



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 430

**ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA Mg-BENTONITA DA BACIA
DO PARNAÍBA-SUL DO MARANHÃO E SUA UTILIZAÇÃO EM
POLI (METACRILATO DE METILA)**

Dissertação apresentada por:

MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE

Orientador: Prof. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Coorientador: Prof. Edson Noriyuki Ito (UFRN)

**BELÉM
2014**



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA Mg-BENTONITA DA BACIA
DO PARNAÍBA-SUL DO MARANHÃO E SUA UTILIZAÇÃO
EM POLI (METACRILATO DE METILA)**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.**

Data de Aprovação: 21 / 02 / 2014

Banca Examinadora:

Prof. Rômulo Simões Angélica
(Orientador-UFPA)

Prof.ª Vanda Porpino Lemos
(Membro-UFPA)

Prof.ª Edcleide Maria Araújo
(Membro-UFCCG)

Dedico este trabalho aos meus amados pais *Lucinéia* e *Manoel* por todo seu amor e dedicação, aos meus irmãos queridos *Bruna* e *Thiago*.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, e por permitir mais uma realização.

A minha família, pelo amor e constante apoio.

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 meu Co-orientador Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito, pela importante contribuição na realização desse trabalho e pelos valiosos ensinamentos.

A Profa. Msc. Simone Aranha Paz, a quem admiro, pelo seu profissionalismo, por sempre estar me ajudando e me apoiando.

Aos Professores Roberto de Freitas Neves e José Augusto Martins, José Roberto Zamian, pelos ensinamentos e ajuda sempre que precisei.

A secretária do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Cleida Freitas, pela paciência e constante ajuda.

Aos técnicos Leia e Natalino pela disposição em ajudar.

Aos amigos Kelly Oliveira, Raquel Menezes, Andre do Carmo, Carla Braga, Suzyanne Arimatéia, Arthur Silva, Pedro Torres, Policarpo Júnior, Juan e Monica pelas horas de descontração em que o trabalho quase sempre era o tema.

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

A meus colegas de mestrado, Sauri Machado, Amélia Parente, Lúcio, Thiago Gomes, Igor, Camila Carneiro, Rafael Aquino, pelo companheirismo e momentos de descontração.

Ao CNPq pelo indispensável apoio financeiro.

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

“Quem trabalha com amor e dedicação consegue a plenitude, que por sua vez alcança satisfação.”

Manoella Cavalcante

RESUMO

Bentonitas são argilas que tem como seu principal constituinte argilominerais do grupo da esmectita, predominantemente montmorillonita. De acordo com o cátion predominante no espaço intercamada da esmectita, a bentonita pode ser classificada como sódica, cálcica ou magnésiana. Essas argilas possuem vasta aplicação industrial, como fluidos de perfuração, pelotização, moldes de fundição, dentre outros. Para algumas aplicações mais específicas e que agregam maior valor ao produto final, como na síntese de nanocompósitos polímero/argila, faz-se necessário à intercalação de íons orgânicos na intercamada do argilomineral. No Brasil, a produção industrial de argilas organofílicas é pequena e voltada para os mercados de tintas, graxas e resinas de poliéster. Empresas do setor de bentonitas, que ainda não estão produzindo esse tipo de material, vêm mostrando crescente interesse nesta aplicação. Dentro desse contexto, este trabalho buscou avaliar o potencial da Bentonita Formosa, uma Mg-bentonita recentemente descrita e relativamente abundante no nordeste do Brasil, na produção de argilas organofílicas e sua aplicação em síntese de nanocompósitos polímero/argila. Para isso, foram realizadas sínteses variando a concentração dos íons surfactantes hexadeciltrimetilamônio (HDTMA⁺) e dodeciltrimetilamônio (DTMA⁺) em 0,7, 1,0 e 1,5 vezes o valor de CEC, com tempo de reação de 12 horas e variação de temperatura de 25 °C e 80 °C. A Mg-Bentonita *in natura* e ativada com carbonato de sódio foi utilizada como material de partida. Tanto o material de partida como as argilas organofílicas obtidas foram caracterizadas por DRX, DTA/TG e IV. As argilas que apresentaram melhores resultados de intercalação foram utilizadas nas proporções de 1%, 3% e 10% para a síntese de nanocompósitos poli(metacrilato de metila) (PMMA)/argila. As análises de DRX confirmaram a intercalação dos íons orgânicos no espaço intercamada da Mg-esmectita com e sem ativação. Com os resultados de IV foi possível observar que a razão de confôrmeros *gauche/trans* diminui com o aumento do espaçamento basal. Os resultados de DTA/TG confirmaram a estabilidade térmica das argilas organofílicas à temperatura máxima de 200 °C, o que possibilita a utilização desse material em síntese de nanocompósitos polímero/argila obtidos por processo de fusão. A análise de DRX confirmou a intercalação do PMMA no espaço intercamada da Mg-esmectita em todos os nanocompósitos produzidos. Com as análises de DSC foi possível observar o aumento da temperatura de transição vítrea para todos os nanocompósitos, quando comparados com PMMA puro. Com isso, é possível concluir que a Mg-Bentonita pode ser intercalada com íons alquilamônio, sem a necessidade prévia de ativação sódica, formando argilas organofílicas, assim como sua utilização em síntese de

nanocompósitos. Essa possibilidade de utilização da Mg-bentonita *in natura* pode representar uma importante diferença em termos de custos de processo, na comparação com as bentonitas cálcicas existentes no Brasil, ou mesmo as importadas, que precisam ser ativadas durante o beneficiamento. Finalmente, acredita-se que a pesquisa deve avançar com a avaliação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos produzidos neste trabalho, visando as diferentes possibilidades de aplicações desses materiais.

Palavras-chave: argilas bentoníticas, argilas organofílicas, nanocompósitos.

ABSTRACT

Bentonites are clays whose main constituent is a clay mineral of the smectite group, mainly montmorillonite. According to the predominant cation that occupies the interlayer space of the smectite, they can be classified as sodium-, calcium- or magnesian-bentonites. Such clays have wide industrial applications, such as: drilling fluids, pelletizing, foundry molds, among others. For some specific applications that add greater value to the final product, as in the synthesis of polymer/clay nanocomposites, it is necessary to intercalate organic ions in the interlayer of the clay mineral. In Brazil, industrial production of organoclays is small and geared towards the markets of paints, greases and polyester resins. Most companies that exploit bentonites for the traditional uses and do not produce this type of material are showing increasing interest in this new kind of application. In this context, this study aimed to evaluate the potential of the Formosa Bentonite in the production of organoclays and its application in the synthesis of polymer/clay nanocomposites. Formosa is a Mg-bentonite recently described and relatively abundant in northeastern Brazil. For this purpose, synthesis experiments were carried out by varying the concentration of two surfactants: hexadecyltrimethylammonium ions (HDTMA⁺) and dodecyltrimethylammonium (DTMA⁺), in the concentrations 0.7, 1.0 and 1.5 times the value of CEC, with reaction time of 12 hours and temperature variation of 25 °C and 80 °C. The Mg-bentonite was used as starting material both *in natura* and activated with sodium carbonate. Both the starting material and the organoclays obtained were characterized by XRD, DTA/TG and FTIR. The clays that exhibited better intercalation results were used in the proportions of 1%, 3% and 10% for further synthesis of the polymer (PMMA)/clay nanocomposites. The XRD results confirmed the intercalation of organic ions in the interlayer space of the Mg-smectite, for both *in natura* and activated samples. According to FTIR results, it was observed that the ratio of *gauche/trans* conformers decreases with the increasing of basal spacing. The results of DTA/TG confirm the thermal stability of organoclays at a maximum temperature of 200 °C, allowing the use of such material in the synthesis of polymer/clay nanocomposites obtained by the fusion process. XRD patterns confirmed the intercalation of PMMA in the interlayer space of the Mg-smectite for all nanocomposites produced. With the DSC analysis, it was possible to observe the increase in glass transition temperature for all nanocomposites in comparison with pure PMMA. Thus, it is possible to conclude that the Mg-bentonite can be intercalated with alkylammonium ions, without previous sodium activation, forming organoclays, as well as their use in the synthesis of nanocomposites. This possibility of using natural (non-activated)

Mg-bentonite may represent an important difference in terms of process costs, in comparison with existing Ca-bentonites in Brazil, or even the imported, that need to be activated during beneficiation. Finally, one believes that the research should proceed with the evaluation of mechanical properties of the nanocomposites produced in this work, aiming future possibilities of application for such materials.

Keywords: bentonite, organoclays, nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 3.1: Município de Formosa da Serra Negra..... | 8 |
| Figura 3.2: Bacia Sedimentar do Parnaíba..... | 8 |
| Figura 3.3: Tipos de Arranjos do íon orgânico no espaço intercamada da montmorillonita: (a) e (c) monocamada, (b) e (d) Bicamada, (e) e (f) monocamada tipo parafina (adaptado de Hu <i>et al.</i> , 2013)..... | 10 |
| Figura 3.4. Conformação Molecular: a) Plano do arranjo em ziguezague dos átomos de carbono perpendicular ao plano da Montmorillonita; b) Plano dos átomos de carbono paralelos ao plano do argilomineral (adaptado de He <i>et al.</i> , 2006)..... | 11 |
| Figura 3.6: Diferentes estruturas proposta para a interação de argilominerais e polímeros..... | 12 |
| Figura 3.5: Monocamada e bicamada no espaçamento interlamelar da montmorillonita (Mermund & Lagaly, 2001)..... | 17 |
| Figura 4.1: Fluxograma para obtenção da fração argila para teste de lâmina orientada e Tratamento de Hofmann-Klemen..... | 22 |
| Figura 4.2: Condições de síntese: Argilas Organofílicas..... | 24 |
| Figura 4.3: Parafuso da extrusora dupla rosca..... | 26 |
| Figura 5.1: Difratoograma da Mg-Bentonita, com picos correspondentes a esmectita (Sme), caulinita (Kln), anatásio (Ant), hematita (Hem), K-feldspato (Kfs)..... | 29 |
| Figura 5.2: Difratoogramas das amostras de referência (SWy-2 e SAz-1) e Mg-Bentonita natural (N) e ativada (A), com picos de esmectita (Sme), illita (Ill), quartzo (Qtz), K-feldspato (Kfs), anatásio (Ant) e hematita (Hem)..... | 30 |
| Figura 5.3: 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)..... | 31 |
| Figura 5.4: Análise termodiferencial e termogravimétrica da Mg-Bentonita..... | 32 |
| Figura 5.5: Curvas de DTA da Mg-Bentonita, SWy-2 e SAz-1..... | 33 |
| Figura 5.6: Espectro de infravermelho da Mg-Bentonita, SAz-1 e SW-2..... | 34 |
| Figura 5.7: Espectro de infravermelho das amostras Formosa SAz-1 e SW-2..... | 35 |
| Figura 5.8: Difratoogramas das argilas organofílicas com DTMA..... | 39 |
| Figura 5.9: Difratoogramas das argilas modificadas com HDTMA..... | 39 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.10: Espectroscopia na Região do Infravermelho das Argilas intercaladas com DTMA, incluindo a Cloisite 10A e Cloisite 15A..... | 43 |
| Figura 5.11: Espectros de Infravermelho das argilas organofílicas com HDTMA, incluindo a Cloisite 10A e Cloisite 15A..... | 43 |
| Figura 5.12. Curvas de DTA da Mg-Bentonita Natural, Ativada e das argilas organofílicas intercaladas com DTMA e HDTMA, incluindo a Cloisite 10A e Cloisite 15A..... | 47 |
| Figura 5.13: Difractogramas das misturas de PMMA/argila organofílica intercalada com DTMA..... | 51 |
| Figura 5.14: Difractogramas das misturas de PMMA/argila organofílica intercalada com HDTMA..... | 51 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1: Reserva e Produção Mundial..... | 5 |
| Tabela 3.2: Principais Estatísticas – Brasil..... | 6 |
| Tabela 3.3: Frequências de vibração simétrica e assimétrica da cadeia alifática de argilas organofílicas observadas por espectroscopia na região de Infravermelho..... | 15 |
| Tabela 3.4: Principais aplicações de Nanocompósitos Polímero-Argila (NPA)..... | 19 |
| Tabela 4.1: Nomenclatura das argilas organofílicas..... | 25 |
| Tabela 4.2: Nomenclatura dos Nanocompósitos..... | 27 |
| Tabela 5.1: Principais perda de massa de Mg-Bentonita e Padrões de Referência..... | 34 |
| Tabela 5.2: Composição química da Mg-Bentonita e das amostras de referência..... | 36 |
| Tabela 5.3: Cátions trocáveis e capacidade catiônica da Mg-Bentonita..... | 37 |
| Tabela 5.4: Arranjos estruturais e d_{001} das Argilas Organofílicas..... | 41 |
| Tabela 5.5: Valores de frequência das bandas de estiramento assimétrico das argilas organofílicas intercaladas com DTMA..... | 44 |
| Tabela 5.6: Valores de frequência das bandas de estiramento assimétrico das argilas organofílicas intercaladas com HDTMA..... | 45 |
| Tabela 5.7: Valores de DTA/TG das argilas organofílicas comerciais e Mg-Bentonita natural intercaladas DTMA e HDTMA..... | 48 |
| Tabela 5.8: Valores de DTA/TG das argilas organofílicas comerciais e Mg-Bentonita ativada intercaladas DTMA e HDTMA..... | 48 |
| Tabela 5.9: Espaçamento basal das argilas organofílicas e de seus respectivos nanocompósitos..... | 52 |

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| DEDICATÓRIA..... | iv |
| AGRADECIMENTOS..... | v |
| RESUMO..... | vii |
| ABSTRACT..... | ix |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES..... | xi |
| LISTA DE TABELAS..... | xiii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS..... | 2 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 3.1 BENTONITA..... | 4 |
| 3.1.1 Comercialização Nacional e Mundial..... | 4 |
| 3.1.2 Bentonita Formosa..... | 7 |
| 3.2 ARGILAS ORGANOFÍLICAS..... | 9 |
| 3.2.1 Estrutura..... | 9 |
| 3.2.2 Técnicas Utilizadas para Caracterização..... | 11 |
| a) Difractometria de Raios X..... | 11 |
| b) Análise Térmica..... | 12 |
| c) Espectroscopia na Região do Infravermelho..... | 14 |
| 3.3 NANOCOMPÓSITOS..... | 16 |
| 3.3.1 Métodos de Preparação..... | 17 |
| a) Intercalação por solvente..... | 17 |
| b) Polimerização <i>in situ</i> | 18 |
| c) Intercalação no estado Fundido..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.2 Aplicações..... | 18 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 20 |
| 4.1 MATERIAIS..... | 20 |
| 4.1.1 Mg-Bentonita..... | 20 |
| 4.1.2 Sais quaternários de Amônio..... | 20 |
| 4.1.3 Polimetilmetacrilato de Metila (PMMA)..... | 21 |
| 4.1.4 Amostras de Referência..... | 21 |
| a) Bentonitas Norte Americanas..... | 21 |
| b) Argilas Organofílicas Comerciais..... | 21 |
| 4.2 MÉTODOS..... | 21 |
| 4.2.1 Fracionamento da Mg-Bentonita: Obtenção da Fração Argila..... | 21 |
| 4.2.2 Teste de Lâmina Orientada..... | 22 |
| 4.2.3 Teste de Saturação de Hofmann-Klemen..... | 23 |
| 4.2.4 Tratamento com Carbonato de Sódio (Ativação)..... | 23 |
| 4.2.5 Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica (CTC)..... | 24 |
| 4.2.6 Obtenção das Argilas Organofílicas..... | 24 |
| 4.2.7 Síntese de Nanocompósitos: Mg-Bentonita/PMMA..... | 25 |
| a) Preparação das Misturas Mg-Bentonita/PMMA..... | 25 |
| b) Extrusão..... | 26 |
| c) Injeção..... | 26 |
| 4.2.8 Caracterização da Bentonita Formosa, Argilas de referência, Argilas Organofílicas e Nanocompósitos..... | 27 |
| a) Difractometria de Raios-X (DRX)..... | 27 |
| b) Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)..... | 28 |
| c) Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)..... | 28 |
| d) Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)..... | 28 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA..... | 29 |
| 5.1.1. Caracterização Mineralógica..... | 29 |
| a) Identificação dos Minerais Constituintes..... | 29 |
| b) Estabilidade Térmica..... | 32 |
| c) Tipos de Ligações..... | 34 |
| 5.1.2 Caracterização Química..... | 36 |
| a) Análise Química..... | 36 |
| b) Capacidade de Troca Catiônica..... | 37 |
| 5.2 SÍNTESES DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS..... | 38 |
| 5.2.1. Arranjo Estrutural das Cadeias Alquila..... | 38 |
| 5.2.2. Identificação Conformacional dos Compostos Orgânicos Intercalados..... | 42 |
| 5.2.3 Estabilidade Térmica..... | 46 |
| 5.3 NANOCOMPÓSITOS PÓLÍMERO/ARGILA ORGANOFÍLICA..... | 50 |
| 5.3.1 Identificação do Tipo de Estrutura..... | 50 |
| CONCLUSÃO..... | 53 |
| REFERÊNCIA..... | 55 |

1. INTRODUÇÃO

As argilas bentoníticas apresentam predominantemente, argilominerais do grupo esmectita, da espécie montmorillonita. Essas argilas são formadas pela alteração química de cinzas, tufos ou vidro vulcânicos, em condições subaquosas (fluviais ou marinhas) ou hidrotermais. De acordo com o cátion predominante no espaço intercamada da esmectita, a bentonita pode ser classificada como Sódica, Cálcica, Magnésiana, etc. (Christidis & Huff, 2009; CMS, 2013).

As argilas bentoníticas possuem vasta aplicabilidade na indústria, como em fluidos de perfuração, processos de fundição e, mais recentemente, na síntese de nanocompósitos (Eisenhour & Brown, 2009; Magalhães *et al.*, 2013).

A exploração nacional de argilas bentoníticas concentra-se na região de Boa Vista, no estado da Paraíba, que é responsável por mais de 80% da produção interna. No Brasil não há depósitos de bentonitas sódicas, e em Boa Vista as diferentes variedades são classificadas como cálcicas. Porém, para muitas aplicações, bentonitas naturalmente cálcicas necessitam ser ativadas com carbonato sódio. O valor agregado ao produto final com o aumento da etapa de ativação faz com que a bentonita bruta, comercializada por 15,17 R\$/t passe para 363,01 R\$/t (DNPM, 2012).

Após cinquenta anos de intensa exploração das reservas bentoníticas na região de Boa Vista, alguns tipos de bentonita de melhor propriedade tecnológica estão exaurindo (Amorim *et al.*, 2004). Assim, faz-se necessário a busca por novas reservas bentoníticas em outros estados brasileiros.

Paz *et al.* (2012) descreveram uma nova ocorrência de argila bentonítica na Bacia do Parnaíba, sul do Estado do Maranhão, denominada de Bentonita Formosa. Ela confirmou trata-se de um do tipo magnésiano, o que até então não tinha sido descrito nas reservas bentoníticas brasileiras.

Alguns estudos de aplicação realizados por Paz (2010) mostraram que a Bentonita Formosa apresentou alta capacidade de absorver íons cobre em sua forma natural. Isso é tecnologicamente importante, pois usar o material na forma natural, como por exemplo, em tratamento de efluentes, além de ser ambientalmente correto é economicamente viável por apresentar menor custo.

Porém, para algumas aplicações mais específicas, deve-se introduzir compostos orgânicos na estrutura dos argilominerais. Essa modificação faz com que o caráter hidrofílico

intrínseco do argilomineral mude para hidrofóbico, passando a ser denominada de argila organofílica (Paiva *et al.*, 2008). Essas argilas modificadas são matéria-prima de elevado valor agregado, custando em torno de 6 mil reais a tonelada. Um valor muito superior ao da bentonita comercializada após ativação.

No Brasil a produção de argila organofílica é pequena, contando com a atuação de poucas empresas, como a Spectrochem Ind. e Com. de Aditivos Ltda., de Santa Catarina, que atualmente fornecem argilas organofílicas para os mercados de tintas, graxas e resinas de poliéster. Além da pequena produção nacional, os processos e tensoativos alternativos para a fabricação estão protegidos por patentes, o que dificulta a produção em larga escala (Teixeira Neto *et al.*, 2009). Assim, o desenvolvimento de novas rotas para fabricação de argilas organofílicas em escala industrial é interessante para a economia nacional.

Uma das principais aplicações das argilas organofílicas é na síntese de nanocompósitos, consumindo mais de 70% da produção mundial (Paiva *et al.*, 2008). Universidades e laboratórios brasileiros vêm concentrando seus estudos na utilização de argilas organofílicas comerciais ou argilas bentoníticas já conhecidas no mercado brasileiro como material precursor para aplicação em síntese de nanocompósitos como, Araújo *et al.*, 2006 e 2009; Lopes *et al.*, 2011; Lima *et al.*, 2012; Barbosa *et al.*, 2013; Magalhães *et al.*, 2013, dentre outros. As argilas organofílicas podem fornecer aos plásticos grande melhoria em suas propriedades mecânicas e térmicas, sem aumento significativo da densidade ou diminuição da transparência.

Nesse contexto, este trabalho visa à utilização da Bentonita Formosa na síntese de argilas organofílicas, assim como a sua aplicação em síntese de nanocompósitos poli(metacrilato de metila)-argila.

2. OBJETIVOS

Geral

Avaliar a viabilidade de síntese de argilas organofílicas a partir de uma Mg-bentonita brasileira, denominada Bentonita Formosa, que foi recentemente descrita como ocorrente na Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão, que ainda não é explorada comercialmente, visando à produção de nanocompósitos.

Específicos

- Avaliar a possibilidade da obtenção de argilas organofílicas a partir de uma Mg-Bentonita sem ativação prévia.
- Obter argilas organofílicas empregando os seguintes sais quaternários de amônio: HDTMA, DTMA.
- Comparar as principais características das argilas organofílicas obtidas com e sem ativação sódica.
- Avaliar a viabilidade do emprego das argilas organofílicas obtidas na síntese de nanocompósitos poliméricos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BENTONITA

Segundo o Glossário de 2013 da Clays Minerals Society (CMS, 2013), o termo Bentonita pode ser definido de duas maneiras distintas:

Como termo mineralógico/petroológico, 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. Bentonitas podem conter grãos de minerais acessórios que foram fenocristais na rocha mãe, bem como minerais autigênicos (secundários), tais como K-Feldspato. 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, conceitua bentonita como um material argiloso altamente coloidal e plástico, composto primariamente por argilomineral montmorillonita, que é comumente usado 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 por conter 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).

3.1.1 Comercialização Nacional e Mundial

Segundo o Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), a produção mundial de bentonita em 2011 aumentou 6,5% em relação a 2010. Esse aumento foi

influenciado, especialmente, pelo crescimento na produção nos EUA e na Turquia, principais produtores mundiais de bentonita (Tabela 3.1).

No Brasil, as reservas foram estimadas em 32.095 x 10³ toneladas, concentradas nos seguintes estados: Paraná 49,7%, o estado de São Paulo com 27,7%, Paraíba (11,6%), Bahia (9,3%) e o Rio Grande do Sul (2,2%).

Tabela 3.1: Reserva e Produção Mundial

| Discriminação | Reservas (10 ³ t) | | Produção (t) | |
|---|--|---------------------|---------------------|---------------|
| | 2011 ^(p) | 2010 ^(r) | 2011 ^(p) | % |
| Países | | | | |
| Brasil ⁽¹⁾ | 32.095 | 217.926 | 329.168 | 2,89% |
| Estados Unidos ⁽²⁾ | | 4.630.000 | 4.950.000 | 43,44% |
| Grécia ⁽³⁾ | | 850.000 | 890.000 | 7,81% |
| Turquia | As reservas mundiais de Bentonita são | 1.200.000 | 1.500.000 | 13,16% |
| Itália | abundantes. | 111.000 | 115.000 | 1,01% |
| Alemanha ⁽²⁾ | | 350.000 | 360.000 | 3,13% |
| Outros países | | 3.329.000 | 3.500.000 | 28,52% |
| TOTAL | nd | 10.696.428 | 11.394.168 | 100,00 |

Fontes: DNPM/DIPLAM e *USGS-Mineral Commodity Summaries 2011* – Notas: (1) Reservas incluem somente a reserva lavrável e o dado para produção compreende apenas a bentonita beneficiada (bentonita moída seca + bentonita ativada); (2) Produção substituída pelas vendas apuradas do produto; (3) Produção abarca apenas a bentonita bruta; (t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado; nd: dados não disponíveis.

A produção de bentonita bruta no Brasil em 2011 teve um aumento de 6,5% em relação a 2010, alcançando um nível de produção de 566.267 t. A distribuição geográfica destaca os estados da Paraíba (80,21%), Bahia (15,37%), São Paulo (4,17%) e Paraná (0,25%).

A produção de bentonita moída e seca correspondeu a 34.386 t, mostrando uma pequena redução na produção de 1,2% em relação a 2010. Já a bentonita ativada teve uma produção de 294.782 t, com um pequeno crescimento de 1,08% em relação ao ano de 2010 (Tabela 3.2).

Do total produzido de bentonita bruta, a distribuição na indústria foi em beneficiamento da bentonita bruta (80,26%), extração de petróleo/gás (17,7%), refratários (1,5%), construção civil, pelotização e cosméticos (0,54% somados). O Estado da Paraíba foi o principal destino do mineral bruto (98,95%), além do Estado de São Paulo (1,05%).

A produção de bentonita moída e seca destinou-se a extração de petróleo e gás natural com 41,76%, óleos comestíveis com 31,95%, graxas e lubrificantes com 18,82%, fundição com 1,72% e ração animal com 5,75%.

Tabela 3.2: Principais Estatísticas – Brasil

| Discriminação | Unidade | 2009 (r) | 2010 (p) | 2011 | |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------|----------|---------|---------|
| Produção | Bruta (R.O.M.) | t | 264.243 | 531.693 | 566.267 |
| | Comercializada Bruta | t | 76.027 | 101.536 | 98.725 |
| | Moída Seca | t | 28.821 | 34.804 | 34.386 |
| | Comercializada Moída Seca | t | 29.157 | 23.304 | 34.254 |
| | Ativada | t | 189.105 | 291.623 | 329.169 |
| | Comercializada ativada | t | 203.260 | 275.901 | 292.717 |
| | | t | 124.330 | 205.333 | 197.303 |
| Importação | Bentonita Moída Seca NCM's* 25081000 | 103 US\$-FOB | 15.323 | 27.713 | 33.159 |
| | | t | 1.865 | 2.794 | 4.552 |
| | Bentonita Ativada NCM 38029020 | 103 US\$-FOB | 3.286 | 4.849 | 6.771 |
| | | t | 12.118 | 15.530 | 14.915 |
| Exportação | Bentonita Moída Seca NCM's 25081000 | 103 US\$-FOB | 6.737 | 9.129 | 9.575 |
| | | t | 1.878 | 1.038 | 1.134 |
| | Bentonita Ativada NCM 38029020 | 103 US\$-FOB | 375 | 234 | 254 |
| | | t | 344.616 | 490.764 | 512.777 |
| Consumo Aparente (1) | Bentonita Ativada + Moída Seca | t | 344.616 | 490.764 | 512.777 |
| Preços Médios (2) | <i>In natura</i> | R\$/t | 26,82 | 17,61 | 15,17 |
| | Moída Seca | R\$/t | 273,44 | 197,62 | 262,24 |
| | Ativada | R\$/t | 385,18 | 323,04 | 363,01 |

Fontes: DNPM/DIPLAM, SECEX-MDIC. Notas: (1) Produção comercializada + Importação – Exportação de Bentonita Ativada + Moída Seca. (2) Preço médio nominal informado pelas empresas; (p) Preliminar; (r) Revisado; (R.O.M.) – *Runof Mine*; (NCM) Nomenclatura Comum do MERCOSUL. (*) Mudou-se o valor do consumo aparente para o ano de 2008 devido a uma revisão na fórmula do cálculo. Separou-se a substância de cada fase da produção (bruta, moída seca e ativada) e utilizou-se a produção comercializada de cada uma ao invés da produção bruta (R.O.M.) e produção beneficiada.

Os investimentos das empresas na produção de bentonita para o ano de 2011 aumentaram sensivelmente em relação ao ano de 2010, atingindo um valor de R\$ 7.657.760. Esse valor foi aproximadamente 200% superior ao de 2010. Esses investimentos localizaram-se nas seguintes áreas: geologia e pesquisa mineral 4,77%; em infraestrutura, 31,88%; inovações tecnológicas e de sistemas 1,53%; em aquisição e/ou reforma de equipamentos 56,3%; em saúde e segurança do trabalho 3,07% e, em meio ambiente, 1,84% e desenvolvimento da mina, 0,46%. Quanto à distribuição

geográfica, os investimentos localizaram-se principalmente nos seguintes estados: Paraíba 87%, São Paulo 8,51% e Bahia 4,57%. Os investimentos previstos para os próximos três anos na mineração e beneficiamento da bentonita no Brasil foram apurados em R\$ 5.628.000,00.

Segundo Filippou (2011), o setor de mineração não é considerado um setor com grandes padrões de inovação. Ainda segundo o autor, o nível de investimentos em pesquisa e desenvolvimento (P&D) na mineração é baixo, quando comparado com setores inovadores como a indústria farmacêutica ou de telecomunicações. Entretanto, o setor de minerais industriais pode vir a se tornar uma exceção a essa característica do setor mineral, já que, como essa classe de minerais é normalmente insumo para a fabricação de outros bens, a descoberta de novos usos e novas características físico-químicas pode dar acesso a um novo mercado anteriormente inacessível. Logo, investimento em tecnologia e pesquisa para os usos da bentonita poderá melhorar seu desempenho produtivo.

3.1.2 Bentonita Formosa

Uma nova ocorrência de argila bentonítica no Brasil foi descrita por Paz (2010), denominada como Bentonita Formosa, proveniente da alteração (intempérica ou hidrotermal) de basaltos da Formação Mosquito. O principal afloramento onde foi realizada a amostragem está localizado as margens da Rodovia (MA-006, coordenadas 06°25'12'' S e 46°10'52'' W), próximo à cidade de Formosa da Serra Negra, sul do Maranhão (Figura 3.1).

Geologicamente, essa região situa-se no contexto da bacia Paleozóica do Parnaíba, também conhecida como bacia do Maranhão, com uma área de aproximadamente 600.000 m², compreendendo os territórios do Maranhão, Piauí, Tocantins e Ceará (Figura 3.2).

O primeiro estudo nesta área com interesse para bentonitas, incluindo mapeamento geológico e avaliação de minerais industriais que possam contribuir para a indústria, foi realizado pelo Serviço Geológico Brasileiro (Rezende, 1997). Esse autor menciona a ocorrência de depósitos de espessura argilosa sobrejacente à rocha vulcânica, e as interpretou como produtos do intemperismo de basaltos subjacentes.

Neste trabalho mais de 200 ocorrências de argilas foram coletadas e caracterizadas, principalmente por análise de difratometria de Raios X, confirmado que

esmectitas são predominantes nos depósitos argilosos, associadas a diferentes tipos de formações geológicas.



Figura 3.1: Município de Formosa da Serra Negra.

Fonte: Paz 2010



Figura 3.2: Bacia Sedimentar do Parnaíba.

Fonte: Paz, 2010

3.2 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

As 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 *et al.*, 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 *et al.*, 2007).

Por essa mudança, argilas organofílicas são aplicadas em uma variedade de processos indústrias e obtenção de produtos indispensáveis para a vida moderna. Atualmente, a principal aplicação dada as organofílicas é em síntese de nanocompósitos.

3.2.1 Estrutura

As orientações de cadeias orgânicas em argilominerais foram inicialmente deduzidas por Lagaly & Weiss (1969). Esses autores deduziram que dependendo da carga da camada (densidade do cátion interlamelar = densidade do empacotamento do íon alquilamônio) do argilomineral e do comprimento da cadeia do íon orgânico, diferentes disposições de moléculas orgânicas podem ser formadas entre as camadas.

A geometria da superfície e o grau da capacidade de troca catiônica também podem influenciar. Como ilustrado na Figura 3.3, os íons orgânicos podem ficar na posição horizontal sobre a superfície do silicato como uma monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento e do comprimento da cadeia, podem formar estrutura tipo-inclinado denominados de parafina.

Os possíveis ângulos em uma estrutura do tipo parafina, para cada sal quaternário de amônio intercalado pode ser obtido pela equação a seguir:

$$\text{Sen } \alpha = (d-h)/l \quad (1)$$

Onde d é o espaçamento basal, h é a espessura da camada (0.96 nm), l comprimento da cadeia do íon orgânico intercalado (Hu *et al.*, 2013).

Nas camadas pseudotrimolecular, algumas extremidades da cadeia são deslocadas uma acima da outra, de modo que o espaçamento é determinado pela espessura de três cadeias de alquila (Lagaly & Weiss, 1969; Lagaly, 1981, 1986; Bergaya *et al.*, 2006).

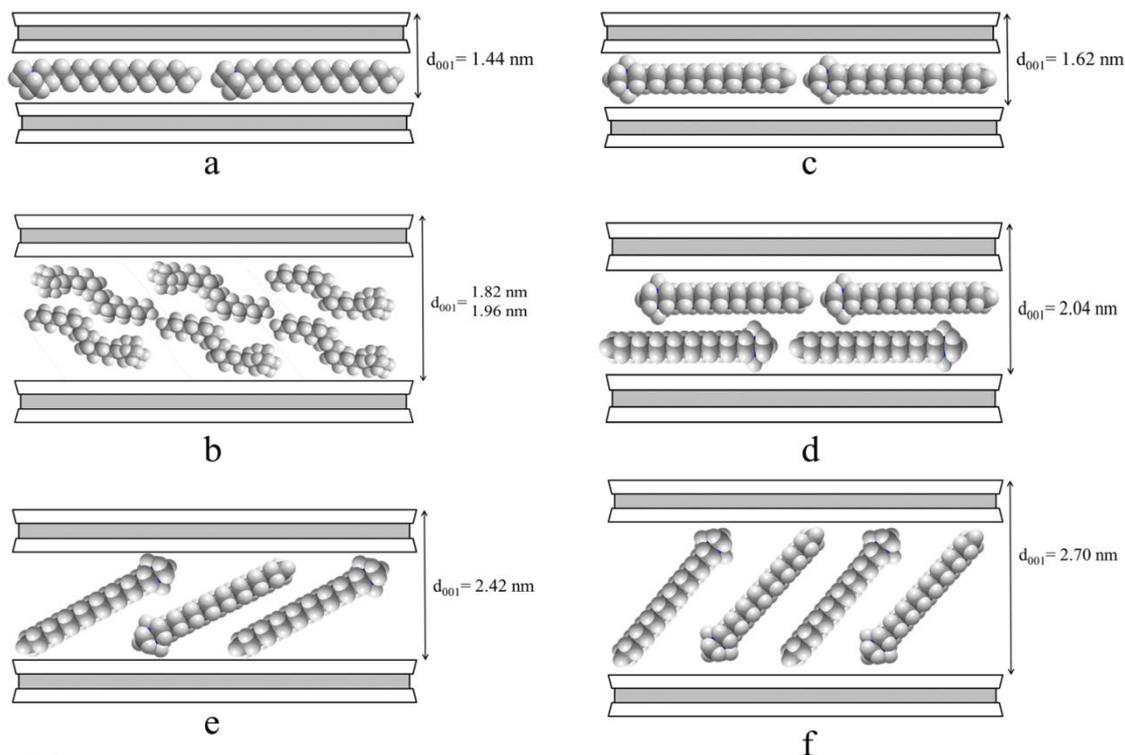


Figura 3.3: Tipos de Arranjos do íon orgânico no espaço intercamada da montmorillonita: (a) e (c) monocamada, (b) e (d) Bicamada, (e) e (f) monocamada tipo parafina (adaptado de Hu *et al.*, 2013).

Adicionalmente, estudos mais recentes estão levando em consideração os tipos de conformações moleculares que os íons orgânicos podem apresentar no espaço interlamelar da montmorillonita. De acordo com He *et al.* (2006), íons HDTMA apresentam dois tipos de configuração molecular: a) o arranjo dos átomos de carbono em ziguezague é perpendicular ao plano da camada da montmorillonita, e b) no outro tipo de configuração, os átomos de carbono em ziguezague encontram-se paralelos ao plano do argilomineral. Para as configurações, perpendicular e paralelo, a extremidade polar do íon possui altura de 0,51 nm e 0,67 nm, respectivamente, e a altura da cadeia alquila é de 0,46 nm e 0,41 nm, respectivamente, como ilustrado na Figura 3.4.

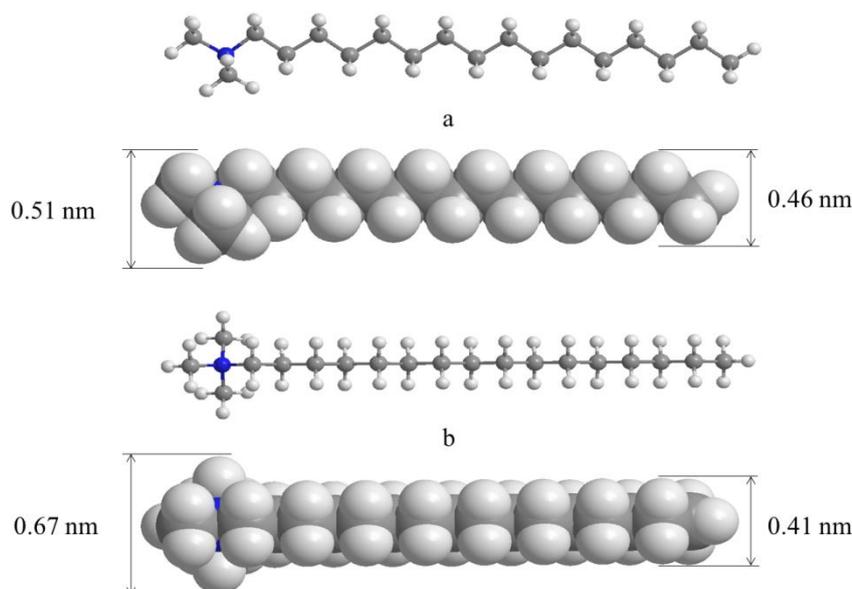


Figura 3.4. Conformação Molecular: a) Plano do arranjo em ziguezague dos átomos de carbono perpendicular ao plano da Montmorillonita; b) Plano dos átomos de carbono paralelos ao plano do argilomineral (adaptado de He *et al.*, 2006).

A determinação do tipo de arranjo na estrutura da argila organofílica é muito importante, pois os tipos de arranjo estrutural, assim como as propriedades obtidas, direcionam a sua aplicabilidade. É o caso de argilas organofílicas aplicadas na síntese de nanocompósitos, em que um arranjo tipo parafina bicamada na estrutura do argilomineral é procurado, por facilitar a esfoliação desse material na matriz polimérica.

As técnicas mais utilizadas para caracterização de argilas organofílicas são Difractometria de Raios X, Espectroscopia na Região do Infravermelho e Análise Térmica (DTA/TG), que serão apresentadas a seguir.

3.2.2 Técnicas Utilizadas para Caracterização

a) Difractometria de Raios X

O principal material de partida para obtenção de argilas organofílicas é a bentonita, devido a sua alta capacidade de troca catiônica. As bentonitas esmectitas apresentam espaçamento basal característico em torno de 1,20 nm a 1,50 nm. Após o processo de intercalação de íons orgânicos, o valor da reflexão d_{001} aumenta, de acordo

com o comprimento da cadeia, carga da camada, cátion presente no espaço interplanar e concentração do íon surfactante (Theng, 1967).

De acordo com Mermut & Lagaly (2001), as estruturas em monocamada são caracterizadas por espaçamentos basais entre 1,35 nm e 1,46 nm. A formação da estrutura em monocamada é impossível se A_c , que é a área de um íon alquilamônio, torna-se maior do que A_e , área equivalente, a área disponível para cada cátion univalente em uma monocamada entre as duas camadas de silicato. Se $A_c > A_e$, as extremidades das cadeias de alquila fariam ultrapassar a monocamada, infringindo o limite $A_c = A_e$. Forma-se dessa maneira bicamadas de íons alquilamônio de superfície plana com espaçamentos basal de cerca de 2,04 nm (Figura 3.5).

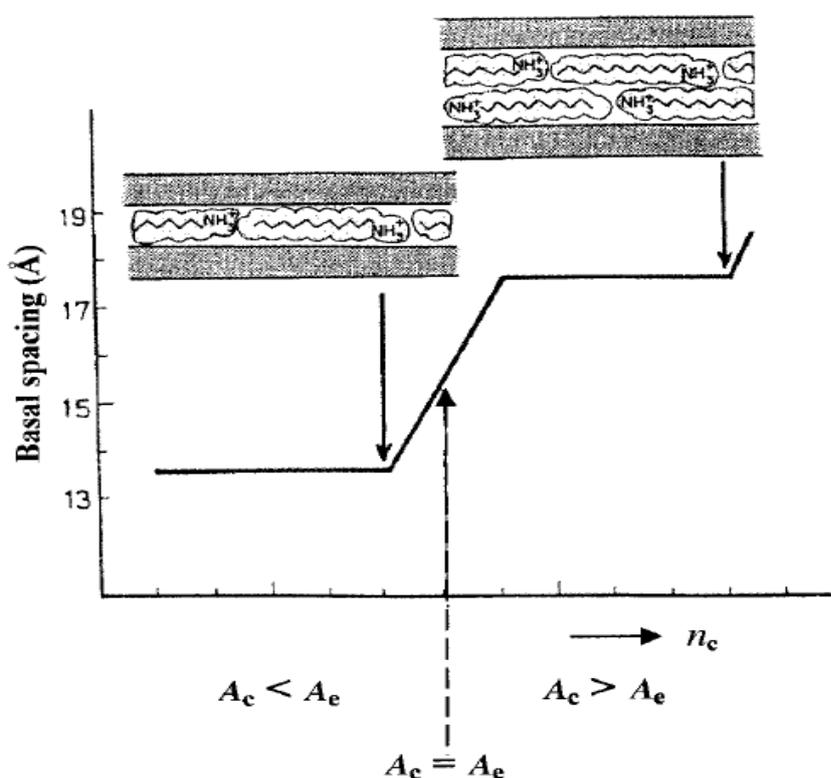


Figura 3.5: Monocamada e bicamada no espaçamento interlamelar da montmorillonita (Mermunt & Lagaly, 2001).

Estruturas de bicamadas ficam instáveis se $A_c > 2A_e$ e a transição da estrutura do tipo bicamada para o tipo pseudotricamada pode ocorrer. Mas como as três camadas de íons alquilamônio são energeticamente instáveis devido à repulsão elétrica, é comum as cadeias alquila formarem estrutura do tipo parafina. Como já foi dito anteriormente, nesses tipos de estrutura, aumentam os ângulos entre os eixos de cadeia e a camada de silicato com a carga da camada. Portanto, o aumento médio no espaçamento basal com

o aumento do comprimento da cadeia do cátion varia com a densidade de carga (Mermunt & Lagaly, 2001).

b) Análise Térmica

Em estudos de caracterização de argilas organofílicas, a análise térmica tem demonstrado que moléculas orgânicas, em diferentes ambientes, apresentam temperaturas de decomposição diferentes (He *et al.*, 2006). Portanto, é possível diferenciar, pela temperatura de decomposição, as moléculas adsorvidas externamente das adsorvidas no espaço interplanar de argilominerais. As curvas de DTA de substâncias orgânicas puras em atmosfera de oxigênio e em atmosfera inerte mostram picos exotérmicos e endotérmicos diagnósticos, respectivamente, associados com combustão, decomposição, desidratação, fusão, vaporização, sublimação e transições no estado sólido.

Quando estas substâncias encontram-se intercaladas em argilominerais, o comportamento pode ser alterado, observando-se o desaparecimento de alguns picos e apresentando um deslocamento na temperatura e na intensidade para outros. Existem três ambientes moleculares em uma argila organofílica: (1) moléculas orgânicas catiônicas intercaladas dentro do espaço interlamelar, ligadas aos sítios de troca por interação eletrostática; (2) moléculas adsorvidas fisicamente na superfície externa da argila; (3) moléculas orgânicas localizadas dentro do espaço interlamelar, ligadas por associação hidrofóbica (forças de van der Waals), às moléculas adsorvidas por interação eletrostática (He *et al.*, 2006; Delbem *et al.*, 2010).

A Análise termodiferencial (DTA) de argilas organofílicas pode ser obtida em atmosfera de oxigênio/ar ou em atmosfera de nitrogênio. Em ar, observam-se picos exotérmicos decorrentes da oxidação da matéria orgânica, enquanto em atmosfera inerte observam-se picos endotérmicos fracos atribuídos à dessorção e pirólise da matéria orgânica. A maioria dos estudos em DTA de argilas organofílicas é feita em ar devido à maior intensidade dos picos obtidos. O DTA em atmosfera inerte é muito útil quando acoplado a outra técnica analítica direta como espectroscopia de Infravermelho ou espectrometria de massa dos gases emanados, obtendo-se uma interpretação precisa das reações térmicas (Cervantes-Uc, 2007).

As curvas termogravimétricas de argilas organofílicas podem ser divididas em três regiões (Yariv, 2004):

1) Região de desidratação da argila – abaixo de 200 ou 250°C. Nesta região, observam-se picos endotérmicos referentes à volatilização da água interlamelar ou externa, fusão, ebulição e evaporação de moléculas orgânicas livres ou fracamente adsorvidas.

2) Região de reações térmicas de material orgânico (250-500°C). Nesta região os tipos de pico, se exotérmico ou endotérmico, dependem da atmosfera utilizada. Em atmosfera oxidante observam-se picos exotérmicos referentes a oxidação da matéria orgânica (H e C) e à formação de carvão. Em atmosfera inerte observam-se picos endotérmicos referentes à evaporação e decomposição dos compostos orgânicos.

3) Região de desidroxilação e recristalização da argila (acima de 500°C). Em atmosfera inerte observam-se picos endotérmicos caracterizando a desidroxilação do argilomineral. Em temperaturas mais elevadas observam-se picos exotérmicos caracterizando a recristalização de meta-fases da argila. Em atmosfera oxidante observam-se picos exotérmicos caracterizando a oxidação de matéria orgânica, cuja oxidação não tenha sido completa.

c) Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região de infravermelho tem sido usada na avaliação da intercalação de moléculas orgânicas em argilominerais, fornecendo informações sobre a conformação e o empacotamento das cadeias. A frequência da banda de estiramento do grupo $-CH_2$ da cadeia alquila da amina é extremamente sensível a mudanças de conformação das cadeias (Vaia *et al.*, 1994).

Segundo Venkataraman (2001), quando há uma interação lateral entre cadeias metilênicas em sítios de adsorção próximos, aparecem duas bandas em 1467 cm^{-1} , região de vibração do metileno; quando as cadeias, na região interlamelar, estão em sítios de adsorção distantes, não há interação lateral, aparecendo uma única banda nesta região. Para um arranjo no qual todas as cadeias alquila estão em posição trans, os modos de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos metileno $-CH_2$ aparecem na faixa $2846-2849\text{ cm}^{-1}$ e $2916-2918\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Para um arranjo menos ordenado, com maior número de isômeros conformacionais do tipo gauche, a posição da

banda fica deslocada para frequências maiores, 2856-2858 cm^{-1} e 2924-2928 cm^{-1} , para os modos de estiramento simétrico e assimétrico. A Tabela 3 ilustra alguns valores típicos para a frequência de vibração dos grupos $-\text{CH}_2$ de cadeias alquilas lineares.

O aumento do confôrmero gauche também reflete no aumento da largura destas bandas. A largura da banda é proporcional ao grau de mobilidade molecular. Diminuindo-se a concentração da amina, aumenta-se a largura da banda (Li, 2003).

Tabela 3.3: Frequências de vibração simétrica e assimétrica da cadeia alifática de argilas organofílicas observadas por espectroscopia na região de Infravermelho.

| Argila | Frequência (cm^{-1}) | Cátion orgânico* | Referência |
|--------------|---------------------------------|------------------|---------------------------|
| Na-Bentonita | 2850, 2924,7 | DODTMA | Vaia <i>et al.</i> (1994) |
| | 2850, 2930 | ODTMA | Xi <i>et al.</i> (2007) |
| | 2848, 2916 | HDTMA | He <i>et al.</i> (2004) |
| | 2850, 2927 | DTMA | Madejová (2003) |
| | 2850, 2918 | HDA | Li <i>et al.</i> (2003) |
| | 2850, 2918 | ODA | Arroyo (2003) |
| | 2849, 2917 | HDTMA | Zhu <i>et al.</i> (2002) |

(*) ODTMA- octadeciltrimetilamônio; DTMA- dodeciltrimetilamônio; HDA- hexadecilamina; ODA- octadecilamina; HDTMA- hexadeciltrimetilamônio.

He *et al.* (2004) mostraram que somente quando as cadeias estão altamente ordenadas (todas em conformação trans) é que se observa as bandas de absorção bem definidas em 2916 cm^{-1} (vibração de estiramento assimétrico do CH_2) e 2848 cm^{-1} (vibração de estiramento simétrico do CH_2), e que a frequência e a largura de banda dos modos de vibração de estiramento simétrico e assimétrico da absorção do CH_2 , localizado dentro da lamela, dependem da concentração do sal de amônio. Para concentrações altas a frequência de absorção se aproxima da frequência do sal de amônio puro.

3.3 NANOCOMPÓSITOS

Por definição, materiais compósitos ou conjugados são materiais artificiais, sólidos, resultantes da combinação de dois ou mais materiais simples que desenvolvem uma fase contínua, e uma fase dispersa, tais como: fibras de vidro, carbono, partículas de sílica em pó e, principalmente, argilominerais. Os materiais compósitos possuem propriedades essencialmente diferentes dos seus componentes individuais (Ruiz-Hitzky, 2003, 2004).

Dentre os vários materiais híbridos orgânico-inorgânico, os nanocompósitos são um grupo emergente que recebeu muita atenção devido ao seu potencial industrial. A definição mais aceita de nanocompósitos é que a fase dispersa tenha no mínimo uma dimensão na escala nanométrica (10^{-9} m) (Ruiz-Hitzky, 2006).

Os nanocompósitos onde há interação de um argilomineral com uma matriz polimérica são um tema antigo, mas que ganhou destaque mais 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 para a recente comercialização de TPO (polipropileno modificado) em peças de automóveis, a interação argila-polímero foi intensamente investigada desde pesquisas básicas, quanto de aspecto tecnológico (Bandosz *et al.*, 1994; Manne *et al.*, 1997; Ondera *et al.*, 2012; Mallakpour & Dinari, 2013; Phama *et al.*, 2014).

A associação dos argilominerais com polímeros origina materiais com diferentes estruturas (Figura 3.6). 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).

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 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 somente se os argilominerais forem previamente modificados por troca com íons alquilamônio (argilas organofílicas) ou por espécies adequadas (Xue and Pinnavaia, 2007).

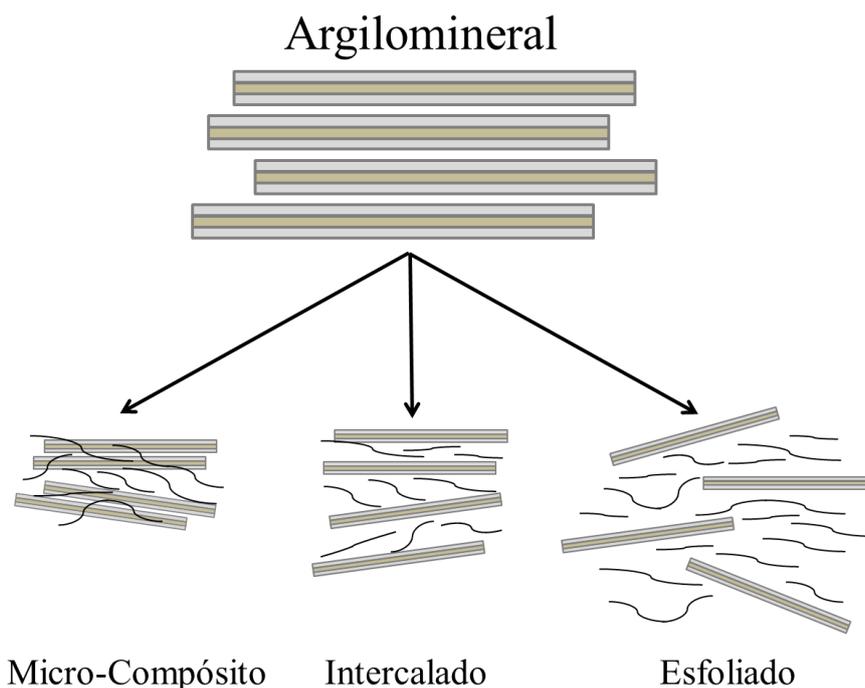


Figura 3.6: Diferentes estruturas proposta para a interação de argilominerais e polímeros (adaptado de Ruiz-Hitzky & Van Meerbeek, 2006)

3.3.1 Métodos de Preparação

a) Intercalação por solvente

Neste método, o polímero tem que 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 com preocupações ambientais por se tratar de um solvente tóxico. 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 e Pinnavaia, 2007).

b) Polimerização *in situ*

Neste tipo de síntese, 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 (Usuki *et al.*, 1993). Nanocompósitos Epóxi, poliolefinas, poliestireno e poliamida também foram produzidos usando polimerização *in situ* (Xue e Pinnavaia, 2007). A principal vantagem é a facilidade de pré-intercalação ou pré-esfoliação da argila com um polímero precursor, em relação ao polímero em si.

c) Intercalação no estado Fundido

Neste processo, o polímero e a argila são misturados a uma temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero (Vaia *et al.*, 1993). 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 (Xue e Pinnavaia, 2007). Para nanocompósitos de poliolefinas, por exemplo, anidrido maleico é enxertado primeiro para aumentar a compatibilidade.

3.3.2 Aplicações

As aplicações para nanocompósitos poliméricos de argila são amplas, e os materiais têm um impacto comercial promissor. Inúmeras patentes foram registradas em áreas como, 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.

Uma classe de argilas organofílicas direcionadas para fabricação de nanocompósitos é comercializada como 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).

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 3.4.

Tabela 3.4: Principais aplicações de Nanocompósitos Polímero-Argila (NPA).

| 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 | | Kabelwerk Eupen AG |

Fonte: Esfandiari *et al.* (2008); Carrado & Comadel 2009.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Mg-Bentonita

Uma quantidade de ~40 kg de Bentonita Formosa foi coletada no mesmo local descrito e amostrado pela primeira vez por Paz (2010 e 2012). 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.

Em laboratório, a amostra inicial (~40kg) foi homogeneizada 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 **Mg-Bentonita**. Vários procedimentos de modificação foram utilizados e cada novo produto gerado receberá o nome da Mg-bentonita seguido de um termo relacionado ao procedimento de modificação. Quando se tratar da Mg-bentonita sem modificação, será utilizado o termo **Mg-Bentonita natural**. Na caracterização mineralógica e determinação dos argilominerais presentes foram utilizados os termos mineralógicos Mg-esmectita e Mg-montmorillonita, quando necessário.

4.1.2 Sais quaternários de Amônio

Os íons orgânicos utilizados para a síntese das argilas organofílicas foram o Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) e Brometo dodeciltrimetilamônio (DTMA) da marca Merck Shouchardt.

4.1.3 Polimetilmetacrilato de Metila (PMMA)

O polímero utilizado neste trabalho foi o acrílico denominado de Poli(metacrilato de metila) de cor cristal, proveniente da UNIGEL PLÁSTICOS.

4.1.4 Amostras de Referência

Quatro amostras de referência foram utilizadas neste trabalho: duas Argilas bentoníticas norte americanas, e duas argilas organofílicas comerciais, descritas a seguir.

a) Bentonitas Norte Americanas

As amostras SWy-2 (Na-bentonita) e SAz-1 (Ca-bentonita) são padrões internacionais de bentonitas, e foram adquiridas do Banco de Padrões da CMS (Clay Minerals Society).

b) Argilas Organofílicas Comerciais

A amostra Cloisite 15A e 10A são argilas organofílicas comercializadas mundialmente pela Southern Clay Products, INC.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Fracionamento da Mg-Bentonita: Obtenção da Fração Argila

Uma alíquota de 100g da Mg-Bentonita foi dispersa em bécker com água destilada e agitada manualmente por 15 minutos em ultrassom. Em seguida, o material foi lavado em peneira de 200 mesh até que toda fração silte e argila fosse retirada e apenas a fração areia ficasse retida na peneira. Em seguida, o sobrenadante contendo silte + argila foi centrifugado a 1000 rpm por 2 minutos. O decantado (silte) foi

separado e o sobrenadante (argila) foi centrifugado, desta vez a 2000 rpm por 10 minutos. A argila depositada no fundo da proveta foi utilizada para confecção das lâminas orientadas, descritas a seguir.

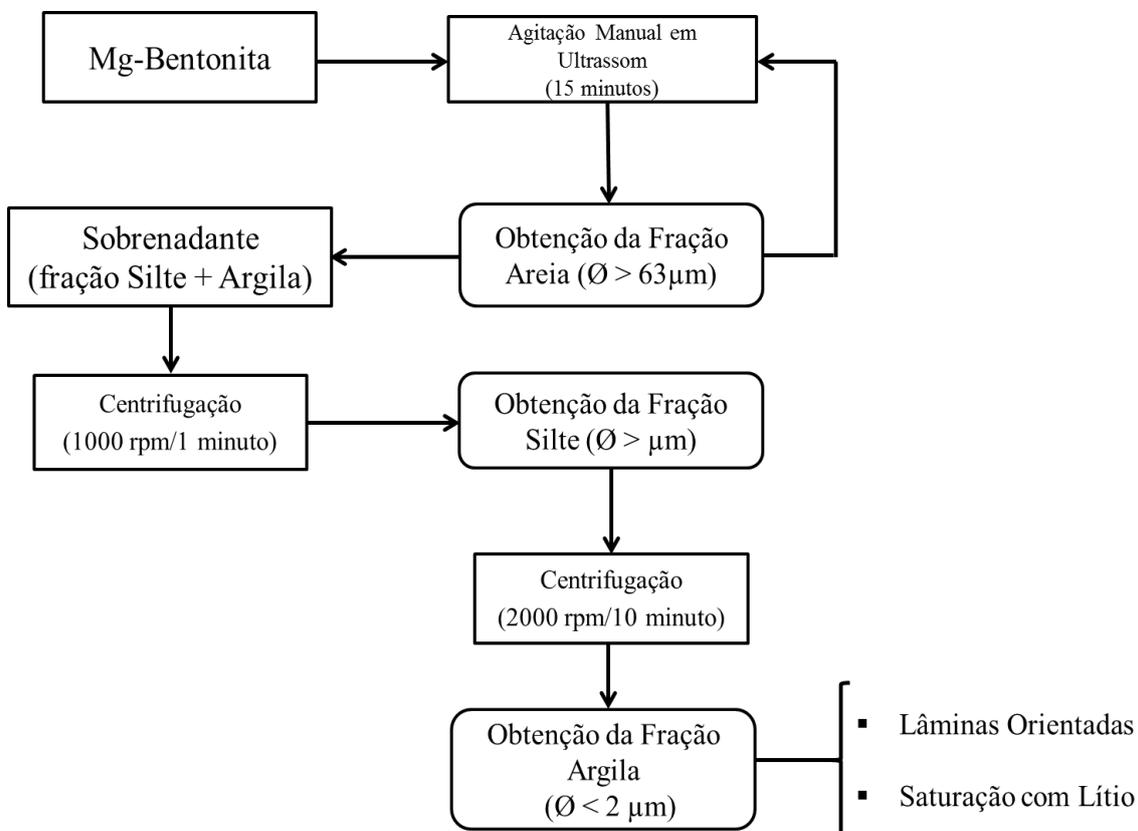


Figura 4.1: Fluxograma para obtenção da fração argila para teste de lâmina orientada e Tratamento de Hofmann-Klemen.

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

4.2.3 Teste de Saturação de Hofmann-Klemen

Uma quantidade de 63,58 g de Cloreto de Lítio foi solubilizado 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, sedimentado, 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 16 h. Análise de difratometria de Raios-X foi realizada para cada etapa do tratamento.

4.2.4 Tratamento com Carbonato de Sódio (Ativação)

Uma quantidade de 2,5 Kg de Mg-Bentonita foi separada para tratamento com carbonato de sódio. Para isso, foi preparada uma solução de Na₂CO₃ com volume de 1000 mL e concentração de 1,89 M. A argila foi misturada a solução, obedecendo à proporção de 100 meq de Na⁺/100g de argila. A mistura foi homogeneizada manualmente e, em seguida, envelhecida por 7 dias em câmara úmida a 100 % de umidade relativa. O material foi agitado, diariamente, por 1 minuto. Após os sete dias, o material foi seco a 60 °C e pulverizado em almofariz. Ao longo deste trabalho, foi adotada a nomenclatura **Mg-Bentonita-A** (A, de ativação), para amostras que tiveram esse tipo de tratamento.

4.2.5 Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica (CTC)

Os valores dos cátions trocáveis (Ca^{2+} e Mg^{2+}) foram obtidos pelo método complexométrico com emprego de EDTA como titulante e negro de eriocromo-T como indicador. Para os cátions (K^+ e Na^+) foi empregado o método direto por fotômetro de chama da marca BENFER, modelo BFC 150). A capacidade de troca catiônica foi obtida pela soma dos teores dos cátions trocáveis ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$).

4.2.6 Obtenção das Argilas Organofílicas

Para a obtenção das argilas organofílicas, utilizou-se tanto a Mg-Bentonita natural como a ativada. Uma quantidade de 100 g de cada (natural e ativada) foi misturada a 700 ml de água em reator de vidro sob agitação vigorosa por 2 horas.

Após esse período, os dois tipos de surfactantes utilizados neste trabalho foram adicionados: HDTMA e DTMA nas concentrações de 0,7, 1,0 e 1,5 vezes a capacidade de troca catiônica efetiva da Mg-Bentonita. O material ficou sob agitação por 8 horas. As reações foram realizadas sob duas temperaturas distintas: 25°C e 80 °C.

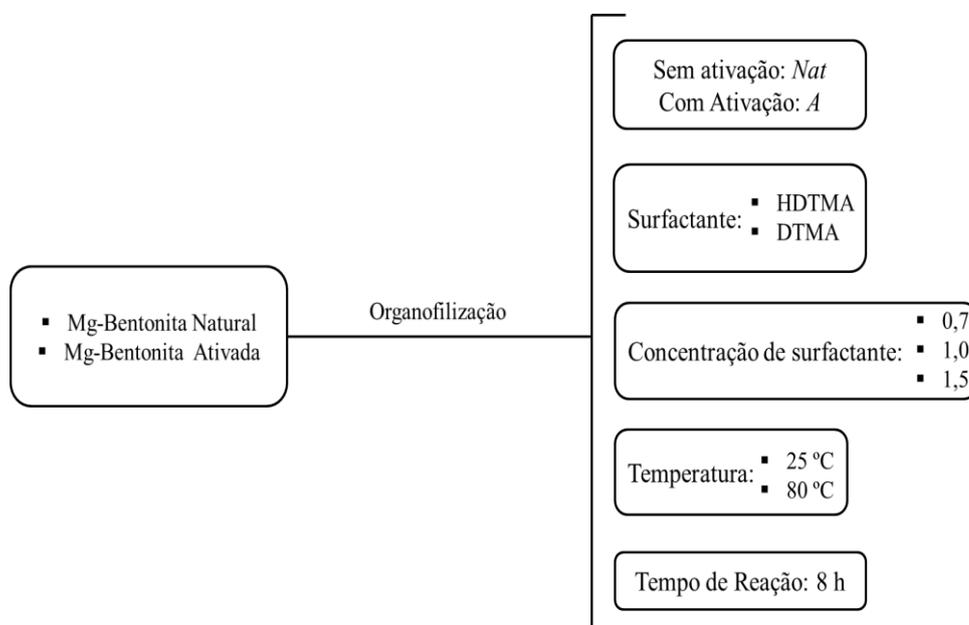


Figura 4.2: Condições de síntese: Argilas Organofílicas.

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). A Figura 4.2 apresenta esquematicamente as condições utilizadas para síntese das argilas organofílicas.

A partir da variação de todas essas condições (tratamento do material de partida, sal orgânico, concentrações e temperatura), 24 diferentes produtos (argilas organofílicas) foram obtidos, cuja nomenclatura está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Nomenclatura das argilas organofílicas

| Mg-Bentonita | Surfactante | Concentração [C]*CTC | Temperatura (°C) | Argila Organofílica |
|----------------|-------------|----------------------|------------------|---------------------|
| <i>Natural</i> | DTMA | 0,7 | 25 | 0,7-ND25 |
| | | | 80 | 0,7-ND80 |
| | | 1,0 | 25 | 1,0-ND25 |
| | | | 80 | 1,0-ND80 |
| | | 1,5 | 25 | 1,5-ND25 |
| | | | 80 | 1,5-ND80 |
| <i>Ativada</i> | DTMA | 0,7 | 25 | 0,7-AD25 |
| | | | 80 | 0,7-AD80 |
| | | 1,0 | 25 | 1,0-AD25 |
| | | | 80 | 1,0-AD80 |
| | | 1,5 | 25 | 1,5-AD25 |
| | | | 80 | 1,5-AD80 |
| <i>Natural</i> | HDTMA | 0,7 | 25 | 0,7-NH25 |
| | | | 80 | 0,7-NH80 |
| | | 1,0 | 25 | 1,0-NH25 |
| | | | 80 | 1,0-NH80 |
| | | 1,5 | 25 | 1,5-NH25 |
| | | | 80 | 1,5-NH80 |
| <i>Ativada</i> | HDTMA | 0,7 | 25 | 0,7-AH25 |
| | | | 80 | 0,7-AH80 |
| | | 1,0 | 25 | 1,0-AH25 |
| | | | 80 | 1,0-AH80 |
| | | 1,5 | 25 | 1,5-AH25 |
| | | | 80 | 1,5-AH80 |

4.2.7 Síntese de Nanocompósitos: Mg-Bentonita/PMMA

a) Preparação das Misturas Mg-Bentonita/PMMA

Das 24 argilas organofílicas produzidas, 4 foram selecionadas para utilização como carga em síntese de nanocompósitos, em função, principalmente, dos resultados da expansão da distância interplanar (d_{001}), obtidos por DRX, e que serão apresentados no item 5.3.

As 4 argilas organofílicas 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 ao polímero nas porcentagens de 1%, 3% e 10% 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.

b) Extrusão

As misturas de Mg-Bentonita/PMMA e PMMA puro foram processadas em extrusora de rosca dupla co-rotacional ($d = 16$ mm e $l/d = 40$), pertencente ao laboratório de Polímeros da UFRN, da marca AX Plásticos Máquinas Técnicas LTDA, usando temperatura de 100 °C na zona de alimentação e 100/170/170/180/190/200/200/200 nas zonas subsequentes com velocidade de 300 rpm e alimentação de 30 rpm. A Figura 4.4 apresenta as zonas de temperatura assim como o perfil da rosca utilizada na extrusora.

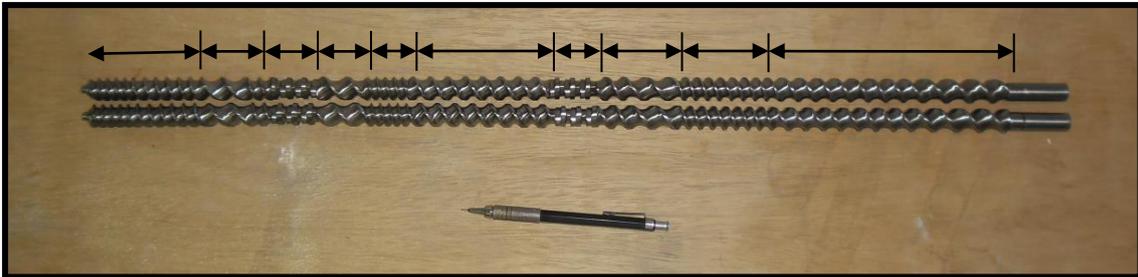


Figura 4.3: Roscas da extrusora.

c) Injeção

Os materiais granulados obtidos na extrusora foram injetados em máquina de injeção Arburg, modelo All Rounder 270S 400-100) no laboratório da EMBRAPA Instrumentação (São Carlos, SP) 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: $T_1 = 210$ °C, $T_2 = 220$ °C, $T_3 = 230$ °C, $T_4 = 240$ °C, $T_5 = 240$ °C.
- Temperatura do molde: $T_{molde} = 40$ °C

- Massa da cavidade: 25 g
- Força máxima de fechamento: $F_{\text{máx}} = 400 \text{ kN}$
- Tempo de resfriamento: $t_{\text{resf}} = 35 \text{ seg}$

Foram obtidas 12 misturas poliméricas, denominadas de acordo com a porcentagem de argila organofílica utilizada, assim como o tipo de sal quaternário de amônio intercalado na Mg-Bentonita (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Nomenclatura dos Nanocompósitos

| Mistura | CONCENTRAÇÃO | Nanocompósito |
|------------------------|--------------|---------------|
| PMMA PURO | 100% | PMMA100 |
| PMMA/10H (1,0-AH25) | 99/1 | 10H1P |
| | 97/3 | 10H3P |
| | 90/10 | 10H10P |
| PMMA/15H (1,5-NH25) | 99/1 | 15H1P |
| | 97/3 | 15H3P |
| | 90/10 | 15H10P |
| PMMA/10D (1,0-AD80) | 99/1 | 10D1P |
| | 97/3 | 10D3P |
| | 90/10 | 10D10P |
| PMMA/15D (1,5-ND25) | 99/1 | 15D1P |
| | 97/3 | 15D3P |
| | 90/10 | 15D10P |

4.2.8 Caracterização da Bentonita Formosa, Argilas de referência, Argilas Organofílicas e Nanocompósitos

a) Difractometria de Raios-X (DRX)

A amostra representativa, argila organofílicas e nanocompósitos 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 Mg-Bentonita Natural e Ativada, Argilas Organofílicas e Nanocompósitos: Varredura 2° a $70^\circ 2\theta$ e tempo/passos 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 2θ , tempo/passo de 10s; fenda divergente de $1/8^\circ$ e anti-espalhamento de $1/4^\circ$; 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 Fluorescência de Raios-X, utilizando espectrômetro WDS seqüencial, modelo *Axios Minerals* da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 kW. A amostra foi analisada por preparação de: Disco Fundido: 1 g de amostra + 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), mistura fundida a 1000°C por 10 min. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da PANalytical.

c) Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (DTA/TG)

As medidas 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 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e alumina calcinada como referência.

d) Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As análises foram realizadas em um Espectrômetro da marca Thermo, modelo IR100, na região espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ a 64 scans com resolução de 4 cm^{-1} e amostra preparada em pastilha com KBr com razão de 1 mg de amostra para 150 mg de KBr.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA Mg-BENTONITA

5.1.1. Caracterização Mineralógica

a) Identificação dos Minerais Constituintes

Os minerais identificados por Difractometria de Raios-X na Mg-Bentonita serão descritos a seguir. O mineral dominante é um argilomineral do grupo das esmectitas, com os picos principais em 1,53 nm (d_{001}), 0,445 nm e 0,149 nm. Este último pico está relacionado à reflexão 060, que caracteriza a esmectita como dioctaédrica, o que já havia sido descrito por Paz (2010). Outros minerais também foram identificados em menor quantidade, como: Caulinita (0,72nm), Hematita (0,270 nm, 0,251 nm, 0,169 nm), K-feldspato (0,423nm e 0,379 nm) e Anatásio (0,351 nm e 0,189 nm) (Figura 5.1).

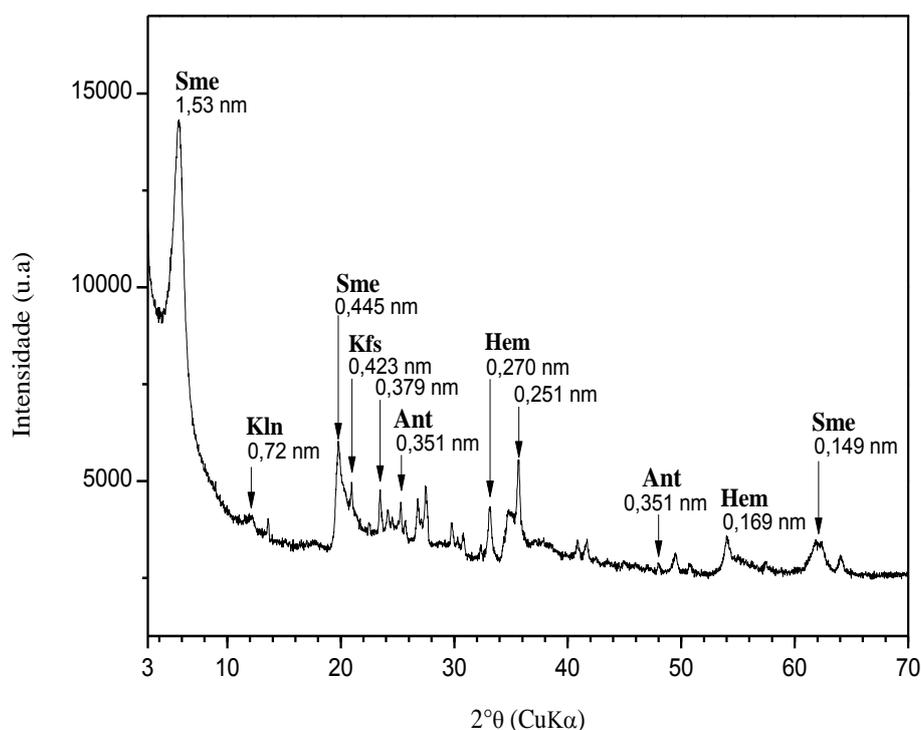


Figura 5.1: Difratograma da Mg-Bentonita, com picos correspondentes a esmectita (Sme), caulinita (Kln), anatásio (Ant), hematita (Hem), K-feldspato (Kfs).

A Mg-Bentonita foi comparada com duas amostras de referência conhecidas internacionalmente, a SWy-2 que representa uma bentonita tipicamente sódica e SAz-1 que é uma bentonita cálcica (Figura 5.2). Tanto a Mg-Bentonita como a SAz-1 apresentaram pico intenso da reflexão basal d_{001} em aproximadamente 1,52nm, enquanto a SWy-2 apresentou pico de 1,24 nm. Segundo Yildiz & Kuscü (2007), picos entre 1,48nm e 1,55nm indicam presença de Ca-Mg-montmorillonita, como é o caso de Mg-Bentonita e SAz-1, e picos em aproximadamente 1,25 nm indicam presença de Na-smectita, como no caso de SWy-2. Adicionalmente, Ca-Mg-montmorillonitas ativadas também podem apresentar $d_{001} \sim 1,25$ nm, confirmando a troca do cátion Mg^{2+} e/ou Ca^{2+} por Na^+ no espaço interlamelar.

Em todas as amostras foram identificados picos da esmectita em 0,47 nm e 0,149 nm, que são espaçamentos basais das reflexões d_{100} e d_{060} , respectivamente. As amostras também apresentaram outros minerais como illita, caulinita, K-feldspato, quartzo e hematita em menor quantidade, considerados impurezas nas bentonitas.

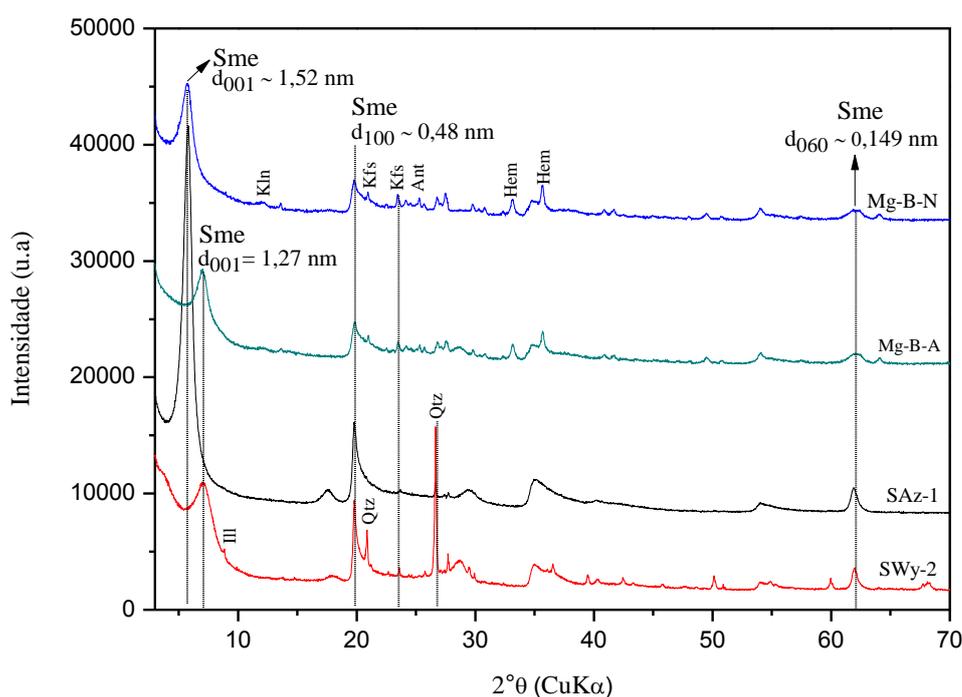


Figura 5.2: Difratogramas das amostras de referência (SWy-2 e SAz-1) e Mg-Bentonita natural (N) e ativada (A), com picos de esmectita (Sme), illita (Ill), quartzo (Qtz), K-feldspato (Kfs), anatásio (Ant) e hematita (Hem).

A análise da reflexão (060) revela apenas o tipo octaédrico: 1,49 a 1,50 nm para as dioctaédricas e 1,53-1,54 nm para as trioctaédricas (Moore & Reynolds, 1997). Para confirmar a espécie dioctaédrica presente, no caso, a série montmorillonita-beidelita, foi

realizada a análise por DRX da lâmina orientada (fração argila) e tratamento de saturação com Li (Hofmann & Klemen, 1950) (Figura 5.3).

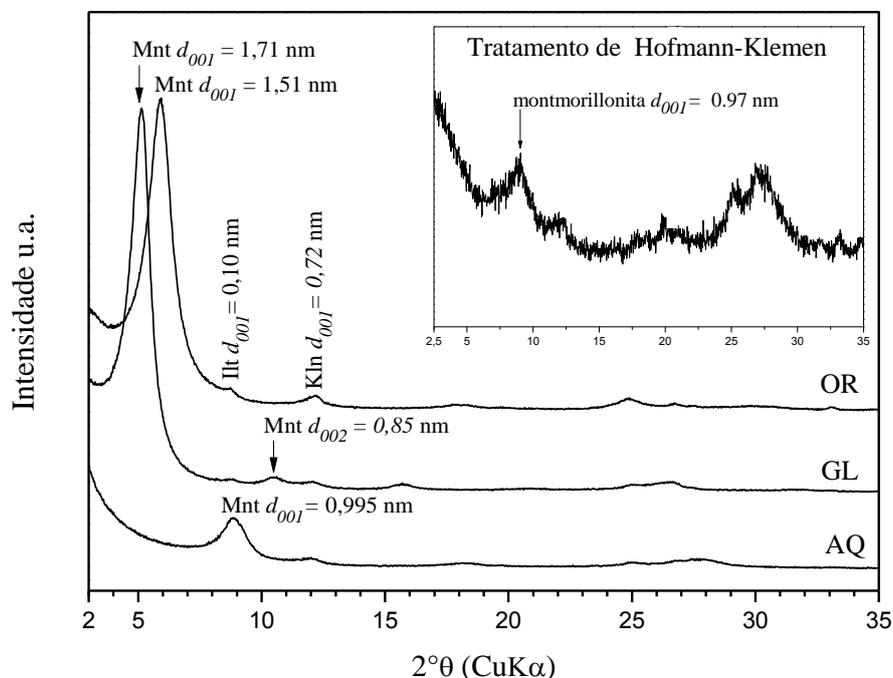


Figura 5.3: Difratograma da fração argila em lâmina orientada, glicolada, aquecida e após tratamento de Hofmann-Klemen, apresentando picos de montmorillonita (Mnt), illita (Ill) e caulinita (Kln).

O difratograma da lâmina orientada apresentou picos na reflexão d_{001} de montmorillonita, illita e caulinita com valores de 1,51 nm, 1,0 nm e 0,72 nm respectivamente. Nota-se a presença do pico de pequena intensidade da illita, que não havia sido identificada na amostra total, em função da baixa concentração. Após a amostra ser submetida à saturação com etilenoglicol, observou-se o deslocamento do pico de 1,51 nm para 1,71 nm e a presença de pico na reflexão d_{002} de 0,85 Å, indicando uma esmectita regular. Com aquecimento, houve o deslocamento do pico principal da Montmorillonita para 0,995 nm devido ao colapso da estrutura.

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, os cátions desse metal migram para a folha octaédrica, neutralizando a carga originada pela substituição isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} , fazendo com que a montmorillonita perca seu caráter expansivo, e formando uma estrutura tipo

pirofilita (Greene-Kelly, 1952). Foi o que aconteceu com a Mg-Bentonita do presente trabalho. Após a saturação com o Li, o valor de d_{001} de aproximadamente 0,97 nm confirmou tratar-se de uma montmorillonita.

b) Estabilidade Térmica

A curva termodiferencial da Mg-Bentonita (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 extérmica 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%.

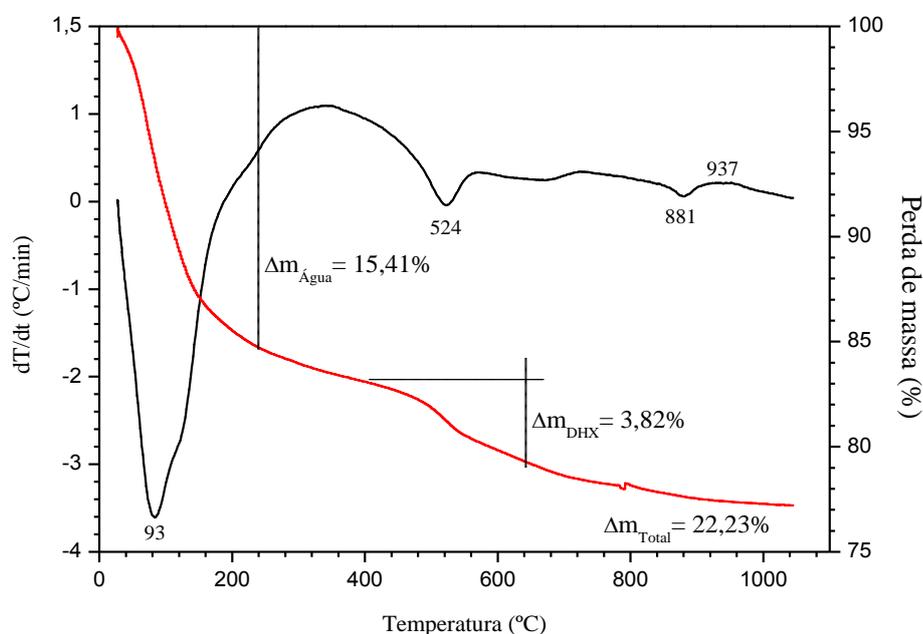


Figura 5.4: Análise termodiferencial e termogravimétrica da Mg-Bentonita.

Na figura 5.5 apresentam-se os resultados de análise térmica da Mg-Bentonita comparada com as amostras de referência. Observa-se que a Mg-Bentonita apresenta o

primeiro pico endotérmico com 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 Mg-Bentonita, SAz-1 e SWy-2, respectivamente.

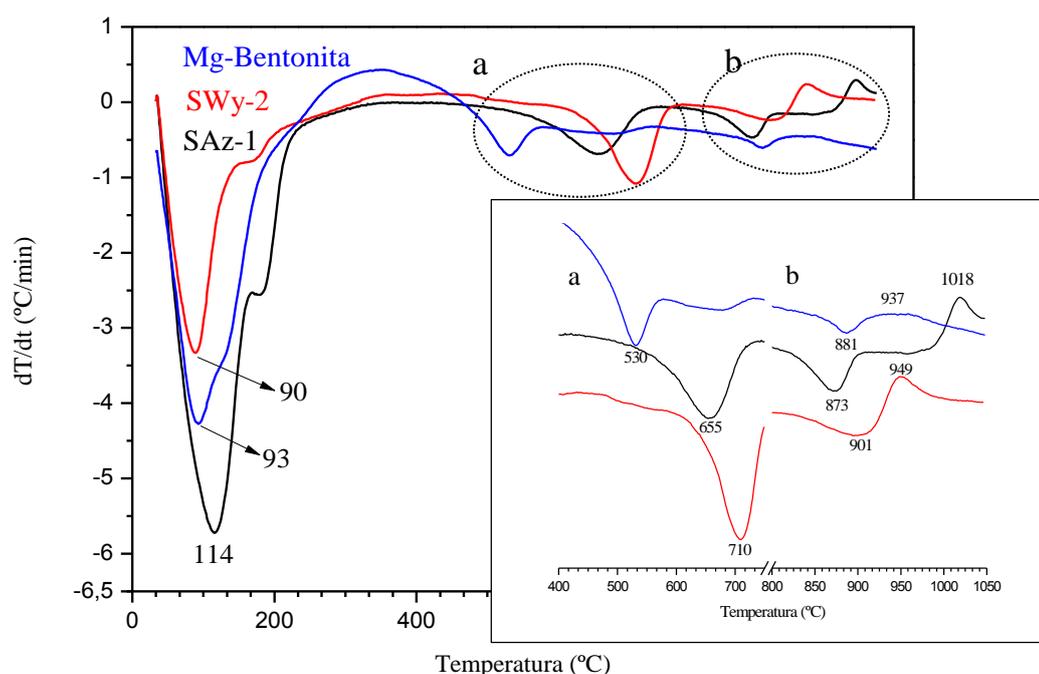


Figura 5.5: Curvas de DTA da Mg-Bentonita, SWy-2 e SAz-1.

A baixa temperatura endotérmica por desidroxilação apresentado pela Mg-Bentonita é atribuída por Paz *et al.* (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 a Mg-Bentonita, 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.

As principais perdas de massa durante o tratamento térmico da Mg-Bentonita e das referências utilizadas estão apresentadas na Tabela 5.1. A perda de massa referente as moléculas de água estão entre 25°C e 300 °C. Entre 400°C a 1050°C observou-se perda de massa devido à saída de grupos hidroxila.

Tabela 5.1: Principal perda de massa de Mg-Bentonita e Padrões de Referência.

| Perda de Massa (%) | Mg-Bentonita | SWy-2 | SAz-1 |
|--|--------------|-------|-------|
| $\Delta m_{\text{água}}$ (temperatura ambiente a 300 °C) | 15,41 | 8,82 | 20,12 |
| Am_o^- (400 cg a 750 cg) | 3,82 | 4,26 | 4,42 |
| Δm_{Total} (temperatura ambiente a 1050 °C) | 19,23 | 13,08 | 24,54 |

c) Tipos de Ligações

Os espectros de infravermelho da Mg-Bentonita foram similares às amostras de referência (Figura 5.6). Segundo Van der Marel & Beutelspacher (1976), as frequências de bandas assimétricas típicas da esmectita são: $\sim 3622 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento de grupos de hidroxilas estruturais no argilomineral, -OH); $\sim 3422 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento da água intersticial, O-H); $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento na camada tetraédrica, Si-O); $\sim 915 \text{ cm}^{-1}$ (deformação, Al-OH-Al); $\sim 528 \text{ cm}^{-1}$ (deformação, Al-O-Si) e $\sim 466 \text{ cm}^{-1}$ (deformação, Si-O-Si).

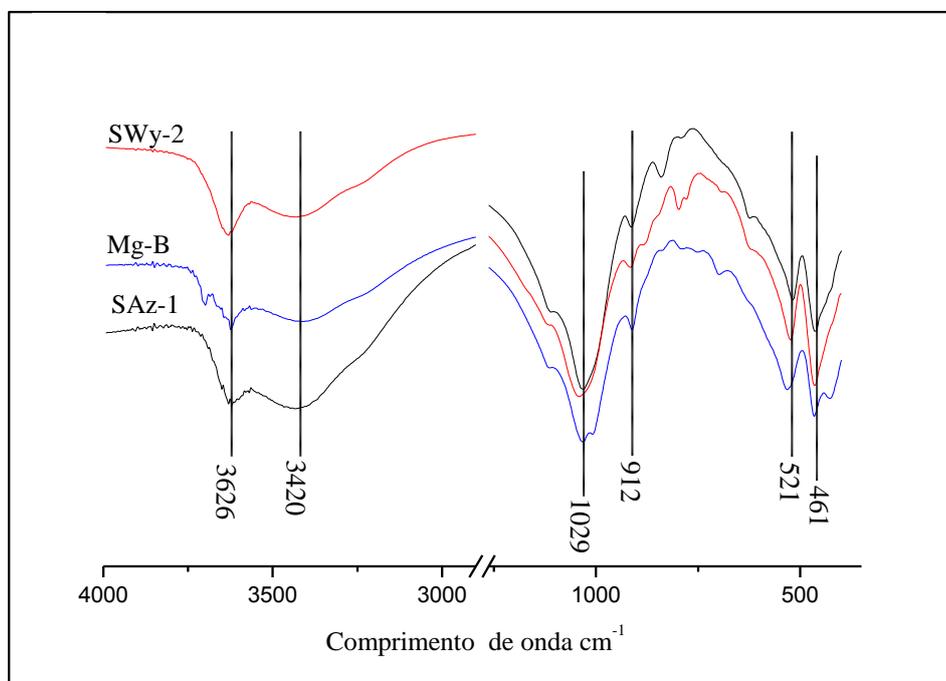


Figura 5.6: Espectro de infravermelho da Mg-Bentonita, SAz-1 e SW-2.

A Figura 5.7 apresenta um detalhe das bandas nas regiões entre 3900 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} e 900 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . Bandas de estiramento em 3700 cm^{-1} e vibrações perpendiculares das ligações Si-O em 750 cm^{-1} e 700 cm^{-1} estão relacionadas ao argilomineral caulinita, presente apenas na Mg-Bentonita, confirmando os resultados de difração de raios-x apresentados anteriormente.

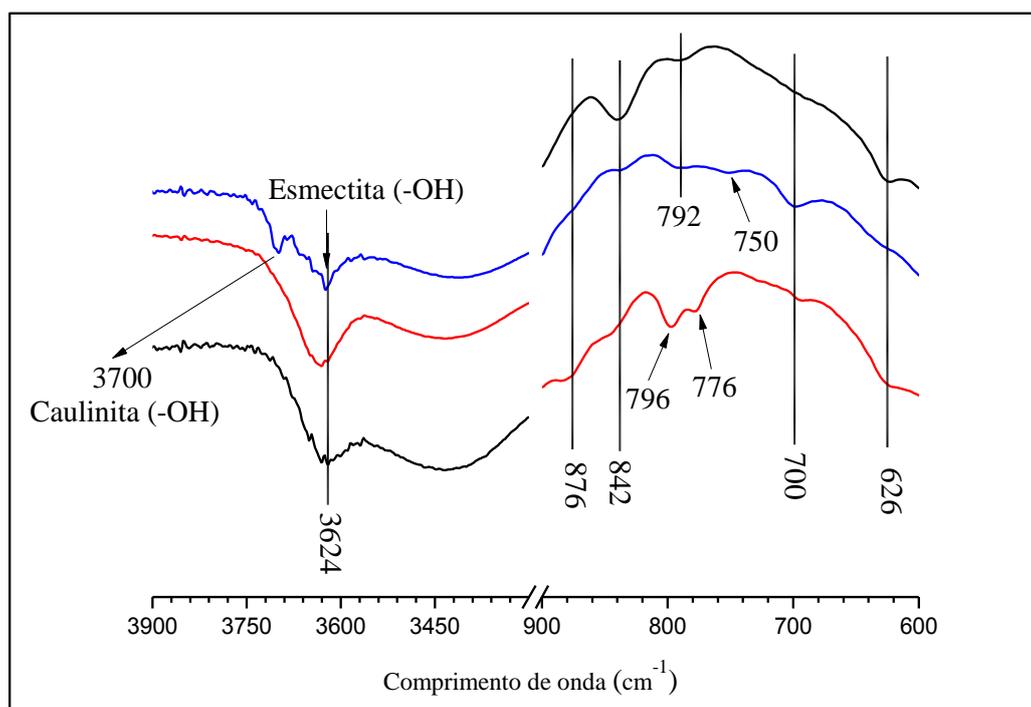


Figura 5.7: Espectro de infravermelho das amostras Formosa SAZ-1 e SW-2

Dupletes em $796/776\text{ cm}^{-1}$ identificados apenas em SWy-2 estão relacionados ao quartzo presente na amostra, enquanto que a banda assimétrica em 792 cm^{-1} , presente na Mg-Bentonita e em SAz-1, pode estar relacionada à mistura de quartzo e sílica de baixa cristalinidade (Madejová & Komadel, 2001). No caso da Mg-Bentonita, a sílica de baixa cristalinidade deve estar associada a vesículas nas amídalas do basalto (Paz et al., 2012).

A banda de deformação assimétrica em 842 cm^{-1} é atribuída às ligações Al-Mg-OH. Essa banda é muito forte em SAz-1 e fraca na Mg-Bentonita e em SWy-2. A banda em 620 cm^{-1} está relacionada a ligações Al-O e Si-O fora do plano, que estão presentes apenas nas amostras de referência.

5.1.2 Caracterização Química

a) Análise Química

A Tabela 5.2 apresenta dois resultados da composição química da Mg-Bentonita: a realizada neste trabalho e a de Paz (2010), além das amostras de referência SWy-2 e SAz-1. Observou-se que SiO₂ e Al₂O₃ são os principais constituintes em todas as bentonitas estudadas. A Mg-Bentonita possui menor teor de SiO₂ em relação às amostras de referência, provavelmente por não apresentar quartzo. Não houve grande variação de Al₂O₃ nas amostras.

A Mg-Bentonita possui elevado teor de Fe₂O₃ em relação às amostras de referência, o que é uma característica de argilas bentoníticas 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.

Tabela 5.2: Composição química da Mg-Bentonita e das amostras de referência.

| Constituintes (%) | Mg-Bentonita | | SWy-2 | SAz-1 |
|--------------------------------|---------------|------------|-------|-------|
| | Este trabalho | Paz (2010) | | |
| SiO ₂ | 48,10 | 48,13 | 63,74 | 60,76 |
| TiO ₂ | 1,16 | 1,49 | 0,13 | 0,19 |
| Al ₂ O ₃ | 18,66 | 17,40 | 18,80 | 17,24 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,65 | 14,08 | 3,73 | 1,44 |
| CaO | 0,31 | 0,27 | 0,47 | 2,95 |
| MgO | 3,88 | 3,73 | 2,24 | 5,88 |
| MnO | 0,14 | 0,17 | - | 0,08 |
| K ₂ O | 1,56 | 1,59 | 0,64 | 0,16 |
| Na ₂ O | - | - | 1,98 | - |
| P ₂ O ₅ | 0,02 | 0,05 | 0,05 | 0,03 |
| PF | 13,50 | 13,08 | 7,23 | 11,27 |
| Total | 99,98 | 99,89 | 99,01 | 100 |

(-) abaixo do limite de detecção

A única amostra que apresentou resultado de Na₂O (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 Na₂O, já que o Mg²⁺ pode estar tanto no sítio octaédrico quanto no espaço interlamelar. Normalmente o cátion Mg²⁺, assim como o Fe²⁺, está presente na estrutura da montmorillonita na folha octaédrica substituindo o Al³⁺, 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 Mg-Bentonita, o Mg²⁺ está presente tanto na folha octaédrica quanto no espaço interlamelar, diferenciando-se das argilas bentoníticas de referencia oriundas dos USA, e das brasileiras descritas na literatura como cálcicas (Coelho *et al.*, 2007; Luz & Oliveira, 2005).

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 TiO₂ e K₂O na Mg-Bentonita, em comparação com SWy-2 e SAz-1, são explicados devido à presença de minerais acessórios como anatásio, K-feldspato e illita. P₂O₅ e MnO₂ apresentaram-se em baixo teor em todas as amostras.

b) Capacidade de Troca Catiônica

Na Tabela 5.3 apresentam-se os valores dos cátions trocáveis presentes na Mg-Bentonita realizados no presente trabalho e também por Paz et al. (2012), assim como a capacidade de troca catiônica. Como pode ser visto o magnésio é o cátion trocável predominante no argilomineral, confirmando tratar-se de uma bentonita magnésiana.

Tabela 5.3: Cátions trocáveis e capacidade catiônica da Mg-Bentonita

| Mg-Bentonita | Cátions Trocáveis (meq/100 g de argila) | | | | CTC (meq/100g de argila) |
|----------------------|---|------------------|-----------------|----------------|--------------------------|
| | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | |
| Este Trabalho | 47,5 | 8,5 | 5,32 | 1,27 | 60,59 |
| Paz (2012) | 60,19 | 9,88 | 3,35 | 1,44 | 74,83 |

Como pode ser observado, há uma certa diferença nos valores dos cátions Mg²⁺ e Na⁺ entre as análises realizadas neste trabalho com as de Paz et al. (2012), em função

das diferentes metodologias empregadas. Contudo, os valores de capacidade de troca catiônica total estão dentro da faixa para argilas bentoníticas, em torno de 60 a 170 meq/100 g de argila (Souza Santos, 1989). Esse valor é importante para realização dos cálculos de concentração do íon surfactante utilizado para a síntese das argilas organofílicas.

5.2 SÍNTESES DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS

5.2.1. Arranjo Estrutural das Cadeias Alquila

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam os resultados de Difractometria de raios-x das argilas organofílicas sintetizadas neste trabalho. Em ambas são apresentados a Mg-Bentonita natural e ativada, sob temperatura de 25 °C e 80 °C, com os dois surfactantes empregados dodeciltrimetilamônio (Figura 5.8) e hexadeciltrimetilamônio (Figura 5.9).

Observou-se que a concentração do sal tem grande influência no tipo de organização estrutural, assim como no aumento do espaçamento basal do argilomineral.

Todas as argilas organofílicas com concentração 0,7 de DTMA (07-NH25, 07-NH80, 07-AH25 e 07-AH80) apresentaram espaçamento basal (d_{001}) próximo a 1,45 nm. Esse valor representa a soma da altura da extremidade polar (0,51 nm) mais a altura da camada do argilomineral (0,96 nm), caracterizando o tipo de arranjo estrutural em monocamada com configuração molecular perpendicular. Essa interpretação foi feita com base no trabalho de He *et al.* (2006), cujo modelo principal está apresentado na Figura 3.4 e será a base para o restante da discussão a seguir. Ainda em relação a estas amostras, observa-se que a variação de temperatura e a ativação do material de partida não influenciaram de forma significativa no espaçamento basal da argila organofílica obtida (Figura 5.8).

A argila organofílica 1,0-ND25 apresentou espaçamento basal de 1,55nm. Nesta, a interpretação é que haja uma mistura de arranjos estruturais monocamada com configuração perpendicular e paralelo coexistindo no espaço intercamada do argilomineral. Observa-se que ela foi à única que apresentou pico muito largo e que pode estar relacionado a dois picos (1,45 nm e 1,61 nm).

De acordo com o modelo adotado neste trabalho, estruturas com valor de espaçamento basal em 1,55 nm não podem existir já que, a altura do sal orgânico tanto

na configuração perpendicular ou paralelo não confere com o valor da altura (0,59 nm) presente nesta argila organofílica.

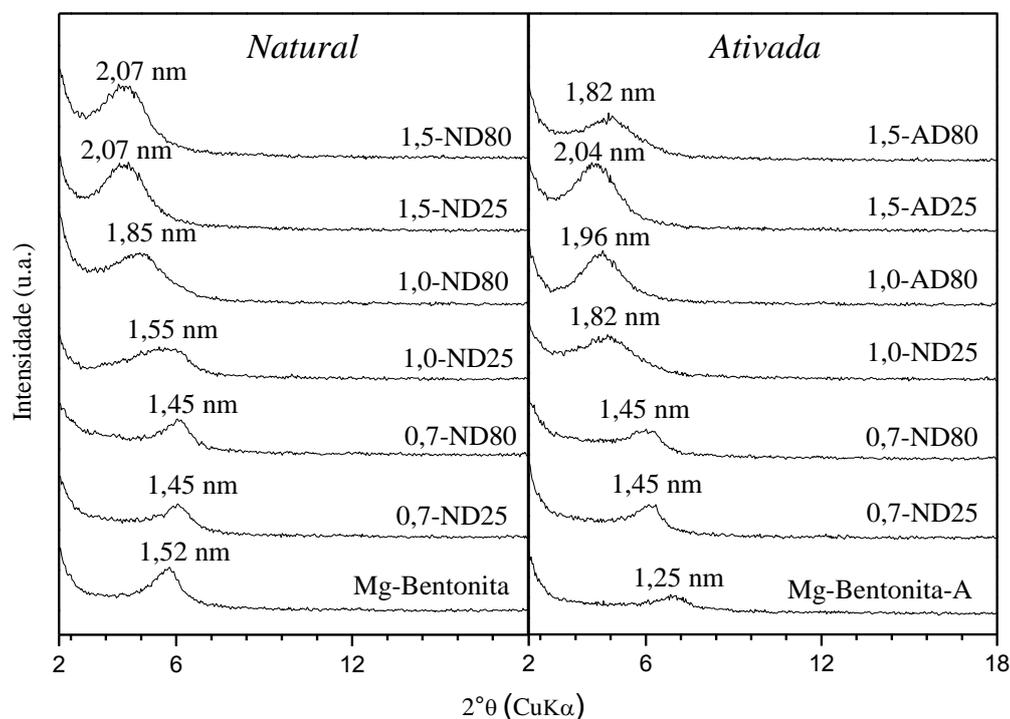


Figura 5.8: Difratogramas das argilas organofílicas com DTMA.

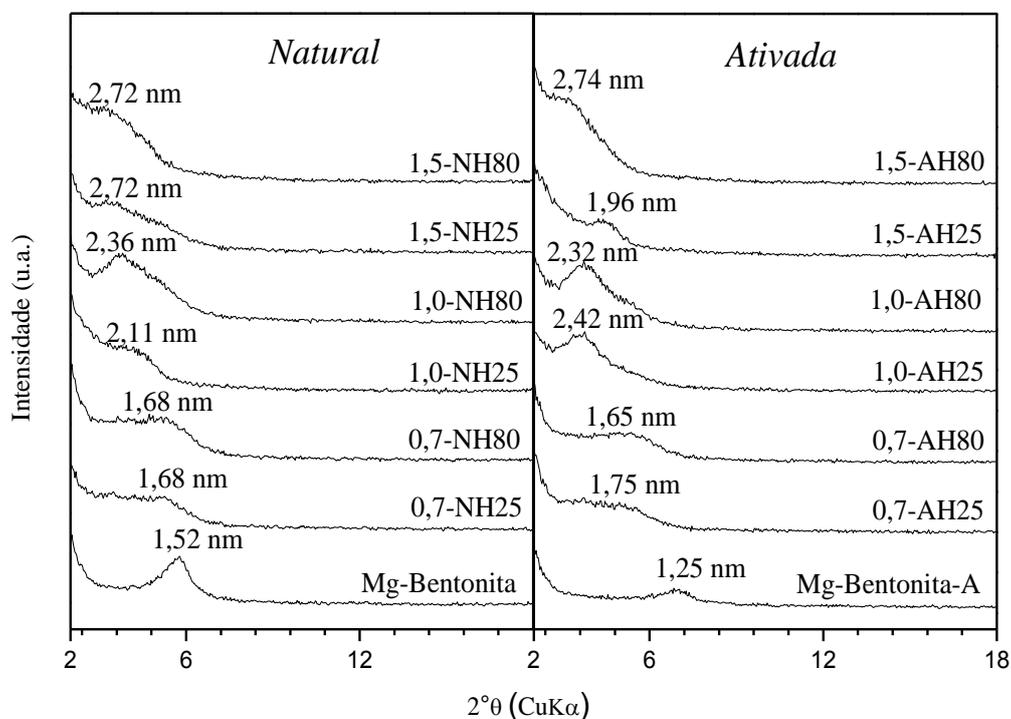


Figura 5.9: Difratogramas das argilas modificadas com HDTMA.

O espaçamento basal das argilas organofílicas, 1,0-ND80 e 1,0-AD25 foi de 1,84 nm e 1,85 nm, respectivamente, o que caracteriza a organização do íon orgânico em pseudotricamada. Nesse tipo de arranjo, as extremidades da cadeia orgânica são deslocadas uma para cima da outra, de modo que o espaçamento é determinado pela espessura de três cadeias alquila, assumindo a conformação requerida pelas dobras (Lagaly, 1986).

A argila organofílica 1,0-AD80 apresentou espaçamento basal de 1,96 nm, caracterizando arranjo pseudotricamada com maior densidade de empacotamento que as argilas organofílicas anteriores, de espaçamento basal igual a 1,86 nm. Essa melhor disposição estrutural pode ter sido causada pelo tipo de tratamento dado para o material de partida, assim como o aumento da temperatura utilizada na síntese.

As amostras sintetizadas com Mg-Bentonita natural a 1,5 de DTMA, nas duas temperaturas usadas nesse trabalho, apresentaram o mesmo espaçamento basal de 2,07 nm, interpretadas com arranjo tipo bicamada e configuração molecular paralelo.

As amostras ativadas com concentração de 1,5 apresentaram arranjo bicamada e pseudotricamada para as temperaturas 80 °C e 25 °C, respectivamente. A argila organofílica 1,5-AD25 apresentou o mesmo resultado que 1,5-ND25, indicando a pouca influência da temperatura e da ativação sódica utilizada na síntese, enquanto 1,5-AD80 apresentou um valor menor que a argila organofílica obtida com Mg-Bentonita natural.

Os difratogramas das argilas organofílicas intercaladas com Hexadeciltrimetilamônio apresentados na Figura 5.9 ilustram que, as amostras com 0,7 de HDTMA a temperatura de 25 °C e 80 °C obtiveram d_{001} de aproximadamente 1,65 nm com arranjo em monocamada e configuração molecular tipo paralela. Observa-se que a diferença do espaçamento basal das amostras com concentração 0,7, tanto para DTMA e HDTMA, pode estar relacionada ao comprimento da cadeia do alquilamônio, fazendo com que a densidade de empacotamento seja maior em HDTMA e por consequência aumentando o espaçamento basal.

As cadeias alquila também podem apresentar arranjo monocamada do tipo parafina, em que o íon orgânico encontra-se inclinado em relação ao plano da camada da montmorillonita. O ângulo α pode ser calculado de acordo com a equação (1).

O espaçamento basal de 1,0-NH25 e 1,5-AH25 foi de 1,96 nm, o que indica arranjo pseudotrimolecular. Em todas as outras amostras foram identificados arranjos monocamada do tipo parafina diferenciando-se pelo ângulo de inclinação devido à diferença da densidade de empacotamento.

As argilas organofílicas 1,0-NH80 e 1,0-AH80 apresentaram espaçamento basal próximo a 2,34 nm com ângulo de inclinação à 35°, enquanto que em 1,5-NH25, 1,5-NH80 e 1,5-AH80 foi identificado valor de espaçamento basal próximo a 2,77 nm, correspondendo a ângulo de inclinação de 45,7°.

Um resumo dos arranjos estruturais assim como os valores dos espaçamentos basais estão apresentados na Tabela 5.4. Observa-se que o valor do espaçamento basal de todas as argilas organofílicas sintetizadas usando tanto Mg-Bentonita natural quanto ativada, indicam intercalação com sal quaternário de amônio com diferentes arranjos estruturais.

Tabela 5.4: Arranjos estruturais e d_{001} das Argilas Organofílicas

| <i>Argilas Organofílicas (Natural)</i> | d_{001} (nm) | Arranjo Estrutural | <i>Argilas Organofílicas (Ativada)</i> | d_{001} (nm) | Arranjo Estrutural |
|--|----------------|---------------------|--|----------------|--------------------|
| Mg-Bentonita | 1,52 | - | Mg-Bentonita-A | 1,25 | - |
| 0,7-ND25 | 1,46 | Monocamada (Pe) | 0,7-AD25 | 1,46 | Monocamada (Pe) |
| 1,0-ND25 | 1,51 | Monocamada (Pa, Pe) | 1,0-AD25 | 1,84 | Pseudotricamada |
| 1,5-ND25 | 2,07 | Bicamada (Pa) | 1,5-AD25 | 2,07 | Bicamada (Pa) |
| 0,7-ND80 | 1,45 | Monocamada (Pe) | 0,7-AD80 | 1,46 | Monocamada (Pe) |
| 1,0-ND80 | 1,85 | Pseudotricamada | 1,0-AD80 | 1,96 | Bicamada (Pe) |
| 1,5-ND80 | 1,96 | Bicamada (Pa) | 1,5-AD80 | 1,81 | Pseudotricamada |
| 0,7-NH25 | 1,65 | Monocamada (Pa) | 0,7-AH25 | 1,65 | Bicamada (Pa) |
| 1,0-NH25 | 1,98 | Parafina (Mono) | 1,0-AH25 | 2,46 | Monocamada (Pa) |
| 1,5-NH25 | 2,77 | Parafina (Mono) | 1,5-AH25 | 1,98 | Bicamada (Pa) |
| 0,7-NH80 | 1,65 | Monocamada (Pa) | 0,7-AH80 | 1,65 | Bicamada (Pa) |
| 1,0-NH80 | 2,36 | Bicamada (Pa) | 1,0-AH80 | 2,32 | Monocamada (Pe) |
| 1,5-NH80 | 2,77 | Parafina (Mono) | 1,5-AH80 | 2,72 | Parafina (Mono) |

(Pa) Paralelo, (Pe) Perpendicular, (Mono) Monocamada (Bi) Bicamada

As argilas organofílicas intercaladas com 1,0 de Dodeciltrimetilamônio, utilizando Mg-Bentonita ativada apresentaram espaçamento basal maior que as argilas organofílicas obtidas a partir de Mg-Bentonita natural. O mesmo acontece para 1,0-

NH25 comparando com 1,0-AH25. No caso das argilas organofílicas 1,5-ND80 e 1,5-NH25, é observada a situação contrária: há diminuição do d_{001} para as argilas organofílicas sintetizadas a partir de Mg-Bentonita ativada, em relação as que foram utilizadas Mg-Bentonita natural, nas mesmas condições de síntese.

Observa-se que há aumento do espaçamento basal com o aumento da concentração do sal DTMA e HDTMA nas amostras que tiveram como material de partida a Mg-Bentonita natural. A mesma tendência também foi observada pelas argilas organofílicas obtidas por Mg-Bentonita ativada, com exceção das amostras 1,5-AD80 e 1,5-AH25.

O aumento da temperatura também não influenciou de forma considerável no aumento do espaçamento basal das argilas organofílicas. Das 24 amostras sintetizadas, apenas 4 obtiveram aumento de d_{001} tanto para argila organofílica proveniente de Mg-Bentonita natural quanto para Mg-Bentonita ativada: 1,0-ND80, 1,0-NH80, 1,0-AD80 e 1,5-AH80.

De acordo com Theng (1967), a organofilização é mais efetiva quando há cátions sódio no espaço interlamelar da montmorillonita. Contudo, através dos resultados obtidos por difratometria de raios-x no presente trabalho, pode-se constatar que houve intercalação de íons orgânicos no espaço interlamelar de uma bentonita magnesiana sem necessidade de ativação sódica prévia, obtendo-se valores de espaçamento basal próximos das argilas organofílicas produzidas a partir de uma Mg-Bentonita ativada.

5.2.2. Identificação Conformacional dos Compostos Orgânicos Intercalados

Para examinar diretamente a conformação molecular da cadeia orgânica intercalada e fornecer um melhor entendimento da estrutura interlamelar da montmorillonita, foi realizada análise por espectroscopia na região do infravermelho tanto nas argilas organofílicas sintetizadas neste trabalho como nas argilas organofílicas comerciais Cloisite 10A e 15A (Figuras 5.10 e 5.11).

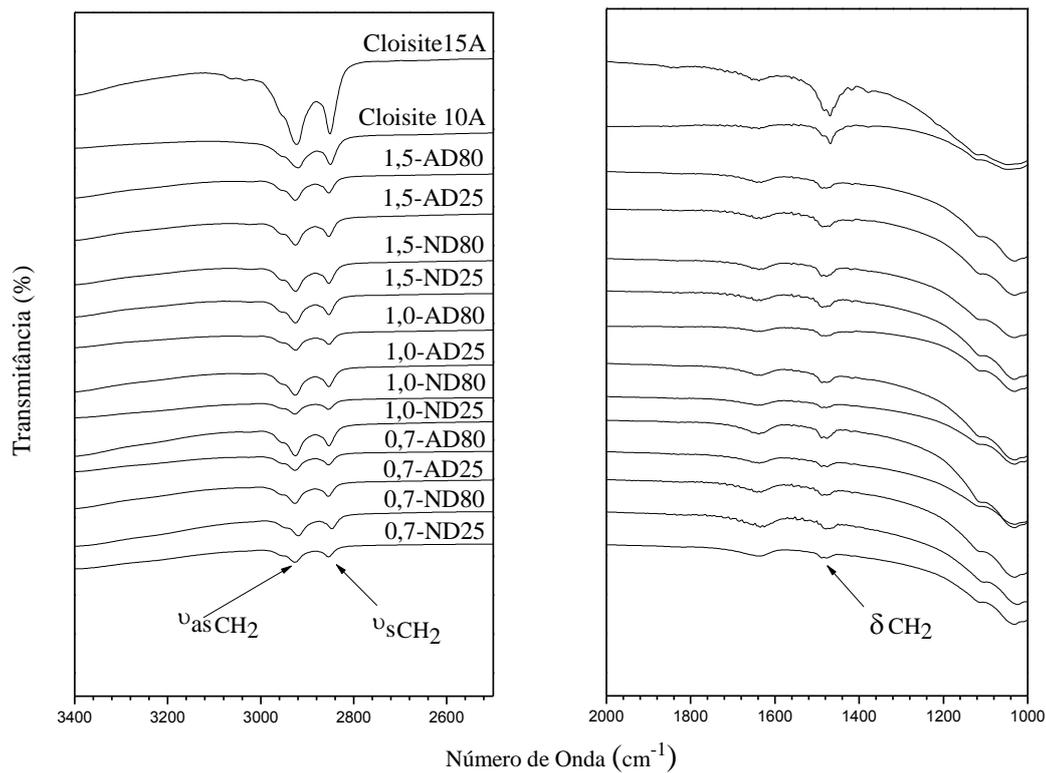


Figura 5.10: Espectroscopia na Região do Infravermelho das Argilas intercaladas com DTMA, incluindo a Cloisite 10A e Cloisite 15A.

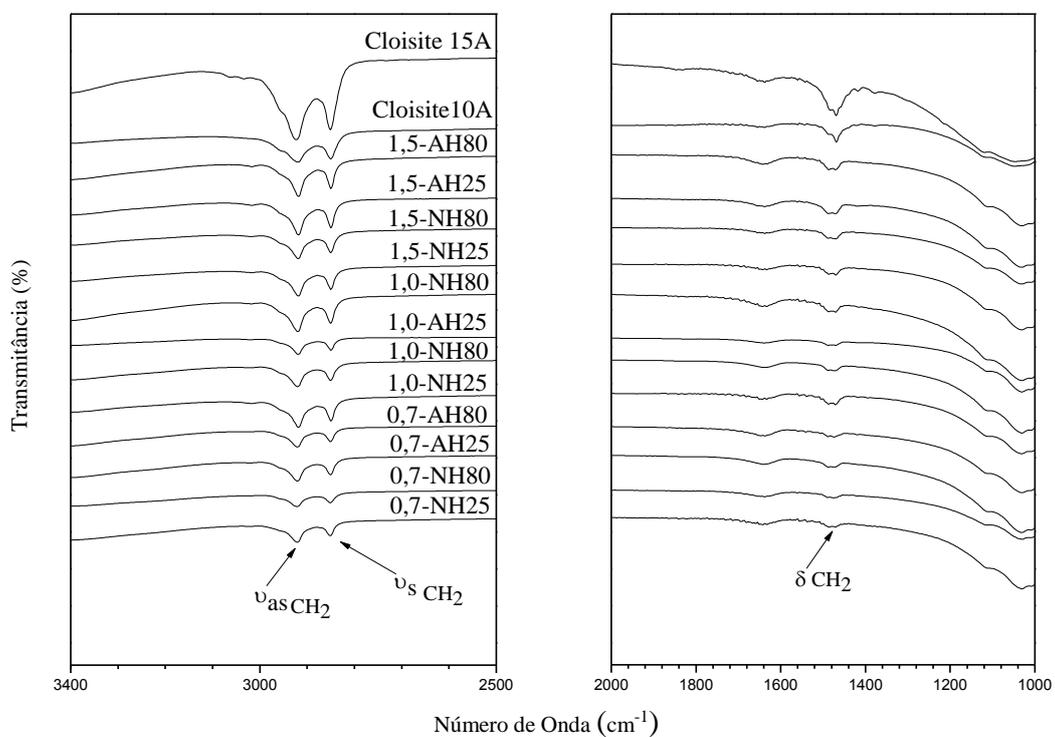


Figura 5.11: Espectros de Infravermelho das argilas organofílicas com HDTMA, incluindo a Cloisite 10A e Cloisite 15A.

Em todas as argilas organofílicas intercaladas com DTMA foi observada a presença de fortes bandas de absorção na região entre 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} e entre 1400 cm^{-1} a 1600 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 *et al.*, 1994). As frequências de estiramento da banda CH_2 das cadeias dos hidrocarbonetos são extremamente sensíveis a alterações conformacionais. Apenas quando as cadeias do íon orgânico são altamente ordenadas no espaço intercamada, no caso todas com conformação *trans*, uma estreita banda de absorção aparece nesta região (Ma *et al.*, 2010).

De acordo com Vaia *et al.* (1994), à medida que a densidade de empacotamento aumenta, observa-se a diminuição da banda com frequência de 2920 cm^{-1} , o que possibilita uma maior ordenação do surfactante no espaço intercamada com conformação *trans*. Este comportamento é identificado para argilas organofílicas com surfactante DTMA, como pode ser visto na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores de frequência das bandas de estiramento assimétrico das argilas organofílicas intercaladas com DTMA.

| Argila Organofílica Mg-Bentonita natural | Frequência (cm^{-1}) | Argila Organofílica Mg-Bentonita Ativada | Frequência (cm^{-1}) |
|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| 0,7-ND25 | 2926,03 | 0,7-AD25 | 2926,12 |
| 0,7-ND80 | 2926,02 | 0,7-AD80 | 2926,12 |
| 1,0-ND25 | 2926,52 | 1,0-AD25 | 2925,12 |
| 1,0-ND80 | 2925,53 | 1,0-AD80 | 2924,56 |
| 1,5-ND25 | 2925,05 | 1,5-AD25 | 2924,56 |
| 1,5-ND80 | 2925,05 | 1,5-AD80 | 2925,12 |

Ainda segundo Vaia *et al.* (1994), bandas largas em altas frequências indicam aumento de conformações *gauche* ao longo das cadeias dos hidrocarbonetos e mudanças de bandas para baixa frequência caracterizam conformações altamente ordenadas todas *trans*. Cadeias de metileno no estado ordenado todo *trans* exibem bandas entre 2917 cm^{-1} , enquanto bandas em 2928 cm^{-1} representam cadeias orgânicas em um ambiente no estado líquido. Todas as argilas intercaladas com DTMA apresentam bandas de estiramento assimétrico entre os valores extremos de conformações *trans* e *gauche*.

Observa-se que o aumento de conformações ordenadas segue o aumento do espaçamento basal.

As argilas organofílicas comerciais apresentaram bandas de estiramento assimétrico e simétrico com valores de $2919,3 \text{ cm}^{-1}$ e $2923,1 \text{ cm}^{-1}$ para Cloisite 10A e 15A, respectivamente, indicando tratar-se de argilas organofílicas com íons orgânicos altamente ordenados. Vale ressaltar que a Cloisite 15A é uma argila com alto espaçamento basal ($\sim 3,0 \text{ nm}$) com elevada razão de conformêros *gauche/trans*.

Os singletes presentes na região de 1468 cm^{-1} a 1488 cm^{-1} estão relacionados com a estrutura molecular do tipo líquido ou empacotamento hexagonal desordenado (Zhu *et al.* 2005). Com o aumento da densidade de empacotamento e a concentração do íon surfactante, esse singlete tende a formar duas bandas tipo tesoura (δ), como é observado nas argilas intercaladas com DTMA e mais intensas nas argilas comerciais Cloisite 10A e 15A.

Em relação às argilas organofílicas intercaladas com HDTMA (Figura 5.11), nas regiões entre 2500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} foram identificadas bandas simétricas e assimétricas com frequência de $\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$, relacionadas a ligações de metileno presentes na cadeia alquila.

A banda na região 2920 cm^{-1} apresentou a mesma tendência das argilas intercaladas com DTMA, Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores de frequência das bandas de estiramento assimétrico das argilas organofílicas intercaladas com HDTMA.

| Argila Organofílica Mg-Bentonita natural | Frequência (cm^{-1}) | Argila Organofílica Mg-Bentonita Ativada | Frequência (cm^{-1}) |
|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| 0,7-ND25 | 2920,56 | 0,7-AD25 | 2920,52 |
| 0,7-ND80 | 2920,52 | 0,7-AD80 | 2920,56 |
| 1,0-ND25 | 2919,70 | 1,0-AD25 | 2919,05 |
| 1,0-ND80 | 2919,52 | 1,0-AD80 | 2919,54 |
| 1,5-ND25 | 2918,06 | 1,5-AD25 | 2919,54 |
| 1,5-ND80 | 2918,54 | 1,5-AD80 | 2918,06 |

Observa-se que todas as frequências apresentaram valores menores que as argilas intercaladas com DTMA, o que pode ser explicado pela diferença do comprimento da cadeia dos dois sais, já que o íon dodeciltrimetilamônio possui 12

carbonos na cadeia alquila enquanto o íon hexadeciltrimetilamônio contém 16. De acordo com Vaia (1994), com a diminuição do comprimento da cadeia, o íon orgânico intercalado é mais desordenado adotando uma estrutura tal como líquido, com aumento da razão *gauche/trans*.

Os valores de estiramento assimétrico das argilas 1,0-AH80, 1,0-AH25, 1,0-NH80, 1,5-AH80, 1,5-NH80 e 1,5NH25 confirmam o arranjo monocamada do tipo parafina sugeridos pelos valores de espaçamento basal obtidos. Observa-se que a diminuição da frequência das bandas ν_{ass} segue o aumento do espaçamento basal.

Em todas as argilas organofílicas intercaladas com HDTMA foram identificadas duas bandas na região entre 1470 cm^{-1} e 1487 cm^{-1} , correspondentes a vibrações do tipo tesoura. Essas bandas são sensíveis a interações dentro da cadeia do alquilamônio e ao seu tipo de arranjo.

Quando a primeira banda tem uma variação de frequência na faixa de 1466 cm^{-1} para 1472 cm^{-1} , há aumento do ordenamento das cadeias alquila com estado cristalino todo *trans*. Enquanto, bandas com baixa frequência e diminuição de intensidade indicam menor interação e maior movimentação nas cadeias iônicas que é normalmente associada com o estado líquido. A segunda frequência de 1487 cm^{-1} tende a diminuir com o aumento da ordenação do íon alquilamônio, o que é evidenciado nas argilas intercaladas com HDTMA (Zhu *et al.*, 2005).

Os dados obtidos por infravermelho sugerem que todas as argilas intercaladas com surfactante HDTMA possuem maior ordenação em relação às argilas intercaladas com DTMA, e que a taxa de conformêros *gauche/trans* diminui de acordo com o aumento do espaçamento basal.

5.2.3 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica de argilas organofílicas é um dos grandes problemas para aplicação em nanocompósitos obtidos por fusão, devido à baixa temperatura de decomposição dos íons orgânicos intercalados. Na Figura 5.12 estão apresentados os termogramas obtidos por análise termodiferencial (DTA) das argilas organofílicas obtidas com DTMA e HDTMA.

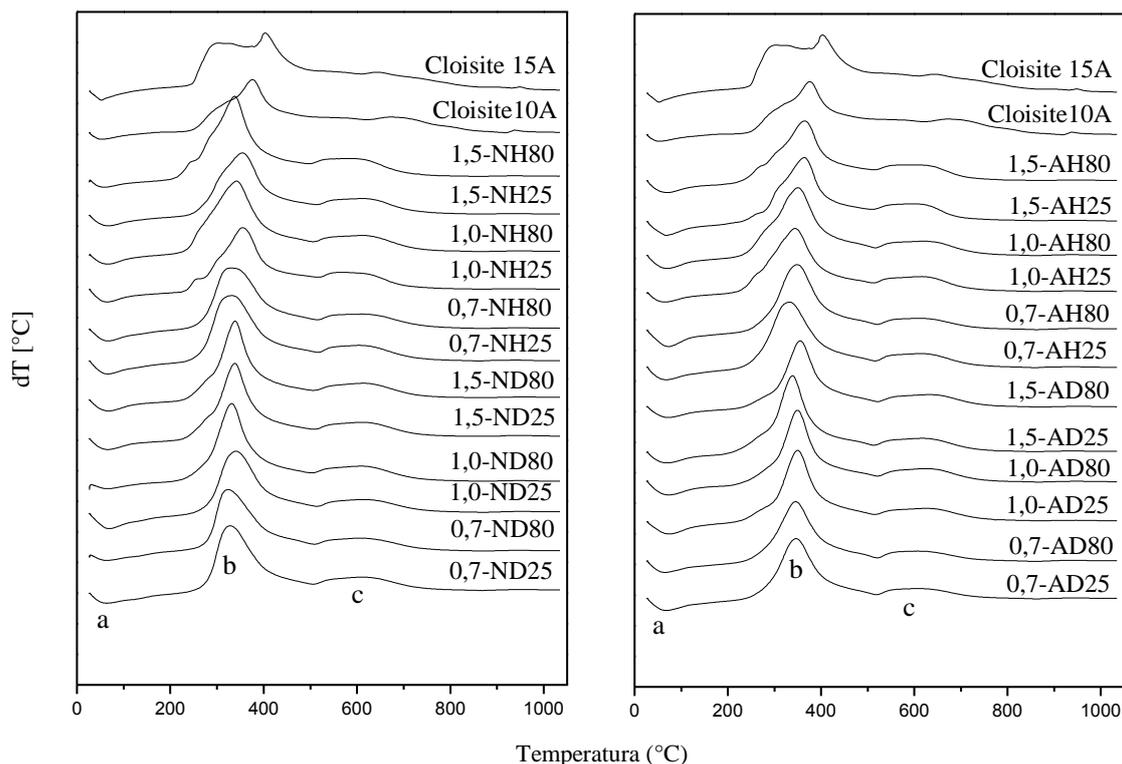


Figura 5.12. Curvas de DTA da Mg-Bentonita Natural, Ativada e das argilas organofílicas intercaladas com DTMA e HDTMA, incluindo a Cloisite 10A e Cloisite 15A.

Três picos principais são observados, assinalados na Figura 5.12 como (a), (b) e (c): o primeiro corresponde à perda de água (a); o segundo está relacionado à decomposição do sal quaternário de amônio (b). O terceiro pico é atribuído à decomposição dos resíduos de carbono oriundo do sal orgânico (c). Comportamento semelhante foi observado por Delbem *et al.* (2010) em argilas organofílicas sintetizadas usando como material de partida argilas bentoníticas provenientes da Paraíba.

A fim de melhor descrever as reações que ocorrem nessas três regiões (a, b e c), os resultados das temperaturas dos picos identificados por DTA foram sumarizados nas Tabelas 5.7 e 5.8, que apresentam ainda os valores de perda de massa das argilas organofílicas sintetizadas neste trabalho e das comerciais.

Observa-se que todas as argilas organofílicas sintetizadas no presente trabalho, assim como as argilas organofílicas comerciais (Cloisite 10A e Cloisite 15A), apresentaram picos muito próximos, para as mesmas regiões.

Na região do pico (a) no intervalo de 20 °C a 200 °C, houve uma sensível diminuição do pico endotérmico atribuído a desidratação da água, a partir da Mg-Bentonita (Figura 5.4), para as organofílicas. Isso está relacionado à mudança do caráter

hidrofílico natural da esmectita para hidrofóbico, ocasionado pela intercalação de compostos orgânicos na estrutura do argilomineral.

Tabela 5.7: Valores de DTA/TG das argilas organofílicas comerciais e Mg-Bentonita natural intercaladas DTMA e HDTMA.

| <i>Amostra</i> | <i>Perda de Água (%) (20 °C a 200 °C)</i> | <i>Perda de massa do surfactante (%) (200 °C a 500 °C)</i> | <i>Resíduo de Carbono (%)</i> | <i>Perda de massa total (%)</i> |
|----------------|---|--|-----------------------------------|---|
| Figura 5.12 | Região (a) | Região (b) | Região (c) | |
| Cloisite 10A | 3,38 | 24,89 | 12,90 | 43,7 |
| Cloisite 15A | 3,77 | 27,78 | 14,48 | 49,6 |
| 0,7-ND25 | 5,35 | 6,84 | 7,24 | 19,44 |
| 0,7-ND80 | 5,04 | 6,79 | 7,37 | 19,16 |
| 1,0-ND25 | 5,97 | 7,44 | 7,57 | 20,31 |
| 1,0-ND80 | 3,73 | 9,15 | 7,70 | 21,64 |
| 1,5-ND25 | 4,79 | 12,56 | 7,90 | 25,33 |
| 1,5-ND80 | 4,87 | 12,64 | 7,98 | 25,73 |
| 0,7-NH25 | 5,50 | 9,28 | 8,88 | 23,81 |
| 0,7-NH80 | 5,51 | 9,16 | 9,10 | 23,68 |
| 1,0-NH25 | 4,45 | 12,24 | 8,84 | 24,79 |
| 1,0-NH80 | 5,18 | 12,40 | 8,61 | 25,32 |
| 1,5-NH25 | 4,90 | 18,25 | 8,42 | 32,55 |
| 1,5-NH80 | 4,79 | 18,34 | 9,03 | 32,16 |

Tabela 5.8: Valores de DTA/TG das argilas organofílicas comerciais e Mg-Bentonita ativada intercaladas DTMA e HDTMA.

| <i>Amostra</i> | <i>Perda de Água (%) (20 °C a 200 °C)</i> | <i>Perda de massa do surfactante (%) (200 °C a 500 °C)</i> | <i>Resíduo de Carbono (%)</i> | <i>Perda de massa total (%)</i> |
|----------------|---|--|-----------------------------------|---|
| Figura 5.12 | Região (a) | Região (b) | Região (c) | |
| Cloisite 10A | 3,38 | 24,89 | 12,90 | 43,7 |
| Cloisite 15A | 3,77 | 27,78 | 14,48 | 49,6 |
| 0,7-AD25 | 4,51 | 7,84 | 6,79 | 19,62 |
| 0,7-AD80 | 4,09 | 7,63 | 6,95 | 18,89 |
| 1,0-AD25 | 3,53 | 9,48 | 6,51 | 21,04 |
| 1,0-AD80 | 5,10 | 11,25 | 7,50 | 23,32 |
| 1,5-AD25 | 4,65 | 11,44 | 7,83 | 25,32 |
| 1,5-AD80 | 3,59 | 10,33 | 7,44 | 21,76 |
| 0,7-AH25 | 5,57 | 8,62 | 8,17 | 22,75 |
| 0,7-AH80 | 5,57 | 8,28 | 7,17 | 22,36 |
| 1,0-AH25 | 4,95 | 12,44 | 8,53 | 26,60 |
| 1,0-AH80 | 4,87 | 12,48 | 8,13 | 25,73 |
| 1,5-AH25 | 3,93 | 12,53 | 8,48 | 24,23 |
| 1,5-AH80 | 4,39 | 18,25 | 9,12 | 31,76 |

Observa-se também que os valores desse pico endotérmico para argilas intercaladas com DTMA e HDTMA estão acima dos valores obtidos pelas argilas organofílicas comerciais. O intervalo de temperatura da perda de água está em torno de 20°C a 200 °C, variando entre 3,53% e 5,97%.

Na região do pico (b), entre o intervalo de temperatura de 200 °C a 500 °C tem-se a perda por decomposição do íon intercalado no argilomineral variando de 6,79 % a 18,34 %. Observa-se que a perda de massa aumenta com a concentração do íon orgânico intercalado. O comprimento da cadeia também influencia no aumento de perda de massa, onde argilas intercaladas com DTMA apresentaram menor perda de massa pela decomposição do alquilamônio, que argilas intercaladas com HDTMA.

Nessa mesma região é observada a tendência para formação de um segundo pico exotérmicos nas argilas organofílicas sintetizadas no presente trabalho, como é no caso da Cloisite 15A, em que dois picos exotérmicos estão presentes, que são característicos de argilas organofílicas com alta concentração de íons orgânicos (He *et al.*, 2005).

Na região do pico (c), em torno de 600 °C corresponde à oxidação dos resíduos de carbono produzido pela decomposição dos íons intercalados no argilomineral. Observa-se que quanto maior a concentração do sal maior a quantidade de resíduo produzido pela argila organofílica, o que é de grande importância para síntese de nanocompósitos, já que esse resíduo serve como barreira a chama (Carrado & Komadel, 2009).

As argilas intercaladas com DTMA apresentaram maior quantidade de resíduo de carbono quando a Mg-Bentonita natural foi utilizada. Em todas as concentrações de surfactante a porcentagem de resíduo ficou em média de 7,62%. Enquanto as amostras com Mg-Bentonita ativada apresentaram 7,17%.

A temperatura utilizada em síntese (25°C e 80 °C) apresentou maior influência para o aumento do resíduo de carbono nas argilas organofílicas sintetizadas a partir de Mg-Bentonita natural.

Para as argilas intercaladas com HDTMA os valores de resíduo de carbono são próximos para argilas utilizando Mg-bentonitata com e sem ativação. Observa-se que o aumento de temperatura não foi tão eficiente quanto para argilas intercaladas com DTMA, aumentando a porcentagem de resíduo de carbono em umas e diminuindo em outras.

Por meio dos resultados de estabilidade térmica associado à difratometria de raios-x, pode-se confirmar que a Mg-Bentonita pode ser utilizada para síntese de

nanocompósitos em sua forma natural, já que não houve variação significativa nos resultados de DTA/TG para argilas que utilizaram Mg-Bentonita natural ou ativada. Adicionalmente, a utilização de Mg-Bentonita pode trazer benefícios na indústria de nanocompósitos polímeros/argila por não ser necessário tratamento prévio na argila que será intercalada com íons orgânicos.

5.3 NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA ORGANOFÍLICA

5.3.1 Identificação do Tipo de Estrutura

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os difratogramas das misturas de Poli(metacrilato de Metila) com as quatro argilas organofílicas selecionadas, de acordo com os resultados anteriores: 1,5-ND25, 1,0-AD80, 1,0-AH25 e 1,5-NH25. A nomenclatura adotada para as misturas de polímeros/argila no presente trabalho já foram apresentadas na tabela 4.2.

As misturas de polímero/argila organofílica utilizando DTMA nas porcentagens de 1%, 3% e 10% apresentaram dois picos alargados devido à presença de material com baixa cristalinidade proveniente da matriz polimérica.

A maioria das misturas, com exceção da D10P1, apresentou um primeiro pico correspondendo ao espaçamento basal (d_{001}), com valores de $\sim 3,01$ nm, e um segundo pico relacionado a segunda ordem da primeira reflexão (d_{002}), com valor de $\sim 1,48$ nm.

A mistura D10P1 não apresentou o pico d_{001} , mas apenas um único pico de baixa intensidade em 1,41 nm, provavelmente devido à pequena quantidade de argila dispersa na matriz polimérica.

Uma pequena diferença na intensidade dos picos também foi observada. Isso acontece quando se tem uma concentração maior do sal orgânico na argila organofílica e uma maior porcentagem dessa argila utilizada na mistura polimérica, fazendo com que a intensidade dos picos aumente pela maior quantidade de argilas organofílicas intercaladas com cadeias de polímeros.

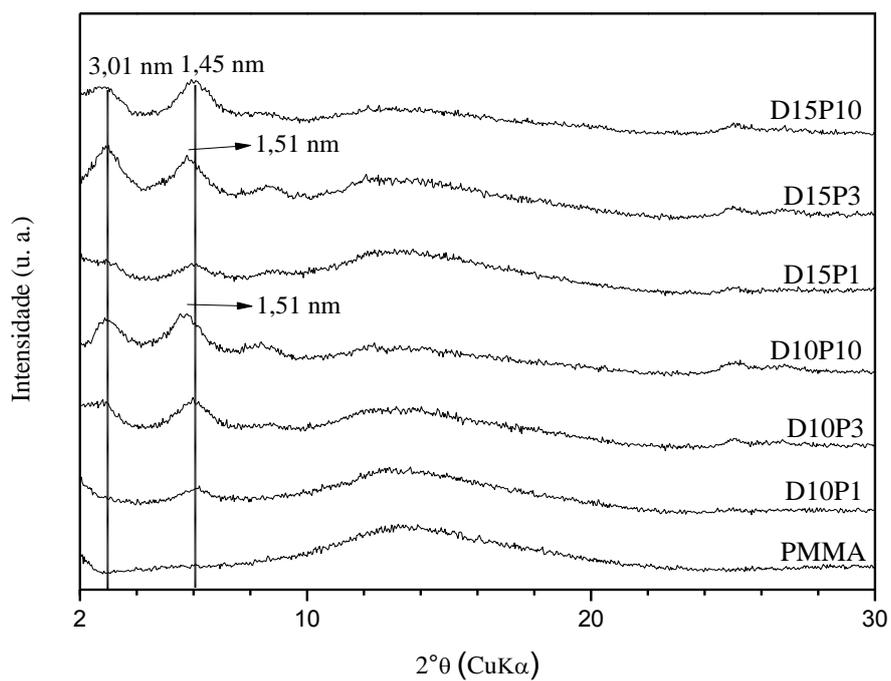


Figura 5.13: Difratomogramas das misturas de PMMA/argila organofílica intercalada com DTMA.

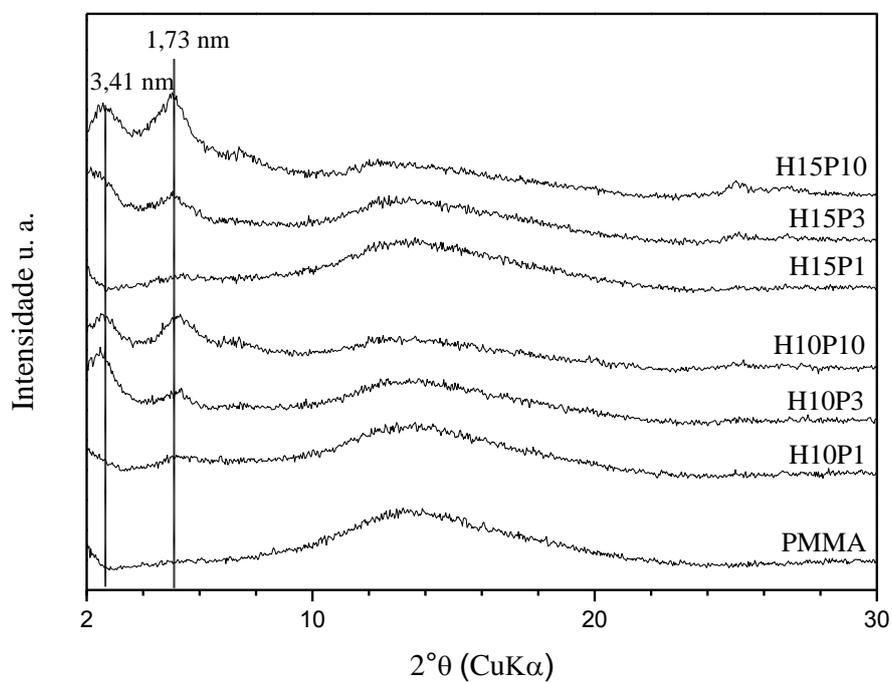


Figura 5.14: Difratomogramas das misturas de PMMA/argila organofílica intercalada com HDTMA.

Através dos difratogramas das misturas de polímero e argila com surfactante HTMA pode-se observar que houve pouca intercalação das argilas organofílicas nas misturas com 1% em polímero, para ambas as amostras H10P1 e H15P1. Como pode-se observar, não houve influência da concentração do sal orgânico na argila organofílica, como foi observado anteriormente para as misturas de PMMA/argila organofílica modificada com DTMA.

Assim como as misturas de polímero com argila organofílica intercalada com DTMA, as misturas de polímero/argila modificada com HDTMA apresentaram picos alargados pela presença de material amorfo.

Dois picos foram identificados, correspondendo ao espaçamento basal com valor $\sim 3,41$ nm e a reflexão 002 de $\sim 1,73$ nm. As misturas com 1% de argila organofílica apresentaram apenas um pico com baixa intensidade que pode ter sido da causada pela porcentagem de argila organofílica utilizada no processamento.

Observa-se também que a intensidade dos picos está intimamente relacionada com a quantidade de argila organofílica utilizada na obtenção das misturas

Comparando os valores de espaçamento basal da argila organofílica em relação aos nanocompósitos (Tabela 5.9), pode-se confirmar a intercalação do polímero na intercamada da Mg-montmorillonita na forma natural ou ativada.

Adicionalmente, não foi observado grande influência do tipo de arranjo estrutural na introdução do polímero no espaço intercamada da argila organofílica. Contudo, a diferença de espaçamento basal entre as misturas polímero/argila organofílica, pode estar ligada ao comprimento da cadeia do surfactante utilizado para síntese das argilas organofílicas.

Tabela 5.9: Espaçamento basal das argilas organofílicas e de seus respectivos nanocompósitos.

| Argilas organofílicas | $d_{(001)}$ (nm) | Nanocompósitos | $d_{(001)}$ (nm) |
|-----------------------|------------------|----------------|------------------|
| 1,0-AD80 | 1,96 | D10P1 | - |
| | | D10P3 | 3,01 |
| | | D10P10 | |
| 1,5-ND25 | 2,07 | D15P1 | 3,01 |
| | | D15P3 | |
| | | D15P10 | |
| 1,0-AH25 | 2,46 | H10P1 | - |
| | | H10P3 | 3,41 |
| | | H10P10 | |
| 1,5-NH25 | 2,77 | H15P1 | - |
| | | H15P3 | 3,41 |
| | | H15P10 | |

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho pode-se concluir que:

Os resultados da caracterização química e mineralógica na Bentonita Formosa foram bastante semelhantes aos apresentados por Paz et al. (2012), já que se trata de material coletado no mesmo ponto dos referidos autores. E a principal conclusão é que o argilomineral dominante é uma esmectita dioctaédrica, especificamente, uma Mg-montmorillonita, como descrito por aqueles autores.

Na síntese das argilas organofílicas, as análises de Difractometria de Raios X confirmaram a intercalação do íon orgânico DTMA e HDTMA no espaço intercamada da Mg-Bentonita, com diferentes tipos de arranjo, sendo influenciado principalmente pela densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e concentração do íon surfactante. Neste trabalho foram obtidos quatro tipos de arranjos estruturais: em monocamada, bicamada, pseudotricamada e parafina tipo monocamada. Em relação ao espaçamento basal (d_{001}), o menor valor foi de 1,44 nm, obtido com surfactante DTMA, e o máximo de 2,77 nm, obtido com HDTMA. Todas as 24 amostras sintetizadas, tanto com a Mg-bentonita natural, como a ativada, foram intercaladas com um tipo único de arranjo estrutural, confirmando a homogeneização da amostra, assim como a eficiência da metodologia utilizada.

Comparando o tipo de material de partida, apenas 3 argilas organofílicas apresentaram melhor resultado de intercalação quando foi utilizado Mg-bentonita ativada. Para as 21 argilas organofílicas restantes, a forma natural da bentonita magnesiana obteve melhor resultado de intercalação.

Com os resultados da espectroscopia do infravermelho foi possível entender melhor o ordenamento dos íons orgânicos intercalados na argila organofílica. Por exemplo, através da análise das vibrações de estiramento assimétricas em torno de 2920 cm^{-1} e vibrações por deformação angular em 1468 cm^{-1} , conclui-se que os principais fatores responsáveis pelo aumento da ordenação são: a densidade de empacotamento, o comprimento da cadeia e a concentração do sal quaternário de amônio. Adicionalmente, a diminuição da frequência das vibrações assimétricas caracteriza aumento de conformações *trans*, que são altamente ordenadas na cadeia alquila, enquanto o aumento de conformações *gauche* aumenta o grau de desordem dos íons surfactantes

intercalados. Assim, foi possível observar que a razão de confôrmeros *gauche/trans* diminui com o aumento do espaçamento basal.

Os resultados de DTA/TG confirmam a estabilidade térmica das argilas organofílicas à temperatura máxima de 200 °C, o que possibilita a utilização desse material em síntese de nanocompósitos polímero/argila obtidos por processo de fusão até a temperatura indicada.

Em relação à síntese de nanocompósitos, os resultados obtidos por Difractometria de Raios-X, confirmou que, na maioria das misturas PMMA/argila organofílica: 1) houve a introdução de polímeros no espaço intercamada da Mg-Bentonita, 2) Os resultados de espaçamento basal da argila organofílica e dos nanocompósitos sugerem que o comprimento dos íons orgânico no espaço intercamada da Mg-Bentonita é o maior influenciador no valor de d_{001} dos nanocompósitos e 3) que o tipo de estrutura polimérica identificada foi de nanocompósitos intercalados. Contudo, a presença do tipo de estrutura esfoliada não deve ser descartada, já que um dos critérios para a confirmação da esfoliação é a ausência do pico principal de difração (d_{001}). Acredita-se que, em muitos trabalhos na literatura, especialmente os mais antigos, a ausência desse pico pode ter sido decorrente de má qualidade de análise e/ou de condições instrumentais. Estas últimas, especialmente, difíceis de serem ajustadas, na maioria dos laboratórios, para análises em baixo ângulo. Atualmente, difratômetros modernos e com detectores ultrarrápidos, permitem melhor aquisição de dados/contagem, sem a necessidade de corridas muito longas, de modo que consiga identificar uma pequena quantidade de cristalitos intercalados dispersos na matriz polimérica, mesmo que, proporcionalmente, o maior percentual seja de material esfoliado.

Por fim, vale ressaltar que a Mg-Bentonita pode ser utilizada para síntese de argilas organofílicas, utilizando-a tanto na forma ativada quanto na forma natural. Para a maioria das condições de síntese utilizadas neste trabalho a Mg-Bentonita natural apresentou-se com melhores resultados de intercalação de íons orgânicos em relação à ativada, o que é de interesse econômico na indústria já que elimina uma etapa no processo. Essa mesma argila bentonítica pode ser utilizada em síntese de nanocompósitos com consideráveis resultados de intercalação e possível esfoliação, assim como aumento da temperatura de transição vítrea, o que também é um fator importante no setor industrial.

REFERÊNCIA

- Amorim, L.V., Gomes, C. M., Lira, H. L., França, K. B., Ferreira, H.C. 2004. *Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheologica lproperties*. Materials Research, 7, 583-593.
- Anadão, Priscila. 2012. *Tecnologia de Nanocompósitos - Polímero - Argila*. Editora Artliber.
- Aranha, I. B. 2007. *Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Araújo, E. M., Barbosa, R.; Melo, T. J. A., 2006. *Efeito de Sais Quaternários de Amônio e de Argila Organofílica na Estabilidade Térmica e na Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCG), Campina Grande/PB, v. 1, n.1, p. 50-57.
- Araújo, E. M., Araújo, K. D, Paz, R. A., Gouveia, T. R., Barbosa, R., Ito, E. N. 2009. *Polyamide 66/Brazilian Clay Nanocomposites*. Journal of Nanomaterials. p. 1-5.
- Arroyo, M., López-Manchado, M.A., Herrero, B. 2003. *Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds*. Polymer, 44, 2447-2453.
- Bandosz, T. J., Gomez-Salazar, S., Putyera, K., Schwarz, J. A. 1994. *Pore structures of carbon-smectite nanocomposites*. Microporous Materials, 3, 1–2, 177-184.
- Barbosa, R., Alves, T. S., Araújo, E. M., Mélo, T. J. A., Camino, G., Fina, A., ITO, E. N., 2013. *Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*, First Edition.
- Blumstein, A., 1961. *Étude des polymérisations en coucheadsorbée I*. Bulletin de la SociétéChimique de France, 899–906.
- Carrado, K. A., Komadel, P., 2009. *Acid Activation of Bentonites and Polymer–Clay Nanocomposites*. Elements 5, 93–98.
- Cervantes-uc, J.M., Cauich-Rodríguez, J. V., Vázquez-Torres, H., Garfias-Mesías, L. F., Paul, D.R. 2007. *Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR*, Thermochemica acta, 457, 92-102.
- Christidis, G. E., Huff W. D., 2009. *Geological Aspects and Genesis of Bentonites*.Elements 5, 93–98.
- Clay Minerals Society (CMS), 2013. Glossary for Clay Science Project.
- Coelho, A.C.V., Santos, P.S. 2007. *Argilas Especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão*. Química Nova, 30: 1282-1294.
- Delbem, M. F., Valera, T. S., Valenzuela-Diaz, F. R., Demarquette, N. R. 2010. *Modification of a Brazilian Smectite Clay with Different Quaternary Ammonium Salts*.Química Nova, Vol. 33, No. 2, 309-315.

- Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2012. *Sumário Mineral*.
- Eisenhour D. D., Brown, R. K. 2009. Bentonite and Its Impact on Modern Life. *Elements*, 5, pp. 83–88. Elsevier.
- Esfandiari, A., Nazokdast, H., Rashidi, A., Yazdanshenas, M., 2008. *Review of Polymer-Organoclay Nanocomposites*. *Journal of Applied Sciences*. 8, 545-561.
- Filippou, D., King, M. G. 2011. R&D Propects in the Mining and Metals Industry. *Resources Policy*.
- Giannelis EP. 1998. *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications*. *Applied Organometallic Chemistry* 12, 675-680.
- Greene-kelly, 1952. Irreversible Dehydration in Montmorillonite, *Clay Min. Bull.*, 1, p. 221.
- Guggenheim, S., Adams, J. M., Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A., Formoso, M. L. L., Galán, E., Kogure, T., 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*, Vol. 54, No. 6, 761–772, 2006.
- He, H. P., Ding, Z., Zhu, J. X., Yuan, P., Xi, Y. F., Yang, D., Frost, R. L., 2005. *Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites*. *Clays Clay Minerals*. 53, 286–292.
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Klopogge, J. T., 2006. *Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading*. *Applied Clay Science*. 31, 262–271.
- Hofmann U.; Klemen, E. 1950. Loss of exchangeability of lithium ions in bentonite on heating. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. v, n. 262, p. 95-99.
- Hongping, H., Ray, F., Jianxi, Z., 2004. *Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite*. *Spectrochim. Acta, Part A* 60, 2853–2859.
- 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, 134–140.
- Lagaly, G. 1981. *Characterization of clays by organic compounds*. *Clay Miner.* 16, 1–21.
- Lagaly, G., Weiss, A. 1969. *Determination of the layer charge in mica-type layer silicates*. *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo*, pp. 61–80. 1.
- Lagaly, G.. 1986. *Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds*. *Solid State Ionics* 22, 43-51.
- Li, Y. Q., Ishida, H., 2003. *Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: hexadecylamine in the silicate galleries*. *Langmuir* 19, 2479–2484.

- Lima, J. A., Pinotti, C. A., Felisberti, M. I., Gonçalves, M. C., 2012. *Blends and clay nanocomposites of cellulose acetate and poly(epichlorohydrin)*. *Composites: Part B* 43, 2375–2381.
- Lopes, C. W., Penha, F. G. Braga, R. M., Melo, D. M. A., Pergher S. B. C., Petkowicz D. I. 2011. *Síntese e Caracterização de Argilas Organofílicas Contendo Diferentes Teores do Surfactante Catiônico Brometo de Hexadeciltrimetilamônio*. *Quim. Nova*,. 34, 1152-1156.
- 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.
- Madejová, J. and Komadel, P., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared Methods. *Clays and Clay Minerals*, 49, 410-432.
- Magalhães, N. F., Dahmouche, K., Lopes, G. K., Andrade, C. T., 2013. *Using an organically modified montmorillonite to compatibilize a biodegradable blend*. *Applied Clay Science* 72, 1–8.
- Mallakpour, S., Dinari, M., 2013. *The synergetic effect of chiral organoclay and surface modified- Al_2O_3 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.
- Merinska, D., Malac, Z., Pospisil, M., Weiss, Z., Chmielova, M., Capkova, P., Simonik, J., 2002. *Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates*. *Comp. Interf.* 9,529–540.
- Mermut, A. R., Lagaly, G. 2001. *Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Layer-Charge Determination and Characteristics of Those Minerals Containing 2:1 Layers*. *Clays and Clay Minerals*, 49, 5, 393–397.
- Moore, D.M., Reynolds, JR. R. C., 1997. *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*. Oxford: Oxford University Press., 332 p.
- Ondera, E., Sarierb, N., Ersoya, M. S. 2012. *The manufacturing of polyamide– and polypropylene–organoclay nanocomposite filaments and their suitability for textile applications*. *Thermochimica Acta*. 543, 37–58
- Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. 2008. *Organoclays: Properties, preparation and applications*. *Applied Clay Science* 42, 8–24.

- Paz, S. P. A. 2010. Dissertação de Mestrado: *Caracterização Química Mineralógica e Aplicações Potenciais da Bentonita Associada a Basaltos Intemperizados da Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba*, Sul do Maranhão.
- Paz, S. P. A.; Angélica R. S.; Neves R. F. 2012. *Mg-Bentonite in the Parnaíba Paleozoic Basin, Northern Brazil*. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 60, No. 3, 265–277.
- Phama, V. H., Haa, Y. W., Kimb, S. H., Jeong, H. T., Jung, M. Y., Ko, B. S., Hwang, Y. J., Chunga J. S., 2014. *Synthesis of epoxy encapsulated organoclay nanocomposite latex via phase inversion emulsification and its gas barrier property*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20, 108–112
- Rezende, N. G. A. M. 1997. *Argilas Nobres e Zeólitas na Bacia do Parnaíba. Final Report, Industrial Minerals Research Project*, CPRM (Geological Survey of Brazil), Rio de Janeiro, 41 pp.
- Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeek A., 2006. Clay Mineral– and Organoclay–Polymer Nanocomposites. *Handbook of Clay Science*. Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly Developments in Clay Science, Vol. 1. Published by Elsevier Ltd.
- Ruiz-Hitzky, E., 2003. *Functionalizing inorganic solids: towards organic-inorganic nanostructured materials for intelligent and bio-inspired systems*. *The Chemical Records* 3, 88–100.
- Ruiz-Hitzky, E., 2004. *Organic-inorganic materials: from intercalations to devices*. In: Gómez-Romero, P., Sánchez, C. (Eds.), *Functional Hybrid Materials*, Chapter 2. Wiley VCH, Weinheim, pp. 15-49.
- Ruiz-Hitzky, E., Van Meerbeek, A. 2006. *clay mineral–and organoclay–polymer nanocomposite*. *Developments in clay science*, 1, 583.
- Smith, C.R., 1934. *Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases*. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1561–1563.
- Souza Santos, P. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2^o edição. Edgar Blücher, São Paulo, Brazil, 1, 376 pp.
- Teixeira-Neto, É., Teixeira-Neto Â. A., 2009. *Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado*. *Quim. Nova*, 32.809-817.
- Theng, B.K.G., Greenland, D.J., Quirk, J.P., 1967. *Adsorption of Alkylammonium Cations by Montmorillonite*. *Clays Minerals* 7, 1-17.
- 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, 1179-1184.
- Vaia, R. A., Teukolsky, R. K., Giannelis, E P. 1994. *Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates*. *Chem. Mater.* 6, 1017-1022.

- Vaia, R.A., Ishii, H., Giannelis, E.P., 1993. *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*. Chemistry of Materials 5, 1694–1696.
- Van der Marel, H.W. and Beutelspacher, H. 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their mixtures. Elsevier, Amsterdam, 396 pp.
- Venkataraman, N.V., Vasudevan, S., 2001. *Conformation of methylene chains in an intercalated surfactant bilayer*. J. Phys. Chem., B 105, 1805–1812.
- Xi, Y. Zhou, Q., Frost, R.; He, H. 2007. *Thermal stability of octadecyltrimethylammoniumbromide modified montmorillonite organoclay*, Journal of Colloid and Interface Science 311, 347-353.
- Xue, S., Pinnavaia, T.J., 2007. Overview of CPN. In: Carrado KA, Bergaya F (eds) *Clay-Based Polymer Nano-composites*. CMS Workshop Lecture Series, volume 15, Clay Minerals Society, Chantilly, Virginia, pp 1-32.
- Yariv, S., 2004. *The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview*. Applied clay science, 24, 225-236.
- Yildiz, A. and Kuscü, M., 2007. *Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Baören, Kütahya, W. Anatolia, Turkey*. Clay Minerals, 42, 399-414.
- Zhu, J., He, H., Zhu, L., Wen, X., Deng, F., 2005. *Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR*. Journal of Colloid and Interface Science. 286, 239–244.
- Zhu, L., Su, Y., 2002. *Benzene vapor sorption by Organobentonites from ambient air*. Clays and Clay Minerals, 50, 4, 421-427.