as fitas de V_2O_5 , aumenta quando a quantidade de água aumenta, de aproximadamente $d = 8,8 \text{ \AA}$ para $d = 11,5 \text{ \AA}$, com $\Delta d = 2,8 \text{ \AA}$ correspondente à intercalação de moléculas água entre as fitas (Livage, 1999).

Os xerogéis de pentóxido de vanádio ($\text{V}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$), exhibe tanto condução iônica quanto eletrônica, devido à redução parcial de V^{5+} para V^{4+} no processo de obtenção e o comportamento ácido de grupos -OH. De acordo com Guestaux (1972) a condutividade elétrica dos filmes aumenta de acordo com a quantidade de V^{4+} com valores de resistência de aproximadamente $4 \times 10^{-5} \text{ \Omega/cm}$ para 1% de V (IV) e de $2 \times 10^{-3} \text{ \Omega/cm}$ quando a porcentagem de V(IV) é de 10 %, desta forma revestimento antiestático baseados em géis de V_2O_5 vem sendo foco de publicações científicas e patentes ao longo dos anos (Patente N° 3 658 573, 1972). Eles também exibem condução rápida de prótons e condutividade a.c. em filmes quando a quantidade de água aumenta ($\sigma = 3 \times 10^{-2} \text{ \Omega/cm}$ para $n = 1,6$ e $\sigma = 5 \times 10^{-5} \text{ \Omega/cm}$, para $n = 0,5$) por isso, são altamente

aplicados para sensores de umidade. Em ambas as aplicações os xerogéis são suportados em substratos.

Além do seu comportamento eletroquímico, xerogéis de pentóxido de vanádio, apresentam propriedade eletrocromica reversível com mudança de coloração de vermelho a verde ou azul para amarelo dependendo da razão e do estado de oxidação do vanádio. Desta forma além da aplicação em baterias de lítio, estes xerogéis podem vir a ser aplicados em display eletrônicos e sensores.

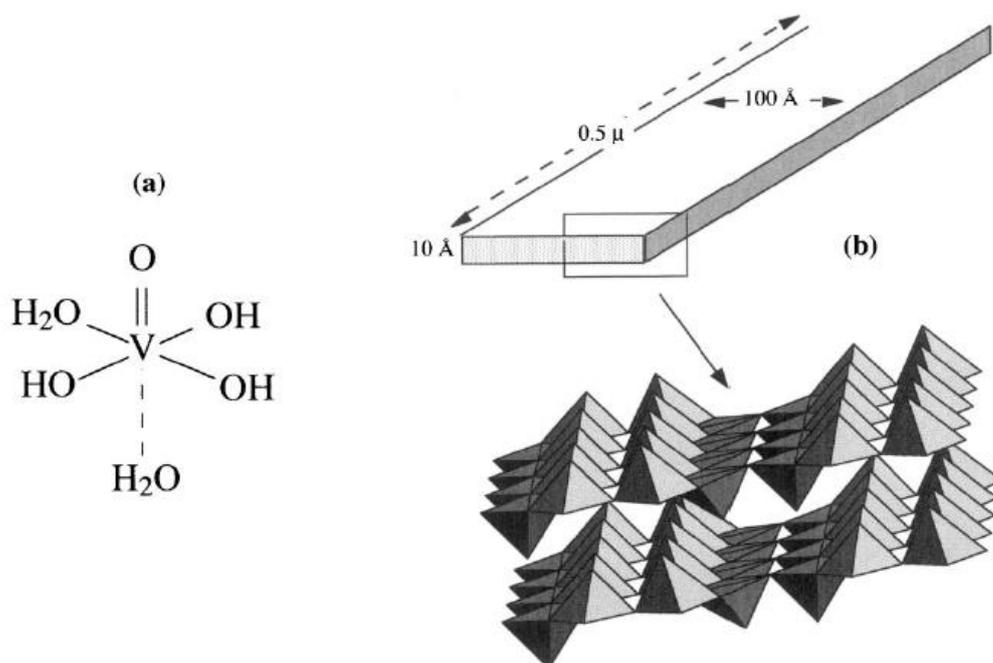


Figura 3.7- Formação de géis $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: (a) precursor $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]$, (b) estrutura em fitas do gel.

Fonte: Livage, 1999.

3.3 POLÍMEROS

O termo polímero é bastante antigo, inicialmente foi utilizado desde 1866, depois que Berthelot mencionou que "quando o estireno é aquecido até 200 °C por várias horas, ele é convertido em um polímero resinoso. Enquanto isso, os polímeros sintéticos adquiriram a devida aceitação e começaram a ser utilizados como substitutos de substâncias raras como celulóide em vez de marfim, seda artificial, etc. ou em aplicações novas (baquelite, etc.) devido às suas propriedades peculiares (Gnanou & Fontanille, 2008).

A variedade de polímeros sintéticos descobertos por Staudinger (Prêmio Nobel em 1953) é impressionante, e uma série de substâncias poliméricas atuais foram preparadas pela primeira vez por esse cientista. Seu trabalho logo atraiu o grande interesse e atenção da indústria química e, assim que 1933, a empresa ICI obteve polietileno cuja produção mundial ainda é 10.000,00 de toneladas por ano. Um pouco mais tarde (1938), e depois de algumas falhas no campo dos poliésteres, cientistas liderada por Carothers na DuPont de Nemours descobriu as poliamidas (nylons). Este avanço ilustrou a capacidade dos químicos de polímeros para projetar e inventar materiais com características mecânicas que ultrapassam os de materiais provenientes dos mundos vegetais ou animais (Feldman, 2008). No final da Segunda Guerra Mundial, os polímeros demonstraram sua capacidade de substituir muitos materiais tradicionais, mas foram de alguma forma banalizados pela reputação de oferecer produtos de baixa qualidade. Desde então, trabalhos realizados em laboratórios acadêmicos e centros de pesquisa industrial vem desenvolvendo melhorias em termos de processos e propriedades (Hage Jr, 1998).

Por definição, um polímero é um sistema formado por uma união de macromoléculas - ou seja, um sistema de entidades moleculares de grande dimensão, que são obtidos pela ligação covalente de um grande número de unidade de repetições constitucionais, mais comumente chamadas de unidade monomérica. As estruturas macromoleculares correspondentes a esta definição têm dimensões moleculares (caracterizadas por massa molar) muito maiores que as das moléculas simples. Isso, por sua vez, fornece o polímero considerado com propriedades de aplicação prática - em particular, em o campo dos materiais. O termo polímero é frequentemente utilizados tanto para compostos de origem sintética quanto para origem biológica (também

chamados de biopolímeros), que muitas vezes têm características e estruturas moleculares mais complexas que os polímeros sintéticos (Gnanou & Fontanille, 2008).

a) Sintéticos: PMMA

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) (Figura 3.8) é um polímero termoplástico extremamente transparente pertencentes aos poliácridatos e polimetacrilatos. É um material opticamente transparente, com boa resistência as intempéries, baixa absorção de água e boa rigidez. O PMMA é considerado um dos mais importantes membro dos polímeros acrílicos derivados do ácido acrílico (Brandrup & Immergut, 1989). Esses polímeros acrílicos são obtidos a partir da polimerização em cadeia de monômeros vinílicos contendo grupos carboxílicos (Kroschwitz, 1986).

O monômero metacrilato de metila (MMA) (Figura 3.8) foi descoberto em 1928. Desde então, várias pesquisas envolvendo a síntese de PMMA foram desenvolvidas com o objetivo de produzir materiais rígidos e transparentes. Em 1933, o PMMA tornou-se um produto comercial pela Companhia Rohm e Hass. Dentre os principais produtores mundiais de PMMA estão a Cyro, Atofina, BASF, Dow, Lucite, Rohm e Haas, e Sumitomo. No Brasil destacam-se as companhias Rohm e Haas, Metacryl e Acrigel. As maiores marcas de PMMA são Altuglas, Plexiglas e Diakon (Brandrup & Immergut, 1989; Silva, 2007).

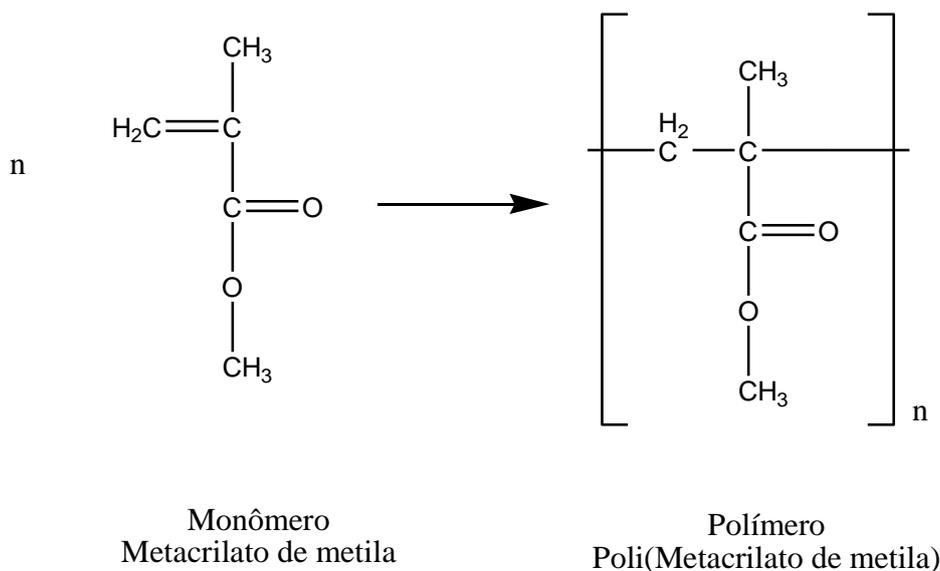


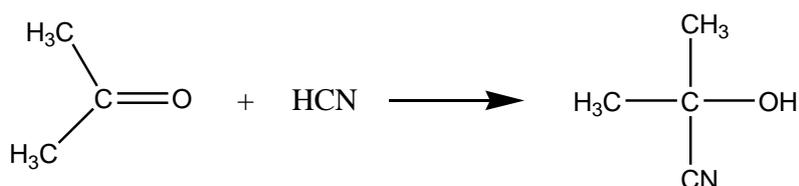
Figura 3.8- Estrutura do monômero metacrilato de metila (MMA) e seu polímero poli(metacrilato de metila).

A grande utilização do poli(metacrilato de metila) (PMMA) em aplicações comerciais foi possível devido ao processo de produção do monômero a partir da acetona (Figura 3.9), reagindo com o ácido cianídrico (HCN) formando a acetona cianohidrogenada, esta reação permitiu que a produção do PMMA fosse realizada a um preço competitivo (Brydson, 1999). O produto da reação anterior é tratado com ácido sulfúrico a 98% e posteriormente coletado por hidrólise, resultando no sulfato de metacrilamida (Figura 3.9). Como o sulfato não pode ser isolado, passa-se a mistura por uma reação de esterificação na presença de metanol. Para evitar a polimerização prematura do produto esterificado, alguns tipos de inibidores são adicionados como a hidroquinona. Por limitações do uso do ácido cianídrico (HCN), foram desenvolvidas rotas que trabalham com a oxidação de compostos que tenham 4 carbonos. Um importante processo é baseado em 2 estágios de oxidação do isobutileno ou t-butil álcool que resulta no ácido metacrílico, que é separado e esterificado. O monômero resultante das reações se apresenta na forma líquida.

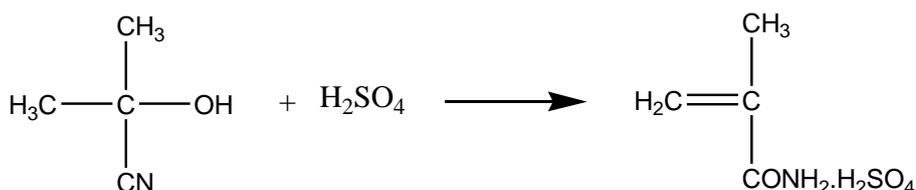
Em geral, monômeros comerciais são fornecidos com 0,10% de inibidor, removidos por lavagem com solução alcalina ou destilação a vácuo, seguida da polimerização via radical livre do MMA que produz um polímero com alta massa molar, resistente ao risco e com excelente transparência ótica (Mano & Mendes, 1999). O PMMA pode ser obtido comercialmente por diferentes rotas de polimerização: em suspensão, em massa, em emulsão, etc. Diferentes tipos de PMMA estão disponíveis comercialmente com massas molares variando entre 70.000 a 200.000 g/mol (Kroschwitz, 1986).

A principal aplicação do PMMA é a confecção de materiais transparentes, para iluminação, construção civil, indústria automobilística, médica e farmacêutica. Esse material é muito utilizado em aplicações que exijam transparência em peças com considerável espessura, leveza e resistência ao choque. Entretanto, existem limitações ao uso desse material, como a resistência ao impacto que não é muito alta. Para melhorar sua resistência mecânica são empregados artifícios como a copolimerização com polímeros acrílicos de baixa massa molar aprimorando o seu desempenho mecânico. Além disso, a mistura com elastômeros também aumenta a resistência mecânica (Dommen *et. al.*, 1997; Huang & Chang, 2003). Entretanto, estas técnicas geralmente prejudicam a transparência do material, causando a diminuição da claridade ótica. Com a finalidade de obter-se boas propriedades mecânicas sem prejudicar a

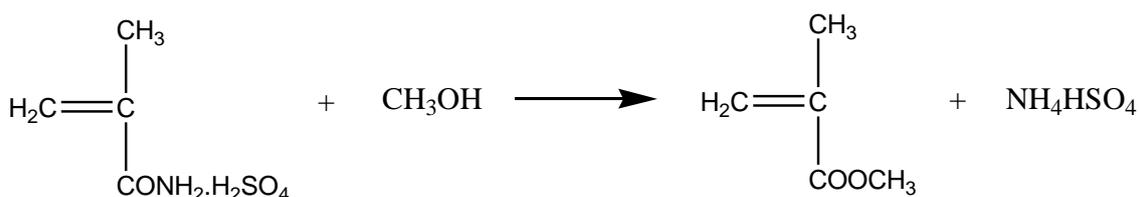
transparência, estudos intensivos vem sendo realizados buscando desenvolver materiais que possam manter suas propriedades ópticas atribuindo melhora em sua resistência mecânica, desta forma o nanocompósitos vem sendo uma alternativas para o desenvolvimento desses tipos de materiais (Barbosa, Ito, Melo, & Araújo, 2007). A presença de nanopartículas dispersas na matriz polimérica é capaz de melhorar o desempenho mecânico, aumentar a estabilidade térmica, propriedades físicas e químicas, sem prejudicar a transparência (Christidis & Huff, 2009).



Reação entre a acetona e ácido cianídrico



Reação obtenção do sulfato de metacrilamida



Reação de esterificação e produção do monômero MMA

Figura 3.9- Reações para obtenção do MMA através de acetona.

b) Biopolímeros: Celulose

Indústria, instituições governamentais e consumidores, estão exigindo cada vez mais produtos feitos de recursos renováveis e sustentáveis, que são biodegradáveis, não petrolíferos e apresentam baixos riscos ao ambiente e a saúde animal. Os materiais naturais à base de celulose (madeira, algodão, linho, etc.) vem sendo utilizados pela nossa sociedade como materiais prima há milhares de anos, e seu uso continua até os dias de hoje. Esta primeira indústria de geração de celulose aproveitaram o design da estrutura hierárquica dentro desses materiais naturais, que abrangem desde a escala nanométrica a dimensões macroscópicas (Figura 3.10), para desenvolver produtos com funcionalidade, flexibilidade e alta resistência mecânica. Contudo, as propriedades como durabilidade e uniformidade, necessária para a próxima geração de produtos à base de celulose e suas aplicações de materiais de alto desempenho, não pode ser alcançada com materiais celulósicos tradicionais. No entanto, existe uma unidade fundamental de reforço que é usada para fortalecer todas as estruturas subsequentes dentro de árvores, plantas, algumas criaturas marinhas e algas, que são as nanopartículas de celulose. Ao extrair celulose em nanoescala, a maioria dos defeitos associados à estrutura hierárquica pode ser removida, e um novo "bloco de construção" baseado nesta estrutura está disponível para a próxima geração de compósitos e nanocompósitos (Hu, *et. al.*, 2014; Li & Huang, 2016; Oksman, *et. al.*, 2016)

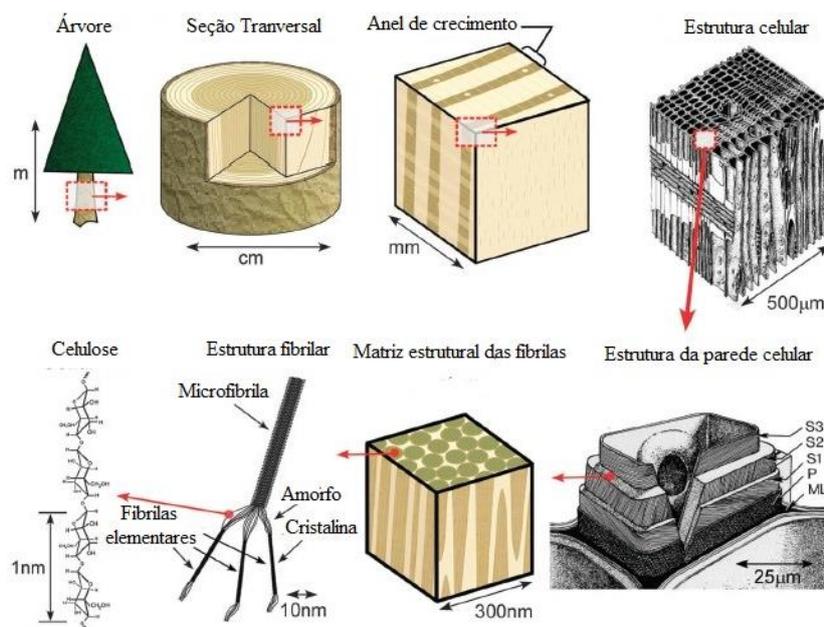


Figura 3.10- Esquema da estrutura hierárquica de uma árvore
 Fonte: adaptado de Postek, *et al.*, 2011.

A celulose é formada por uma cadeia linear de moléculas de glicose que possui uma conformação plana tipo fita. A unidade de repetição (Figura 3.11a) é constituído por dois anéis anidro glicose ((C₆H₁₀O₅)_n; $n = 10.000$ a 15.000 , o valor de n depende do material de origem) unidos através de um oxigênio de forma covalente ligada ao anel de glicose C1 ao C4 do anel adjacente, denominada de ligação glicosídica. A ligação de hidrogênio intra-cadeia entre grupos hidroxila e oxigênio das moléculas de anel adjacentes estabiliza a ligação, resultando na configuração linear da cadeia de celulose (Samir, Alloin, & Dufresne, 2005). Durante a biossíntese, ligações de van der Waals e hidrogênio intermolecular entre grupos hidroxila e oxigenados de moléculas adjacentes, promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose formando fibrilas elementares, que agregam-se em formando microfibrilas com diâmetro entre 5-50 nm chegando a vários microns de comprimento (Nishiyama, 2009).

A rede de ligação de hidrogênio intra e inter-cadeias faz com que um polímero de celulose seja relativamente estável, além de dá as fibrilas alta rigidez axial. Estas fibrilas de celulose são a principal fase de reforço dos materiais que as constituem (árvores, plantas, algumas criaturas marinhas, algas e bactérias). Dentro destas fibrilas existem regiões onde as cadeias de celulose estão dispostas em uma estrutura altamente ordenada (cristalina) e regiões desordenadas (amorfo) (Figura 3.11b). A estrutura e a distribuição desses domínios cristalinos e amorfos dentro das fibrilas ainda não foram retificadas. No entanto, são essas partículas cristalinas contidas nas microfibrilas de celulose que são extraídas, resultando em nanocristais de celulose (Figura 3.11c) (Moon *et. al.*, 2011).

Uma das principais fontes de celulose é a madeira por ser mais abundante e apresentar uma infra-estrutura para colheita, processamento e manuseio já existente. Em geral, a extração de celulose começa com madeira "purificada", ou seja, madeira com a maior parte da lignina, hemicelulose e impurezas removidas. Os materiais típicos são a polpa branqueada do processo Kraft e polpa dissolvente (utilizada para a produção de produtos de celulose regenerada, como o *Rayon*). Posteriormente, ocorre a separação desses materiais de celulose "purificados" em seus componentes microfibrilares e/ou cristalinos (Eyley & Thielemans, 2014).

Existem várias abordagens para isolar as partículas de celulose dentre elas dois são comumente utilizadas que são a hidrólise ácida e tratamento mecânico. Embora esses processos podem ser utilizados separadamente, para obter celulose com

morfologia desejada vários métodos são utilizados em sequência ou combinados. Aqui destacaremos o tratamento mecânico já que foi o mesmo utilizado neste trabalho.

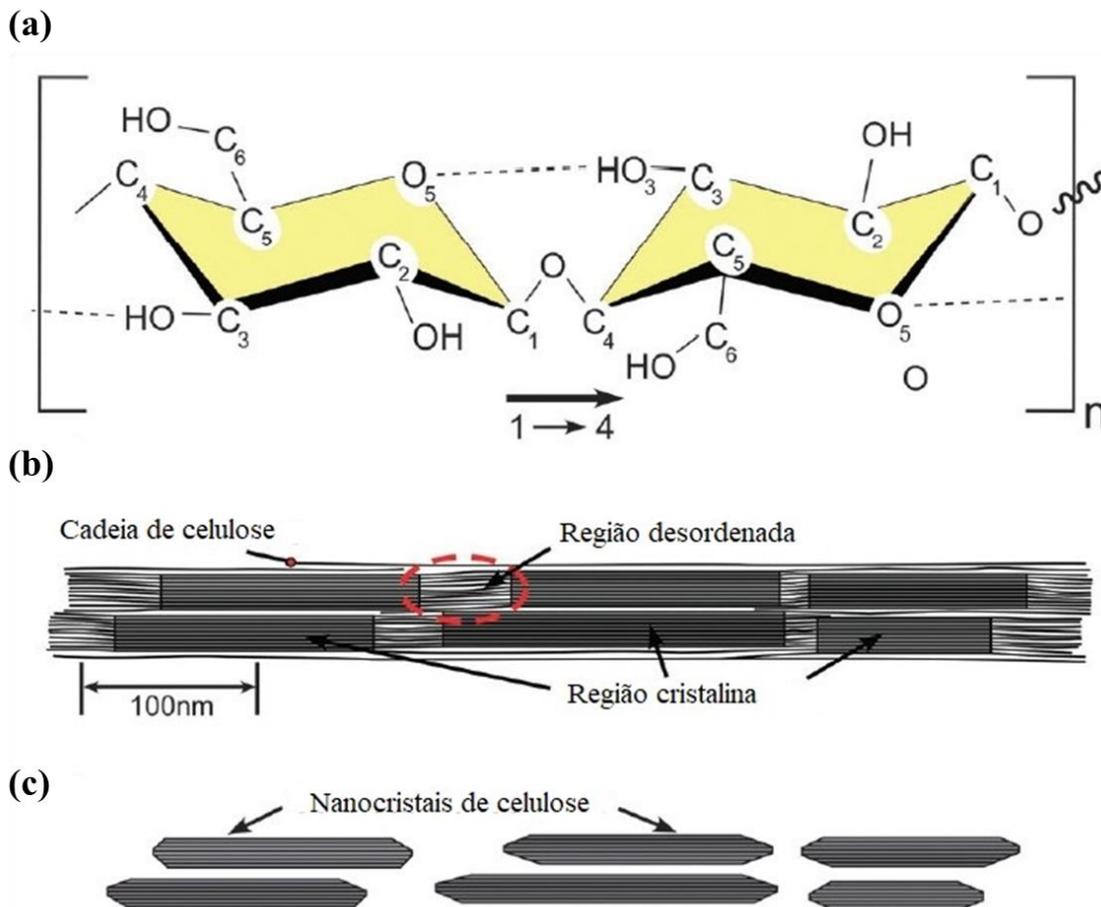


Figura 3. 11: Esquema da cadeia de celulose destacando as ligações de hidrogênio intra-cadeia C1 a C4 (a), Microfibrila de celulose com destaque para região cristalina e amorfa (b), celulose nanocristalina após hidrólise ácida com dissolução da região amorfa (c)

Fonte: adaptado de Moon *et al.*, 2011.

O tratamento mecânico, pode ser realizado com homogeneizadores de alta pressão ou por microfluidização. Em geral, estes processos produzem alto cisalhamento transversal ao longo do eixo longitudinal da microfibrila de celulose, resultando na extração de fibrilas de celulose compridas. Normalmente, os materiais de celulose são submetidos várias vezes pelo processo mecânico (passagem pelo microfluidificador). Após cada passagem, as partículas geralmente são menores e mais uniformes em diâmetro, no entanto aumentaram o dano a celulose cristalina. Para facilitar a separação das microfibrilas de celulose em celulose nanofibrilada, etapas de pré-processamento podem ser aplicado para enfraquecer as ligações de hidrogênio interfibrilar como a oxidação seletiva empregando TEMPO (Perez, Montanari, & Vignon, 2003).

Como dito anteriormente, a oxidação dos grupos hidroxila que mantem as microfibrilas de celulose unidas tem como objetivos obter grupos carboxílicos cuja a carga é negativa fazendo com que haja repulsão entre as microfibrilas facilitando sua separação para posteriormente obter a celulose nanofibrilada. A oxidação baseia-se na utilização de um composto químico denominado TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), sintetizado em 1960 pelos químicos Lebedev y Kazarnovskii, cuja a grande estabilidade radicalar permite ser utilizado para reações catalíticas e como mediador de polimerização controlada. A oxidação das microfibrilas de celulose necessitam de uma série de reagente adicionais tais como: NaClO, NaOH. A função desses reagentes é oxidar o TEMPO para conseguir uma reação regiosseletiva dos radicais primários de hidroxila que se encontram na celulose, obtendo radicais aldeídos que continuam sendo oxidados até a formação de grupos carboxílicos. Esses grupos hidroxila reagem com o sódio presente formando grupos carboxílicos de sódio que não têm carga e, portanto, facilitam a separação das fibras de nanocelulose, uma vez que perderam suas cargas de união (Figura) (Isogai, Saito, & Fukuzumi, 2011).

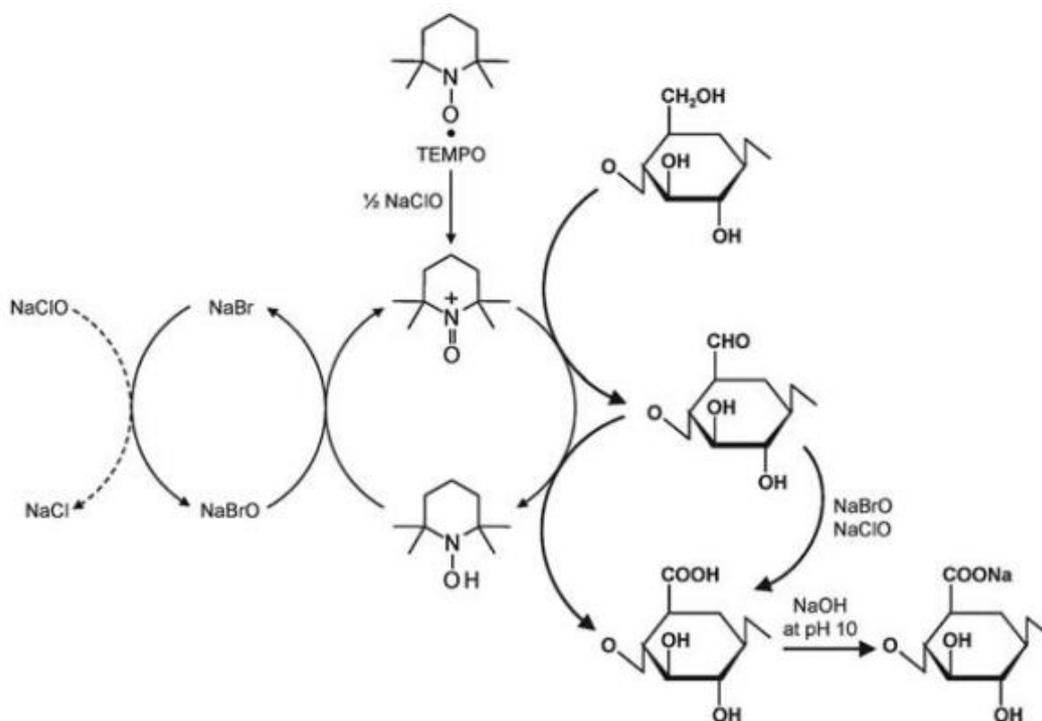


Figura 3.12- Esquema de oxidação da celulose com TEMPO.
Fonte: Isogai, Saito, & Fukuzumi, 2011).

3.4 MATERIAIS HÍBRIDOS

A interação de um conjunto de espécies poliméricas de origem biológica ou sintética com substratos inorgânicos constituem a base para obtenção de materiais híbridos (Ruiz-Hitzky, Darder, & Aranda, 2008). Esses materiais são de grande interesse devido a sua versatilidade de aplicações em diversas áreas de importante interesse econômico, tais como medicina regenerativa e novos materiais que fornecem propriedades funcionais e estruturais (Choy *et. al.*, 2007; Ribeiro, *et al.*, 2014).

As assembleias de sólidos inorgânicos com polímeros são de natureza diversa, com diferentes composições químicas, estrutura e textura que determina as propriedades dos nanocompósitos obtidos. Desta forma elementos simples como os metais de transição, partículas de carbono, óxidos e hidróxidos metálicos, sílicas, filossilicatos, carbonatos e fosfatos são componentes inorgânicos típicos de materiais híbridos. Em contrapartida a afinidade entre o material inorgânico e orgânico é quem determina a estabilidade desses materiais resultantes (Ruiz-Hitzky, Darder, & Aranda, 2008).

Dentre a gama de possibilidades de utilização de compostos inorgânico e orgânicos para obtenção de materiais híbridos iremos focar em dois principais cuja esta tese tem como foco que são os híbridos de argilominerais-polímeros sintéticos (PMMA) e pentóxido de vanádio-celulose nanofibrilada.

a) Argilominerais-polímeros

Os materiais híbridos onde há interação de um argilomineral em uma matriz polimérica são um tema antigo, mas ganhou destaque recentemente pela descoberta de seus novos usos. Na década de 60, a capacidade de introduzir polímeros no espaço interlamelar de uma esmectita já tinha sido demonstrado (Blumstein, 1961). A partir deste trabalho pioneiro até a recente comercialização de TPO (polipropileno modificado) em peças de automóveis, a interação argila-polímero foi intensamente investigada (Bandosz, *et al.*, 1994; Manne & Aksay, 1997; Mallakpour & Dinari, 2013).

Os argilominerais mais utilizados em síntese de nanocompósitos são as espécies do grupo da esmectita, mas outros argilominerais também podem ser utilizados, tais como: sepiolita, palygorskita, illita e caulinita (CMS, 2013). A maioria dos monômeros polares ou polímeros podem ser intercalados no argilomineral puro. Porém os argilominerais são naturalmente hidrofílicos, e polímeros de baixa polaridade são em geral incompatíveis com

estes. Contudo, compostos menos polares podem ser intercalados se os argilominerais forem previamente modificados por troca com íons alquilamônio (argilas organofílicas) ou por espécies adequadas (Xue & Pinnavaia, 2007). Pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas no espaço interlamelar de argilominerais começaram na década de 1920, após a introdução da difração raios-X em 1913 (Merinska, *et al.*, 2002). Um dos primeiros trabalhos foi de Smith em 1934 estudando interações entre argilominerais e nicotina (Paiva, Morales, & Díaz, 2008).

Jordan em seu projeto de pesquisa iniciado em 1941 buscou estudar a mudança do caráter hidrofílico natural dos argilominerais para hidrofóbico, quando há a intercalação de material orgânico na intercamada desses argilominerais. Essa mudança de caráter é muito importante, pois argilominerais que antes não interagem com compostos orgânicos passam a ter afinidade pela mesma (Coelho & Santos, 2007). Por essa mudança, argilas organofílicas são principalmente aplicadas em síntese de materiais híbridos utilizando polímeros sintéticos como fase dispersa.

A associação de argilominerais com polímeros origina materiais com diferentes estruturas (Figura 3.13). A dispersão de agregados de argila em polímero corresponde ao micro-compósitos, que são os polímeros convencionais com carga. Por outro lado, quando há formação de nanocompósitos, as camadas dos argilominerais individuais ou partículas nanométricas estão dispersas no polímero. Se as camadas são regularmente intercaladas, esses nanocompósitos são chamados de “intercalados”. Se as camadas do argilomineral são dispersas de modo irregular na matriz polimérica, os nanocompósitos são chamados “delaminados” ou “esfoliados” (Anadão, 2012).

Há três métodos amplamente utilizados para preparação de compósitos poliméricos, que são; a Intercalação por solvente, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido. No primeiro caso, o polímero precisa ser solúvel em um solvente que também é capaz de inchar a argila. Depois da intercalação, o solvente é removido. O processo é normalmente utilizado para os polímeros solúveis em água e para a fabricação de filme. No caso de polímeros hidrofóbicos, são necessários solventes não aquosos, como o clorofórmio, porém por se tratar de um solvente tóxico pode vir a ser prejudicial em termo ambientais. O dióxido de carbono supercrítico, um líquido relativamente benigno, foi testado como uma possível substituição na preparação de nanocompósitos polímero-argila feito com poliestireno, poli (óxido de etileno), e poli(metacrilato de metilo) (Xue & Pinnavaia, 2007).

Na polimerização *in situ*, as moléculas de polímero precursor são misturadas com a argila e subsequentemente polimerizada para formar o plástico. Este método é melhor para termofixos e termoplásticos, e foi de fato utilizada pela empresa Toyota na produção dos primeiros nanocompósitos polímero-argila com estrutura esfoliada. Nanocompósitos Epóxi, poliolefinas, poliestireno e poliamida também foram produzidos usando polimerização *in situ*. A principal vantagem é a facilidade de pré-intercalação ou pré-esfoliação da argila com um polímero precursor, em relação ao polímero em si (Usuki, *et al.*, 1993; Xue & Pinnavaia, 2007).

No método por intercalação no estado fundido, o polímero e a argila são misturados a uma temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero. O método é altamente desejável, porque não necessita de solventes ou adequação do equipamento utilizado no processamento, que no caso pode ser uma extrusora. No entanto, a polaridade do polímero termoplástico tem de ser modificada para ser compatível com a argila. Para nanocompósitos de poliolefinas, por exemplo, anidrido maleico é enxertado primeiro para aumentar a compatibilidade (Vaia, Teukolsky, & Giannelis, 1994).

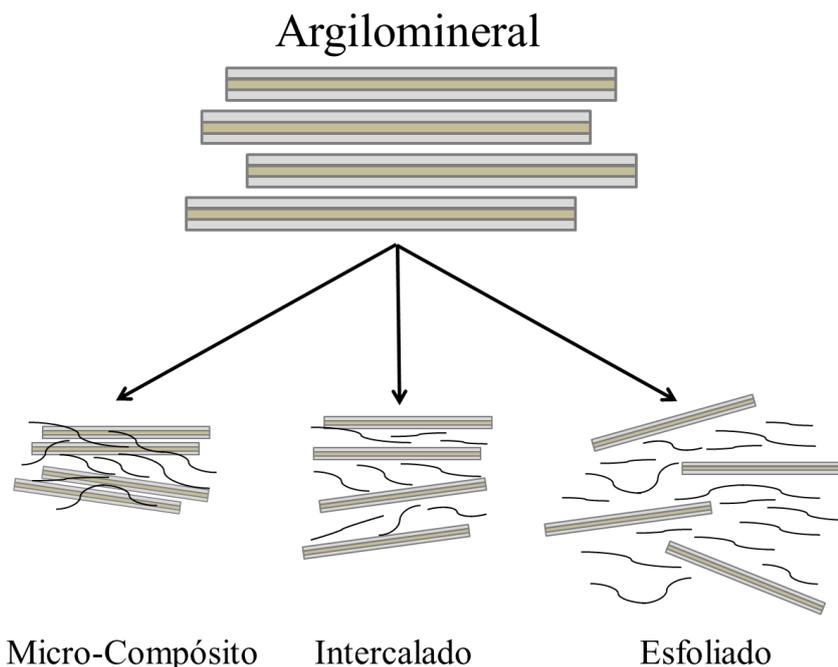


Figura 3. 13- Diferentes estruturas proposta para a interação de argilominerais e polímeros
Fonte: adaptado de Ruiz-Hitzky & Van Meerbeek, 2006.

As aplicações para nanocompósitos poliméricos de argila são amplas, e os materiais têm um impacto comercial promissor. Inúmeras patentes foram registradas mostrando híbridos com grandes melhorias, por exemplo, no reforço, no aumento da estabilidade dimensional, um aumento da temperatura de distorção ao calor,

propriedades de barreira melhoradas, retardadores de chama sinérgicos, termoplásticos recicláveis, etc.

As aplicações específicas incluem peças moldadas por injeção para a indústria automotiva, embalagens flexíveis e rígidas, como filmes, garrafas, bandejas e embalagens do tipo bolha para comprimidos e plásticos para a eletrônica, tais como revestimentos de fios e cabos. Uma lista mais completa de aplicações pode ser vista na Tabela 3.3.

Uma classe de argilas organofílicas direcionadas para fabricação de nanocompósitos são as Cloisite® e Nanofil®. Essas montmorillonitas organicamente modificadas apresentam um nanômetro de espessura e 70-150 nanômetros de diâmetro. Estes aditivos reforçam os termoplásticos através do aumento da flexão e módulos de tração, melhoram propriedades de barreira de gás, melhoram a formação de carvão de superfície e propriedades retardantes de chama (Giannelis, 1998).

Tabela 3. 3- Principais aplicações de materiais híbridos argila-Polímero (AP).

Aplicação	NPA	Companhia
Isolamento dos cabos e fios	PE/EVA	Süd-Chemie KabelwerkEupen
Embalagem de alimentos	Aegis® line (nylon)	Honeywell
Revestimentos de pneus Truck	Elastomer	Exxon
Garrafas de cerveja	Imperm® line (PET)	Nanocor, Inc.
Controle reológico	Epoxy	Nanocor, Inc
Compressão de gases	Urethane	Nanocor, Inc
Resistência à chama	Nylon 6 Injection Mold	Nanocor, Inc
Tampa de motor de automóveis	Nylon M2350	UNITIKA
Papel Filmes	RTP 299 A X 92625 C/PA6	RTP
Embalagens de filme de barreira transparente	DurethanLPDU 601-1 e 601-2 LPDU	Bayer AG
Automóveis	poliolefina termoplástica (TPO)	Montell North America, General Motors R, D in Warren, Mich. e Southern Clay
Automóveis	nylon 6 e nylon 6/66 copolímero (NCH)	Apans Ube Industries
Embalagens	Polipropileno	Clariantecnologies
Fios e cabos		

Fonte: Carrado & Komadel, 2009.

b) Pentóxido de vanádio

Devido ao aumento da poluição ambiental e à crescente demanda de energia, o desenvolvimento de energia “ecológica” e a redução do seu consumo são duas problemas urgentes para o ambiente acadêmico. A tecnologia de energia renovável baseada em fonte limpas, como o sol e o vento, é amplamente utilizada nos dias atuais. No entanto, a base dos recursos energéticos continua sendo os combustíveis fósseis. Portanto, pesquisas focadas na busca de tecnologia eficiente em energia vem sendo o foco de muito trabalhos (Burghard, *et al.*, 2013; Mjejri, Rougier, & Gaudon, 2017). Uma das tecnologias promissora de armazenamento de energia que também contribui com a proteção ambiental, são as janelas inteligentes baseadas em materiais eletrocromicos (EC) que vem ganhando destaque durante as últimas décadas, devido às suas promissoras aplicações em economia de energia, controlando a transmissão de luz solar em ambientes fechados através de modificação reversível de transmitância (Korgel, 2013). Devido ao seu baixo potencial operacional (~ 1 V), os materiais da EC exigem quantidades muito pequenas de energia para alterar os estados de coloração. Além disso, esses materiais exibem um efeito de memória, outra vantagem, já que é necessário muito pouco para manter seus estados de coloração. Além disso, os dispositivos EC também podem ser aplicados em monitores eletrônicos de papel, óculos, espelhos retrovisores antirreflexo em carros e camuflagem ativa (Oh *et. al.*, 2017).

Os materiais de pentóxido de vanádio (V_2O_5) com sua estrutura lamelar e capacidade mudança de estado de oxidação, é um material promissor para aplicações em dispositivos EC. Como um óxido que apresenta coloração catódica e coloração anódica, os materiais V_2O_5 não só exibem boa modulação de transmitância, mas também mostram mudanças colorimétricas durante processos reversíveis de inserção/remoção de íons. Esta mudança de cor está relacionada a inserção/extração de íons e elétrons da estrutura V_2O_5 , criando espécies com a fórmula MxV_2O_5 (onde M^+ representa íons, como Li^+ e H^+) e a resposta desses filmes está relacionada a alguns parâmetros como sua cristalinidade, grau de desordem e morfologia. No entanto, o coeficiente de difusão de íons tal como Li^+ em V_2O_5 (10^{-13} - 10^{-12} cm^2/s) e condutividade elétrica (10^{-3} - 10^{-2} S/cm) são baixos, portanto, a intercalação é um processo relativamente lento. Uma grande área de superfície e uma curta distância de difusão são desejadas para conseguir uma intercalação e cinética de extração mais rápidas. Uma

maneira eficaz de alcançar essas propriedades é o uso de nanoestruturas unidimensionais, como nanotubos ou os nanofios. No entanto, como esses tipos de materiais eletrocromicos estão sempre em forma de pó, é necessário um processamento adicional para os fixar a um coletor de corrente transparente como, óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO), outra desvantagem é a alteração das propriedades ópticas quando há inserção desses materiais ao V_2O_5 . Além disso, a fraca adesão física entre nanomateriais eletrocromicos individuais pode causar a liberação de materiais ativos, resultando na perda de modulação óptica em testes de longo prazo (Najdoski *et. al.*, 2015; Mjejri *et. al.*, 2016; Mjejri, Rougier, & Gaudon, 2017).

O óxido de vanádio tem muitas estruturas possíveis, e entre elas possui uma estrutura em camadas, conhecida como xerogel V_2O_5 , que permite a intercalação de outros materiais. Portanto, o xerogel de V_2O_5 pode ser classificado como uma matriz inorgânica na qual outros tipos de materiais como moléculas orgânicas podem ser inseridos, resultando em um material híbrido orgânico-inorgânico. Este novo material é interessante porque pode ter diferentes propriedades em relação à sua matriz inorgânica, V_2O_5 neste caso, resultando em um novo material eletrocromico. Estes novos materiais podem ter diferentes estágios de cores, melhores tempos de resposta e boas variações de transmitância nos espectros UV-Vis ao aplicar um potencial. Por exemplo, estudos mostraram que o $H_2O.V_2O_5$ híbrido com negro de eriocromo T ($C_{26}H_{22}N_2O_4Br_2$) pode ser sintetizado pela técnica de *sonoquenching* de derretimento. A intercalação deste composto orgânico aumentou a distância entre camadas da matriz de óxido de vanádio em 0,7 Å. Também pode ser visto que tem uma grande variação de transmitância (92,7%) e apresentou bons tempos de resposta, entre 6 e 9 segundos, concluindo que o sintetizado híbrido tem um grande potencial para ser aplicado em eletrodos eletrocromicos (Junior, Oliveira, & Ponzio, 2015).

Outro híbrido nanoestruturado foi sintetizado recentemente híbrido $V_2O_5.1,26H_2O([C_3N_2(C_6H_7N)_3])_{0,07}$. A fase orgânica provoca uma diminuição do espaço intermédio da matriz inorgânica e a interação eletrostática entre os grupos oxo da matriz V_2O_5 e os anéis de piridínio do hospede orgânico demonstram uma forte interação. A nova nanoestrutura híbrida apresentou boa reversibilidade ciclabilidade e eficiência eletrocromica (Oliveira *et. al.*, 2014).

Outras composições híbridas também vem sendo publicadas, utilizando uma ampla variedade de compostos orgânicos, no entanto ainda prevalece a utilização do

material condutor como suporte o que dificulta a possível utilização desses materiais híbridos em display ou sensores flexíveis.

Tabela 3. 4- Trabalhos publicados de híbridos pentóxido de vanádio.

Inorgânico	Orgânico/suportado	referência
V₂O₅	Eriochrome black T/FTO	(Junior, Oliveira, & Ponzio, 2015)
	ITO	(Mjejri, Rougier & Gaudon, 2017)
	ethylene glycol/ITO	(Shao, Jeon, & Lutkenhaus, 2012)
	Polyaniline/ITO	(Shao, Jeon, & Lutkenhaus, 2013)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais foram denominados de acordo com o nome do município no qual está localizado seu afloramento.

a) Formosa da Serra Negra

Uma quantidade de ~20 kg de argila esmectítica foi coletada no mesmo local descrito e amostrado por (Paz, Angélica, & Neves, 2012) e (Cavalcante *et. al.*, 2016). Foi realizada uma amostragem composta, em vários pontos do mesmo afloramento (06°25'12"S, 46°10'52"W), que fica as margens da rodovia (MA 006), na cidade de Formosa da Serra Negra, no sul do Maranhão.

b) Barão do Grajaú

Duas amostras de argilitos (~20 kg) foram coletadas na região próximo ao município de Barão do Grajaú (MA).

c) Alcântara

A amostra composta de Palygorskita, foi coletada na mesma área descrita e caracterizada por (Amorim & Angelica, 2012). Na falésia da praia da Baronesa (MA), uma quantidade de ~ 20 kg, foi retirado do horizonte B7, que segundo esse mesmo autor encontra-se a maior concentração de palygorskita.

d) Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

Os polímeros utilizados neste trabalho foram o acrílico denominado de Poli(metacrilato de metila) COMUM (Acrigel® ECL100) e ELASTOMÉRICO de cor cristal (Acrigel® ECP800), provenientes da UNIGEL PLÁSTICOS.

e) Amostras de Referência

Quatro amostras de referência do Banco de Padrões da CMS (Clay Minerals Society) foram utilizadas neste trabalho: SWy-2 (Na-montmorillonita), SAz-1 (Ca-montmorillonita), PFl-1 (Palygorskita) e Imt-1 (Illita).

f) Sal quaternário de Amônio

O íon orgânico utilizado para a síntese das argilas organofílicas foi o Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) e Dodeciltrimetilamônio (DTMA) da marca Merck Shouhardt.

g) Celulose

As nanofibras de celulose foram obtidas por processo de desfibrilação químico-mecânica da polpa macia da madeira Abeto norueguês (*Picea abies*) fornecidos pela empresa Domsjö Fabriker AB (Domsjö, Sweden).

h) Pentóxido de vanádio

O metavanadato de amônio da marca Merck foi usado como material de partida para obter fibras de pentóxido de vanádio.

i) Trocador catiônico

O intercambiador catiônico Dowex® 50 W-X8 da marca Alfa Aeser foi utilizado para a obtenção das nanofibras de pentóxido de vanádio.

4.2 MÉTODOS

a) Homogeneização do material de partida

Em laboratório, as amostras coletadas com quantidades iniciais de aproximadamente 20 kg, foram homogeneizadas e daí retirados 5 kg para o presente

trabalho. A primeira etapa de preparação foi a britagem, em britador de mandíbulas RETSCH, modelo BB2. Em seguida a amostra foi moída em moinho orbital (*Shatter Box*) H. G. HERZOG, modelo HSM100, e classificada abaixo de 0,15 mm (100 #) em peneiramento manual. O material retido na peneira foi novamente submetido ao moinho orbital até que a totalidade da amostra passasse pela mesma. Para garantir a homogeneização do material, foi realizado quarteamento segundo os métodos de pilha alongada e pilha cônica.

Neste trabalho, para efeito de padronização das nomenclaturas e terminologias utilizadas, o material de partida será sempre denominado **Formosa da Serra Negra (FSN), Barão do Grajaú (BG1 e BG2) e Alcântara (ALC)**. Vários procedimentos de modificação foram utilizados e cada novo produto gerado recebeu o nome descrito anteriormente seguido de um termo relacionado ao procedimento de modificação.

b) Obtenção da fração argila

Uma alíquota de 300g de cada argila foi dispersa em bécker com água destilada e agitada manualmente por 20 minutos em ultrassom. Em seguida o material foi novamente disperso em água (5 litros) e deixado em repouso por 17h para garantir que no sobrenadante se mantivesse apenas a fração argila. Em seguida, o sobrenadante foi centrifugado a 3000 rpm por 30 minutos. A água foi descartada e o decantado foi separado. A argila depositada no fundo da proveta foi utilizada para confecção das lâminas orientadas, descritas a seguir. Um fluxograma do procedimento está apresentado na figura 4.1.

c) Testes para confirmação mineralógica

Dois testes com a fração argila dos materiais de partida foram realizados afim de confirmar os argilominerais presentes.

Para preparação da lâmina orientada um volume de 2 ml (fração argila + água) foi pipetado em lâmina de vidro e deixado secar ao ar por 24 h (lâmina orientada). Esta lâmina foi analisada três vezes, por difratometria de Raios-X, na seguinte sequência, com os respectivos nomes de cada arquivo gerado: 1) lâmina orientada seca ao ar (-OR);

2) após tratamento em atmosfera de etilenoglicol, por 24 h (-GL), e; 3) após aquecida a 550 °C por 2 h (-AQ).

O teste de saturação de Hofmann-Klemen foi realizado apenas na Mg-Montmorillonita para confirmar o caráter dioctaédrico da mesma. Uma quantidade de 63,58 g de Cloreto de Lítio foi solubilizada em bécker, transferido e aferido em balão volumétrico de 250 ml, para obtenção de uma solução de 3M. O mesmo procedimento foi realizado para uma solução de LiCl 1M, porém com massa correspondente a 21,195 g. Uma massa de 200 mg da fração argila foi solubilizada em 60 mL de solução de LiCl 3M onde permaneceu em contato durante 30 min. Após este intervalo de tempo, a solução foi centrifugada a 2000 rpm por 10 min. Então, o sobrenadante foi descartado e o sedimentado foi lavado com 60 mL da solução de LiCl 1M e imediatamente centrifugado nas mesmas condições anteriores.

Posteriormente, o sobrenadante foi mais uma vez descartado, e o sedimentado novamente lavado com 30 mL de água deionizada e centrifugado nas mesmas condições já apresentadas. Desta vez, o sobrenadante não foi descartado em sua totalidade, sendo uma pequena quantidade utilizada para a confecção da lâmina (2 mL da solução em uma lâmina de vidro de 2 cm de raio) submetida a: 1) secagem ao ar por 24 h; 2) secagem em mufla a 250 °C durante 16h e; 3) atmosfera de etilenoglicol por de 16 h. Análise de difratometria de Raios-X foi realizada para cada etapa do tratamento.

d) Organofilização

As argilas organofílicas foram obtidas a partir da fração $\Theta < 2\mu\text{m}$ de FSN, BG2 e ALC, a escolha da segunda amostra proveniente de Barão do Grajaú foi baseada na sua capacidade de troca catiônica e ausência do argilomineral esmectita. Inicialmente, foi realizado teste apenas com a argila FSN utilizando os surfactentes HDTMA e DTMA a temperatura de 25 °C e 80 °C, com ou sem pré-tratamento sódico nas concentrações de 0,7, 1,0 e 1,5XCTC da Mg-montmorillonita (Cavalcante *et. al.*, 2016). Posteriormente foi realizado a organofilização das amostras BG2 e ALC apenas com o surfactante HDTMA na concentração de 1,5XCTC de cada argilomineral a temperatura de 25 °C. A descrição mais detalhada do processo de organofilização está descrito a seguir:

Uma quantidade de 100 g de cada foi misturada a 600 ml de água em reator de vidro sob agitação vigorosa por 2 horas.

Após esse período, o surfactante foi adicionado. O material ficou sob agitação por 6 horas. Posteriormente, o material obtido foi lavado com água destilada até o excesso de surfactante ser retirado. Em seguida, o mesmo foi filtrado, seco a 60 °C e pulverizado a uma granulometria <0,15 mm (100 mesh).

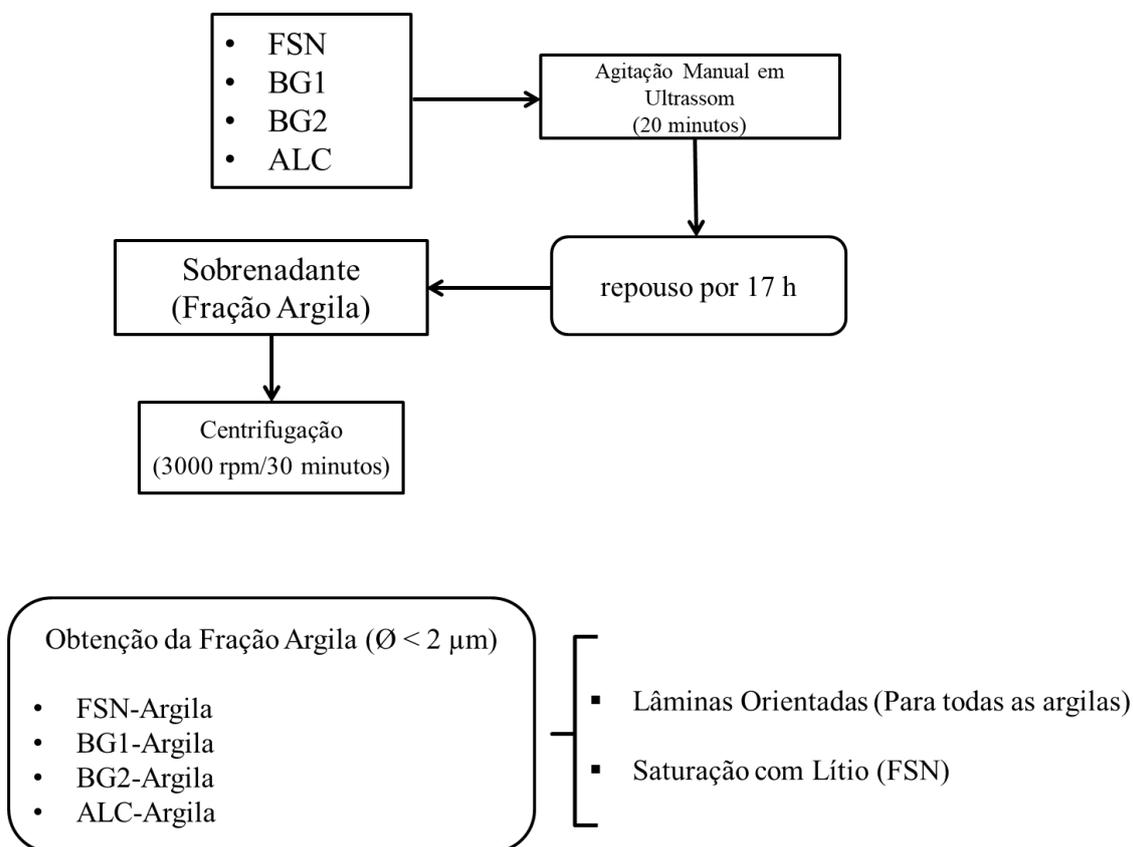


Figura 4. 1- Fluxograma para obtenção da fração argila.

e) Obtenção dos materiais híbridos de Argilominerais-PMMA (AP): preparação das misturas

As frações argila tal qual e organofilizadas, foram secas em estufa de ar circulante por 24 h e em seguida colocadas em estufa a vácuo pelo mesmo período. Após a secagem, as mesmas foram misturadas aos polímeros na porcentagem de 1%, em relação a massa da matriz polimérica (1000 g de poli(metacrilato de metila)). Depois a mistura foi colocada em estufa a vácuo a 60 °C até o momento da extrusão.

f) Extrusão

As misturas e os PMMA CUMUNS (PC) e ELASTOMÉRICO (PE) foram processados em extrusora dupla rosca co-rotacional ($d=19\text{mm}$ e $L/D = 25$) da B&P Process Equipment e Systems modelo MP-19TC, usando temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na zona de alimentação e $105/155/180/190/185/200/200/211$ nas zonas subsequentes com velocidade de 250 rpm e alimentação de 50 rpm . A Figura 4.2 apresenta as zonas de temperatura assim como o perfil da rosca utilizada na extrusora.

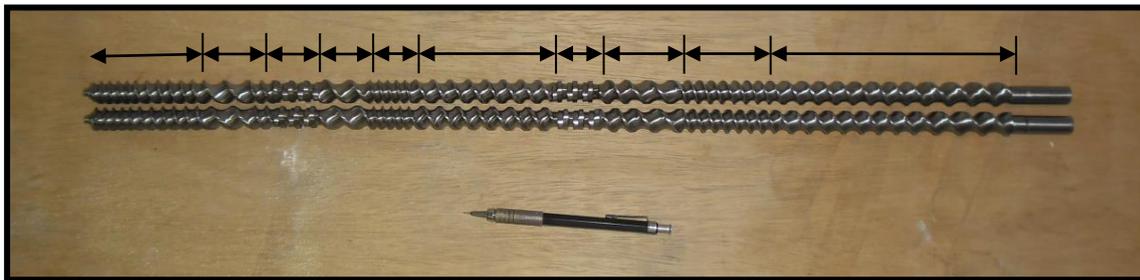


Figura 4. 2- Roscas da extrusora.

g) Injeção

Os materiais granulados obtidos na extrusora foram injetados em máquina de injeção Arburg, modelo All Rounder 270S 400-100) no laboratório de Polímeros (Natal, RN) para obtenção de corpos de prova de tração tipo I, segundo a norma ASTM D638. Os parâmetros utilizados para injeção dos corpos de prova foram:

- Perfil de temperatura de injeção: $T_1 = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_4 = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_5 = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Temperatura do molde: $T_{\text{molde}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Massa da cavidade: 25 g
- Força máxima de fechamento: $F_{\text{máx}} = 400\text{ kN}$
- Tempo de resfriamento: $t_{\text{resf}} = 30\text{ seg}$

Foram obtidas 12 materiais híbridos (formulações), denominadas de acordo com o tipo de fase inorgânica (argila natural e organofilizada), assim como o tipo de polímero (Tabela 4.1).

Tabela 4. 1- Nomenclatura dos materiais poliméricos tal qual e híbridos Argilomineriais-Polímeros (AP).

POLÍMEROS	ARGILOMINERIAS	Materiais
PMMA COMUM		Pc
PMMA ELASTOMÉRICO		Pe
	Mg-Mont	APcMont APcMontO
PMMA COMUM	Illita	APcIll APcIllO
	Palygorskita	APcPaly APcPalyO
	Mg-Mont	APeMont APeMontO
PMMA ELASTOMÉRICO	Illita	APeIll APeIllO
	Palygorskita	APePaly APePalyO

M- Montmorilonita, I - illita, P – Palygorskita, O – organofilizada.

h) obtenção de nanofibras de celulose (NFC)

Os procedimentos para obtenção da nanocelulose baseiam-se nos trabalhos de (Isogai, Saito, & Fukuzumi, 2011). A partir do qual se obtém uma pasta nanocelulósica com propriedades estáveis e adequadas para inúmeras aplicações dentre elas para filmes flexíveis com propriedades eletrocromicas. O protocolo é descrito a seguir:

Para eliminar possíveis contaminantes das etapas de obtenção industrial da pasta foi realizado a lavagem de aproximadamente 10 g de pasta seca com ácido clorídrico 0,01M na proporção de 100mL/g de pasta por 30 minutos sob agitação constante. Em seguida a mistura foi filtrada e lavada com água mili-Q até que o pH estivesse entre 4-5. Posteriormente, duas alíquotas de ~0,5 g da pasta úmida foi deixado secar por 24h em estufa, após esse período a pasta foi pesada novamente para realizar os cálculos de porcentagem de celulose (equação 8) utilizados no processo de oxidação. O restante de pasta foi armazenada sob temperatura de 4°C.

$$Celulose = \%wt \begin{cases} \text{Peso pasta úmida} - \text{peso do vidro de relógio} \rightarrow 100\% \\ \text{Peso da pasta seca} - \text{peso do vidro de relógio} \rightarrow X\% \end{cases} \quad (8)$$

Para realizar a oxidação da celulose, foi disperso 5 g da pasta lavada em 500 mL de água. Em seguida foi adicionado a dispersão uma mistura de 55,3 ml de água, 0,08 g de TEMPO (2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil) e 0,5 g de NaBr, após 10 minutos foi adicionado 22,70 mL de NaClO seguindo a concentração de $10 \text{ mmol}_{\text{NaClO}}/\text{g}_{\text{pasta seca de celulose}}$. Durante o período de oxidação foi realizada correção periódica do pH com solução de 0,5M de NaOH, mantendo-se sempre acima 10. A reação foi de aproximadamente 8h até que o pH se mantivesse constante. Após a reação de oxidação o material foi lavado com água destilada, até que a sua condutividade estivesse menor que $5 \mu\text{S}/\text{cm}$. Em seguida a pasta foi misturada com 1L de água e armazenada sob temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após a oxidação da nanocelulose foi realizada a análise condutimétrica para medir a carga iônica das suspensões de nanocelulose obtidas, que permite medir a quantidade de grupos sulfônicos e grupos carboxílicos livres presentes nas fibras pela adição de NaOH, como exposto a seguir:



A medida condutimétrica foi realizada a partir da adição de 4 mL de NaCl para 100 mg de pasta seca (calculada de acordo com a umidade) diluída em 180 mL de mili-Q. Em seguida foi adicionado HCl até pH 3 para a dissociação dos grupos ácidos fortes durante a primeira fase da titulometria, na qual o NaOH são neutralizados. A mistura foi agitada por 20 min em atmosfera de nitrogênio para evitar que a amostra seja oxidada. Após esse período a titulação da mistura foi realizada com uma solução de 0,05 M de NaOH, anotando o volume e o valor de condutividade, para posteriormente obter um gráfico (Figura 4.3) com três fases das quais se pode determinar a quantidade de grupos carboxílicos.

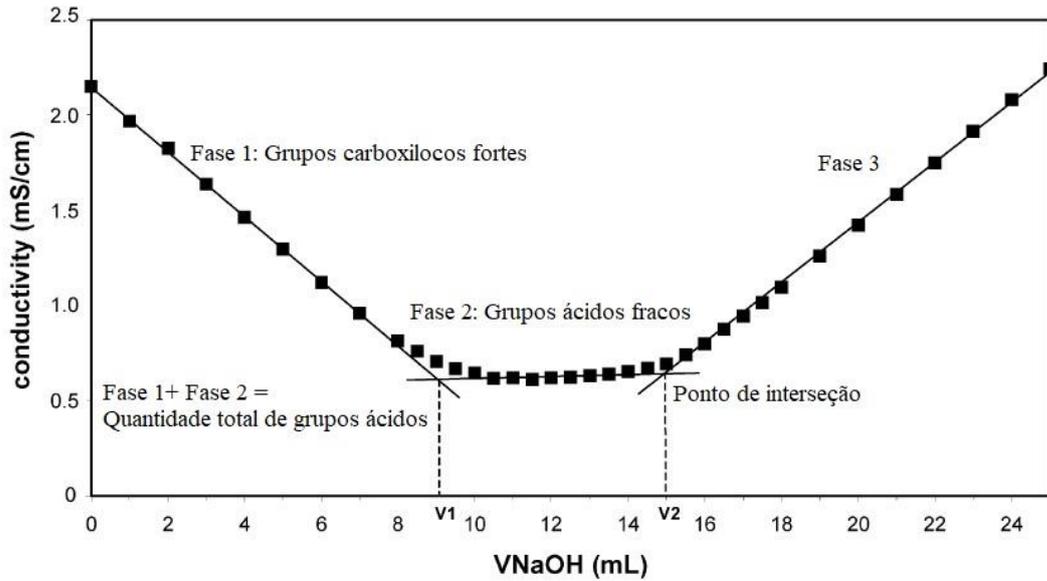


Figura 4. 3- Gráfico de grupos carregados na solução de celulose oxidada.

$$\text{Grupo}_{\text{carboxílico}} (\mu\text{mol/g}) = \frac{C_{\text{NaOH}} (\mu\text{mol/L}) \cdot (V_2 - V_1) (L)}{w(g)} \quad (11)$$

Onde os grupos carboxílicos são obtidos em $\mu\text{mol/g}$ da pasta de celulose oxidada; C_{NaOH} é a concentração da dissolução de hidróxido de sódio utilizada; V_1 é o volume de NaOH consumido no primeiro ponto de interseção, V_2 é o volume de NaOH consumido no segundo ponto de interseção e w é o peso seco de celulose utilizado na valorização. O grau (GO) de oxidação foi determinado a partir da seguinte equação de acordo com (Perez, Montanari, & Vignon, 2003)

$$GO = \frac{162 \cdot C \cdot (V_2 - V_1)}{w - 36 \cdot C \cdot (V_2 - V_1)} \quad (11)$$

Os géis de nanofibras de celulose (NFC) foram obtidos pelo tratamento mecânico de homogeneização e microfluidificação, que consistiu em introduzir celulose a grandes pressões e baixa velocidade. Para isto foi utilizado microfluidificador da marca M-110EH, Microfluidics Corp., USA, equipado com uma câmara de $100 \mu\text{m}$.

resultando em um NFC altamente viscoso com uma concentração de 0,65% em peso e pH natural de 7.

i) Síntese das nanofibras de Pentóxido de Vanádio (NFV)

As nanofibras de pentóxido de vanádio foram preparadas a partir de 1g de metavanadato de amônio e 10 g de DOWEX misturados a 200 mL de água Mili-Q. a mistura foi aquecida a 80 °C por 10 min e deixada esfriar a temperatura ambiente. A solução coloidal foi envelhecida por 2, 3 e 4 semanas.

j) Filmes híbridos de nanofibras de celulose e pentóxido de vanádio (VC)

Os filmes de NFV e NFC foram preparados pela mistura da razão massa:massa de 1:1 de NFV:NFC a pH 2,8 e 4,5 com adição de NaOH 0,05M, a mistura foi agitada por 15 min e submetida a banho ultrassônico por 10 min. Em seguida foi submetido a atmosfera a vácuo por 1 h. Após esse período 10 mL da solução foi dispersa em filme de Mylar seco a temperatura ambiente.

4.3 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

a) Difractometria de Raios-X (DRX)

A amostra de argilas naturais, fração argila e padrões foram analisadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ/θ), tubos de raios X cerâmico e anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200 W- 60 kV), filtro $K\beta$ de níquel, com voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo $0,02^\circ$ em 2θ . Abaixo encontram-se as condições específicas para cada método utilizado:

- Método para análise de argilas tal qual, Organofílicas e materiais híbridos: Varredura 2° a 70° 2θ e tempo/passo de 30 s, fenda fixa e anti-espalhamento $1/4^\circ$, máscara 5 mm, movimento da amostra com spinner de 1 rotação por segundo.

- Método de orientação em lâmina de vidro: Varredura de 3 a 35° em 2 θ , tempo/passos de 10s; fenda divergente de 1/8° e anti-espalhamento de 1/4°; máscara de 10 mm; amostra em Spinner parado.

b) Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A determinação da composição química das amostras foi realizada por espectrometria de emissão ICP, pela empresa AcmeLabs®.

c) Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As medidas para os argilomineriais foram realizadas em um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre 25 °C e 1100 °C, sem fluxo de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e alumina calcinada como referência.

d) Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises dos materiais de partida e dos materiais híbridos foram realizadas em um Espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRTracer-100, em célula de reflectância total acentuada (ATR), na região espectral de 4000-400 cm^{-1} a 64 scans com resolução de 8 cm^{-1} .

e) Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica (CTC)

Os valores dos cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica foram realizados na Embrapa Amazônia Oriental, utilizando os procedimentos descritos no manual de metodologias de análise de solo da Embrapa (1998). Esta análise foi realizada apenas em FSN, BG1 e BG2.

f) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi feita em microscópio eletrônico da marca PHILIPS CM 120, operando a uma voltagem de aceleração de 120kV. As amostras foram retiradas do centro dos corpos de prova de tração e preparadas através da redução de área pelo procedimento de “trimming”, em forma trapezoidal. O seccionamento das amostras foi realizado em um ultramicrotomo da marca RMC modelo Power Tome X, usando uma faca de diamante da marca RMC Cryo 450, na temperatura ambiente, espessura de 25 nm e velocidade de corte de 0,1 mm/s.

g) Absorção de Força Atômica (AFM)

A superfície das amostras VC foram investigadas utilizando microscópio de força atômica da marca Bruker modelo (MultiMode8, Nanoscope V controller, Bruker, USA), em condição ambiente.

h) Potenciometria

Os filmes VC foram dispersos em Mylar obtendo filme com aproximadamente 5 cm². As soluções de NFV com pH 2,8 e 4,5 foi disperso em superfície de ITO (In₂O₃:Sn), ambos foram secos a temperatura ambiente. A medida eletroquímica foi realizada em célula com três eletrodos utilizando um equipamento Es solartron 1480 potentiostato/galvanostato tanto os filmes VC e V₂O₅-ITO foram utilizados como eletrodo de trabalho. O fio de platina foi usado como contra eletrodo e o eletrodo de referência consistiu em uma junção (Ag/AgCl). A voltagem operacional foi controlada entre -0.5 V e 2 V a 20 e 50 mV/s. Solução a 0,3 M de Sodium bis-trifluoromethanesulfonimide (NaTFSI, Colonic,purity>99.99%) em 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)-imide (BMITFSI) foi utilizado como eletrólito. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente.

4.4 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

A fim de confirmar a melhora das propriedades do polímero com a inserção do argilomineral ensaios de tração e inflamabilidade nos materiais obtidos foram realizados.

a) Tração Uniaxial

Os ensaios de resistência à tração foram realizados segundo a norma ASTM D-638/01, em uma máquina universal de ensaios Shimadzu, modelo AG-X 300kN. Com velocidade de 1mm/min, até a deformação de 0,5%. A partir desse ponto a velocidade de ensaio foi alterada para 5 mm/min, até a ruptura do corpo de prova.

b) Inflamabilidade

Os testes de queima na posição horizontal foram realizados de acordo com a norma UL-94HB (Figura 2.3). O cálculo da velocidade de queima é realizado através da seguinte equação: $V = 60L/t$ onde V é a taxa de queima em mm/min, L é o comprimento danificado no corpo de prova (75 mm) e t é o tempo necessário para que 75 mm do corpo de prova seja danificado.

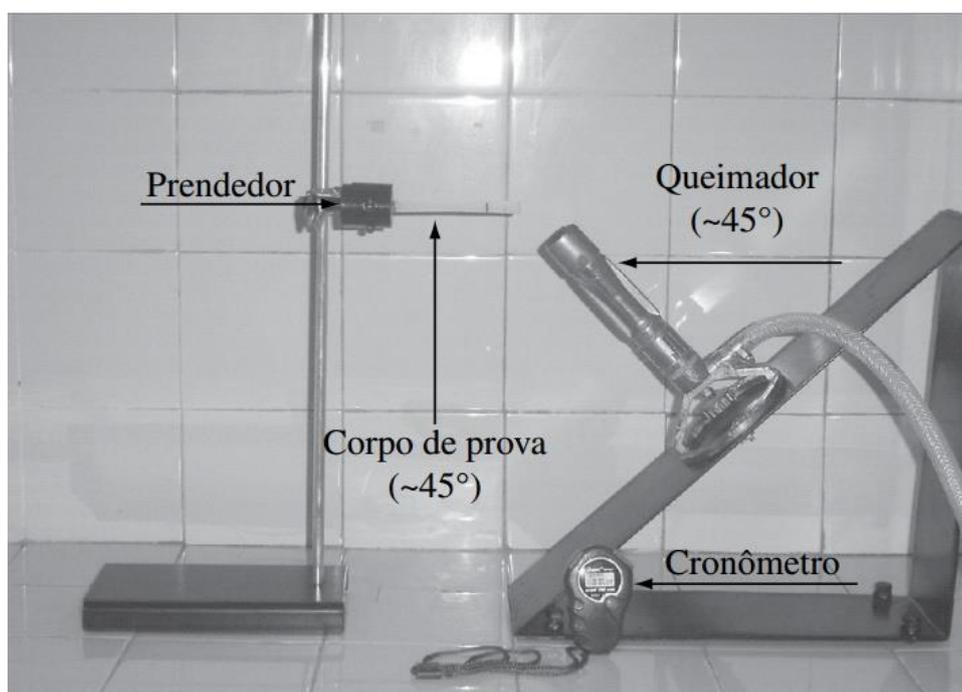


Figura 4. 4- Aparato para ensaio de Inflamabilidade
Fonte: Barbosa *et. Al.*, 2007.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO: MATERIAIS DE PARTIDA

5.1.1 Argilominerais

5.1.1.1 FSN

a) Identificação dos minerais constituintes

A amostra proveniente de Formosa da Serra Negra apresentou como principal constituinte mineralógico um argilomineral do grupo esmectita, com picos em 15,3 Å (001), 4,45 Å (100), e 1,49 Å (060) (Figura 5.1). Outras fases mineralógicas foram identificadas em menor quantidade, como: Caulinita (7,2 Å, 1,49 Å), Hematita (2,70 Å, 2,51 Å, 1,68 Å), K-feldspato (4,23 Å e 3,79 Å) e Anatásio (3,51 Å e 1,88 Å).

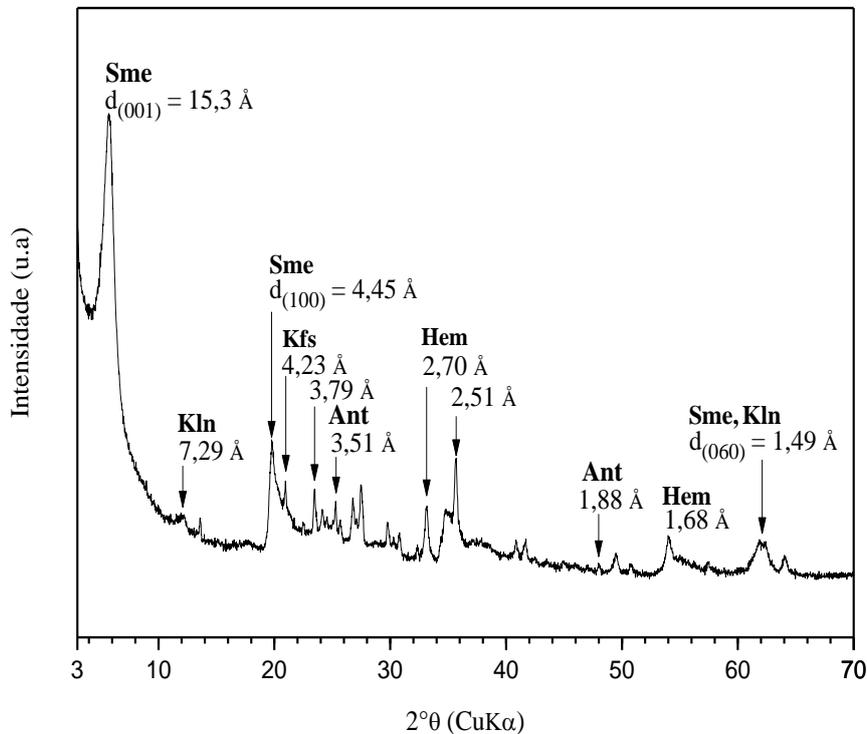


Figura 5. 1- Difratograma da FSN, com picos correspondentes a Esmectita (Sme), Caulinita (Kln), Anatásio (Ant), Hematita (Hem), K-feldspato (Kfs).

As espécies do grupo das esmectitas são divididas em dois subgrupos, diferenciados pelo cátion presente no sítio octaédrico. Quando os cátions predominantes apresentam carga M^{3+} (Al, Fe^{3+} , etc.) as espécies mineralógicas pertencem ao subgrupo dioctaédrico como é o caso da Beidelita, Nontronita, Volkonskoita, V-esmectita e da montmorillonita. Quando apresentam cargas M^{2+} (Mg^{2+} , Fe^{2+} , etc.) as espécies pertencem ao subgrupo trioctaédrico, como é o caso da Lapolita, Saponita, Hectorita, etc. (Güven, 2009). Identificar qual espécie mineralógica está presente na amostra é de suma importância pois é ela que fornece as propriedades às argilas, assim como sua aplicação industrial, como é o caso da montmorillonita, aplicada principalmente no beneficiamento do ferro (DMPN, 2014).

Para sabermos a qual subgrupo a espécie analisada pertence, deve-se verificar o valor do pico na reflexão basal 060. Quando os valores estão entre de 1,49 Å a 1,52 Å tem-se uma esmectita dioctaédrica, enquanto picos entre 1,50 Å a 1,53 Å indicam esmectitas do tipo trioctaédricas (Souza Santos, 1889). O valor do pico na reflexão basal 060 na Formosa, caracteriza a esmectita como do tipo dioctaédrica o que já havia sido confirmado por (Paz, Angélica, & Neves, 2012) e (Cavalcante *et al.*, 2016).

A análise da reflexão (060) diferencia apenas o tipo octaédrico, para confirmar a espécie dioctaédrica presente, neste caso, da série montmorillonita-beidelita, foi realizada a análise de DRX em lâmina orientada da fração argila e tratamento de saturação com Li^+ (Hofmann & Klemen, 1950) (Figura 5.2).

O difratograma da lâmina orientada apresentou picos na reflexão d_{001} de montmorillonita, illita e caulinita com valores de 15,1 Å, 10 Å e 7,2 Å, respectivamente. Nota-se que apenas na fração argila houve presença do pico de illita, em função de sua baixa concentração. Após a amostra ser submetida à saturação com etilenoglicol, observou-se o deslocamento do pico de 15,1 Å para 17,1 Å, também ocorrendo no pico referente a reflexão d_{002} que foi de 4,4 Å para 8,5 Å, indicando uma esmectita regular (Paz, Angélica, & Neves, 2012). Com aquecimento, houve a deslocamento do pico principal da Montmorillonita para 9,95 Å devido à perda de água intersticial e da água coordenada aos cátions trocáveis localizadas no espaço interlayer, nota-se que o novo valor de d_{001} é próximo ao valor das folhas TOT (Hu, *et al.*, 2013).

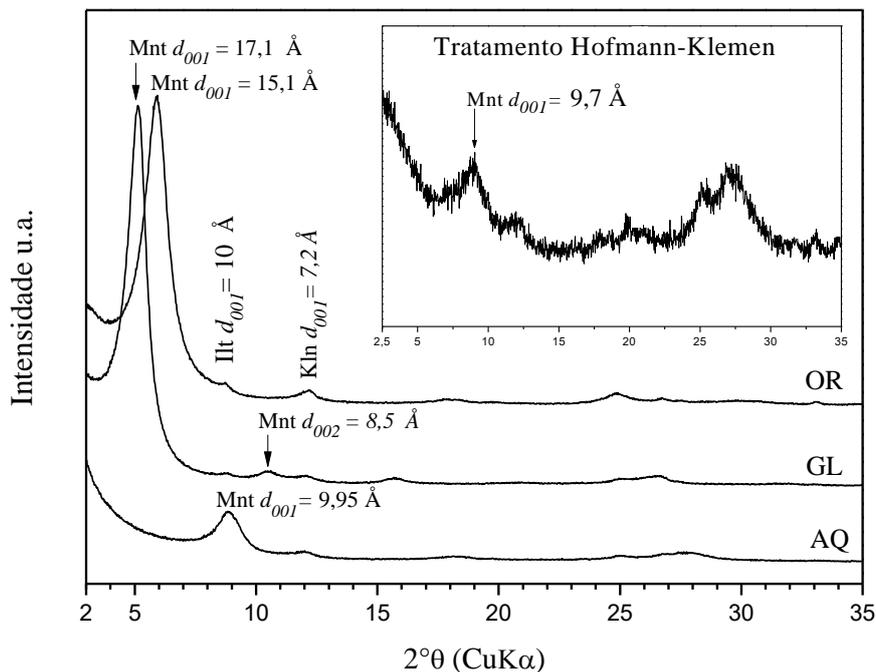


Figura 5. 2- Difratoograma da fração argila em lâmina orientada, glicolada, aquecida e após tratamento de Hofmann-Klemen, apresentando picos de montmorillonita (Mnt), illita (Ill) e caulinita (Kln).

A única espécie do grupo das esmectitas em que a sua carga se origina principalmente da folha octaédrica é a montmorillonita. Assim, quando essa espécie é submetida à saturação com lítio, esses cátions migram para a folha octaédrica, neutralizando a carga ($\sim 0,2 - 0,6$ p.f.u.) originada pela substituição isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} , fazendo com que a montmorillonita perca seu caráter expansivo, consequentemente a estrutura do argilomineral torna-se semelhante ao da pirofilita (Greene-kelly, 1952). Foi o que aconteceu com a montmorillonita no presente trabalho (Figura 5.2). Após a saturação com o Li^+ , o valor de d_{001} foi de aproximadamente $9,7 \text{ \AA}$, confirmando tratar-se de uma montmorillonita. É importante frisar que no caso da saturação com Lítio o mineral perde sua carga e consequentemente seu caráter expansivo, enquanto que no aquecimento da lâmina orientada ocorre apenas a saída da água intersticial preservando sua carga, portanto o argilomineral pode a sua forma estrutural original.

A FSN foi comparada com duas amostras de referência conhecidas internacionalmente, a SWy-2 que representa uma montmorillonita tipicamente sódica e SAz-1 que é uma montmorillonita cálcica (Figura 5.3). Tanto FSN como a SAz-1

apresentaram pico intenso na reflexão basal d_{001} em aproximadamente 15 Å, enquanto que a SWy-2 apresentou pico de 12,4 Å. Segundo (Yildiz & Kuscü, 2007), picos entre 14,8 Å e 15,5 Å indicam presença de Ca-Mg-montmorillonita, como é o caso da Formosa e SAz-1, e picos em aproximadamente 12,5 Å indicam presença de Na-montmorillonita, como no caso de SWy-2. Em todas as amostras foram identificados picos da esmectita em 4,8 Å e 1,49 Å.

As amostras também apresentaram outros minerais como illita, caulinita, K-feldspato, quartzo e hematita em menor quantidade, que são comumente encontradas e consideradas impurezas em argilas bentoníticas.

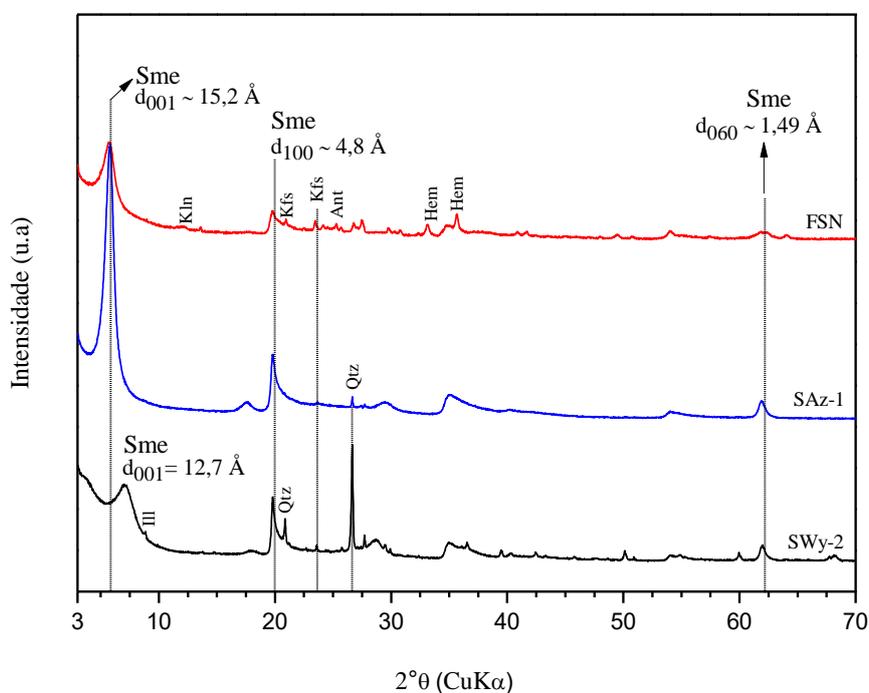


Figura 5. 3- Difratogramas de FSN e das amostras de referência (SWy-2 e SAz-1) com picos de esmectita (Sme), illita (Ill), quartzo (Qtz), K-feldspato (Kfs), anatásio (Ant) e hematita (Hem).

b) Composição química

A Tabela 5.1 apresenta resultados da composição química de FSN e das amostras de referência SWy-2 e SAz-1. Observou-se que SiO_2 e Al_2O_3 são os principais constituintes em todas as esmectitas estudadas. A Mg-Montmorillonita possui menor teor de SiO_2 em relação às amostra de referencia, provavelmente por não apresentar quartzo. Não houve grande variação de Al_2O_3 nas amostras.

A FSN possui elevado teor de Fe_2O_3 em relação às amostras de referência, o que é uma característica de argilas esmectíticas brasileiras. A explicação está na presença de hematita, o que influencia diretamente em sua coloração, marrom-avermelhada, enquanto que SWy-2 e SAz-1 apresentam coloração consideravelmente mais clara, entre bege e branco. Adicionalmente, esse Ferro pode também estar presente na estrutura do argilomineral por substituição isomórfica na folha octaédrica.

Tabela 5. 1- Composição química de FSN e das amostras de referência.

Constituintes (%)	FSN	SWy-2	SAz-1
SiO_2	45,06	63,74	60,76
TiO_2	0,54	0,13	0,19
Al_2O_3	18,77	18,80	17,24
Fe_2O_3	10,34	3,73	1,44
CaO	0,37	0,47	2,95
MgO	3,79	2,24	5,88
MnO	0,08	-	0,08
K_2O	0,97	0,64	0,16
Na_2O	0,01	1,98	-
P_2O_5	0,06	0,05	0,03
PF	19,08	7,23	11,27
Total	99,78	99,01	100

(-) abaixo do limite de detecção

A única amostra que apresentou resultado de Na_2O (1,98%) foi a SWy-2. Trata-se de uma argila bentonítica rara, em que o sódio é naturalmente o principal constituinte no espaço interlamelar. Daí essa amostra de referência ser identificada no Banco de Argilas da Clay Minerals Society como Na-Montmorillonita.

Já em relação ao CaO, o maior valor está na SAz-1 (2,95%), que é conhecida como uma Ca-Montmorillonita, já que o íon cálcio é o principal constituinte do espaço interplanar da SAz-1.

Em relação ao MgO, a análise dos resultados tem que ser feita de forma diferente da análise de CaO e Na_2O , já que o Mg^{2+} pode estar tanto no sítio octaédrico quanto no espaço interlamelar. Normalmente o cátion Mg^{2+} , assim como o Fe^{2+} , está presente na estrutura da montmorillonita na folha octaédrica substituindo o Al^{3+} , gerando desequilíbrio de carga (~0,2-0,6) na camada, que é compensado por cátions presentes no espaço interlamelar (Guggenheim, et al., 2006).

No caso da FSN, o Mg^{2+} está presente tanto na folha octaédrica quanto no espaço interlamelar, diferenciando-se das argilas bentoníticas de referência oriundas dos

USA, e das brasileiras descritas na literatura como cálcicas (Luz & Oliveira, 2005; Coelho & Santos, 2007). Para confirmar o cátion predominante no espaço intercamada foi realizado análise de cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica da Mg-Bentonita como descrita a seguir.

Valores elevados de TiO_2 e K_2O na FSN, em comparação com SWy-2 e SAz-1, são explicados devido à presença de minerais acessórios como anatásio, K-feldspato e illita. P_2O_5 e MnO_2 apresentaram-se em baixo teor em todas as amostras.

c) Cátions trocáveis

Os valores de cátions trocáveis, assim como a capacidade de troca catiônica das amostras de Formosa da Serra Negra dispostos na Tabela 5.2. Como pode ser observado em FSN o íon magnésio é o cátion predominante.

Tabela 5. 2- Cátions trocáveis e capacidade catiônica dos materiais de partida.

	Cátions Trocáveis (meq/100 g de argila)				CTC (meq/100g de argila)
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	
FSN	47,5	8,5	5,32	1,27	60,59

A FSN é uma espécie de argilomineral com caráter expansível como foi dito anteriormente, neste caso os cátions trocáveis que são normalmente predominantes nesses tipos de argilominerais são o Na^+ e o Ca^{2+} , o que não ocorre neste especificamente nesta amostra, por conta disso esta espécie é dita como uma montmorillonita do tipo magnésiana. A sua capacidade de troca catiônica foi de 60 meq/100g de argila, o que é próximo ao valor para esmectitas desta espécie (Souza Santos, 1889).

d) Estabilidade térmica

A curva termodiferencial de FSN (Figura 5.4), apresentou um primeiro pico endotérmico em 93 °C, característico da perda de água adsorvida. O segundo pico endotérmico em 524 °C foi resultado da perda de hidroxilas estruturais, enquanto o pico duplo endo/exotérmico (881 °C e 937 °C) corresponde destruição total do retículo cristalino, seguido por recristalização e formação de α -quartzo ou β -quartzo de mullita de acordo com a natureza da esmectita. Segundo Aranha (2007) na reação exotérmica

próximo a 930 °C pode também haver recristalização de tridimita, originado pelos minerais acessórios. Através dos resultados termogravimétricos, pode-se observar que a perda de massa correspondente à água foi de 15,41%, enquanto que a perda de massa relacionada a hidroxilas estruturais foi de 3,82%.

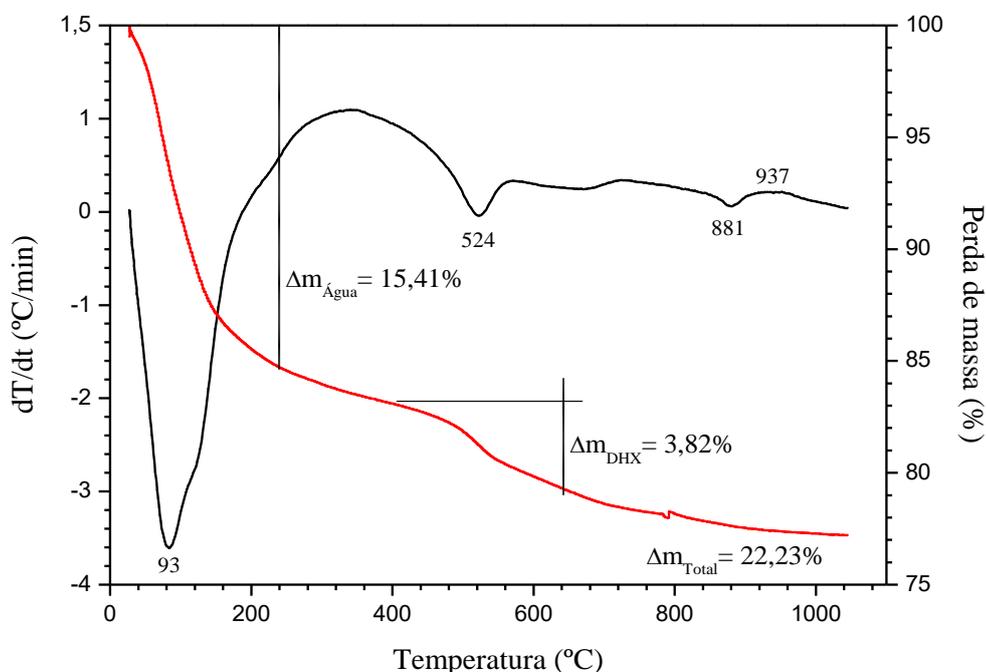


Figura 5. 4- Análise termodiferencial e termogravimétrica de FSN.

Na Figura 5.5 apresentam-se os resultados de análise térmica de FSN comparada com as amostras de referência. Observa-se que a primeira curva endotérmica de FSN tem valor de temperatura de 93 °C, entre as amostras de referências SWy-2 e SAz-1, com 90 °C e 114 °C, respectivamente. O segundo pico endotérmico, relacionado à desidroxilação, apresentou valores variados entre as argilas bentoníticas: 530 °C, 655 °C e 710 °C, para FSN, SAz-1 e SWy-2, respectivamente.

A baixa temperatura endotérmica por desidroxilação apresentado por FSN é atribuída por (Paz, Angélica, & Neves, 2012) a grande quantidade de Fe relacionada ao mineral hematita, identificada por DRX, conforme descrito anteriormente. Já para SWy-2, a diminuição do valor em relação à SAz-1 é considerada normal para esmectitas com baixa substituição isomórfica de Fe por Al.

Assim como em FSN, as amostras Swy-2 e SAz-1 também apresentaram picos duplos endotérmico-exotérmico correspondentes à destruição da estrutura e seguida de recristalização de α -quartzo ou β -quartzo de mulita entre 850 °C a 1000 °C.

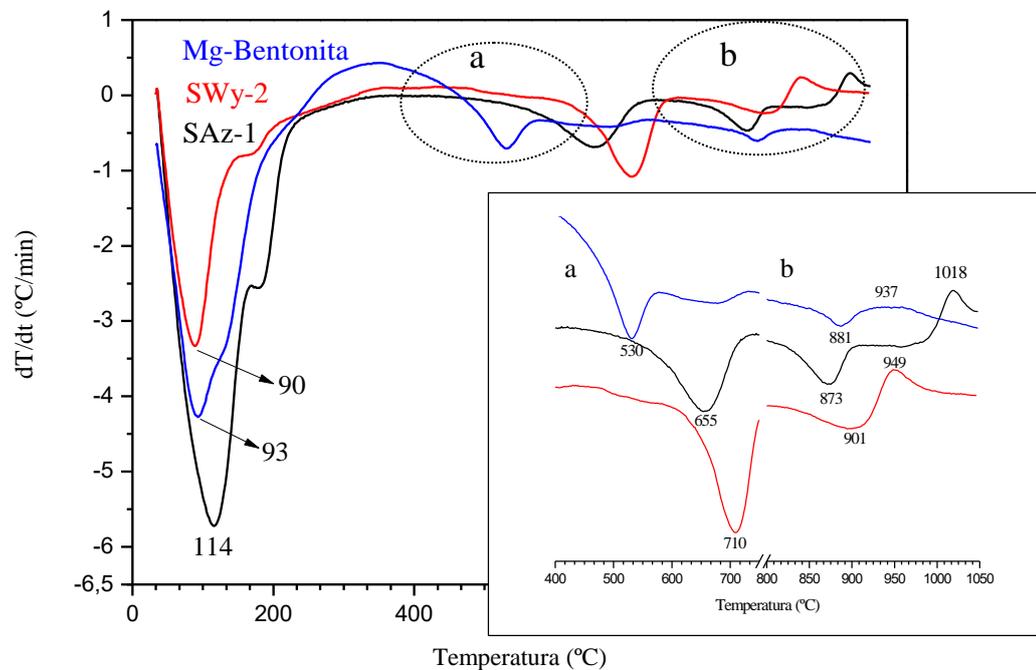


Figura 5. 5- Curvas de DTA da Mg-Bentonita, SWy-2 e SAz-1.

5.1.1.2 ALC

a) Composição mineralógica

O difratograma de raios-x da amostra coletada no município de Alcântara, mostra que a palygorskita é o argilomineral predominante com picos em 10,42 Å (110), 4,45 Å (400), 2,55 Å e 1,50 Å. Outros minerais acessórios também foram identificados como clorita (14,16 Å, 7,02 Å e 1,53 Å) e Quartzo (4,25 Å e 3,34 Å) (Figura 5.6).

O difratograma da fração argila mostra que a palygorskita apresenta picos em 10,42 Å, 6,36 Å, 4,45 Å, 2,55 Å e 1,50 Å nas reflexões (110), (020), (040), (440), esse argilomineral é não planar por conta disso os eixos planares não seguem os eixos cristalográficos. Além da clorita e do quartzo identificado na amostra total também foram identificados os minerais Anatásio (3,51 Å) e Hematita (3,67 Å e 2,69 Å) (Figura 5.7).

O difratograma da lâmina orientada apresentou pico correspondendo a Palygorskita (10,42 Å e 4,47 Å) (Figura 5.8). Após a submissão da lâmina orientada a atmosfera de etilenoglicol e posteriormente a aquecimento em 550 °C, não houve mudança nos valores dos picos, confirmando tratar-se do argilomineral citado anteriormente.

A amostra ALC foi comparada com uma palygorskita padrão do banco de dados da clay minerals (Figura 5.9). Como pode ser observado a principal diferença entre as amostras é a presença de esmectita na PFI-1 e de clorita em ALC, ambas as amostras apresentam pico de quartzo.

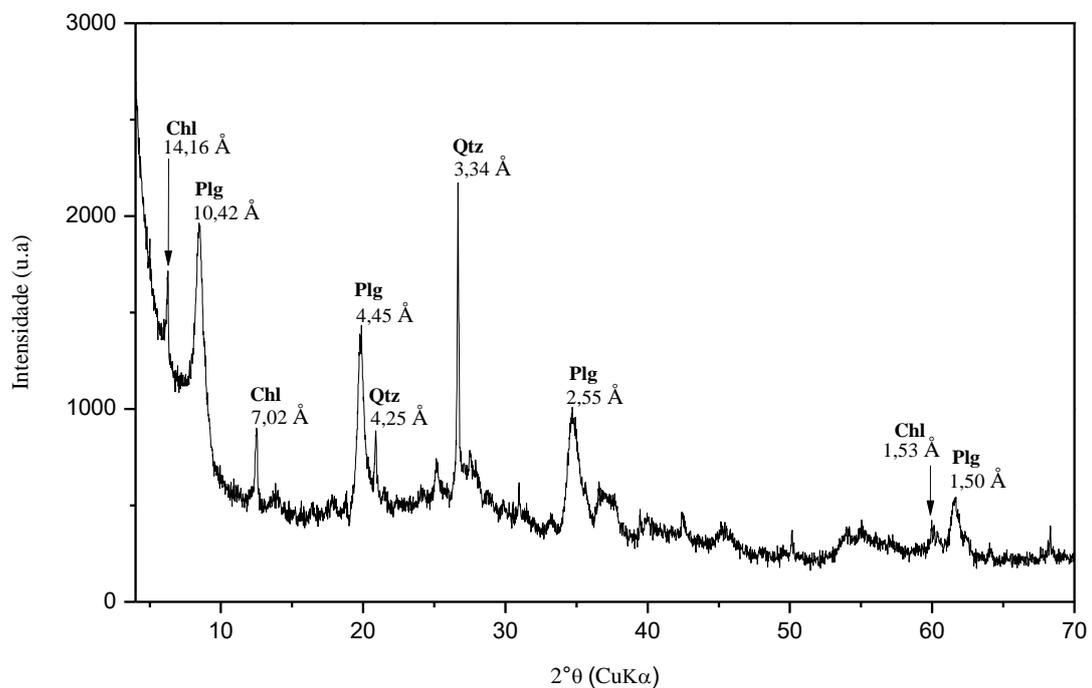


Figura 5. 6- Difratograma da ALC, com picos de clorita (Chl), palygorskita (Plg) e quartzo (Qtz).

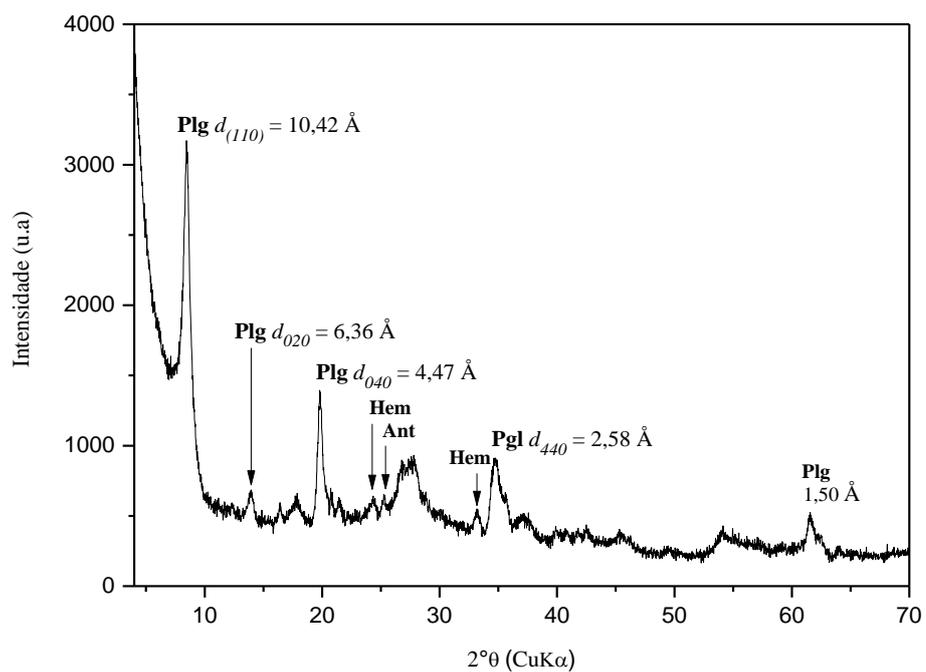


Figura 5. 7- Difratoograma ALC-argila.

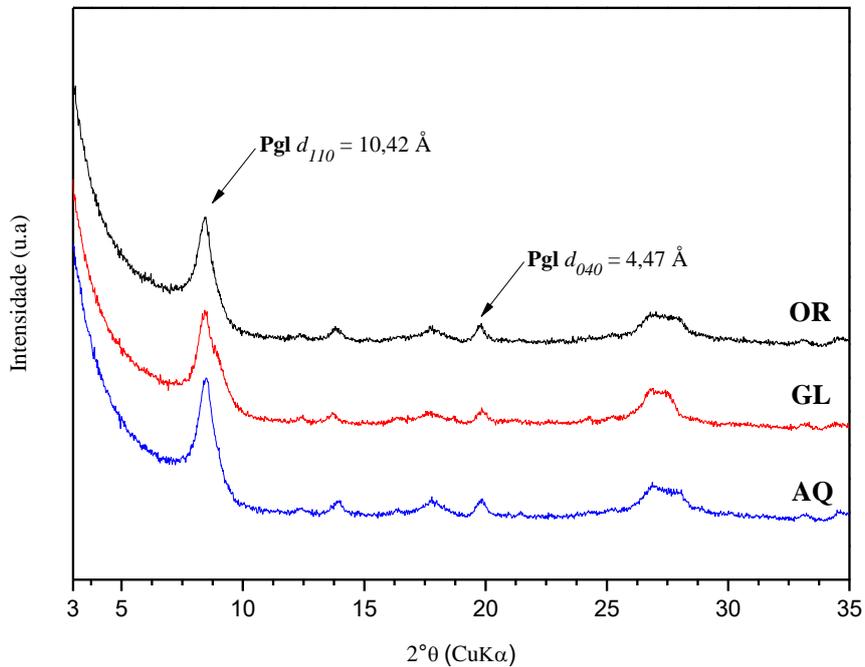


Figura 5. 8- Difratoograma da ALC - Lâmina orientada.

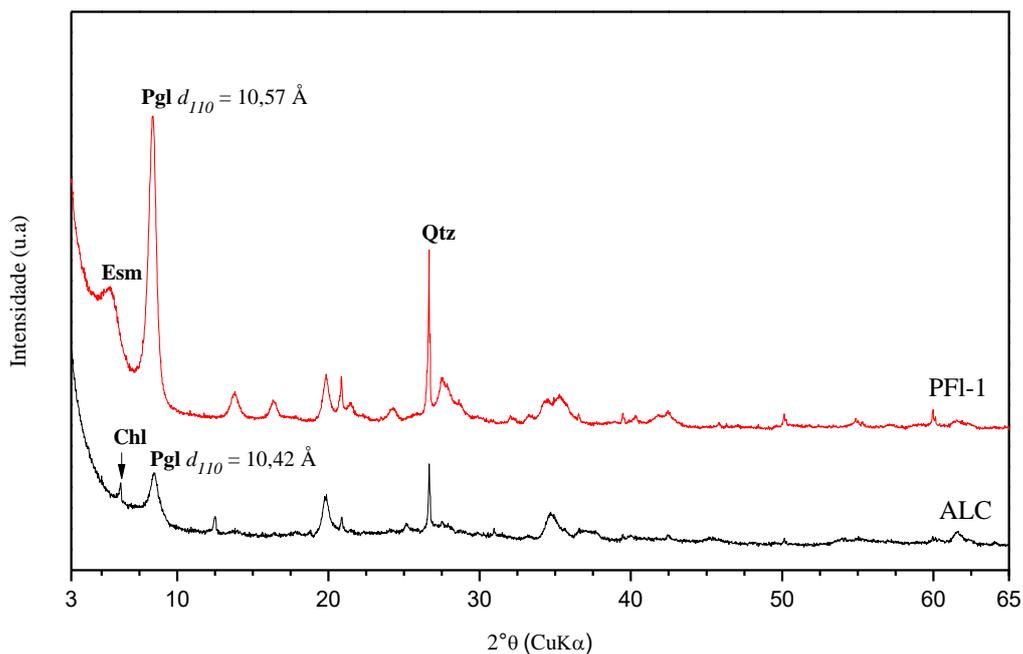


Figura 5. 9- Difratoograma da ALC e PFI-1, com picos de Esmectita (Sme), Clorita (Chl), Palygorskita (Pgl) e Quartzo (Qtz).

b) Elementos constituintes

A análise química de ALC foi realizada e comparada com a análise química de (Amorim & Angelica, 2012) da amostra B6 e com a amostra padrão PFI-1 (Tabela 5.3).

Como pode ser observado, o SiO_2 é o elemento que apresenta maior teor em todas as amostras, este fato deve-se a presença dos argilominerais clorita e illita, no caso da PFI-1 a presença de esmectita além de quartzo contribuem para o aumento desse teor.

O titânio assim como todas as outras amostras deste trabalho está associado ao mineral anatásio que é altamente resistato.

O Al_2O_3 é o segundo elemento com maior teor em todas as amostras, assim como o silício ele também faz parte da estrutura dos argilomierais.

O teor de Fe_2O_3 o é maior em ALC comparado com os padrões devido a presença de hematita identificado pela analise mineralógica. O terceiro maior constituinte é o magnésio pois ele ocupa duas posições fundamentais na estrutura da Palygorskita, que é na substituição na folha octaédrica e nos canais estruturais atuando como cátion trocável.

Tabela 5. 3- Composição química do ALC e da amostra de referência.

Constituintes (%)	ALC		PFI-1
	Este trabalho	Amorim (2011)	
SiO ₂	48,10	52,46	60,35
TiO ₂	0,69	0,62	0,48
Al ₂ O ₃	16,79	15,48	11,13
Fe ₂ O ₃	8,33	6,34	3,74
CaO	0,40	0,54	1,89
MgO	5,97	6,09	10,58
K ₂ O	4,17	3,45	0,87
Na ₂ O	0,17	0,22	0,05
P ₂ O ₅	0,11	0,20	0,92
PF	15,0	14,31	9,52

A porcentagem de potássio em ALC está associado a presença de feldspato potássico o que não é evidenciado na amostra padrão. O teor de NaO e P₂O₅ foram menor que 1% em todas as amostras esses elementos podem estar presentes na estrutura dos argilominerais assim como podem estar associados a um mineral acessório.

A perda ao fogo foi maior em ALC comparado com PFI-1, isso pode estar relacionado a presença de minerais como hematita, clorita e feldspato.

Os valores da análise química realizada neste trabalho foram próximas quando comparadas as de (Amorim & Angelica, 2012), confirmando que a coleta realizada neste trabalho foi no mesmo horizonte do trabalho citado anteriormente.

c) Análise térmica

A análise termodiferencial de ALC apresenta um pico endotérmico agudo a 83 °C devido a eliminação de água adsorvida, além de uma boa parte da água zeolítica presentes nos canais estruturais (Figura 5.10).

O segundo pico endotérmico (~230 °C), está relacionado a perda de água das arestas, responsáveis pelo equilíbrio das extremidades abertas da estrutura, nesta faixa de temperatura de 200 °C a 300 °C a estrutura da palygorskita é destruída com formação de superfície irregular. Esta região é importante para diferenciar a palygorskita da sepiolita, pois a sepiolita normalmente apresenta valores acima de 300 °C para esta mesma transformação térmica.

O terceiro pico endotérmico a 550 °C, caracteriza a perda água coordenada (associada aos cátions octaédricos) e ao início da perda de grupos hidroxilas da

estrutura. A eliminação total dos grupos hidroxilas acontece na última região do pico endotérmico próximo a 875 °C (Ogorodova *et al.*, 2015).

A uma temperatura de 900 °C há presença de pico exotérmico pela formação de forsterita (Mg_2SiO_4) (Souza Santos, 1889).

Como poder observado a perda de água ocorre principalmente até a 550 °C, pela perda de água, a partir desta temperatura com a destruição de estrutura e o processo de desidroxilação a variação é de aproximadamente 2,25%.

A ALC foi comparada com a com o padrão PFI-1 (Figura 5.11), como pode ser observado, na faixa de temperatura entre 0 °C e 200 °C entre há somente um pico na Palygorskita de Alcantara, enquanto que na amostra padrão foi observado dois picos a 85 °C e 126 °C, este segundo pode estar relacionado a esmectita presente e identificado na amostra por DRX (Figura 5.4). Este mineral pode ter causado as variações das temperaturas dos em relação a amostra deste trabalho, além disso o pico com maior variação foi exatamente que corresponde a desidroxilação da esmectita em aproximadamente 465 °C.

A perda de massa pela saída de água foi de ~ 9 % , enquanto a perda de massa pela desidroxilação foi de 5,33%.

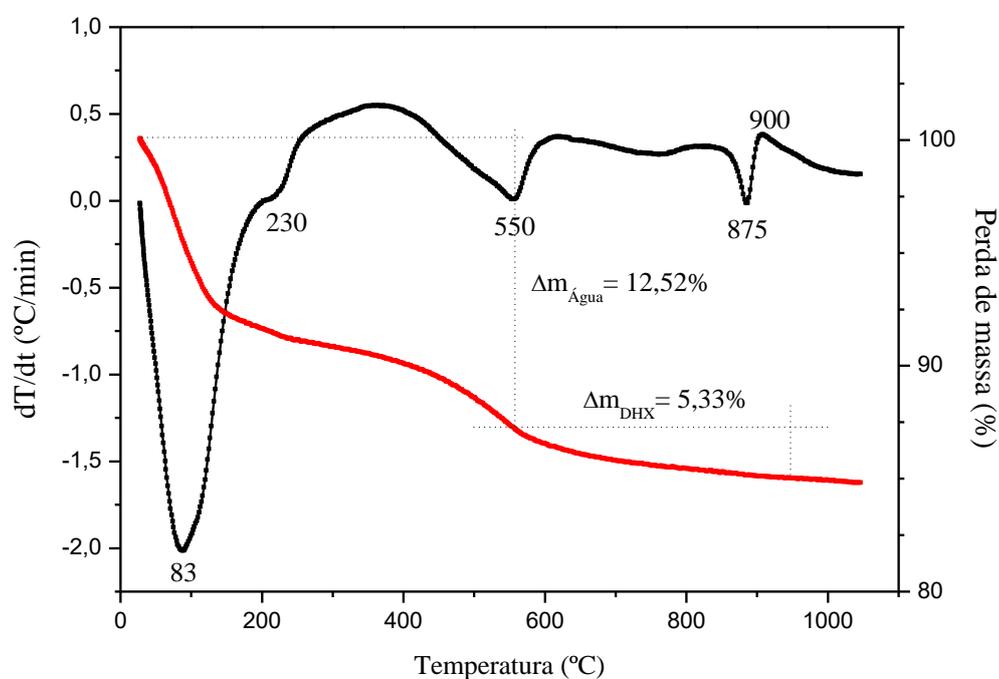


Figura 5. 10- Análise termodiferencial de ALC.

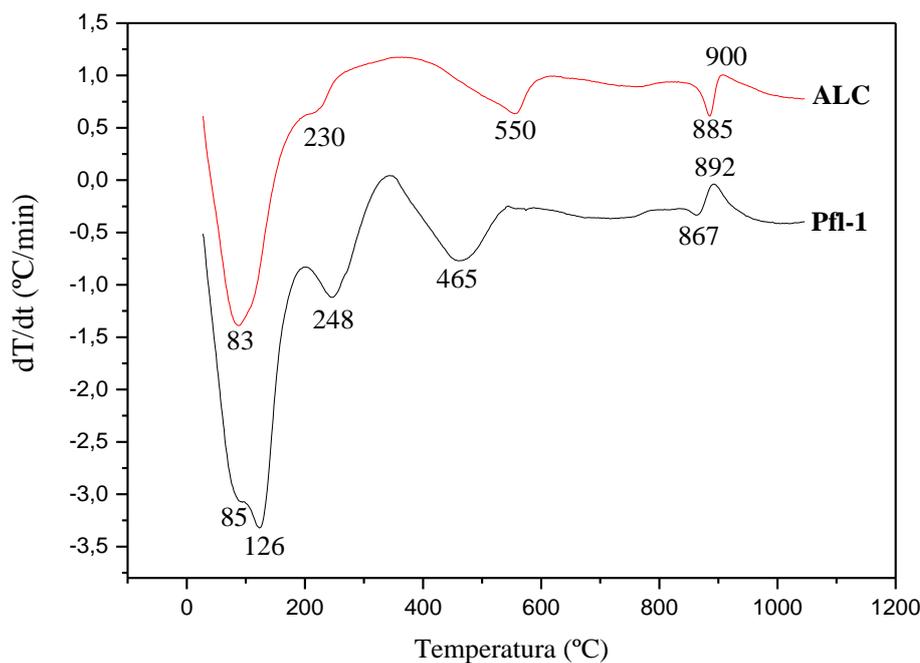


Figura 5. 11- Análise termodiferencial de ALC e Pfl-1.

5.1.1.3 BG

a) Descrição Mineralógica

A identificação das fases mineralógicas das amostras coletadas em Barão do Grajaú (MA), revelaram que o argilomineral predominante é a illita, com picos em aproximadamente 10 Å (d_{002}), 4,9 Å (d_{004}), 4,48 Å (d_{110}) e 1,5 Å (d_{060}) (Figura 5.12 e 5.13). Outros minerais como esmectita (15,2 Å, 4,48 Å e 1,50 Å), K-feldspato (6,65 Å, 3,23 Å e 2,99 Å) e quartzo (4,25 Å 3,34 Å) estão presentes nas amostras.

Este último pico de quartzo também está associado a reflexão 003 da illita, contribuindo para a sua intensidade. As illitas são comumente encontradas associadas a outros argilominerais como a esmectita. De acordo com Munier & Velde (2004) a formação de illita durante diagênese pode ocorrer por precipitação e crescimento direto do argilomineral ou pela conversão de esmectita em illita (processo de illitização). Para illitas formadas pelo segundo processo uma pequena quantidade de esmectita (em torno de 5%) sempre estarão presentes, como pode ser observado em BG1 (Figura 5.12).

Comparando as duas amostras, a maior diferença está na presença de fases mineralógicas, como a esmectita, que foi identificada apenas em BG-1. Outra diferença

é a intensidade dos picos de illita que podem estar sendo influenciados pela presença do quartzo possivelmente provenientes ao contato com o topo do perfil arenito.

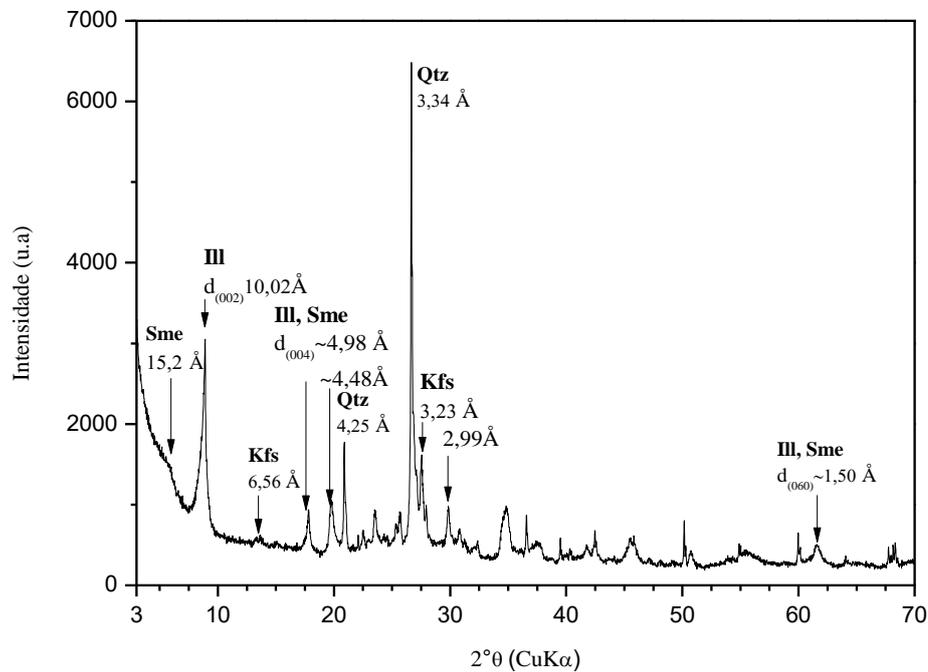


Figura 5. 12- Difratograma da BG1-total, com picos de Illita (III), Esmectita (Sme) e K-feldspato (Kfs) e Quartzo (Qtz).

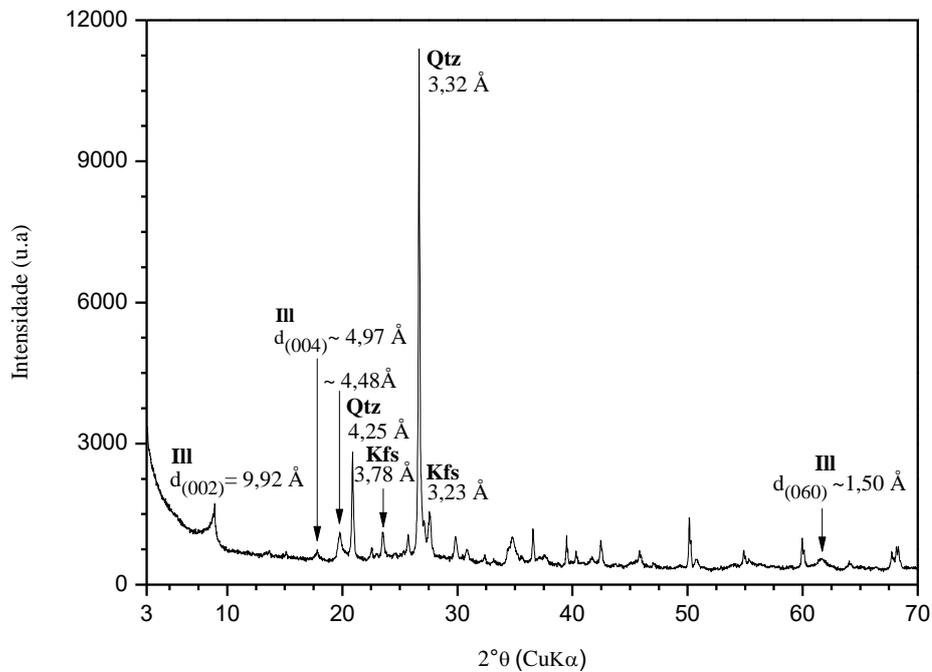


Figura 5. 13- Difratograma da BG2-Total, com picos de Illita (III), Quartzo (Qtz) e K-feldspato (Kfs).

Com a presença de quartzo, picos do argilomineral acabam sendo inibidas. Para diminuir esta interferência e realizar um estudo mais detalhado da illita, foi realizado o fracionamento dessas amostras. Na amostra BG1-Argila o quartzo não foi identificado, permanecendo, porém, em BG2 (Figura 5.14 e 5.15). Isto sugere que essas duas amostras são provenientes de ambientes distintos, no caso da primeira amostra há um ambiente menos “energético”. Enquanto BG2, indica ser de um ambiente de regime mais elevado. Outra possibilidade para a presença de quartzo com tamanho granulométrico pequeno, seria a sua formação pelos vários processos de formação dos argilominerais presentes.

Também foi possível observar picos que estavam sobrepostos aos de quartzo. A illita mantém-se como principal argilomineral, com picos em aproximadamente 10 Å, 4,98 Å, 4,48 Å, 3,32 Å, 2,57 Å e 1,50 nas reflexões (001), (002), (110), (003), (200) e (060), respectivamente. A esmectita (15,3 Å, 4,48 Å e 1,49 Å), assim como o feldspato potássico, identificado na fração argila como ortoclásio (4,23 Å, 3,77 Å e 3,23 Å) também estão presentes. Outro argilomineral que não tinha sido identificado na amostra total em BG2, por estar em menor quantidade é a caulinita. Este argilomineral pode ter sido formado pela dissolução do Feldspato e posteriormente submetido ao processo illitização (Munier & Velde, 2004). O quartzo remanescente com granulometria $\Theta \leq 2 \mu\text{m}$, pode estar ligado ao processo descrito anteriormente por ser subproduto da reação.

As illitas são comumente encontradas associadas a outros argilominerais como a esmectita. De acordo com Munier & Velde (2004) a formação de illita durante diagênese pode ocorrer por precipitação e crescimento direto do argilomineral ou pela conversão de esmectita em illita (processo de illitização). Para illitas formadas pelo segundo processo uma pequena quantidade de esmectita (em torno de 5%) sempre estarão presentes, como pode ser observado em BG1 (Figura 5.14).

BG1: K-Feldspato \rightarrow Illita + Esmectita + Ortoclásio (intemperismo no estágio inicial)
(13)

BG2: K-Feldspato \rightarrow Illita + Caulinita + Quartzo (Intemperismo no estágio final) (14)

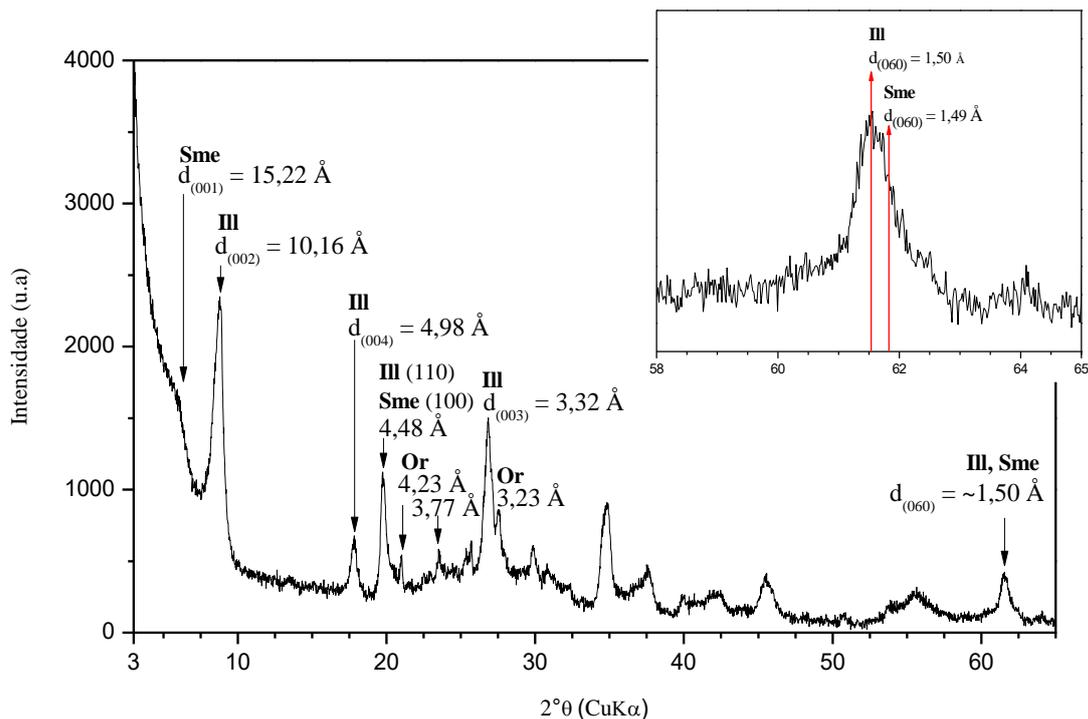


Figura 5. 14- Difratoograma da BG1-argila, com picos de Illita (III), Esmeclita (Sme) e K-feldspato (Kfs).

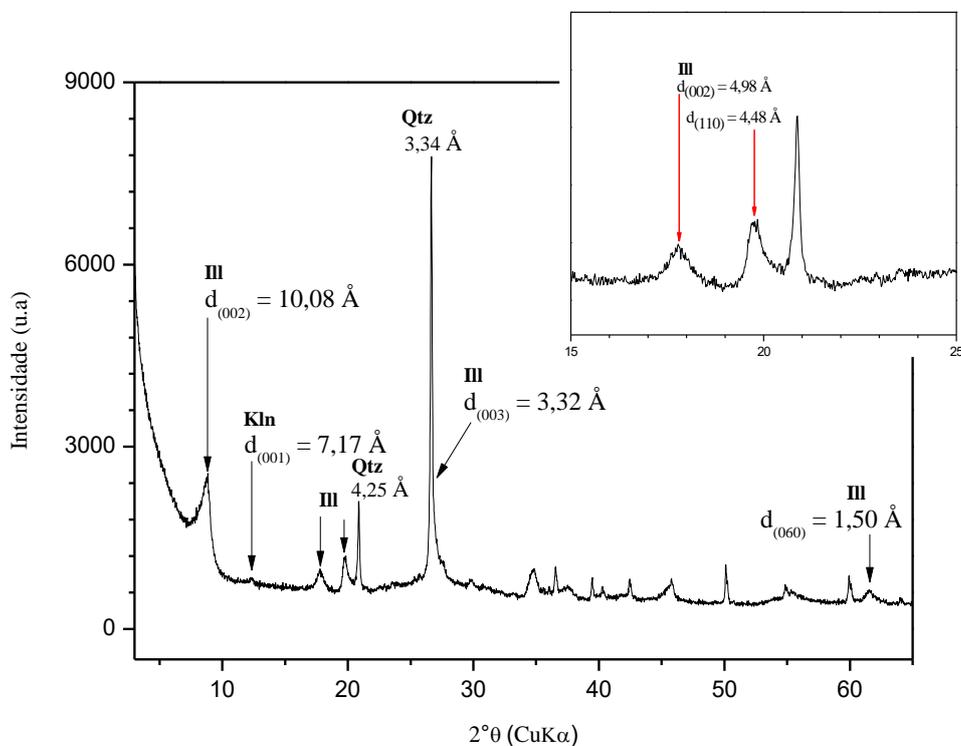


Figura 5. 15: Difratoograma da BG2-Argila, com picos de Illita (III), Quartzo (Qtz) e Caulinita (Kln).

Ao realizar a decomposição dos picos referentes ao plano basal 001 das amostras, foi possível observar que há duas gerações de illitas em ambas as amostras coletadas (Figura 5.13). Em BG1 há presença de uma illita com d_{001} de 10,01 Å e outro pico de 10,27 Å. Segundo (Munier & Velde, 2004) quanto mais próximo a 10 Å for o valor de (d) mais cristalino é o argilomineral. O cálculo da largura e meia altura (FWHM) também confirma esta diferença. É importante salientar que BG2 apresenta illita com menor cristalinidade. Esta diferença é importante para confirmar o tipo de ambiente em que foi gerado este argilomineral.

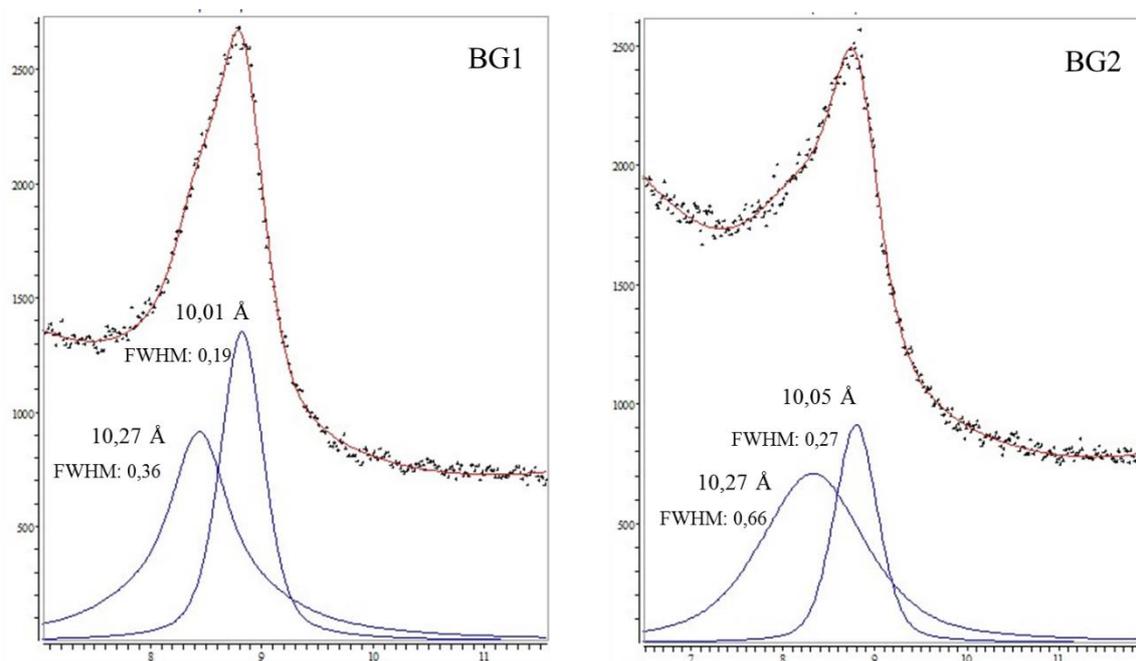


Figura 5. 16- Decomposição dos picos nas reflexões basais (001) da fração argila de BG1 e BG2.

Na análise de DRX da lâmina (OR, GL e AQ) da amostra BG1 foi confirmada a presença de illita e esmectita (Figura 5.17). Na lâmina orientada picos de Illita (10,09 Å, 5,09 Å e 3,32 Å), montmorillonita (15,02 Å) e ortoclásio (3,23 Å) foram identificados. Após ser submetida a atmosfera de etilenoglicol foi observado que o pico de esmectita sofreu deslocamento para 17,22 Å, caracterizando um argilomineral expansivo. Após o aquecimento a 550 °C, os picos da illita tornam-se mais simétricos e ganham intensidade o que caracteriza um aumento da ordem estrutural. O pico da montmorillonita desaparece por estar sobreposto ao da illita, confirmando tratar-se de uma esmectita dioctaédrica.

No difratograma da lâmina orientada da amostra GB-2 foi identificado dois argilominerais; illita e caulinita, além da fração fina do quartzo (Figura 5.18). Após o aquecimento não há picos de caulinita, devido ao colapso da estrutura, enquanto que o pico da illita mantém-se na mesma posição ganhando simetria e intensidade.

As amostras de Barão do Grajaú foram comparadas com uma amostra padrão (Imt-1), proveniente do banco de dados da Clay Minerals Society (Figura 5.19). Como pode ser observado os picos de Illita das amostras coletadas sobrepõem-se aos da amostra padrão confirmando ainda mais a presença deste argilomineral. Das três amostras nota-se que IMt-1 contém a menor quantidade de quartzo, enquanto que a BG2 apresenta o maior teor, o que acaba influenciando na intensidade dos picos. Apenas a GB-2 não apresentou pico de esmectita na amostra total mas como foi observado na lâmina glicolada da mesma há uma quantidade ínfima desta fase. Em todas as amostras o pico na reflexão 060 foi identificado.

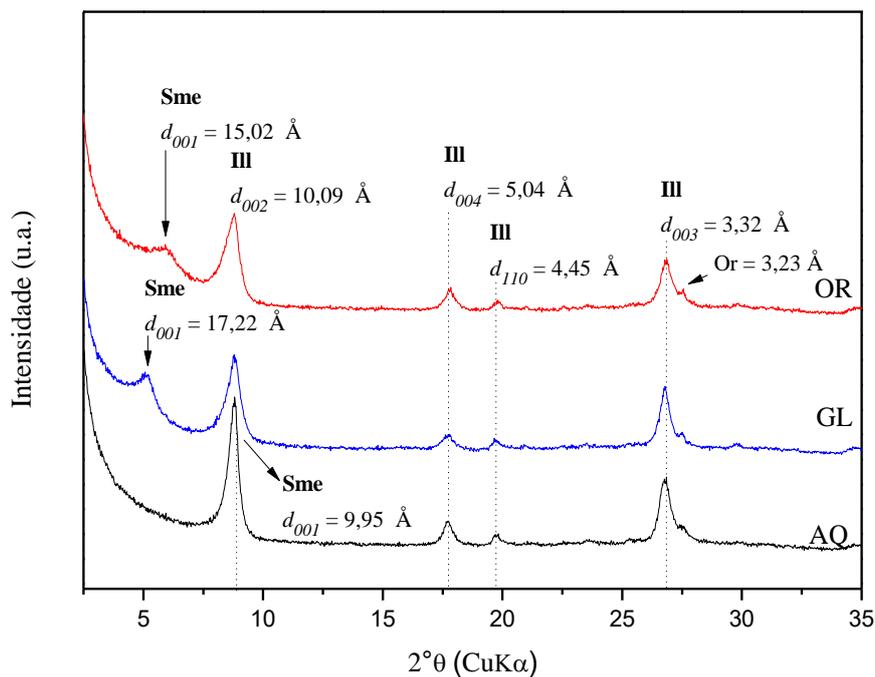


Figura 5. 17- Difratograma da BG-1, lâmina orientada (OR), Glicolada (GL) e Aquecida (AQ) com picos de Illita (III), Esmectita (Sme) e ortoclásio (OR).

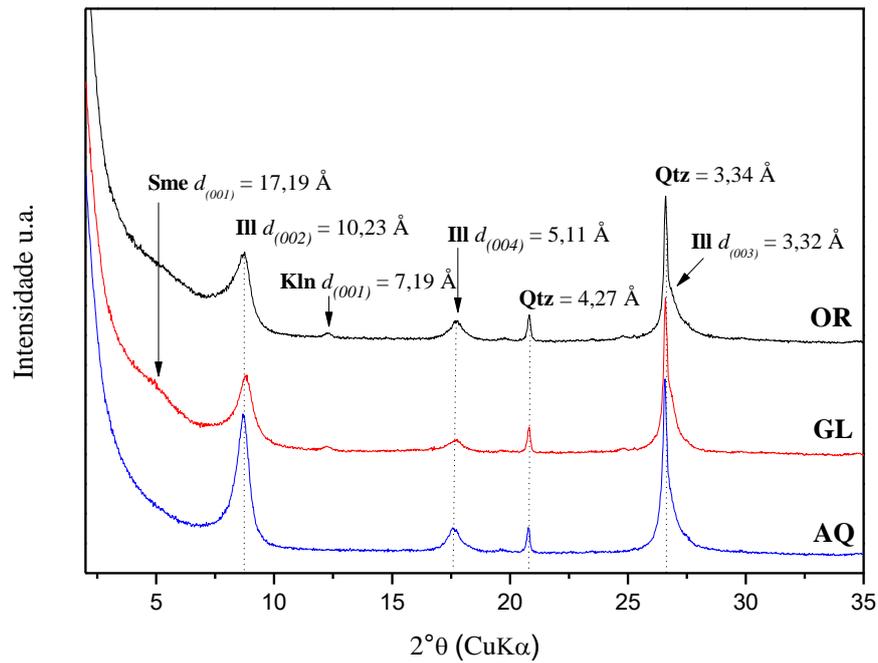


Figura 5. 18- Difratoograma da GB-2, Lâmina orientada, com picos de Esmectita (Sme), Illita (Ill), Quartzo (Qtz) e Caulinita (Kln).

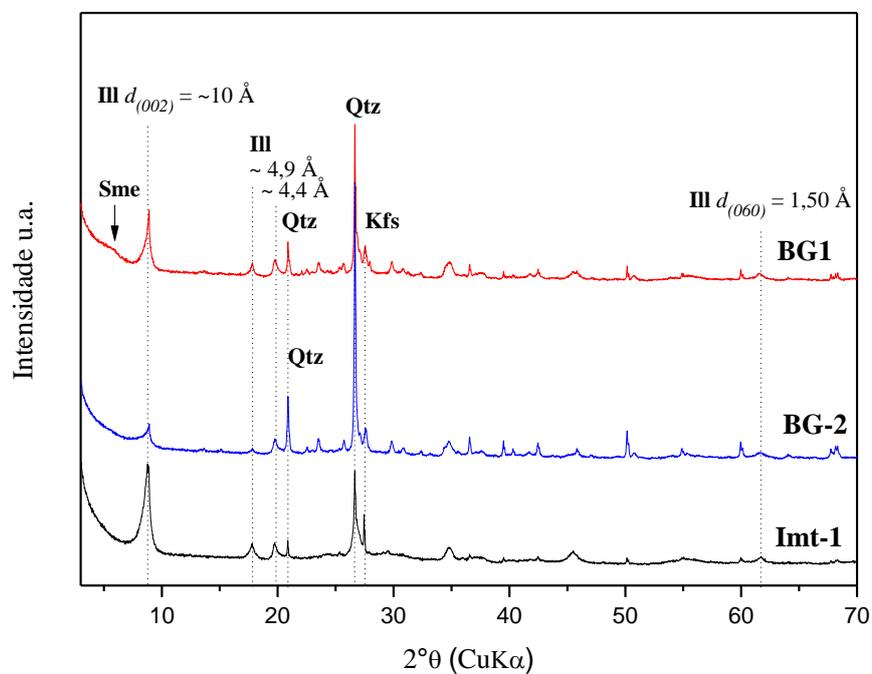


Figura 5. 19- Difratoograma da GB1, GB2 e Imt-1, com picos de Esmectita (Sme), Illita (Ill), Quartzo (Qtz) e Feldspato (Kfs).

b) Constituição Química

As composições químicas de ambas as amostras (fração argila) são muito próximas o que confirma a semelhança já observada por DRX (Tabela 5.4). O teor de SiO_2 é maior em BG2 devido a presença do quartzo, em BG1 esse elemento está principalmente relacionado aos argilominerais illita e esmectita. O Al_2O_3 apresentou maior teor em BG1 que pode ser relacionado com o ortoclásio e a illita.

O teor de K_2O foi elevado em ambas as amostras por ser o principal cátion no espaço intercamada da illita. O valor do potássio foi maior em BG1 o que pode estar relacionado ao ortoclásio ou ao maior teor de illita nas amostras. O teor de Fe_2O_3 foi de aproximadamente 5 %, como não foi identificado picos de minerais de ferro nas amostras, pode-se aferir que este elemento esteja fazendo parte da estrutura dos argilominerais presentes. O mesmo pode-se dizer para o MgO .

O TiO_2 está relacionado a presença de anatásio que não foi identificado na análise de DRX por estar em pequena quantidade. Os teores de Na_2O , CaO , MnO e P_2O_5 foram menores que 0,5%, o que pode estar relacionados a minerais acessórios ou com a substituição de cátions na estrutura dos argilominerías.

Comparando as amostras de Barão do Grajau com IMt-1, foi possível observar que as amostras coletadas apresentam valores próximos na maioria dos elementos. Diferenciando-se no teor de SiO_2 devido a pequena presença de quartzo na amostra padrão. É importante salientar que apesar do teor de K_2O e Al_2O_3 em BG1 estarem próximos ao IMt-1, esses valores são atribuídos também a presença de feldspato potássico.

Tabela 5. 4- Composição Química das amostras BG1 e BG2 fração argila.

Elementos Químicos (%)	BG1	BG2	IMt-1
SiO_2	51,04	64,76	49,30
Al_2O_3	21,24	12,58	24,25
K_2O	8,17	5,28	7,83
Fe_2O_3	5,89	5,57	7,32
MgO	3,34	3,51	2,56
TiO_2	0,89	0,59	0,55
Na_2O	0,22	0,08	-
CaO	0,22	0,22	0,43
MnO	0,02	0,02	0,03
P_2O_5	0,04	< 0,01	0,08
Perda ao Fogo	8,7	7,2	8,02

(-) Abaixo do limite de detecção.

c) Capacidade de Troca Catiônica

De acordo com a análise de cátions trocáveis foi observado que o potássio é o íon predominante o que é de se esperar por se tratar de amostras de illita. Outros cátions também estão presentes, como magnésio, cálcio e sódio. Esses íons são comumente encontrados na maioria dos argilominerais que apresentam espaço intercamada. Como pode ser observado na Tabela 5.5 os valores desses íons em ambas illitas são muito próximos, diferenciando-se apenas pelo teor de potássio. Em BG2 o potássio apresentou-se praticamente com o dobro do valor em relação a BG1.

Comparando esses valores com os da composição química (Tabela 5.4), verifica-se que o teor de potássio na análise química em BG1 é superior a BG2, enquanto os valores dos cátions trocáveis revelaram o contrário. Essa diferença deve-se a presença de ortoclásio em BG1, que favorece o aumento do teor de K_2O quando realizado análise química.

Tabela 5. 5- Cátions trocáveis e Capacidade de Troca Catiônica.

	Cátions Trocáveis (meq/100 g de argila)				CTC (meq/100g de argila)
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
BG1	9,0	4,2	5,8	14,07	33,07
BG2	9,1	5,5	3,5	22,94	41,04

Neste caso pode-se aferir indiretamente que o teor de illita em BG2 é maior que BG1, e que a presença de quartzo na amostra faz com que sua intensidade e cristalinidade diminua.

As capacidades de troca catiônica estão no intervalo de 30 a 45 meq/100g de argila. O que está dentro dos valores CTC de illitas quando comparado a padrões como IMt-1.

d) Análise Térmica

As transformações térmicas das amostras de barão do grajaú estão apresentadas nas Figuras 5.20 e 5.21. O primeiro pico endotérmico com valor de 77 °C e 69 °C para as BG1 e BG2, respectivamente é atribuído a perda de água intercalada entre as camadas. A diferença nos valores desse primeiro pico pode estar relacionado a outras fases mineralógicas, como a esmectita no caso da BG1 que tendência a para uma valor

mais próximo de FSN. Como pode ser observado a porcentagem de perda de massa correspondente a perda de água foi de aproximadamente 4,5% para ambas as amostras.

O segundo pico também endotérmico com valor de 595 °C, corresponde a perda de água de hidroxilas, a essa temperatura a estrutura cristalina não é destruída. Segundo Sousa Santos (1989), a presença de pico agudo nesta faixa de temperatura (400 °C a 600 °C) é característico de illitas dioctaédricas como pode ser observado na BG1. O mesmo pico, porém, alargado é observado na BG2 a 570 °C o que segundo o mesmo autor, é característico de illita trioctaédrica. Um pico endotérmico a aproximadamente 765 °C é observado em ambas as amostras.

Na faixa de temperatura de 800 °C a 1000 °C há presença de dois picos duplos. O primeiro endotérmico em 905 °C e 895 °C para BG1 e BG2, respectivamente, indica a perda da estrutura cristalina, enquanto o segundo pico exotérmico é característico da formação de espinélio. No caso da BG2 este pico também pode estar relacionado a formação de tridimita pela presença de quartzo.

A perda de massa pela desidroxilação das amostras BG1 e 2 foi de 4,42% e 3,5%, respectivamente. A maior porcentagem da perda dos grupos hidroxilas na BG1 pode estar relacionado a presença de esmectita.

Comparadas com Imt-1(Figura 5.22), tanto BG1 quanto BG2 apresentaram picos nas três principais regiões. A principal diferença está no valor de temperatura da terceira curva endotérmica, em que o Padrão foi consideravelmente menor.

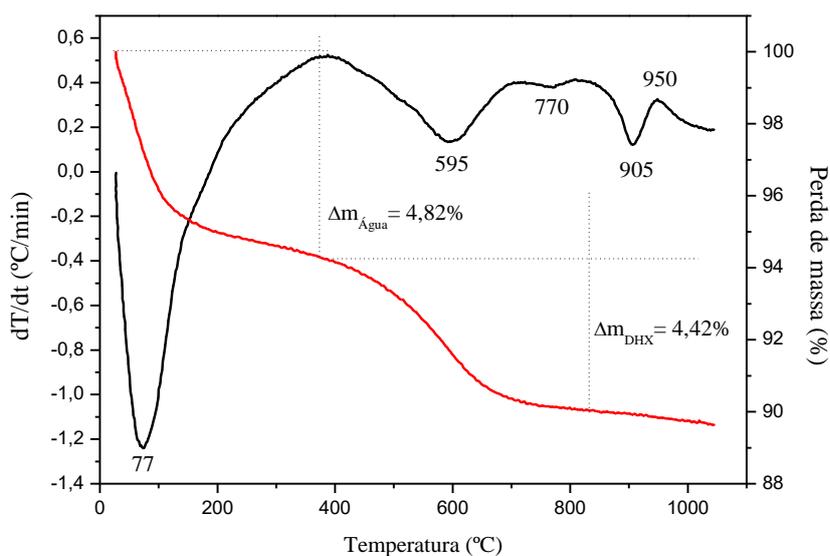


Figura 5. 20- Análise termodiferencial e termogravimétrica da BG1.

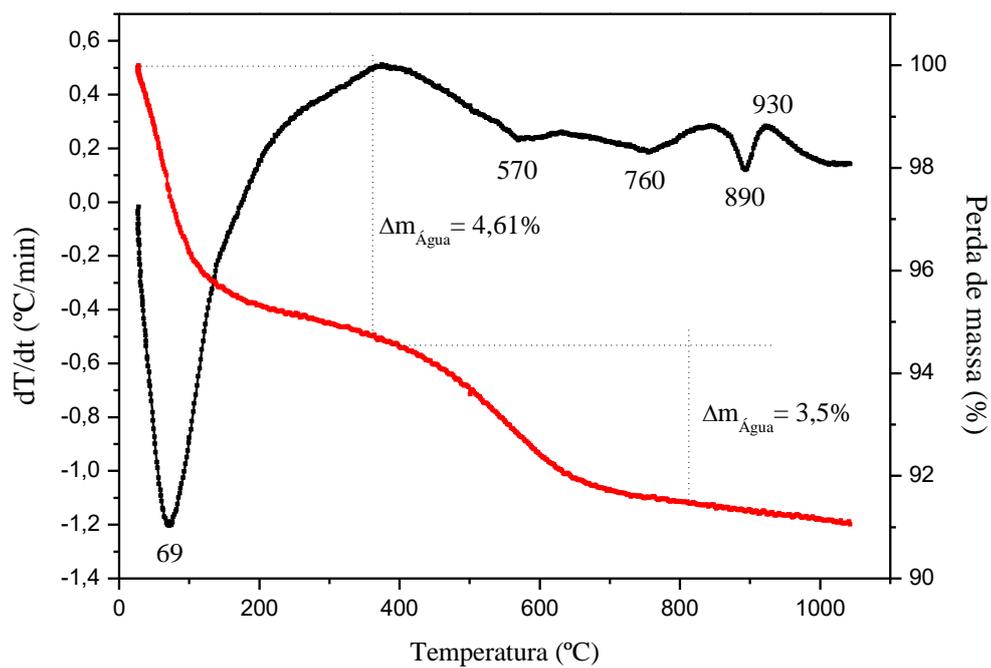


Figura 5. 21- Análise termodiferencial e termogravimétrica da BG2.

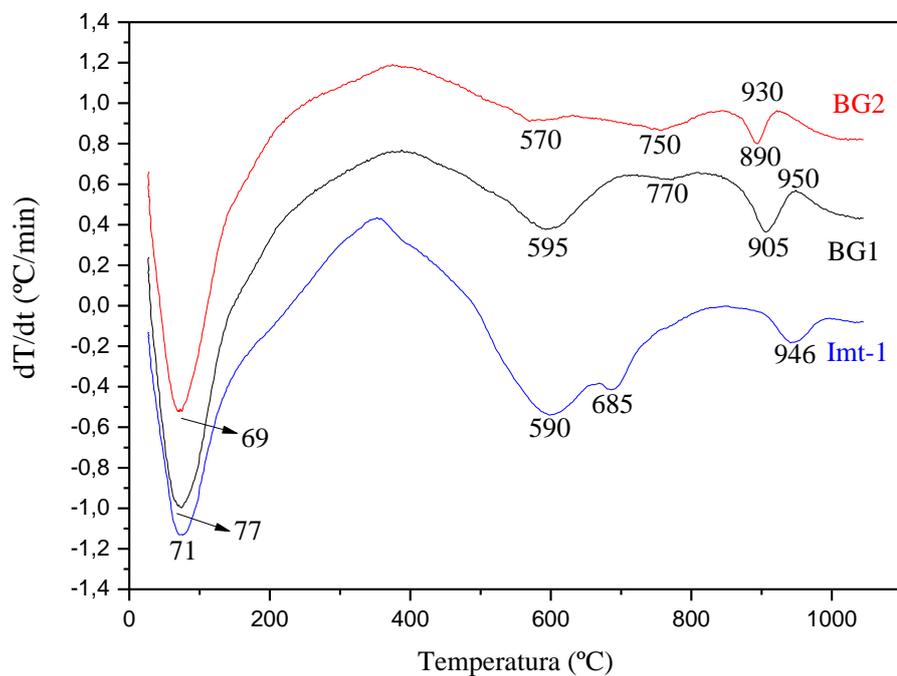


Figura 5. 22- Análise termodiferencial das BG1 e 2 com o Padrão IMt-1.

5.1.2 Pentóxido de Vanádio (NFV) e Celulose Nanofibrilada (NFC)

a) Infravermelho de pentóxido de vanádio

As principais vibrações estruturais das nanofibras de V_2O_5 (NFV) estão apresentadas nas regiões entre 400 a 1200 cm^{-1} e 1500 a 1850 cm^{-1} , como pode ser observado na figura 5.23. As vibrações em aproximadamente 530 , 725 , 970 e 1018 cm^{-1} são correspondentes a ligações: V_3-O , V_2-O , $V=O$ e $V\equiv O$, respectivamente. Na segunda região estudada a banda mais intensa em $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ é característica de água coordenada (Sanchez, Livage, & Lucazeau, 1982).

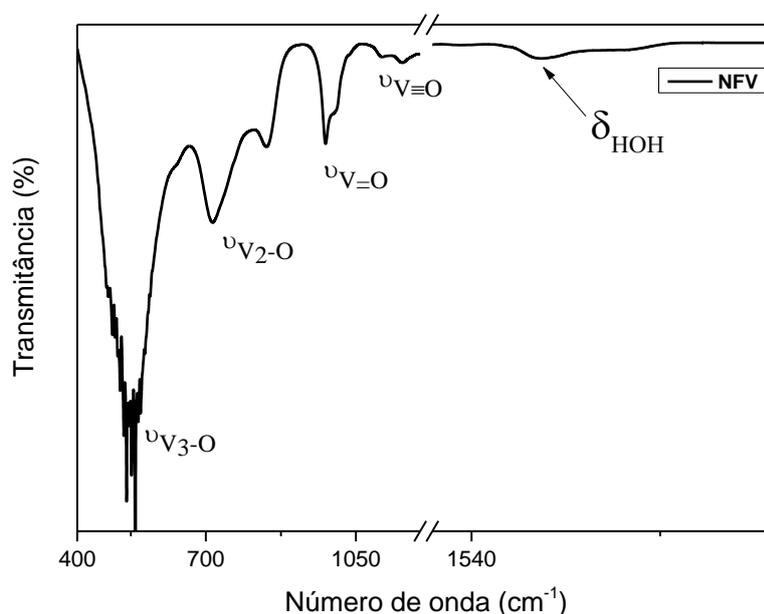


Figura 5. 23- Infravermelho de pentóxido de vanádio envelhecido por 2 semanas.

b) UV-VIS NFV e nanofibras de celulose (NFC)

Os resultados obtidos através de medidas de ultravioleta na luz visível revelaram que a celulose apresenta alta transmitância óptica de aproximadamente 86%, este valor está dentro do considerável (acima de 80%) para géis de celulose após processo de oxidação e nanofibrilação (Figura 5.24). Este valor de propriedade óptica está relacionado quantidade de polissacarídeos (glucomannan) presentes na hemicelulose cujas as hidroxilas primárias C6 podem ser convertidas em grupos

carboxilato de sódio através da oxidação com TEMPO, favorecendo na obtenção de filmes transparente e flexíveis como descrito nesta tese. A banda de absorção em entre 250 a 400 nm é atribuída a grupos aldeídos C6 formadas como estruturas intermediárias durante a oxidação das hidroxilas primárias (Fukuzumi *et. al.*, 2009; Isogai, Saito, & Fukuzumi, 2011).

O espectro de Uv-Vis de NFV apresentou absorção na região entre 550 - 700 nm relacionadas a bandas tetravalentes (VO^{2+}) e íons pentavalente (V^{5+}) comumente identificados em materiais constituídos de V_2O_5 , reforçando os dados obtidos por espectroscopia de infravermelho (Magdas, Vedeanu, & Toloman, 2015).

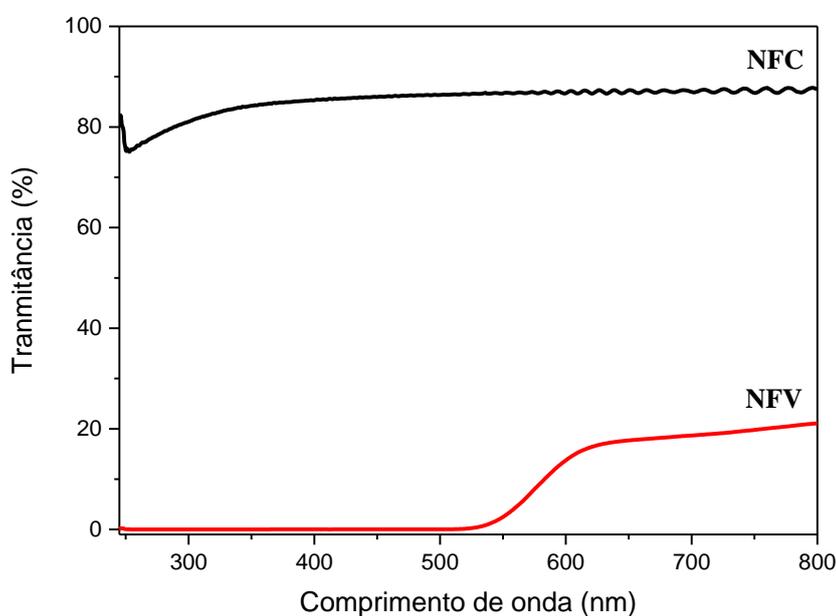


Figura 5. 24- Uv-Vis de pentóxido de vanádio envelhecido por 2 semanas e celulose nanofibrilada.

c) Aspectos morfológicos de NFV e NFC

Através das imagens obtidas por microscopia de força atômica foi possível observar que os filmes de pentóxido de vanádio apresentam fibras alongadas e alinhadas no plano, intrínseco de nanofibras preparadas por método sol-gel (Figura 5.25a) (Livage, 1991). A característica *self-assembly* das nanofibras de pentóxido vanádio é principalmente impulsionada pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos

hidroxila. A distribuição espacialmente uniforme desses grupos ao longo do comprimento NFV garante um alinhamento regular e paralelo das nanofibras.

Em relação aos aspectos morfológicos das NFCs, foi observado que o comprimento médio das fibras são de aproximadamente 470 ± 200 nm, e diâmetro de $\sim 2,7$ nm. A mesma orientação em plano presentes nas NFVs também foi observado em NFC, porém fibras de orientação randômica são mais acentuadas (Figura 5.25b). É importante salientar que os entrelaçamentos das nanofibras de celulose atribuem a esse tipo de material propriedades mecânicas como resistência a tração e flexibilidade, enquanto nanofibras de V_2O_5 apresentam baixa resistência mecânica. Essa orientação randômica na celulose (Figura 5.26a) pode ser atribuída a presença de grupos carboxílicos e menor quantidade de hidroxilas, quando comparadas a grupos V-OH, que participam de ligações de hidrogênio de forma aleatória, contribuindo para a variações de densidade entre regiões cristalinas e desordenadas (Shinoda, Saito, Okita, & Isogai, 2012), direcionando ao menor grau de alinhamento entre as nanofibras de celulose.

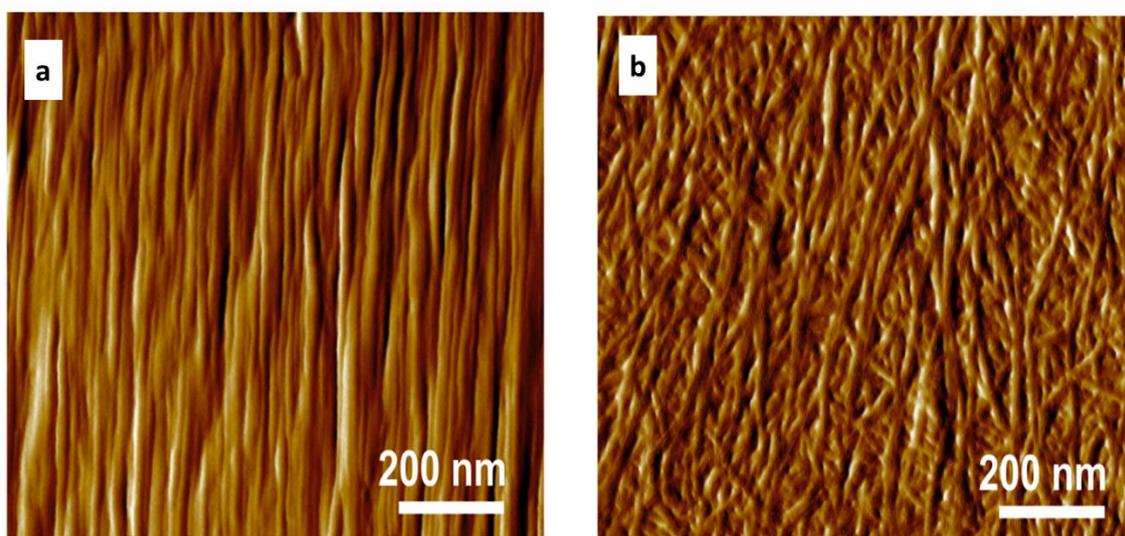


Figura 5. 25- Imagens de AFM das nanofibras (a) NFV (b) NFC.

Os filmes de nanofibras de pentóxido de vanádio, preparado pelo método sol-gel, exibe alta razão de aspecto (≈ 230) com altura de $\approx 1,5$ nm e largura de ≈ 10 nm, já o seu comprimento pode atingir até vários micrômetros como pode ser observado na Figura 5.26b, c e d. Também foi observado que o comprimento aumenta de acordo com tempo de envelhecimento. Após 2, 3 e 4 semanas, o comprimento médio de nanofibra foi de $1,37 \pm 0,69$, $1,46 \pm 0,78$, e $1,63 \pm 0,95$ μm , respectivamente. É importante

salientar que o comprimento da nanofibras pode influenciar na condutividade dos filmes híbridos obtidos com este material como veremos a seguir.

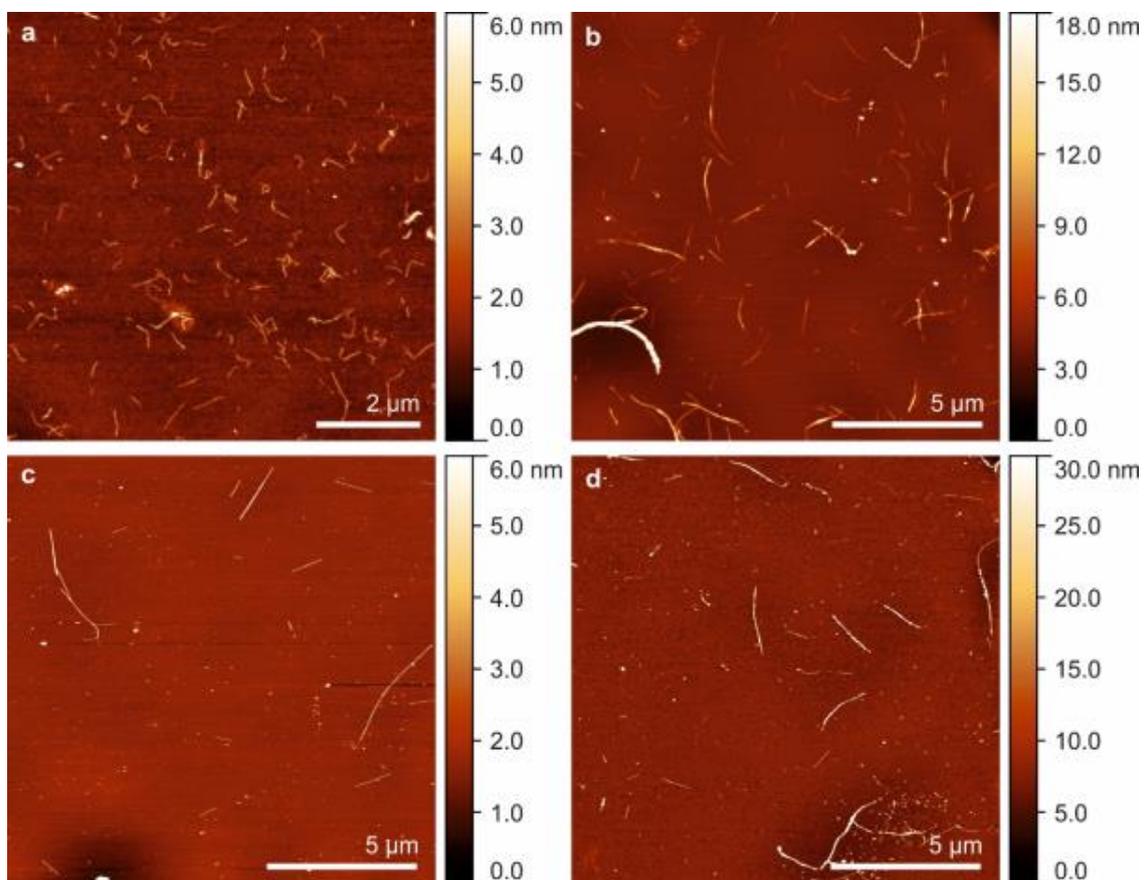


Figura 5.18- Imagens de AFM (a) NFC; (b) NFV de 2 semanas, (c) NFV de 3 semanas e (d) NFV de 4 semanas.

5.2 MATERIAIS HÍBRIDOS: ARGILOMINERAIS-PMMA (AP)

5.2.1 Organofilização

Visando a melhor dispersão das argilas na matriz polimérica, tratamento com sal quaternário de amônio (HDTMA e DTMA) foram realizados inicialmente na amostra FSN que agora será denominada de acordo com nome do seu argilomineral predominante, neste caso Mg-montmorillonita. Um estudo detalhado da influência de temperatura, concentração de surfactantes, e influência de pré-tratamento sódico foi realizado em Cavalcante, Paz, Angelica, Ito, & Neves (2016) em anexo. De acordo com os resultados obtidos foi realizada a organofilização das amostras BG2 (Illita) e ALC (Palygorskita) com o surfactante HDTMA na concentração 1,5x capacidade de troca catiônica de cada amostra a temperatura ambiente (25 °C).

De acordo com os resultados de DRX, a única amostra que ocorreu a inserção do espaço *interlayer* foi na Mg-montmorillonita, identificado pelo deslocamento do espaçamento basal (001) de 15,3 Å para 27,2 Å (Tabela 5.6). Em BG2 e ALC não foi possível identificar esse deslocamento por não apresentarem caráter expansível característicos das montmorillonitas. Nas espécies illita é possível que o sal mantem-se na superfície do argilomineral, já na palygorskita é possível que o HDTMA esteja inserido tanto na superfície quanto em seus canais e túneis.

Tabela 5. 6- Valores de espaçamento basal e frequências estiramento assimétrico e simétrico das amostras naturais e orgalofilizadas

	$d_{(001)}$ (Å)	ν_{as} (cm ⁻¹)	ν_s (cm ⁻¹)
Mg-mont	15,3	-	-
Mg-Mont org.	27,2	2848	2915
Illita	~10	-	-
Illita org.	~10	2853	2929
Palygorskita	~10	-	-
Palygorskita-Org.	~10	2854	2830

A presença do sal quaternário nas unidades estruturais dos argilominerais foi confirmada por infravermelho (Tabela 5.6 e Figura 5.26). Em todas argilas organofilizadas foi observada a presença de fortes bandas de absorção na região entre

2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . As bandas com frequências de $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ se originam do estiramento assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_{s}) de ligações $-\text{CH}_2$, respectivamente (Vaia, Ishii, & Giannelis, 1994).

As frequências de estiramento da banda CH_2 das cadeias dos hidrocarbonetos são extremamente sensíveis, quanto maior teor de HTDMA mais intensas são as bandas e menor é o valor da banda simétrica (Ma, *et al.*, 2010).

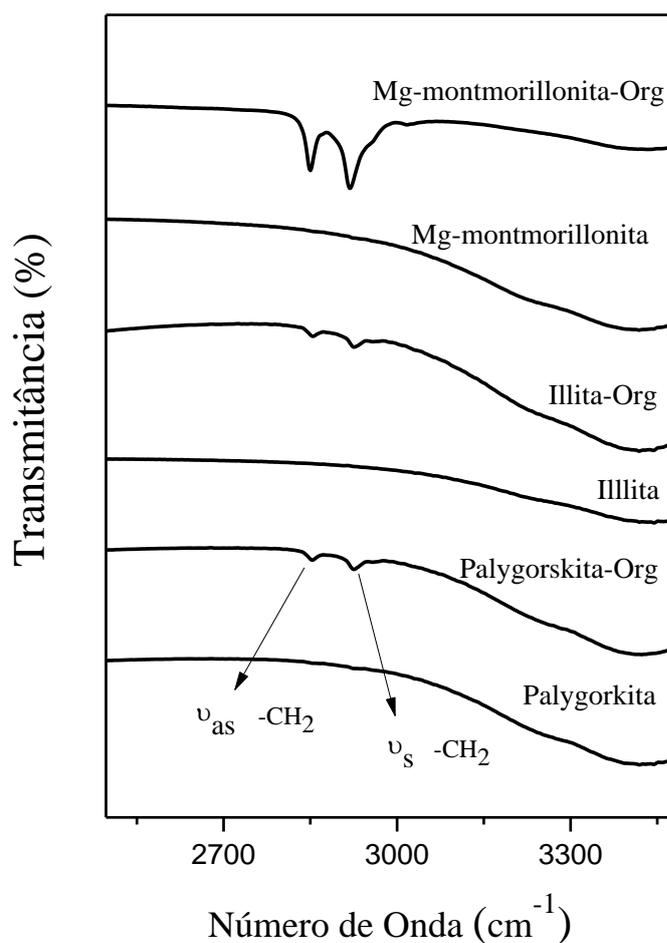


Figura 5. 26- Espectros de Infravermelho das argilas naturais e organofilizadas.

5.2.2 Materiais Híbridos Argilomineraias-PMMA

Após a obtenção da fração argila e tratamento com sal surfactante, foi realizado a mistura dos Argilomineraias com PMMA comum e elastomérico para obter os materiais híbridos AP. Nas Figuras 5.27 e 28 são apresentados os corpos de prova após a mistura, extrusão e injeção das 12 formulações de AP e das matrizes poliméricas utilizadas.

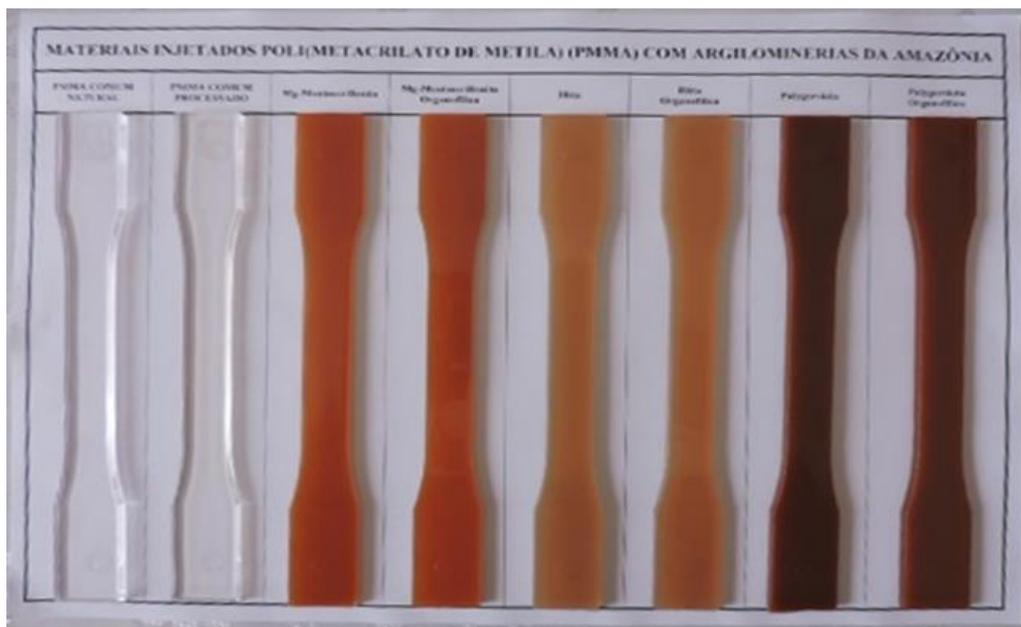


Figura 5. 27- Corpos de prova das amostras PMMA comum e material híbrido Argilomineraias (Montmorillonita, Illita e Palygorskita) e PMMA comum.

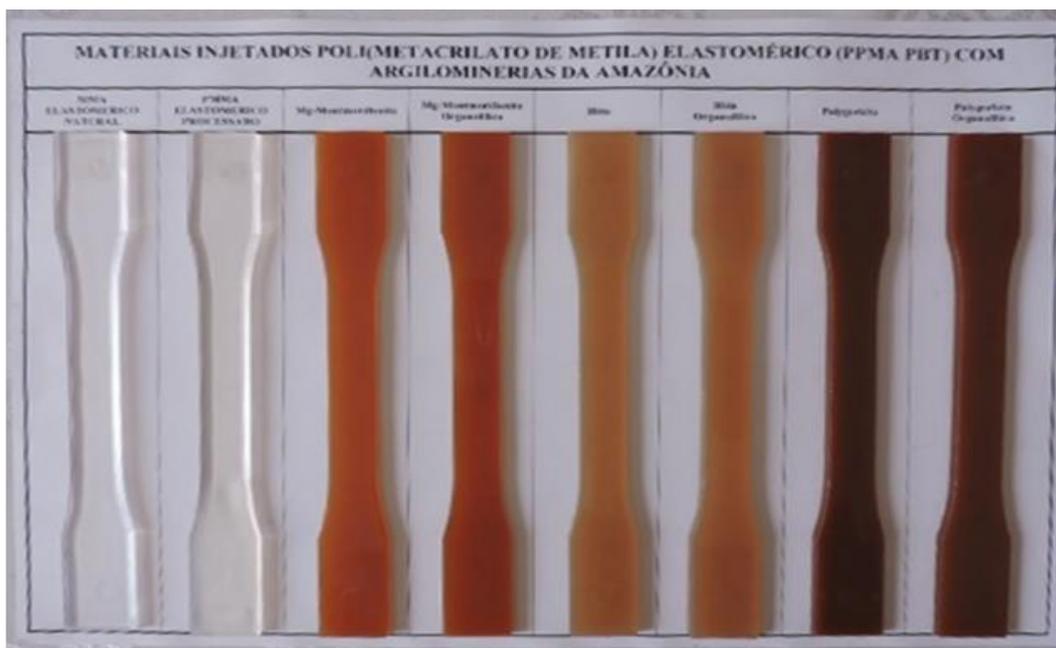


Figura 5. 28- Corpos de prova das amostras de material híbrido AP e PMMA elastomérico.

5.2.3 Caracterização estrutural e morfológica

a) Intercalação da Matrix polimérica com argilominerais

Comparando os difratogramas realizados em todos os materiais híbridos AP e nas matrizes poliméricas foi possível observar que todas as amostras apresentaram picos entre 3° a $20^\circ 2\theta$. Todos os híbridos argilomineraias-PMMA comum (APc) apresentaram picos com maior simetria e de boa intensidade em relação aos materiais de argilomineraias-PMMA elastomérico (APe) (Figura 5.29 e 5.30).

Os dois híbridos de APcMont e tal qual e organofilizada apresentaram picos em $\sim 15 \text{ \AA}$, 9 \AA e 7 \AA . Enquanto os materiais de APe com as mesmas fases inorgânicas mostraram apenas um pico alargado de baixa intensidade em $\sim 15 \text{ \AA}$. Picos entre 12 \AA - 15 \AA são típicos de argilomineraias do grupo das esmectitas, estas espécies foram evidenciadas na caracterização das amostras tal qual FSN (Figura 5.3), mantendo sua estrutura após a dispersão principalmente em Pc.

A presença dos picos 9 \AA e 7 \AA podem sugerir que houve compressão das estruturas lamelares pela matriz polimérica, chegando estruturas nas quais não há cátions ou sais quaternários presentes no espaço *interlayer*, apresentando portanto, estruturas tipo pirofilita. No caso de picos em 7 \AA pode-se também sugerir que seja a própria fase mineralógica caulinita que esteja mais evidenciada quando dispersa na matriz polimérica, já que esse argilomineral também foi identificado em FSN (Figura 5.1). A supressão dos cátions e/ou dos surfactantes pode ter sido causada pelas temperaturas utilizadas para injeção ($\sim 210^\circ \text{C}$ a 240°C). O mesmo não foi observado nas amostras APeMont tal qual e organofilizada o que pode sugerir que houve maior inserção das cadeias de polímeros elastomérico em relação ao comum. Vale ressaltar que em APe (borracha) não foi observado maior intensidade da fase amorfa que poderia ser atribuída ao elastômero (borracha) presente na matriz polimérica.

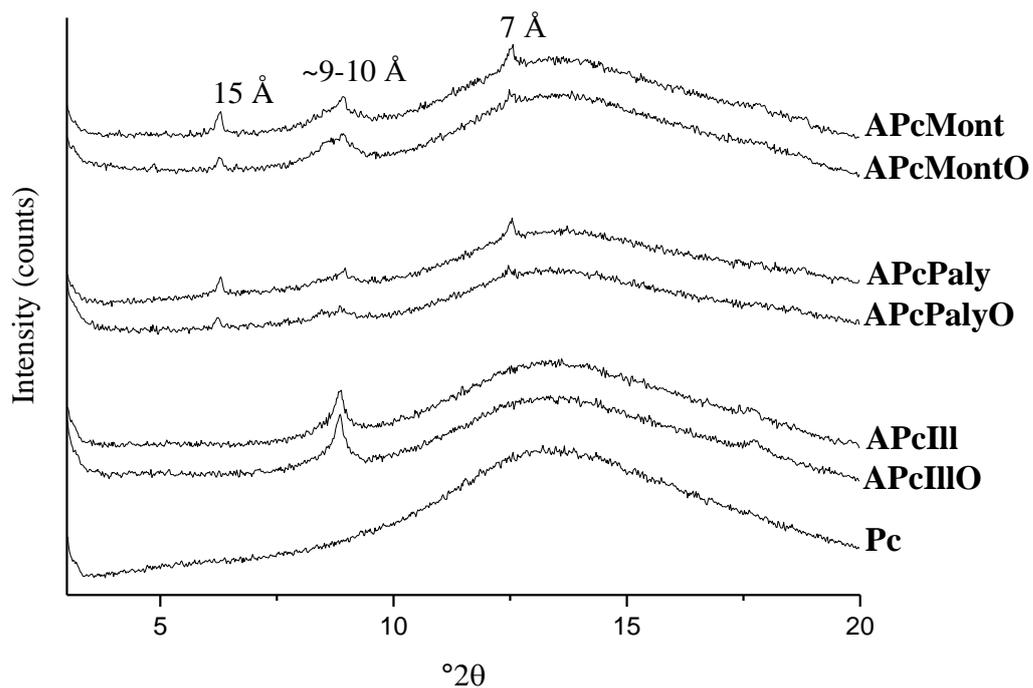


Figura 5. 29- Difração de raios-x de APc com Montmorillonita, Palygorskita e Illita tal (Mont, Pfl e Ill) qual e organofilizada (MontO, PflO e IllO) e PMMA comum.

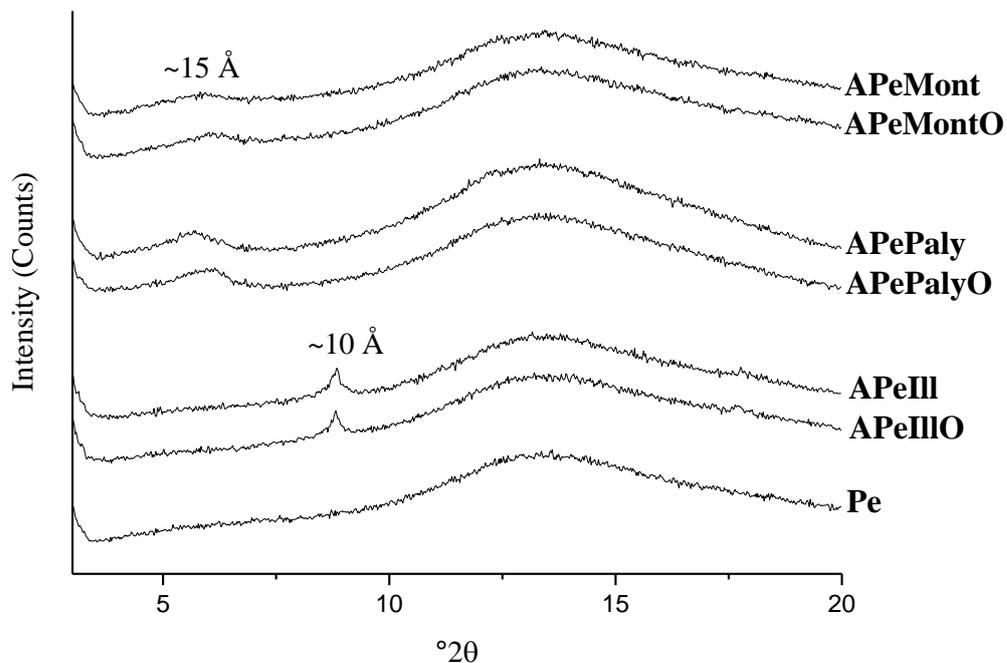


Figura 5. 30- Difração de raios-x de APe com Montmorillonita, Palygorskita e Illita tal (Mont, Pfl e Ill) qual e organofilizada (MontO, PflO e IllO) e Pe.

As amostras APc e APe com palygorskita seguem a mesma tendência difratométrica evidenciada nos híbridos com montmorillonita. No entanto, não foi identificado nas amostras tal qual (ALC) deste argilomineral esmectita e sim chlorita $\sim 14 \text{ \AA}$ o que pode justificar a presença desse pico. Outra possibilidade é a intercalação de matriz polimérica nos tubos e canais da palygorskita aumentando o espaço interlamelar na estrutura do argilomineral. O segundo pico em APcPaly e APcPalyO é característico de Pgl confirmando que a estrutura desta fase mineralógica se manteve. O terceiro pico assim como nas amostras APcMont e APcMontO são identificadas como de calulinita.

Quando se utiliza illita como fase inorgânica dos materiais híbridos apenas picos característicos destas fases mineralógicas foram identificados sugerindo que, mesmo após os processos de dispersão a estrutura da illita manteve-se em ambos os materiais híbridos. A utilização de PMMA comum ou elastomérico e amostras tal qual ou organofilizada não influenciaram no aumento da intercalação de cadeias poliméricas no argilomineral.

Na região entre $10 - 20^\circ 2\theta$ há presença de um pico alargado característico de materiais que apresentam fase amorfa, como é o caso do Poli(metacrilado) de metila.

Comparando os materiais híbridos com fase de PMMA comum e elastomérico sugerem que há maior a interação entre argilomineral e Pe para as amostras com montmorillonita e palygorskita podendo contribuir na melhoria das propriedades mecânicas desses materiais híbridos. Também não foi observado contribuições para a melhoria da intercalação da matriz polimérica no espaço interlamelares das amostras com surfactante sugerindo que a etapa de organofilização para dispersão para esses polímeros sintéticos pode ser não utilizada.

De modo geral as medidas de DRX confirmaram que em todas as amostra há uma quantidade de estruturas não intercaladas mantendo sua estrutura inorgânica tal qual ou com pouco inserção da matriz. Vale ressaltar que não pode ser descartado a possibilidade de haver fases esfoliadas já que as medidas foram realizadas com $2^\circ 2\theta$. Fase com estruturas lamelares acima de 40 \AA não são possíveis de detectar com os parâmetros utilizados.

b) Dispersão do Argilomineral na Matrix polimérica

Para confirmar se houve dispersão (intercalação e/ou esfoliação) nos materiais híbridos foi realizado microscopia eletrônica de transmissão na amostra APcMont (Figuras 3.31 e 32).

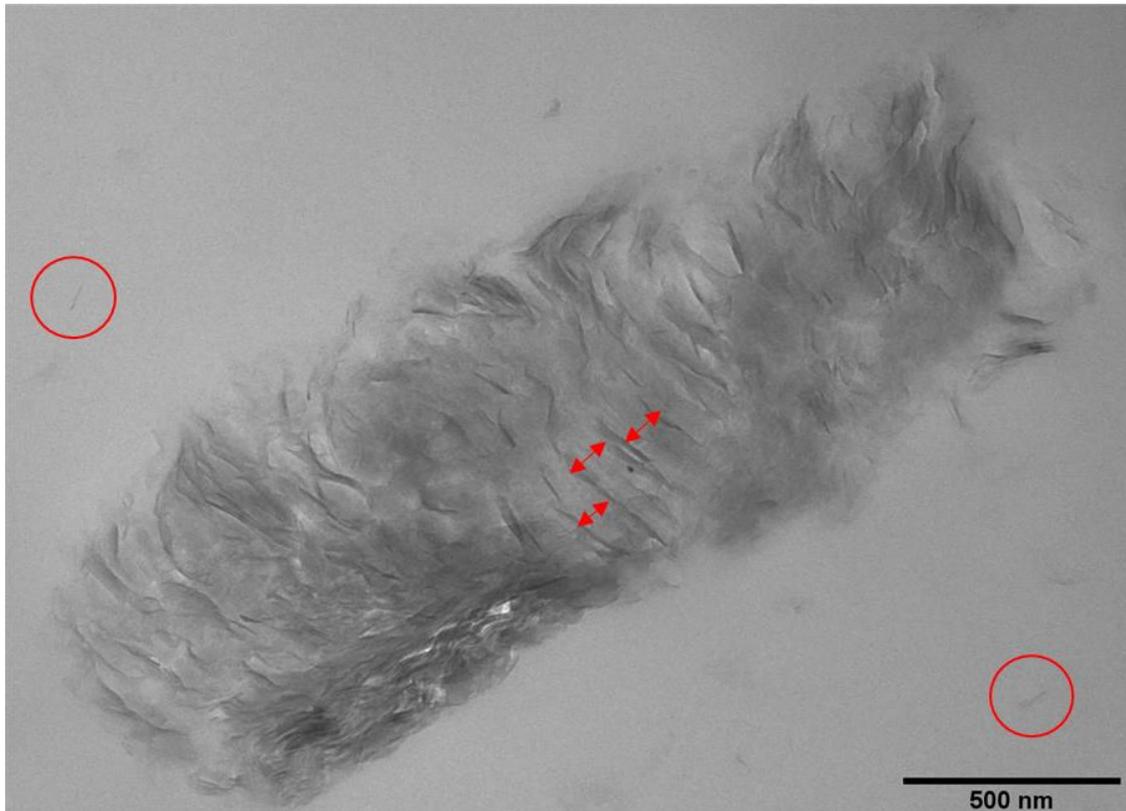


Figura 5. 31: Fotomicrografia ao MET da amostra APcMont.

Através das fotomicrografia foi possível confirmar que houve regiões em que há aglomerações de argilominerais. Nessas áreas observa-se que a matriz polimérica está entre as camadas da montmorillonita com média de intercalação de aproximadamente 80 nm (800 Å), além de manter sua orientação.

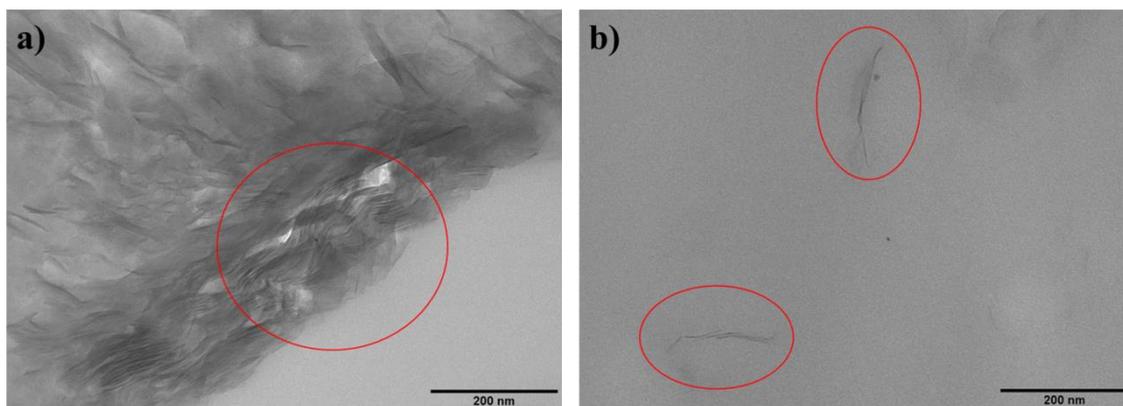


Figura 5. 32- MET da amostra APcMontO, (a) aglomerados com estruturas do argilomineral, (b) Camadas esfoliadas.

Em outras pequenas áreas as estruturas do argilomineral se manteve (Figura 5.32a) o que pode ser confirmado por difratometria de raios-x, enquanto outras regiões há apenas presença de material esfoliado (Figura 5.32b). Dessa forma, nos materiais híbridos APcMont foram confirmados três tipos de estrutura morfológica: (1) estrutura do próprio argilomineral, (2) intercalação e (3) esfoliação que são típicas de híbridos constituídos por esses materiais de partida (Lagaly, 1999). Obter materiais que apresentam essencialmente um tipo de estrutura morfológica continua sendo um grande desafios para esses tipos de híbridos, já que a passagem por várias temperaturas e processos essenciais para obtenção do material, além da própria interação de ambos materiais de partida, dificultam a predominância de um tipo de morfologia.

É possível também aferir que os mesmo tipos de estruturas (intercalado/esfoliado) possam coexistir nos outros materiais híbridos diferenciando-se pela quantidade de cada estrutura presente no material.

c) Propriedades Térmicas

A transição vítrea (T_g) é uma das propriedades térmicas fundamentais dos polímeros. A temperaturas abaixo da T_g um polímero amorfo se torna duro e frágil (estado vítreo), e temperaturas acima o mesmo polímero é macio (estado “borrachoso”). Em termos gerais, esta é a temperatura de aquecimento do material a partir da qual este se torna um líquido viscoso e escoar (Canevarolo, 2010). Portanto, é essencial conhecer a temperatura de transição vítrea quando se pretende selecionar um material híbrido constituído de polímeros para uma determinada aplicação. Desta forma, faz-se necessário conhecer o estado vítreo dos materiais obtidos nesta tese.

Na figura 5.33a e 5.34b, são expostos os valores de temperatura de T_g tanto dos polímeros tal qual quantos dos materiais híbridos. Os polímeros apresentaram T_g com valores próximos ao descrito na literatura de ~ 103 °C e ~ 117 °C para Pc e Pe, respectivamente. Dos doze materiais híbridos apenas três apresentaram T_g maior que a matriz polimérica: APcMontO, APcIlIO e APePalyO. Em todos os outros materiais a fase mineralógica contribuiu para a diminuição do T_g , ou seja, para a fase amorfa do sistema. Comparando os híbridos de montmorillonita foi observado que o processo de organofilização contribuiu para um pequeno aumento do T_g em relação ao APcMont. Para a matriz elastomérica ambas amostras contribuíram para a diminuição do T_g , mesmo após a funcionalização com HDTMA. Utilizando illita como fase inorgânica foi observado que todas as quatro amostras obtiveram transição vítrea com valor menor que amostras com montmorillonita em ambas fases poliméricas (comum e elastomérico), esses valores podem ser atribuídos a presença do potássio no *interlayer* do argilomineral auxiliando na quebra das cadeias orgânicas.

De todas as amostras com Pc, a que apresentou maior temperatura de transição vítrea foi APcPaly. O mesmo foi observado nos híbridos Pe após o processo de organofilização, sugerindo que filossilicatos não planares com estruturas (aciculares) tipo sepiolita podem contribuir para a maior rigidez do material híbrido.

Além da T_g , a temperatura de fusão cristalina (T_m) (Figura 5.34) dos polímeros também é uma característica importante, já que um mesmo material pode conter ambas fases: amorfa e cristalina, isso faz com que um dado material seja classificado não só quanto à sua T_g como também em termos do seu ponto de fusão. Dessa forma, na porção cristalina do material haverá apenas fusão, enquanto que na porção amorfa ocorrerá transição vítrea.

Assim como a T_g , o T_m nos polímeros também apresentou valores próximos aos da literatura (323 °C e 324 °C) para PMMA comum e elastomérico, respectivamente (Figura 3.34a e b). No entanto, os valores de T_m aumentaram com a inserção do argilomineral na maioria dos materiais híbridos com exceção de dois: APcIlIO (322 °C) e APeIII (320 °C).

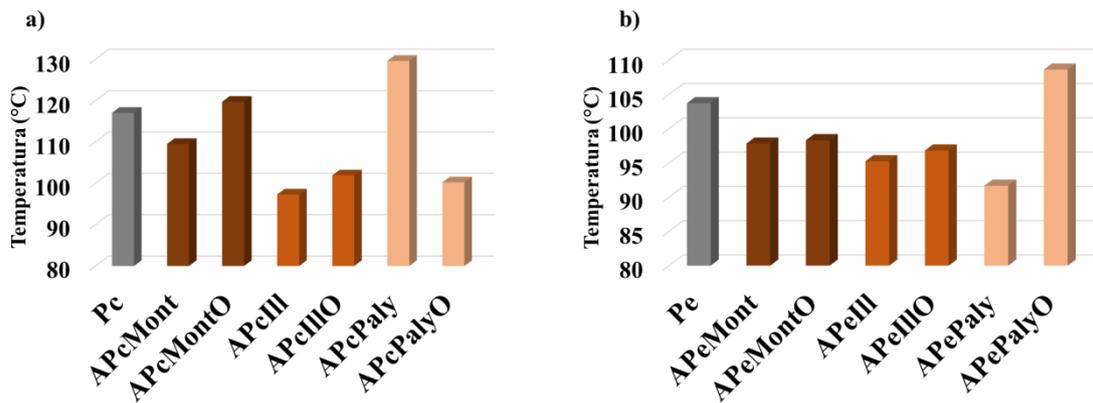


Figura 5. 33- Valores de transição vítrea (T_g) dos híbridos de APc (a) e de APe (b).

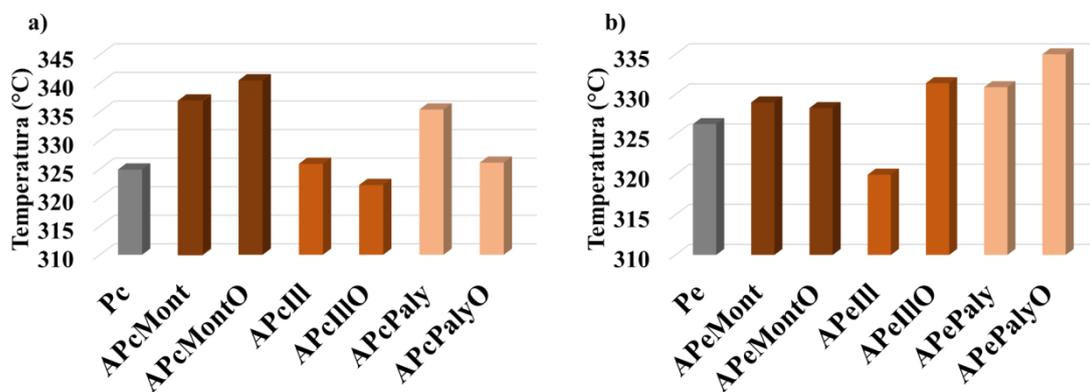


Figura 5. 34: Valores de temperatura de fusão (T_m) dos híbridos de APc (a) e de APe (b).

Em PMMA comum o argilomineral que mais contribuiu para aumento da T_m foi a montmorillonita, atribuída principalmente pela presença de fases cristalinas como foi observado por DRX. Nas amostras com illita o potássio também pode ter auxiliado na diminuição da temperatura de fusão assim como no T_g . O mesmo pode ser aferido para APeIll, no entanto, após a inserção de surfactante o T_m aumentou o que sugere que esse processo contribui para valores de temperatura de fusão superiores a matriz polimérica.

De forma geral, pode-se aferir que nos materiais híbridos houveram contribuições para a diminuição da transição vítrea, ou seja maior flexibilidade e aumento do material amorfo. Além disso, o aumento da temperatura de fusão sugere que também há aumento da fase cristalina o que pode ser vantajoso para obter materiais com maior resistência mecânica.

5.2.4 Inflamabilidade

As Figuras 3.35 e 3.36 mostram os resultados do teste de inflamabilidade dos polímeros tal qual e híbridos. Durante os ensaios em Pc e Pe foi observado gotejamento contínuo de material e emissão de fumaça. Os materiais híbridos também apresentaram o mesmo comportamento porém com maior emissão de fumaça. Em relação aos valores de velocidade de queima dos 12 materiais híbridos, quatro, APcMontO, APcPaly, APeIII e APeIII O, apresentaram redução na taxa de queima com porcentagem de ~17% para matrizes de poli(metacrilato) de metila comum e 11% para elastomérico. Enquanto que as outras amostras apresentaram taxa de queima maior que o Pc e Pe alcançando valores de 20% (APcIII O) e 6,5% (APeMont). A heterogeneidade de valores de taxa de queima pode ser atribuída às diferentes fases inorgânicas e as interações entre argilomineral-polímero afetando o comportamento de inflamabilidade. Além disso, estudos realizados por (Zhao, *et al.*, 2005) constataram que argilominerais em polímeros podem contribuir de duas formas distintas: como barreira, melhorando a estabilidade térmica, ou como catalizador, provocando degradação térmica do material.

Comparando os híbridos de acordo com suas particularidades estruturais em relação a sua fase inorgânica em PMMA comum, observamos que a montmorillonita após a organofilização aumentou a retardância a chama o que também foi descrito na literatura (Unnikrishnan *et al.*, 2011; Zhao, *et al.*, 2005). Este mesmo efeito não foi observado com a Palygorskita e a illita, como descrito anteriormente, o surfactante manteve-se na superfície dos argilominerais o que não contribuiu para uma maior intercalação de polímeros que segundo (Carrado & Komadel, 2009) diminuem a velocidade de queima do material. A inserção da illita sugere que fases inorgânicas aumentam a taxa de queima que pode ser atribuído ao potássio atuando como catalizador, esse mesmo efeito não é observado quando há nanopartículas de borracha na matriz polimérica (Pe) Figura 3.36. Para os híbridos de palygorskita, uma tendência inversa ao que vemos com a montmorillonita foi observado.

Para as amostras em PMMA elastomérico como foi citado anteriormente híbridos de illita foi quem apresentou menor inflamabilidade mesmo com a presença de potássio e presença de estruturas menos intercaladas. De modo geral os materiais híbridos com esta matriz polimérica mesmo com a presença de três tipos de fases inorgânicas não apresentaram grandes diferenças de valores em suas velocidades de queima.

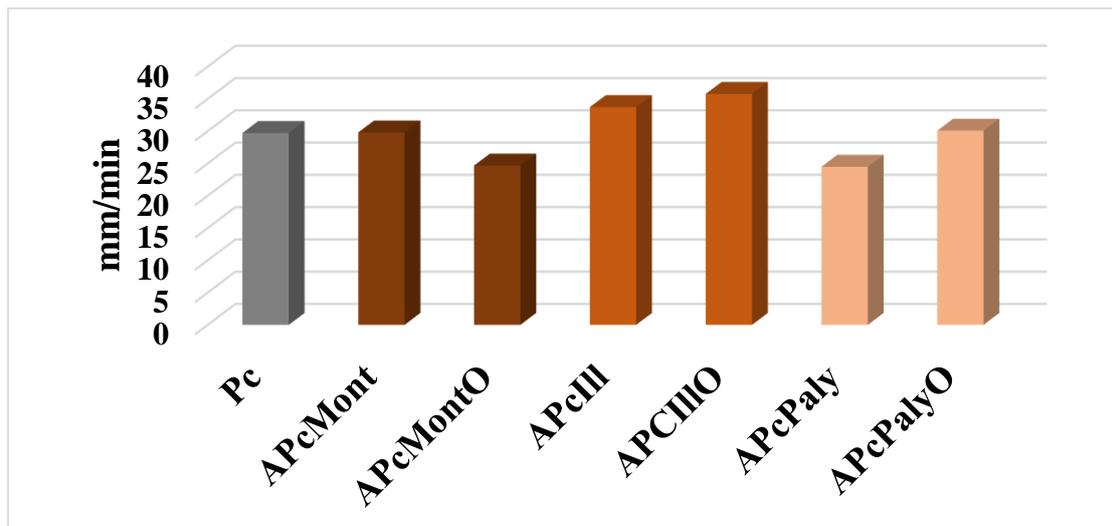


Figura 5. 35: Resistência a queima dos materiais híbridos APc.

De modo geral, a maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior dos nanocompósitos devido à propriedade de barreira da argila o que ocorreu em amostras com montmorillonita, palygorskita e illita. Desta forma com a mais baixa concentração de oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o material híbrido é mais resistente à decomposição. A inflamabilidade também é melhorada devido à formação de uma camada termicamente isolante, gerada pelas nanopartículas da argila organofílica que protege a matriz polimérica, neste caso apenas para a montmorillonita foi observado esse efeito.

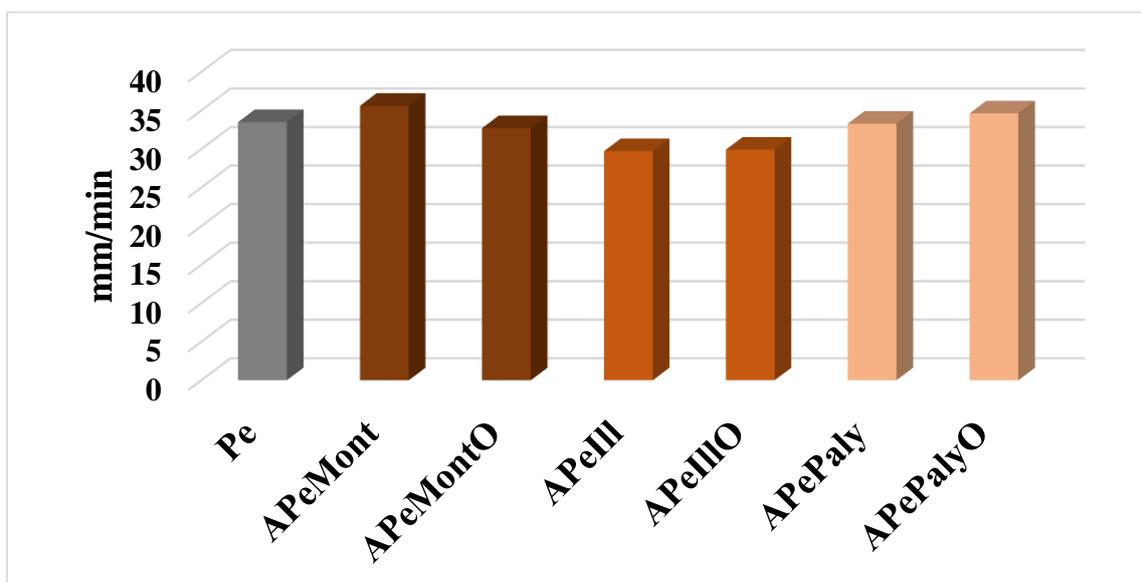


Figura 5. 36- Resistência a queima dos compósitos APe.

5.2.5 Resistência Mecânica: Tração

Através de ensaios de tração o comportamento mecânico dos materiais híbridos pode ser avaliado e comparado com o dos polímeros puros após a injeção (Figura 3.37 e 3.38). O conhecimento das propriedades mecânicas de um material pode ser determinante para as mais diversas aplicações na indústria. De acordo com Wang, (2002) e Ruiz-Hitzly *et al.* (2013), propriedades como a tensão de ruptura e resistência máxima a tração de materiais híbridos pode aumentar ou diminuir dependendo da natureza do polímero, dos modificadores orgânicos, das argilas e do método de preparação.

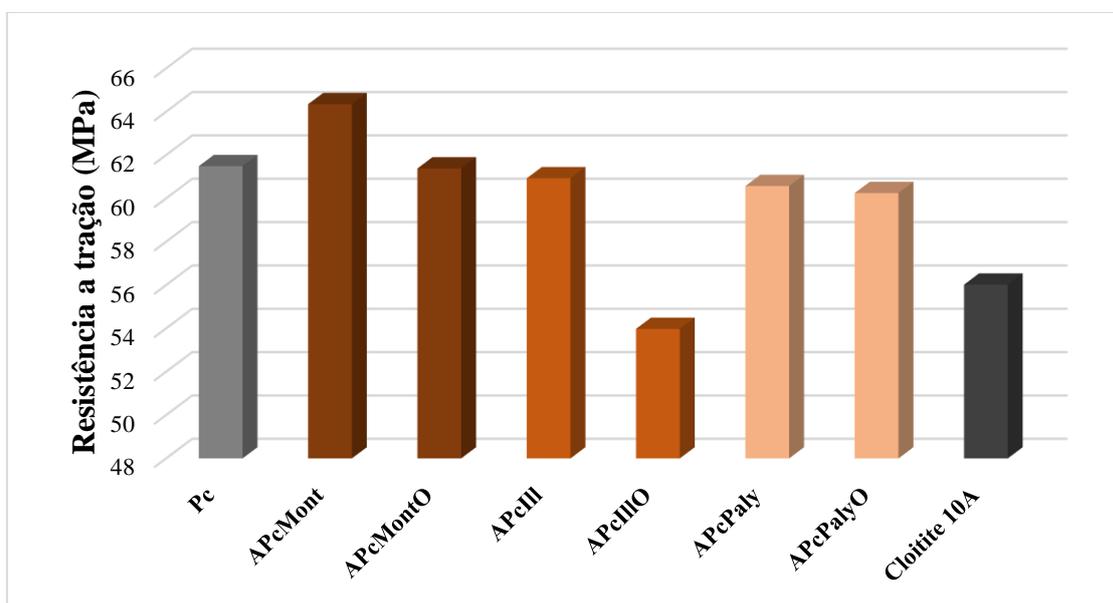


Figura 5. 37- Resistência a tração PMMA comum e híbridos.

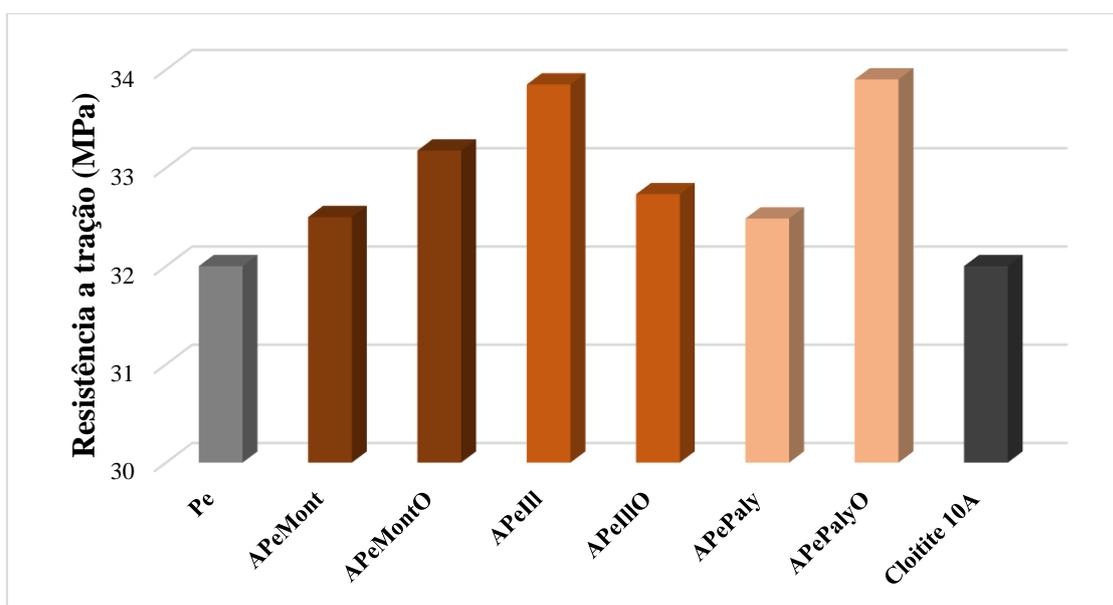


Figura 5. 38- Resistência a tração PMMA elastomérico e híbridos.

Comparando os valores dos materiais híbridos com sua respectiva matriz polimérica, quatro amostras apresentaram maior a resistência a tração: APcMont, APeMontO, APeIII e APePalyO, com aumento entre ~3% a ~6%. Nos outros compósitos houve diminuição desta propriedade mecânica alcançando valores de ~11% para APcIIIIO. É importante observar que todos os materiais híbridos apresentaram aglomerados que podem ser observados a olho nu. Em alguns casos esses aglomerados funcionam como defeitos e assim, a argila ao invés de contribuir para a melhora da resistência mecânica, causa um decréscimo nessa propriedade.

Os resultados de tração das amostras obtidas neste trabalho foram comparados com os valores de materiais híbridos obtidos com os mesmos polímeros utilizando a argila comercial cloisite 10A. Como podemos observar na Figuras 3.38 todos os híbridos com PMMA elastomérico mais argila montmorillonita, illita e palygorskita apresentaram valores maior que o híbrido com argila comercial. Para híbridos com PMMA comum, apenas uma amostra (APcIIIIO) obteve valor menor que PMMA comum+cloisite10A. Vale ressaltar que segundo o estudo de (Ribeiro, 2013) esta amostra apresentou indícios de estrutura esfoliada o que de acordo com a literatura contribui para a resistência a tração, neste caso podemos aferir que os materiais híbridos obtidos no presente trabalho em sua maioria apresentam um percentual de esfoliação consideravelmente maior em relação a materiais utilizando argila comercial.

5.3 MATERIAIS HÍBRIDOS: PENTÓXIDO DE VANADIO-CELULOSE (VC)

5.3.1 Morfologia superficial

As medidas de AFM dos filmes constituídos de pentóxido de vanádio e celulose (VC) obtidas com V_2O_5 envelhecido em 2, 3 e 4 semanas (Figura 5.39) possuem as mesmas nanofibras alongadas características da amostra tal qual (Figura 5.25a) porém com maior orientação randômica que está relacionada a celulose, apenas em pequenas regiões foi possível observar orientação. Além disso as longas fibras de V_2O_5 são parcialmente cobertas pelas nanofibras de celulose presentes como uma rede densa. A ausência de alinhamento pode ser atribuída a não uniformidade da distribuição de grupos $-OH$ e $-COO^-$ ao longo do comprimento da celulose aliada a sua flexibilidade proporcionada pelas regiões desordenadas permitindo a formação de ligações de hidrogênio não apenas nos grupos hidroxila nos vértices das nanofibras de vanádio mas também com moléculas de água e oxigênio nos planos basais. A presença dessas ligações pode ser observada por infravermelho após deconvolução na região entre $1550-1700\text{ cm}^{-1}$ como será demonstrado a seguir. Outra contribuição para o efeito randômico desses filmes híbridos de pH 4,5, é a inserção de Na^+ que podem associar-se preferencialmente a grupos $V-OH$ de forma que este já não esteja disponível para formação de ligações de hidrogênio, contribuindo assim para o não alinhamento entre as nanofibras de VC no plano. Adicionalmente, segundo (Crans & Shin, 1994) poderá também surgir uma afinidade dos grupos carboxílicos na celulose para coordenar os átomos de vanádio que por consequência favorecem o arranjo de nanofibras cruzadas desses materiais.

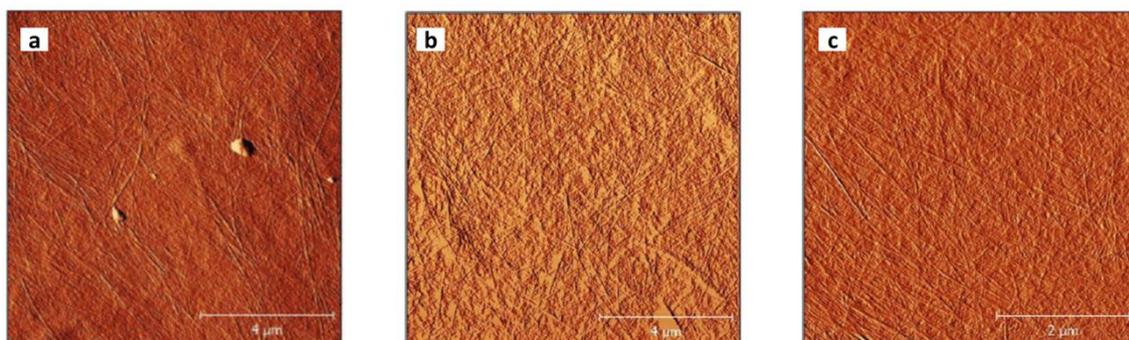


Figura 5. 39- Imagens de AFM dos filmes híbridos de VC pH 4,5 (a) 2 semanas, (b) 3 semanas e (c) 4 semanas.

Desta forma generalizada, os filmes das mescla de nanofibras de pentóxido de vanádio (NFV) e nanofibras de celulose (NFC) são formados pela dissociação dos grupos hidroxila nas nanofibras de V_2O_5 (Figura 5.40) gerados para assegurar estabilidade coloidal, estes mesmos grupos $-OH$ facilitam a união desses dois tipos de materiais por ligações de hidrogénio (Burghard, *et al.*, 2013). No caso da celulose, após o processo de oxidação, grupos hidroxila e carboxílicos são disponibilizados para forma a ligação de hidrogênio com o pentóxido de vanádio promovendo assim os filmes híbridos VC.

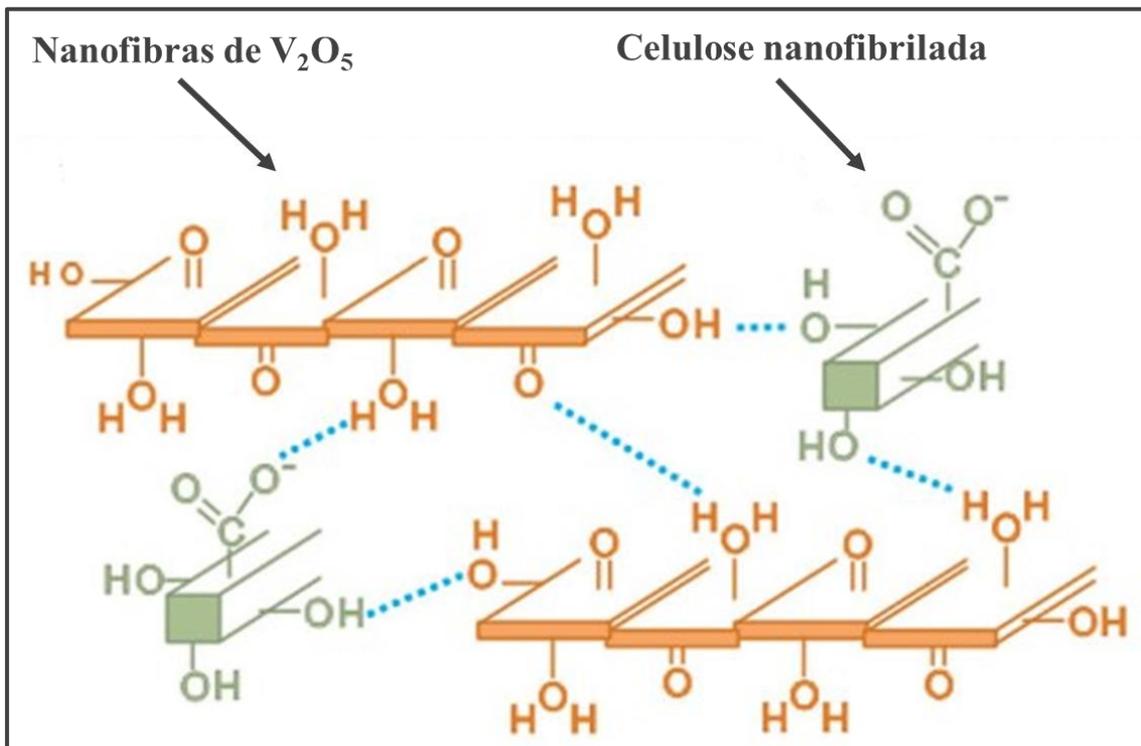


Figura 5. 40- Esquema dos tipos de ligações entre nanofibras de pentóxido de vanádio e celulose.

Fonte: Adaptado de Wicklein, *et al.*, 2017.

5.3.2 Condutividade dos filmes de nanocelulose e pentóxido de vanádio

Os xerogels V_2O_5 são conhecidos por exibir informações eletrônicas e condutividade iônica, que dependem do estado de oxidação do vanádio (V^{5+} vs V^{4+}) e método de obtenção. Aqui pode-se observar que os filmes de pentóxido de vanádio com 2, 3 e 4 semanas de envelhecimento apresentaram valores de condutividade crescente de acordo com o comprimento das nanofibras obtidos por AFM (Figura 5.41) é importante salientar que NFCs não apresentam propriedade condutora e que seu comprimento de fibras é menor quando comparado as nanofibras de pentóxido de vanádio. Isso pode ser

atribuído a maior mobilidade dos elétrons em nanofibras mais alongadas em relação a nanofibras menos alongadas.

Podemos observar também que os valores obtidos de condutividade são significativamente mais altos (2, 3,5 e 6,5 S/cm para 2,3 4 semanas, respectivamente) quando comparados com xerogéis de V_2O_5 na literatura ($10^{-5} - 10^{-2}$ S/cm) (Livage, 1999). Esta alta condutividade está relacionada ao grande alinhamento das nanofibras de V_2O_5 , combinada com a presença de moléculas de água entre as fibras promovendo a difusão dos prótons.

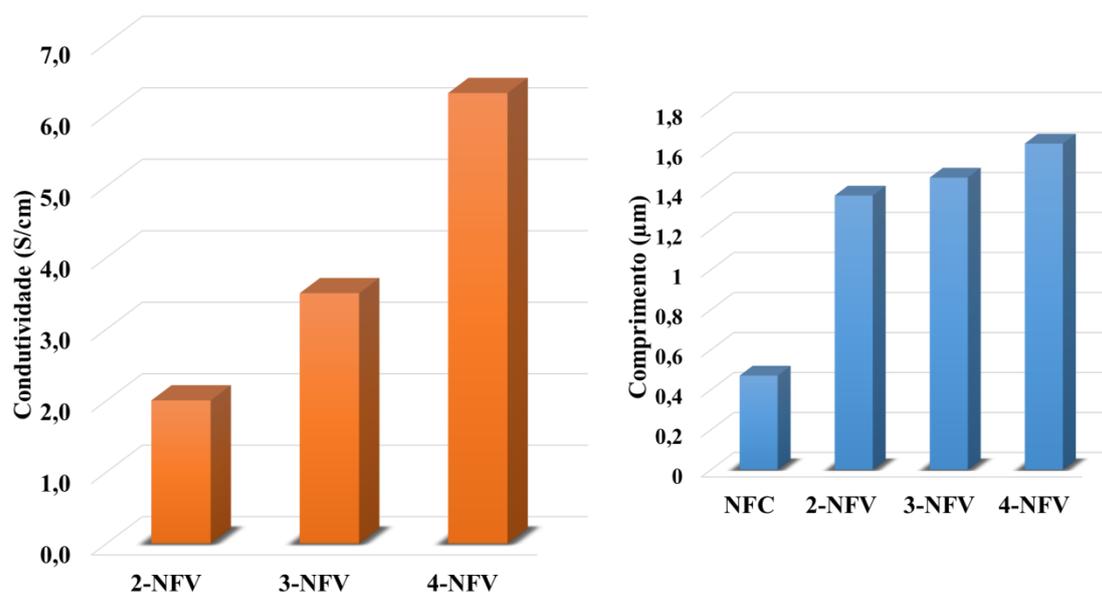


Figura 5. 41- (a) Condutividade elétrica dos filmes de pentóxido de vanádio de 2, 3 e 4 semanas (b) Comprimento das nanofibras de V_2O_5 com 2, 3 e 4 semanas a pH 4,5 comparada com o comprimento das nanofibras de celulose.

Quando comparada a condutividade dos híbridos de VC podemos confirmar a mesma tendência que ocorre nos filmes NFVs, aumento da condutividade quando maior o tempo de envelhecimento do dos xerogel para ambos os pH. (Figura 5.42). Também foi possível observar que híbridos com pH 4,5 sempre são menores quando comparados com filmes a pH 2,8, pode-se sugerir como anteriormente dito que quando os íons sódio estão ligados as cadeias de V_2O_5 há um maior impedimento do fluxo de carga entre as nanofibras diminuindo a condutividade. Adicionalmente, pode-se dizer que os valores apresentados por todos os seis materiais híbridos obtidos neste trabalho obtiveram condutividade na direção *in plane*, ou seja a longo das nanofibras (mínimo de 0,2 S/cm) maior quando comparados a materiais híbridos de V_2O_5 obtidos: polianilina (0,003 S/cm), polypirrol (0,0002 S/cm) e nanotubos de carbono (0,7 S/cm) (Chen, *et al.*, 2010;

Noerochim, *et al.*, 2012; Kong, *et al.*, 2016). Contudo, os valores de condutividade na direção *out plane* apresentaram baixa condutividade, de aproximadamente 10^{-6} S/cm, isso pode ser justificado pela difusão de prótons e saltos eletrônicos ocorrerem principalmente ao longo das fibras de pentóxido de vanádio (*in plane*).

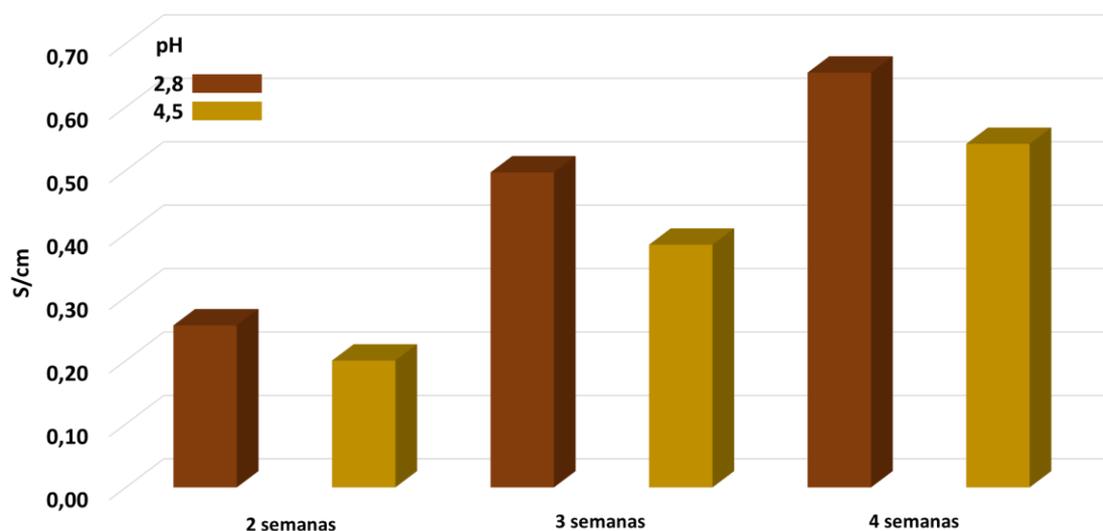


Figura 5. 42: Condutividade dos filmes de VC de 2, 3 e 4 semanas, pH 2,8 e 4,5 na direção *in plane*.

5.3.3 Frequências vibracionais

Os materiais híbridos de xerogéis de pentóxido de vanádio envelhecidos por quatro semanas com celulose em ambos pH, apresentaram bandas vibracionais que confirmam a presença do biopolímero identificadas em aproximadamente 1065, 1115 e 1161 cm^{-1} representando anéis de piranose e vibrações de estiramento assimétrico de COO^- em ~ 1630 cm^{-1} e de C=O em ~ 1720 cm^{-1} . Além dessas bandas correspondentes a celulose também foi identificado modos vibracionais relacionados a V_2O_5 na região entre 400 - 1200 cm^{-1} como também foi observado na amostra tal qual (Figura 5.43).

Comprando as duas amostras é possível observar que a vibração de estiramento simétrico em ~ 536 cm^{-1} é mais intensa em ambiente mais ácidos, já que a protonação de complexos de pentóxidos é mais favorável (Livage, 1991). Outra importante distinção entre as amostras VC e 4-VC 4,5 é o deslocamento vibracional na banda de estiramento em ~ 979 cm^{-1} para ~ 963 cm^{-1} , isso pode estar relacionado a inserção de íons sódio ocasionando o aumento de sítios V^{4+} , sugerindo que houve redução do V^{5+} (Najdoski *et al.*, 2015).

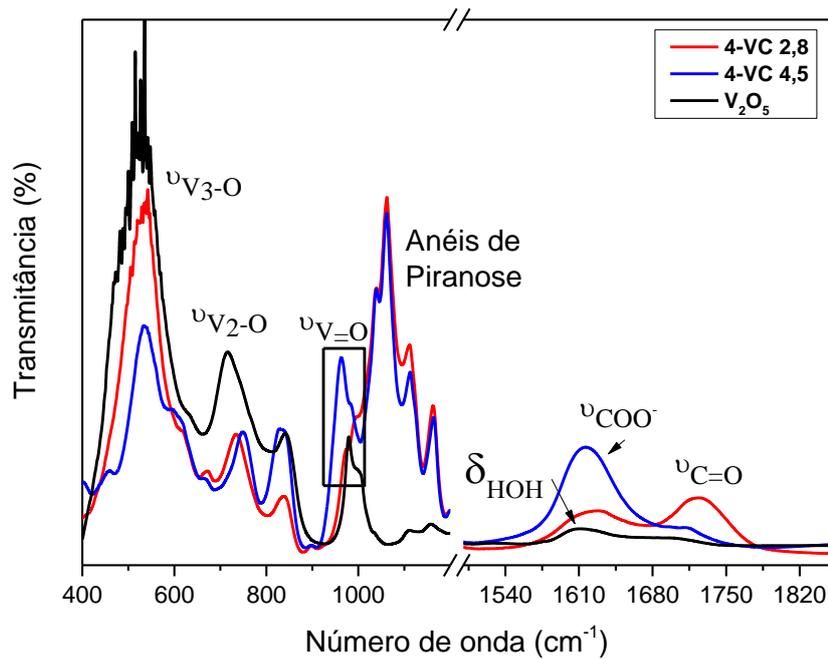


Figura 5. 43- Espectro de Infravermelho dos filmes de pentóxido de vanádio e híbridos VC com pH de 2,8 e 4,5.

Para confirma possível presença de bandas de moléculas de água na região de 1500 a 1700 cm^{-1} , foi realizado deconvolução da banda nesta região (Figura 5.44). A presença de banda vibracional em aproximadamente 1631 cm^{-1} , foi identificada em ambas as amostras, no entanto, a intensidade em 4-VC 4,5 é mais intensa quando comparada a 4-VC 2,8 o que pode sugerir maior quantidade dessas moléculas de água que podem participar de ligações com COO^- e $-\text{OH}$ provenientes da celulose dificultando o alinhamento entre as nanofibras e por consequência a condutividade da mesma.

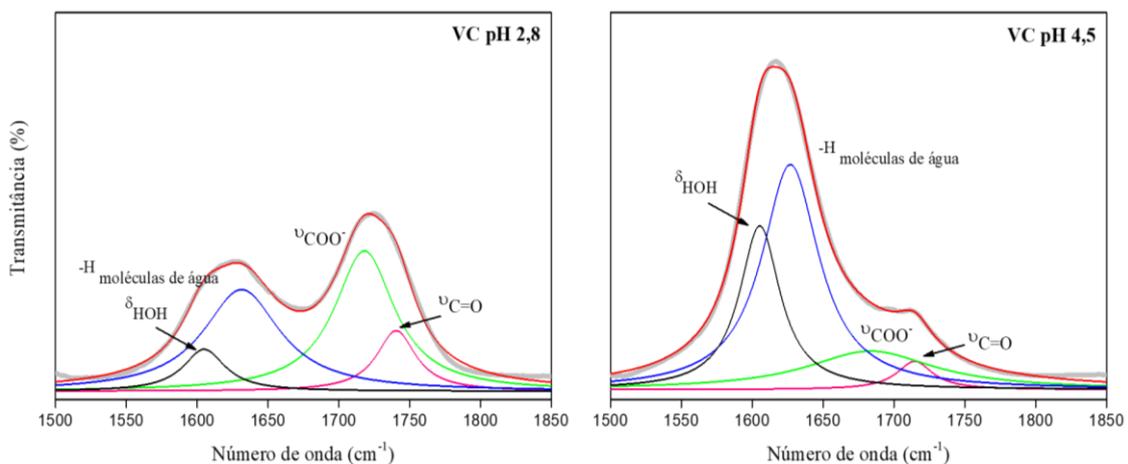


Figura 5. 44- Espectro de Infravermelho dos filmes de VC com pH de 2,8 e 4,5.

5.3.4 Medidas de Difração de Raios-X

Como foi observado por medidas de AFM a orientação preferencial entre as nanofibras de pentóxido de vanádio manteve-se após os géis serem submetidos a secagem, assim como os materiais híbridos VC apresentaram uma determinada ordem de alinhamento. Através dos difratogramas das amostras 4-VC 2,8 e 4-VC4,5, apresentando picos característicos em $\sim 10 \text{ \AA}$ (001) e $3,7 \text{ \AA}$ (003) podemos confirmar a presença de estruturas típicas de empilhamento tipo *ribbons* (Figura 5.45).

De acordo com Livage (1999), os xerogéis de V_2O_5 podem apresentar valores de d_{001} entre $8,7 \text{ \AA}$ - $11,5 \text{ \AA}$ dependendo da intercalação de moléculas de água entre as nanofibras. Este efeito pode ser observado quando comparamos os valores no plano basal 001 dos filmes 4-VC 2,8 ($9,88 \text{ \AA}$) e 4-VC 4,5 ($10,28 \text{ \AA}$) confirmando assim que há maior presença de moléculas de água na amostra com pH 4,5, esta mesma amostra também apresenta menor simetria e intensidade dos picos indicando menor ordenamento estrutural em relação a 4-VC 2,8.

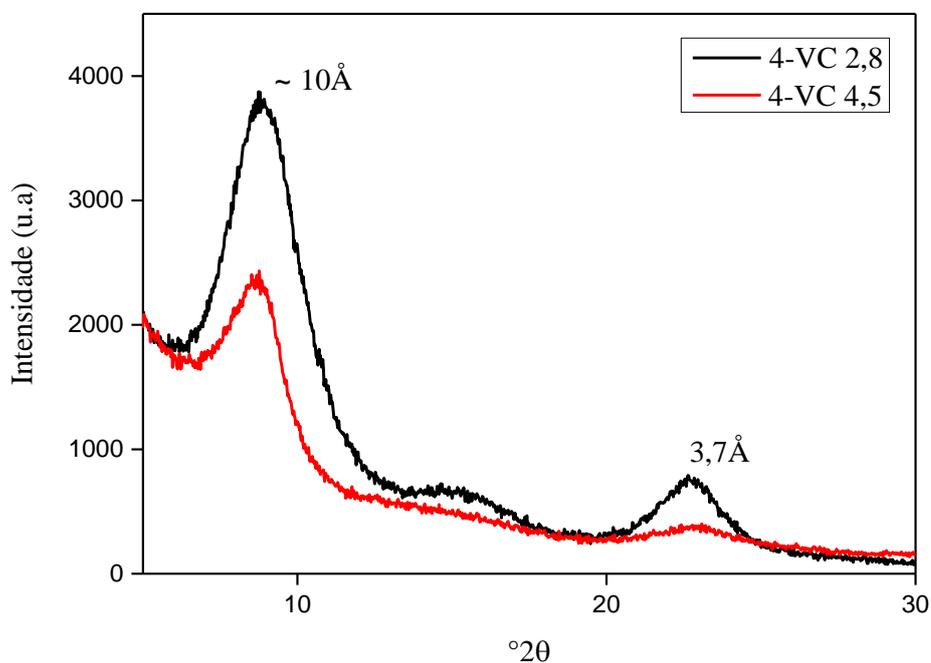


Figura 5. 45- Difratograma dos filmes de VC com pH de 2,8 e 4,5.

5.3.5 Propriedades Eletrocrômicas dos Filmes de pentóxido de Vanádio

As medidas voltamétricas foram realizadas nos filmes de pentóxido de vanádio com 4 semanas de envelhecimento depositados em superfície vidro com uma pequena camada de ITO devido sua fragilidade de manipulação, filmes híbridos de 4-VC também foram depositados, já que são estes filmes que apresentam melhor condutividade (Figura 5.46).

As curvas voltamétricas de 30 ciclos utilizando íons sódio como eletrólito mostram que todos os filmes apresentam propriedades eletrocrômicas com redução de V^{+5} para V^{+4} quando o potencial alcança aproximadamente -0,4 V devido a intercalação de eletrólito (Na^+).

A mudança de cor laranja típico de V^{+5} muda para verde escuro característico de V^{+4} , que claramente visível e homogêneo em todo o filme. Também pode ser observado que nos filmes de V_2O_5 em ITO ocorre o efeito “borda de café” (Figura 5.46a) causando concentração na borda e centro do material o que não ocorre nos filmes híbridos.

Quanto as dispersões híbridas depositadas em ITO foi possível verificar mudanças de coloração em 4-V-2,8-ITO quando oxidada (coloração mais laranja) e reduzida (coloração verde intenso). A amostra 4-V4,5-ITO mostra variação de coloração do amarelo (oxidação) ao verde claro (redução). Essas variações de cor em 4-V-2,8-ITO são causadas pela presença da NFC, o que influencia menos na intensidade da cor já que os tipos de ligações entre NFV e NFC não interferem na estrutura e relação V^{5+}/V^{4+} , o mesmo não ocorre na amostra 4-V4,5-ITO, já que o pH e a inserção de Na^+ possivelmente aumentam a quantidade de V^{4+} evidenciado pela coloração mais clara no momento da oxidação do material.

Em relação aos ciclos potenciométricos todos apresentaram boa reprodutibilidade o que indica que o filme não sofreu degradação. A amostra 4-V4,5-ITO apresentou menor variação de corrente e picos catódico e anódico com boa resolução. Todas as amostras apresentaram um par de picos redox o que segundo Livage (1999) é atribuído a natureza amorfa do material.

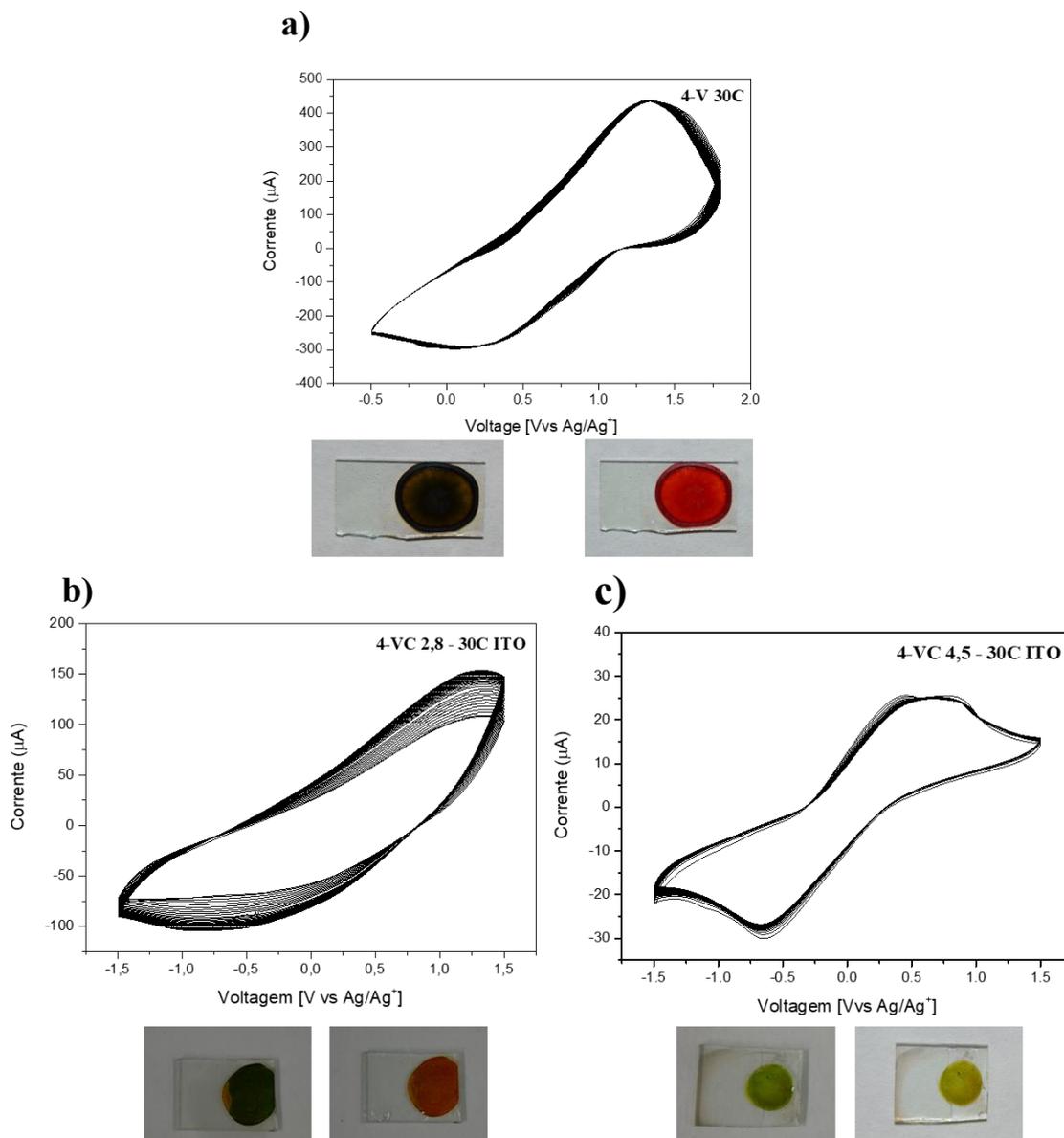


Figura 5. 46- Propriedade electrocromicas dos (a) filmes de V_2O_5 e híbridos (b) pH = 2,8 e (c) 4,5 em ITO após 30 ciclos.

Os filmes híbridos autosuportados (sem ITO) também foram submetidos a testes potenciométricos a 30 e 100 ciclos (Figura 5.47 e 5.48). Comparando os filmes híbridos com o 4-VC ITO foi possível observar que não houve barreira significativa para transferências de elétrons pela presença da celulose e que esta ocorreu de forma rápida, mostrando boa reversibilidade de intercalação e estabilidade óptica após vários ciclos voltamétricos. Desta forma pode-se aferir que os filmes não se deterioram durante o estresse induzido pela contração e descontração do volume de eletrólito inserido em suas camadas mesmo após 30 e 100 ciclos, permanecendo com boa qualidade,

mantendo boas respostas eletroquímicas confirmada pela qualidade dos ciclos voltamétricos.

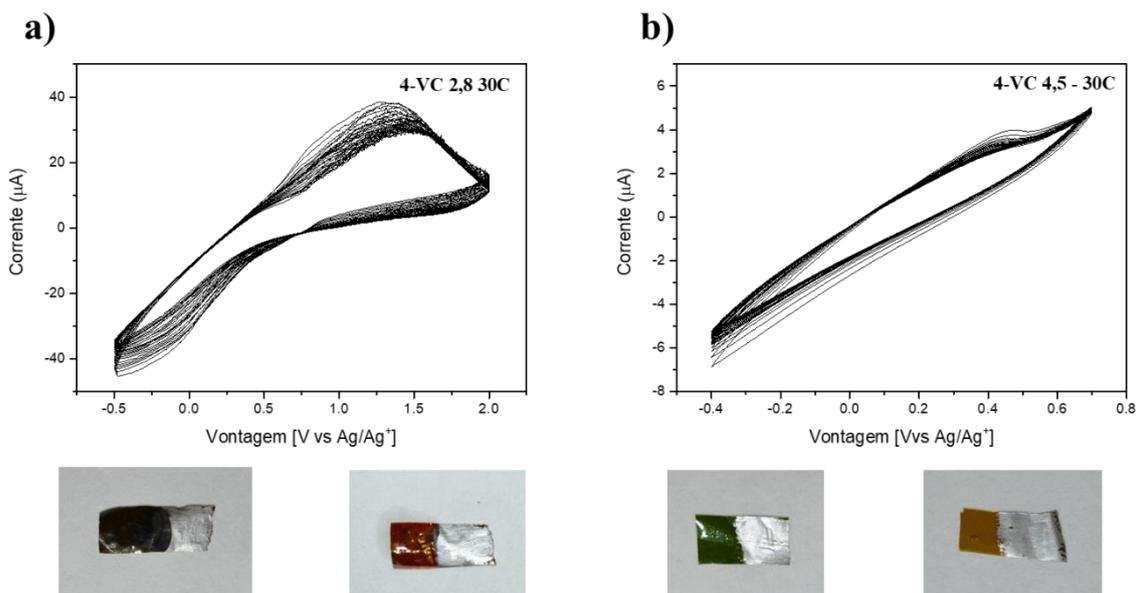


Figura 5. 47- Propriedade eletrocromicas dos filmes de VC (a) pH = 2,8 e (b) 4,5 após 30 ciclos.

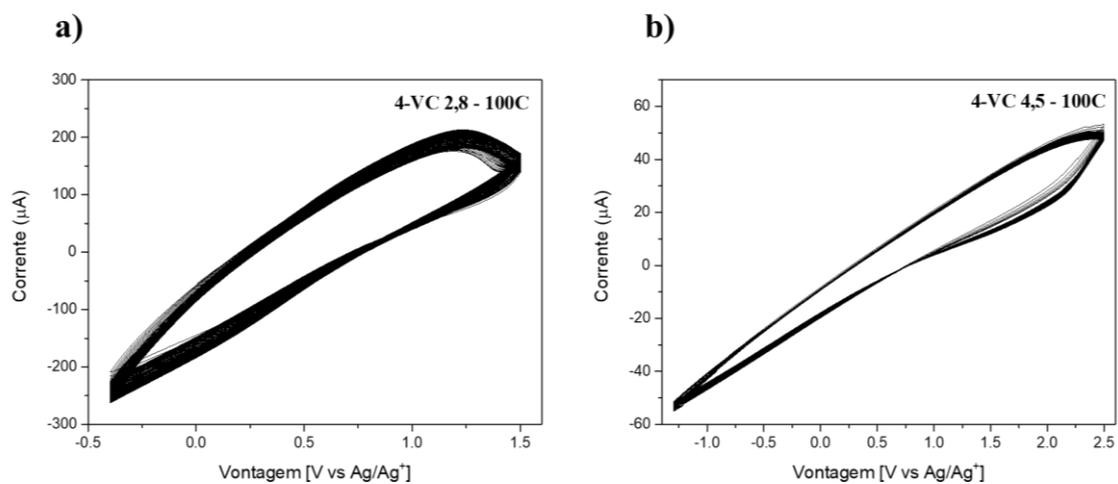


Figura 5. 48- Propriedade eletrocromicas dos filmes de VC (a) pH = 2,8 e (b) 4,5 após 100 ciclos.

5.3.6 Capacidade de Transmissão da Luz

De acordo com as medidas de Uv-Vis os materiais híbridos VC apresentam transmitância óptica com valores iniciais de aproximadamente 17% aumentando para ~32% e 50 % para pH 2,8 e 4,5, respectivamente. Como pode ser observado na Figura

5.49, filmes 4-VC 4,5 apresentam coloração mais clara (verde/amarelado) em relação aos filmes 4-VC 2,8 (vermelho/alaranjado).

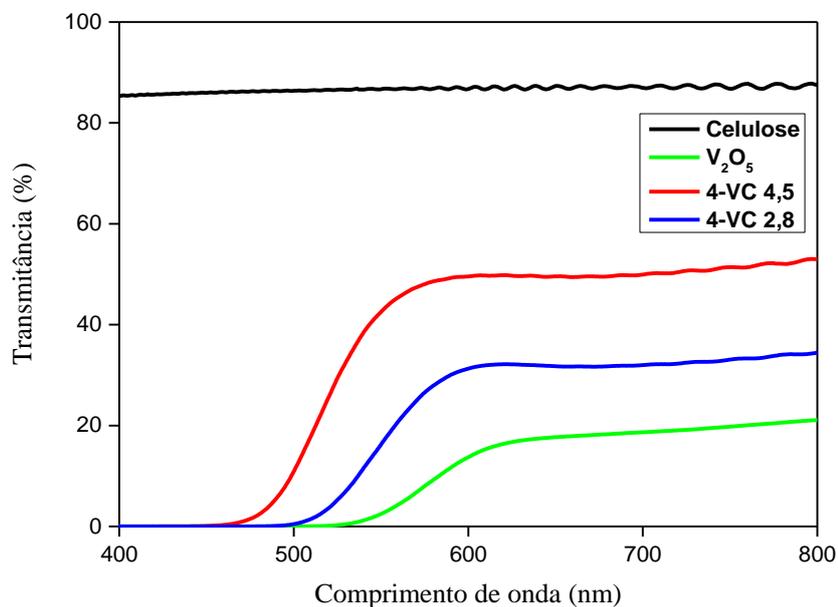


Figura 5. 49- Medidas de Uv-Vis das amostras NFC, NFV e híbridos auto suportados antes das medidas potenciométricas.

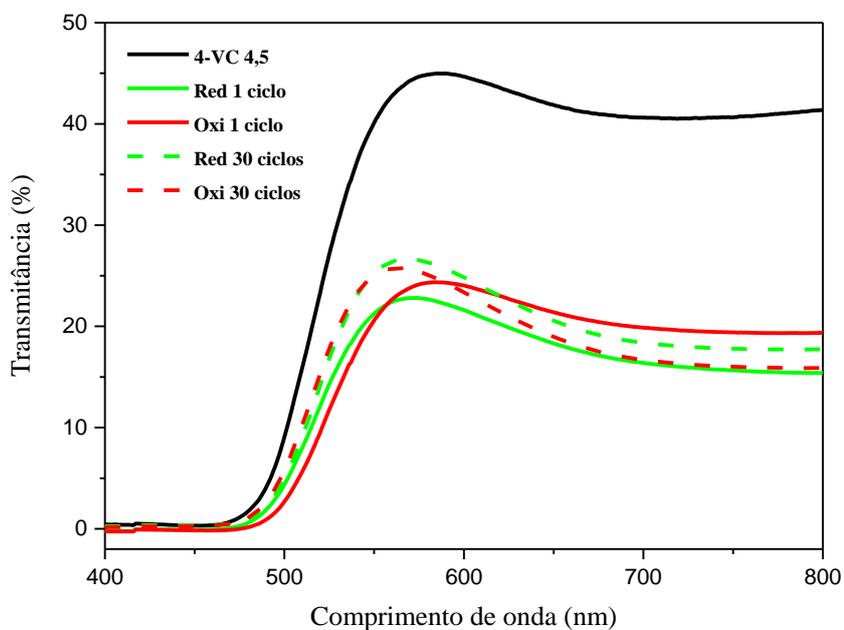


Figura 5. 50- Uv-Vis dos filmes híbridos auto suportados após 1 e 30 ciclos voltamétricos.

Na Figura 5.50 os espectros de transmissão óptica de 4-CV 4,5 foi registrado após 1 e 30 ciclos voltamétricos em 0,3 M de bis-trifluorometanossulfonimida de sódio. As curvas verdes se referem ao filme no estado reduzido (em um potencial de -0,4 V) e as curvas vermelhas ao o filme no estado oxidado (em um potencial de 0.8V). Observa-se que a porcentagem de transmitância aumentou de 2 a 4 % após 30 ciclos, o que pode ter sido consequencia das dissolução das nanofibras de pentóxido de vanadio na solução de 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)-amida deixando o filme mais transparente.

6. CONCLUSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

FSN:

- O principal argilomineral pertence ao grupo das esmectitas, com características semelhantes ao da espécie montmorillonita do banco de dados da CMS, diferenciando-se pela predominância do cátion Mg^{2+} no espaço interlamelar. Outros argilominerais em menor quantidade, como illita e caulinita também foram identificados na fração argila e são considerados como minerais acessórios.

BG1 e BG2:

- O argilomineral predominante em ambas as amostras é a illita. A presença de esmectita em BG1 também foi identificada. Em ambas as amostras a presença quartzo é predominante. Na fração argila da amostra BG2 esse mineral foi identificado com predominância e boa cristalinidade. A análise da capacidade de troca catiônica e cátions trocáveis, foi essencial para confirmar em qual amostra há predominância de illita. Baseado nas diferenças de constituição mineralógica e química e comportamento térmico é possível aferir que as amostras são de gerações distintas.

ALC:

- A amostra total é principalmente constituída do argilomineral palygorskita. Outras fases mineralógicas como clorita e quartzo foram identificadas em menor quantidade.

De um modo geral,

Ns amostras coletadas nas diferentes regiões, foi identificado predominância de um argilomineral com estrutura distintas entre si. Representando grupos do tipo 2:1, com características específicas.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE E VANÁDIO

A obtenção de NFV através do método sol-gel foi eficiente mostrando filmes com fibras de máximo alinhamento entre si, alta condutividade e aumento de acordo com o comprimento das fibras. Os filmes NFC filmes revelaram boa propriedade óptica e alta homogeneidade mostrando que as condições e método de obtenção foi eficiente.

6.3 HÍBRIDOS AP

A funcionalização através do processo de organofilização dos argilominerais mostram que houve inserção de surfactante no interlayer da Mg-montmorillonita, e que nas amostras de illita e palygorskita o íon orgânico manteve-se em sua superfície. Os resultados obtidos por Difractometria de Raios-X, confirmou que, na maioria dos híbridos AP a estrutura do argilomineral se mantém mesmo após o processo de organofilização e que em polímeros elastomérico há maior dispersão da fase inorgânica. Em relação ao tipo de interação entre o composto inorgânico-orgânico os resultados de microscopia de transmissão de APcMont mostram que os três tipos: micro-composito, intercalado e esfoliado, coexistem na mesma amostra. A presença dessas estruturas e o tipo de espécie mineralógica empregada influenciam na propriedade térmica e mecânica no material híbrido viabilizando sua manipulação industrial de acordo com as necessidades de cada produto.

6.4 HÍBRIDOS VC

O método baseado na mescla nanofibras de vanádio e celulose produziram um material híbrido multifuncional. A condutividade elétrica e as propriedades eletrocromáticas do NFV foram complementadas com sucesso pela flexibilidade e transparência óptica fornecida pelo NFC. A interação sinérgica de NFV e NFC fornecem filmes híbridos multifuncionais, que são flexíveis, eletricamente condutora e com o comportamento eletrocromático, permitindo assim, a fabricação de interruptores optoeletrônicos autosuportados.

REFERÊNCIA

- Amorim K. & Angelica R. 2012. Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão. *Cerâmica*, **57**(344): 483-490.
- Anadão P. 2012. *Tecnologia de nanocompósitos - polímero - argila*. São Paulo, Artliber.
- Aranha I. 2007. *Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas*. TS Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Bailey S. 1980. Structures of layer silicates. In: Brindley G.W., Brown G. (Eds.). *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London, Mineralogical Society. p. 1-124.
- Bandosz T., Gomez-Salazar S., Putyera K., Schwarz J. 1994. Pore structures of carbon-smectite nanocomposites. *Microporous Materials*, **3** (1-2): 177-184, Sep.
- Barbosa R., Ito E., Melo T., & Araújo, E. 2007. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **17**, pp. 104-112.
- Blumstein A. 1961. Étude des polymérisations en coucheadsorbée I. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 899–906, pp. 899–906.
- Brandrup J. & Immergut E. 1989. *Polymer handbook*. New York, John Wiley & Sons.
- Brigatti M.F., Guggenheim S. 2002. Mica Crystal Chemistry and the Influence of pressure, Temperature, and Solid Solution on Atonistic Models In: Mottana A., Sassi F.P., Thompson J.B., Guggenheim Jr & S. (eds) *Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Petrology*. Washington. Mineralogical Society of America. **42**. p 1-90.
- Brydson J. 1999. *Plastics materials*. London: Butter Worth Heinemann.
- Burghard Z., Leineweber A., Aken P., Dufaux T., Burghard M., Bill J. 2013. Hydrogen-Bond Reinforced Vanadia Nanofiber Paper of High Stiffness. *Advanced Materials*, **25**: pp. 2468-2473.
- Canevarolo S. 2010. *Ciência dos polímeros*. São Carlos: Artliber.
- Carrado K., Komadel P. 2009. Acid Activation of Bentonites and Polymer–Clay Nanocomposites. *Elements*, **5**: pp. 111–116.
- Cavalcante M. S., Paz S. P., Angelica R. S., Ito E. N., Neves R. F. 2016. Organophilization of a Brazilian Mg-montmorillonite without prior sodium activation. *Clay Minerals*, **51**: pp. 39–54.
- Chen Y., Yang G., Zhang Z., Yang X., Hou W., Zhu J. 2010. Polyaniline-intercalated layered vanadium oxide nanocomposites—One-pot hydrothermal synthesis and application in lithium battery. *Nanoscale*, **2**: pp. 2131-2138 .

- Choy J., Choi S., Oh J., Park T. 2007. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*, **36**: pp. 122–32.
- Christidis G., Huff W. 2009. Geological Aspects and Genesis of Bentonites. *Elements*, **5**: pp. 93–98.
- CMS. 2013. *The Clay Minerals Society Glossary*.
- Coelho A., Santos, P. 2007. Argilas Especiais: argilas quimicamente modificadas. *Química nova*, **30**: pp. 1282-1294.
- Coelho, A., & Santos, P. (2007). Argilas Especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*, pp. 1282-1294.
- Crans D., Shin P. 1994. Characterization of Vanadium(V) Complexes in Aqueous Solutions: Ethanolamine- and Glycine-Derived Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**: pp. 1305-1315.
- Ditte, A. C. 1885. Recherche sur le vanadium: propriétés de l'acide vanadique. *Seances Acad. Sci.* 101-698.
- DMPN. 2014. *Sumário Mineral*.
- Dommen Z., Premalatha C. K., Kuriakose B., Thomas, S. 1997. Melt rheological behaviour of material rubber/poly(methyl methacrylate) natural rubber – g-poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer*, **38**: pp. 5611-5625.
- Drits V., Aleksandrova V. 2011. On the crystallographic nature of palygorskite. In: Galan E., Singer A. *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*. Amsterdam: Elsevier.
- Eyley S., Thielemans W. 2014. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale*, **6**: pp. 7764.
- Falcaro P., Ricco R., Doherty C., Liang K., Hillb A., Styles M. 2014. MOF positioning technology and device fabrication. **43**: pp. 5513.
- Feldman D. 2008. Polymer History. *Designed Monomers and Polymers*, **11**: pp. 1-15.
- Fernandes M., Vér N., Baeyens B. 2015. Predicting the uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on argillaceous rocks. using sorption models for illite. *Applied Geochemistry*, **59**: pp. 189–199.
- Fukuzumi H., Saito T., Iwata T., Kumamoto Y., Isogai A. 2009. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules*, **10**: pp. 162–165.
- Fuller A., Shaw S., Ward M., Haigh S., Mosselmans J., Peacock, C., Burke I. 2015. Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Applied Clay Science*, **108**: pp. 128–134.

- Giannelis E. 1998. Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Applied Organometallic Chemistry*, **12** (10-11) pp. 675-680. Nov.
- Gnanou Y., Fontanille M. 2008. *Organic and physical chemistry of polymer*. Dunod: John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- Góes A. 1995. A Formação Poti (Carbonífero Superior) da Bacia do Parnaíba. TS Doutorado. Universidade de São Paulo. 171. São Paulo.
- Góes A., Feijó F. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **8**: pp. 57-67.
- Góes A.M. Rossetti D.F. Gênese da Bacia de São Luiz-Grajaú, Meio- Norte do Brasil. In: Góes A.M.; Rossetti D.F., Trucknenbrodt W. Cretáceo da Bacia de São Luis-Grajaú, Belém, 2001. p. 15-29. Coleção Friedrich Katzer.
- Greene-kelly, R. 1952. Irreversible Dehydration in Montmorillonite. *Clay Min. Bull.*, **1**, pp. 221.
- Grim R.E., Bray R.M., Bradley W.F. 1937. The Mica in Argillaceous sediments. *Amer Miner.* **22**: pp 813-829.
- Guestaux C., Leaute´ J., Virey C., Vial J. 1972. *Patente N° 3 658 573*.
- Guggenheim S., Martin R. 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the aipea nomenclature and cms nomenclature committees. **43**: 255-256.
- Guggenheim S., Adams J., Bain D., Bergaya F., Brigatti M., Drits V. A., Stanjek H. 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association internationale pour l'étude des argiles (aipea) nomenclature committee. *Clays and Clay Minerals*, **54**: pp. 761-772.
- Güven N. 2009. Clays for Molecular Engineering. *Elements*, **5**: pp. 89-92.
- Hage Jr, E. 1998. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. *Revista Polímeros*, **8**(2), pp.6-9. Jun.
- Han S.T., Peng P., Sun Q., Venkatesh S., Chung K.S., Lau S.C., Roy V. A. 2017. An Overview of the Development of Flexible Sensors. *Advanced Materials*, **29**: p. 1700375.
- Hofmann U., Klemen E. 1950. Loss of exchangeability of lithium ions in bentonite on heating *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.*, **262**: pp. 95-99.
- Hu W., Chen S., Yang J., Li Z., Wang H. 2014. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. **101**: pp. 1043- 1060.
- Hu Z., He G., Liu Y., Dong C., Wu X., Zhao W. 2013. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Applied Clay Science*, **75-76**: pp. 134-140.

- Huang C., Chang F. 2003. Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-co-PMAA copolymers. *Polymer*, **44**(10): pp. 2965–2974.
- Isogai A., Saito T., Fukuzumi H. 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, **3**: pp. 71.
- Kong D., Li X., Zhang Y., Hai X., Wang B., Qiu X., Zhi L. 2016. Encapsulating V₂O₅ into carbon nanotubes enables the synthesis of flexible high-performance lithium ion batteries. *Energy Environ. Sci*, **9**: pp. 906–911.
- Korgel B. 2013. Composite for smarter windows. *Nature*, **500**.
- Kroschwitz J. I. 1986. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons.
- Lagaly G. 1999. Introduction: from clay mineral–polymer interactions to clay mineral–polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, **15**: pp. 1–9.
- Li S., Huang J. 2016. Cellulose-Rich Nanofiber-Based Functional Nanoarchitectures. *Adv. Mater.*, pp. 1143–1158.
- Livage J. 1991. Vanadium Pentoxide Gels. *Chem. Mater.*, **3**: pp. 578–593.
- Livage J. 1999. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides. *Coordination Chemistry Reviews*, pp. 391–403.
- Luz A.B., Oliveira, C.H. 2005. Bentonita. Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, 217–230.
- Ma Y., Zhu J., He H., Yuan P., Shen W., Liu D. 2010. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A*, **76**: 122–129.
- Magdas D., Vedeanu N., Toloman D. 2015. Study on the effect of vanadium oxide in calcium phosphate glasses by Raman, IR and UV–vis spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **428**: pp. 151–155.
- Mallakpour S., Dinari M. 2013. The synergetic effect of chiral organoclay and surface modified-Al₂O₃ nanoparticles on thermal and physical properties of poly(vinyl alcohol) based nanocomposite films Original. *Progress in Organic Coatings*, **76** (1): 263–268.
- Manne S., Aksay I.A. 1997. Thin films and nanolaminates incorporating organic/inorganic:interfaces Original. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2** (3): 358–364. Mano E., Mendes L. 1999. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Blucher.
- Merinska D., Malac Z., Pospisil M., Weiss Z., Chmielova M., Capkova P., Simonik J. 2002. Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates. *Comp. Interf.* **9**: pp. 529–540.

- Mjejri I., Manceri L., Gaudon M., Rougier A., Sediri F. 2016. Nano-vanadium pentoxide films for electrochromic displays. *Solid State Ionics*, **292**: pp. 8–14.
- Mjejri I., Rougier A., Gaudon M. 2017. Low-Cost and Facile Synthesis of the Vanadium Oxides V_2O_3 , VO_2 , and V_2O_5 and Their Magnetic, Thermo-chromic and Electrochromic Properties. *Inorg. Chem.*, **56**: p. 1734–1741.
- Moon R., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **40**: pp. 3941–3994.
- Moore D., Reynolds J. 1997. *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*. Oxford: Oxford University. p 322.
- Moskalyk R., Alfantazi A. 2003. Review of Copper Pyrometallurgical Practice: Today and Tomorrow. *Minerals Engineering*, **16**: pp. 793-805.
- Munier A., Velde B. 2004. *Illite*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer. p 63.
- Murray H.H. 2007. Applied Clay Mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Amsterdam, Elsevier. p. 179.
- Najdoski M., Koleva V., Stojkovic S., Todorovski T. 2015. Electrochromic thin films of sodium intercalated vanadium(V) oxide xerogels: Chemical bath deposition and characterization. *Surface & Coatings Technology*, **277**: pp. 308–317.
- Nishiyama Y. 2009. Structure and properties of the cellulose microfibril. *J. Wood Sci.*, **55**: pp. 241–249.
- Noerochim L., Wang J., Wexler D., Rahman M., Chen J., Liu H. 2012. Impact of mechanical bending on the electrochemical performance of bendable lithium batteries with paper-like free-standing V_2O_5 -polypyrrole cathodes. *J. Mater. Chem.*, **22**: pp. 11159–11165.
- Oh H., Seo D. G., Yun T. Y., Kim C. Y., Moon H. C. 2017. Voltage-Tunable Multicolor, Sub-1.5 V, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels. *ACS Applied Materials Interfaces*. **9**: pp. 7658–7665.
- Oksman K., Aitomäki Y., Mathew A., Siqueira G., Zhou Q., Butylina S., Hooshmand S. 2016. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites: Part A*, **83**: pp. 2–18.
- Oliveira R., Goulart J., Miranda F., Ponzio E. 2014. Melt sonoquenching: an Affective Process to Obtain New Hybrid Material and Achieve Enhanced Electrochromic Performances Based on $V_2O_5/2,4,5$ -tris(1-methyl 4-pyridinium)-imidazolid Tetrafluoroborate Nanofibers. *J. Braz. Chem. Soc.*, **25**: pp. 540-549.
- Paiva L.B.; Morales A.R., Díaz, F.R.V. 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, **42**: pp. 8–24.

- Paz, S.P.A. 2010. *Caracterização Química Mineralógica e Aplicações Potenciais da Bentonita Associada a Basaltos Intemperizados da Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, Sul do Maranhão*. TS Mestrado, Instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará. Belém.
- Paz S.P.A., Angélica R.S., Neves R.F. 2012. Mg-Bentonite in the Parnaíba Paleozoic Basin, Northern Brazil. *Clays and Clay Minerals*, **60** (3): pp. 265–277.
- Pelletier O., Davidson P., Bourgaux C., Coulon C., Regnault S., Livage J. 2000. A Detailed Study of the Synthesis of Aqueous Vanadium Pentoxide Nematic Gels. *Langmuir*, **16**: pp. 5295-5303.
- Perez D., Montanari S., & Vignon M. 2003. TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules*, **4**: pp. 1417-1425.
- Postek M., Vldar A., Dagata J., Farkas N., Ming B., Wagner R., Beecher J. 2011. Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals. *Meas. Sci. Technol.*, **22**(2): pp.024005.
- Junior R.L.F., Oliveira R., Ponzio E. 2015. A new hybrid electrochromic material: vanadium oxide/eriochrome black T. *17th International Conference on Solid Films and Surfaces*.
- Reynolds R., Thomson C. 1993. Illite from the Potsdam Sandstone of New York: A probable noncentrosymmetric mica structure. *Clays and Clay Minerals*, **41**: pp. 66-72.
- Rezende N. 1997. *Argilas Nobres e Zeólitas na Bacia do Parnaíba*. CPRM (Geological Survey of Brazil), Rio de Janeiro.
- Ribeiro L. 2013. Efeito de argilas organofílicas na estrutura e propriedades de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila). TS Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal
- Ribeiro L.N.M., Alcântara A.C.S., Darder M., Aranda P., Herrmann P.S.P., Araújo-Moreira F.M., García-Hernández M., Ruiz-Hitzky E. 2014. Bionanocomposites containing magnetic graphite as potential systems for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, **477**: 553–563.
- Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeek A. 2006. Clay Mineral and Organoclay–Polymer Nanocomposites *in*: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.) *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science*, 1, Elsevier, p. 583-622.
- Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P. 2008. Na introduction to Bio-nanohybrid Materials *in*: Ruiz-Hitzky E, Ariga K., Lvov Y. (eds) *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials*. Wiley-VCH, Weinheim, p. 1-32.
- Samir M., Alloin F., Dufresne A. 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*. **6** (2): pp. 612-626.
- Sanchez C., Livage J., Lucazeau G. 1982. Infrared and Raman Study of Amorphous V₂O₅. *Journal of Raman spectroscopy*, **12**, pp. 68-72.

- Shao L., Jeon J., Lutkenhaus J. 2013. Porous polyaniline nanofiber/vanadium pentoxide layer-by-layer electrodes for energy storage. **1**: pp. 7648.
- Shao L., Jeon J., Lutkenhaus L. 2012. Polyaniline/Vanadium Pentoxide Layer-by-Layer Electrodes for Energy Storage. *Chem. Mater.*, **24**: p. 181–189.
- Shekhah O., Liu J., Fisher R., Wöll C. 2011. MOF thin films: existing and future applications. *Chem. Soc. Rev.* **40**, pp. 1081–1106.
- Shinoda R., Saito T., Okita Y., Isogai A. 2012. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*. **13**(3): pp.842-9. Mar
- Silva A. 2007. *Nanocompósitos à base de poli(metacrilato de metila)*. TS Mestrado. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- Silva E., Ribeiro L., Nascimento M., Ito E. 2014. Rheological and Mechanical Characterization of Poly (methyl methacrylate)/silica (PMMA/SiO₂) Composites. *Materials Research*, **17**: pp. 926-932.
- Souza Santos P. 1889. *Ciência e Tecnologia de Argilas* (2° ed.). São Paulo: Edgar Blücher.
- Unnikrishnan L., Mohanty S., Nayak S. K., Ali A. 2011. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)–clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties. *Materials Science and Engineering A*. **528**(1): pp. 3943–3951.
- Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. 1993. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, **8**: pp. 1179-1184.
- Vaia R., Ishii H., Giannelis E. 1994. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of Materials*, **5**: pp. 1694–1696.
- Vaia R., Teukolsky R., Giannelis, E. 1994. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chem. Mater.*, **6**: pp. 1017-1022.
- Van der Marel H., Beutelspacher H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their mixtures*. Amsterdam: Elsevier.
- Wicklein B., Diem A., Knöller A., Cavalcante M.S., Bergström L., Bill J., Burghard Z. 2017. Dual-Fiber Approach toward Flexible Multifunctional Hybrid Materials. *Adv. Funct. Mater.*, p. 1704274. Nov.
- Xue S., Pinnavaia T. 2007. Overview of CPN. In: Carrado KA, Bergaya F (eds) Clay-Based Polymer Nano-composites. CMS Workshop Lecture Series. *Clay Minerals Society*, **15**: pp. 1-32.

Yildiz A., Kuscü M. 2007. Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Baören, Kütahya, W. Anatolia, Turkey. *Clay Minerals*, **42**(3) pp. 399-414. Sept

Zhao C., Qin H., Gong F., Feng M., Zhang S., Yang M. 2005. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* **87** (1): pp. 183 - 189. Jan

Zoller M., Brockamp O. 1997. 1M- and 2Mt-illites: different minerals and not polytypes. *Eur. J. Mineral.*, **9**: pp. 821-827.

ANEXO

ANEXO A: PUBLICAÇÕES

Parte dos resultados desta tese foram ou estão em preparação para publicação em revista de periódicos

- [1] Cavalcante M. S., Paz S. P., Angelica R. S., Ito E. N., Neves R. F. 2016. Organophilization of a Brazilian Mg-montmorillonite without prior sodium activation. *Clay Minerals*, 51, pp. 39–54.
- [2] Wicklein B., Diem A., Knöller A., Cavalcante M. S., Bergström L., Bill J., Burghard Z. 2017. Dual-Fiber Approach toward Flexible Multifunctional Hybrid Materials. *Adv. Funct. Mater.*, p. 1704274.
- [3] Cavalcante, M. S., Angelica, R. S. Ito, E. N., Caracterização Química e Mineralógica de Illitas provenientes da Bacia do Grajaú e sua utilização como fase dispersa em híbridos de PMMA – Maranhão: *em preparação*
- [4] Cavalcante, M. S., Angelica, R. S., Ito, E. N., Hybrids of Brazilian Mg-montmorillonite, illite and palygorskite with PMMA: *em preparação*



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE** orientando do Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA), composta pelos professores doutores José Augusto Martins Corrêa (UFPA), José Roberto Zamian (UFPA), Edson Noriyuki Ito (UFRN), e Geraldo Narciso da Rocha Filho (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS: POLÍMEROS, ARGILOMINERAIS E ÓXIDOS**”, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma tradicional e atende as exigências básicas para uma tese de doutorado. Os resultados desse trabalho multidisciplinar são muito promissores e demonstram claramente o esforço e a competência da doutoranda em atingir seus objetivos.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 23 de março de 2018.

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (Orientador – UFPA)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Prof. Dr. José Roberto Zamian (UFPA)

Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito (UFRN)

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho (UFPA)