

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE BENTONITAS PARA USO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Edilane Laranjeira Pimentel ¹
Verônica Evangelista de Lima ²
Maria Roberta de Oliveira Pinto ³

RESUMO

A busca de novos materiais que sejam provenientes de fontes renováveis tem motivado o desenvolvimento de pesquisas, em todo o mundo. Nos últimos anos, os nanocompósitos polímero/argila têm sido objeto de vários estudos, principalmente devido às inúmeras vantagens apresentadas por esses materiais quando comparados aos compósitos convencionais. Dentre as diversas argilas empregadas para a preparação de nanocompósitos, as argilas bentoníticas vêm sendo bastante utilizadas. Diante desse contexto, esse trabalho buscou avaliar o potencial da bentonita na produção de argilas organofílicas visando sua utilização em síntese de nanocompósitos poliméricos. As argilas organofílicas foram obtidas a partir do processo de troca catiônica utilizando sais quaternários de amônio. O sal utilizado no tratamento das bentonitas foi o brometo de cetil trimetil amônio (cetremide). As argilas modificadas e não modificadas foram caracterizadas por análise química, determinação da capacidade de troca de cátions (CTC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). A bentonita AN apresentou uma elevada CTC (92 meq/100g). O tempo de repouso após a modificação orgânica da argila, não mostrou uma influência considerável nos resultados do DRX. O teor de surfactante utilizado na modificação orgânica da argila influenciou no valor da distância interplanar basal (d_{001}) e na morfologia dos híbridos obtidos. Os dados resultantes das caracterizações confirmaram a obtenção de bentonitas organofílicas. O uso das bentonitas justifica-se pela abundância no Estado da Paraíba e o baixo custo, agregados ao potencial que elas representam como cargas, principalmente quando organofilizadas, resultando em grande atrativo científico e industrial.

Palavras-chave: Bentonitas organofílicas, Nanocompósitos poliméricos, Caracterização.

INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas os nanocompósitos à base de argila têm atraído o maior interesse dos pesquisadores devido à possibilidade de atingir melhores propriedades, quando comparados ao polímero puro ou aos compósitos convencionais (BERGAYA et al., 2006). Os nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais de matriz polimérica preenchidos por partículas onde pelo menos uma das dimensões está em escala nanométrica (BRAGA, 2010).

¹ Professora Doutora da Universidade Estadual da Paraíba- UEPB, edilane.uepb@gmail.com;

² Professora Doutora da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, veronica.dq.uepb@gmail.com;

³ Professora Doutora da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, roberta1_oliveira@hotmail.com

Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituído de silicatos em camadas (TIDJANI & WILKIE, 2001). Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos normais, pois eles usam cargas para obter propriedades não disponíveis em polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos, comparados aos compósitos convencionais, mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) a baixos níveis de carga (1-5% em peso). Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não estão apenas em dimensões nanométricas, mas dispersas e interagindo com o polímero em escala manométrica (NOVAK, 1993).

Dentre as nanocargas mais utilizadas na obtenção de nanocompósitos, a montmorilonita (MMT) tem se destacado por apresentar estrutura em multicamadas e elevada razão de aspecto (SILVA, et al., 2010; BETTIO & PESSAN, 2012). Outros motivos, é que além de ser ambientalmente correta, naturalmente abundante e de baixo custo, ela pode ser expandida e mesmo intercalada/delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas (ANDRADE, 2003).

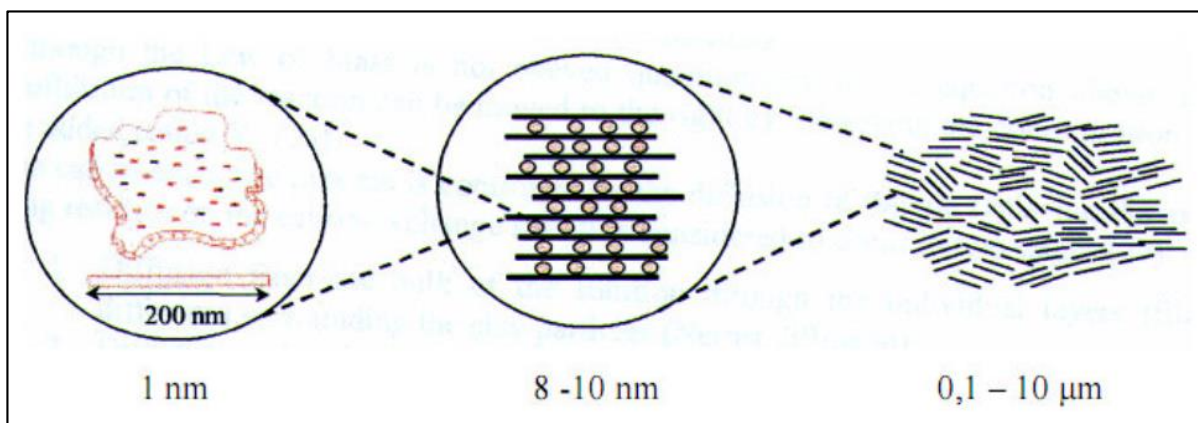
Segundo Murray (2007), as argilas esmectitas, isto é, a montmorilonita presente nas bentonitas, são os argilominerais mais comumente utilizados no campo dos nanocompósitos poliméricos. Suas características químicas e físicas, como alta capacidade de troca iônica, grande razão de aspecto (relação entre a largura e a espessura) e a capacidade de ser esfoliada em uma única lamela da ordem de 1 nanômetro de espessura, tornam a montmorilonita o argilomineral ideal para esta aplicação.

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 μm) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

Geologicamente, as argilas se originam das rochas, ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo, da ação hidrotermal ou de materiais que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (SILVA, 2011).

Com relação a microestrutura, cada partícula lamelar da bentonita pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1nm de largura, sendo considerada por isso um material nanoparticulado. Na natureza esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons interlamelares, que possuem 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10 µm, como pode ser observado na Fig.1 (BARBOSA, 2009).

Figura 1 – Microestrutura da Montmorilonita.

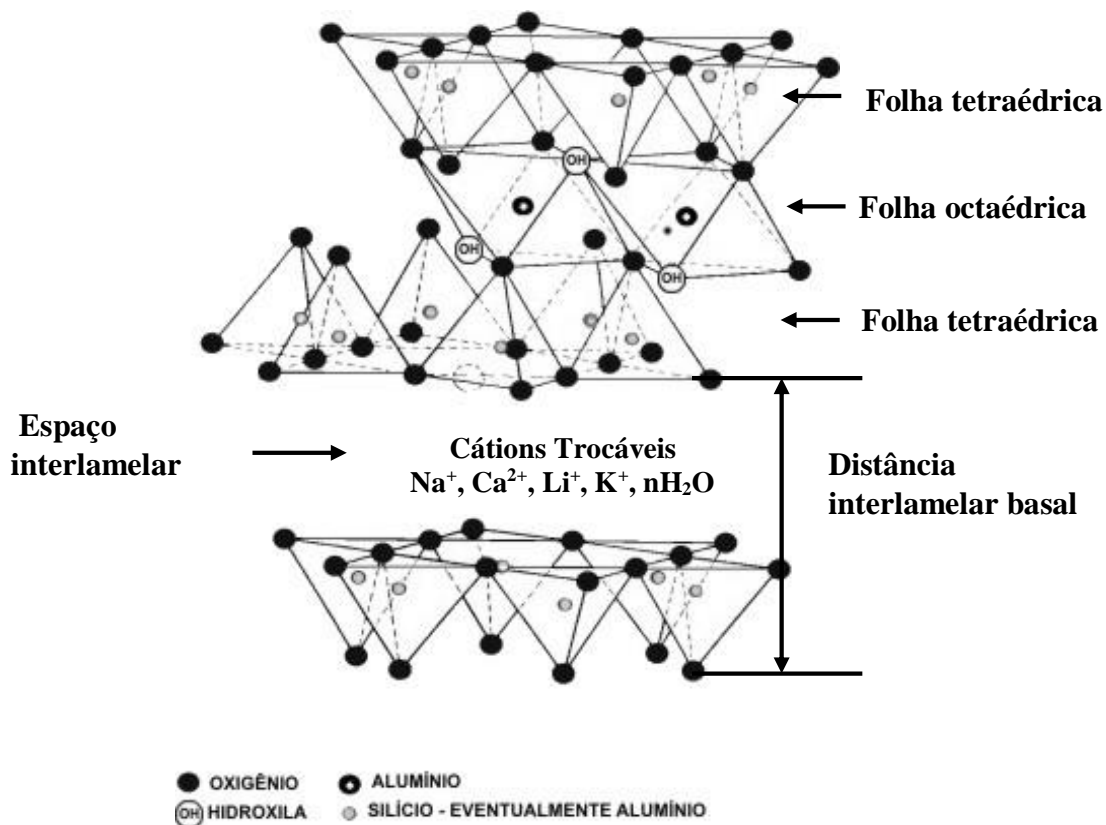


Fonte: BARBOSA, 2009.

Bentonitas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorilonitas, e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar (PEREIRA et. al., 2007). A Fig. 2 apresenta a estrutura da montmorilonita.

Uma das principais propriedades das bentonitas é a capacidade de troca de cátions (CTC). Esta propriedade é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e, portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica porque montmorilonitas de diferentes origens apresentam diferentes CTC's (KORNMAN et al., 2001).

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita



Fonte: SOUZA SANTOS (1992).

Para que ocorra melhor adesão entre os componentes para a formação de um nanocompósito, a argila deve ter sua polaridade alterada tornando-se organofílica, para que possa ter uma afinidade com o polímero, (BERTOLINO, 2008). A presença de cátions orgânicos entre as lamelas da argila esmectítica diminui a tensão superficial dessas argilas e melhora sua compatibilidade com matrizes poliméricas (BARBOSA, 2007).

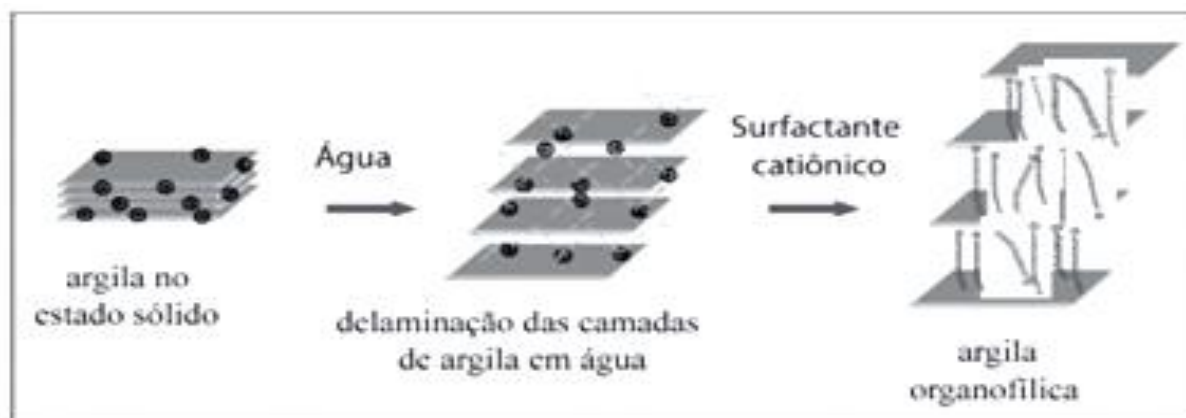
As bentonitas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono de fórmula geral: $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ ou $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$, onde R é a cadeia longa de hidrocarboneto alquila (BOYDE, 1988; JOSÉ, 2001). O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita altamente delaminada, ou seja, cujas camadas encontram-se totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de solventes e facilidade de troca de cátions, sendo as sódicas as bentonitas mais indicadas para as reações de troca com os sais de amônio (VALENZUELA DÍAZ, 1999). Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente

estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilomineral (LABA, 1993; JORDAN, 1949). A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas.

Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Fig. 3. O tipo de bentonita sódica, o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar.

Dentre os vários sais utilizados do tipo quaternários de amônio para obtenção de argilas organofílicas está o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). Esse surfactante possui 16 carbonos na cadeia alquílica que é justamente o dobro do número de carbonos considerados para alto grau de hidrofobização da argila (PAIVA et. Al., 2008).

Figura 3 - Esquema de troca de cátions em argila.



Fonte: PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008.

De acordo com Baldissera et al., (2013) e Phua et al., (2011), a argila organofílica possui menor energia superficial e, conseqüentemente, aumenta sua compatibilidade com os polímeros. Além disso, possui um espaçamento interlamelar maior que facilita a intercalação das cadeias poliméricas, favorecendo, assim, seu uso para obtenção de nanocompósitos poliméricos.

O Estado da Paraíba é um importante produtor de bentonitas, tanto bruto quanto beneficiado e tem atuando nove empresas e cerca de quatorze minas. Sendo o destaque para a cidade de Boa Vista pela expressiva produção das argilas. Os municípios de Boa Vista e Campina Grande, foram responsáveis por quase 87% da comercialização de bentonita bruta no

país, sendo ainda, o primeiro, onde ficou concentrada mais da metade da comercialização. A abundância e o baixo custo dessas argilas, agregados ao potencial que elas representam (modificadas ou não), fazem das mesmas uma atração científica e industrial (PEREIRA, 2008; DNPM, 2007; SILVA E FERREIRA, 2008a).

Dentro desse contexto, tivemos como objetivo deste trabalho, a sintetização de argilas organofílicas empregando um silicato em camadas de importância regional, argila bentonítica, visando ser empregada como carga na preparação de nanocompósitos poliméricos.

METODOLOGIA

Materiais

Foram utilizadas amostras de argila esmectítica (Bentonita)-AN-35, fornecidas pela Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande/PB sob a forma de pó de granulometria inferior a 0,074 mm.

O sal quaternário de amônio utilizado na obtenção das argilas organofílicas foi o brometo de cetil trimetil amônio, Cetremide, fornecido pela Vetec.

Métodos

Síntese das Argilas Organofílicas

A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido. Não existem condições de processamento definidas para preparação das argilas organofílicas. Vários procedimentos de preparação de argilas organofílicas em escala de laboratório são descritos em VALENZUELA-DÍAZ (1994).

A modificação química da bentonita, por reação de troca iônica, com o sal quaternário de amônio (Cetremide) foi conduzida empregando uma dispersão de Bentonita AN/água destilada de 1% (correspondendo a 600 mL de água destilada e 6 g de Bentonita). Todas as dispersões foram aquecidas a aproximadamente 80°C e agitado mecanicamente a uma velocidade de 3000 rpm. Depois de 5 minutos de dispersão, o cetremide foi adicionado em uma quantidade correspondente a 150% da capacidade de troca de cátions da argila e a mistura mantida a 80°C/3000 rpm por mais 30 min. Terminando este tempo as dispersões foram mantidas a temperatura ambiente por períodos de (15 min, 30 min, 1 h, 4 h, 8 h, 12 h, 16 h, 20

h e 24 h) antes de serem centrifugadas e filtradas. A importância de manter as dispersões em diferentes tempos de repouso antes da centrifugação é que a variação do tempo de contato argila-surfactante pode afetar a troca catiônica e conseqüentemente à morfologia e propriedades da bentonita organofílica. O mesmo procedimento foi realizado com outros teores de surfactante nas argilas (75%, 100%, 120%, 175% e 200%).

A centrifugação das dispersões foi conduzida em uma centrífuga NT 820 (Novas Técnicas Equipamentos) operando a 3000 rpm durante 15 minutos. Depois de centrifugar as dispersões foram colocados em um funil de separação onde o filtrado, separado da parte filtrante, foi misturado com 1 L de água destilada visando a remoção do excesso de íons brometos. Este procedimento foi repetido 2 vezes antes da filtração (filtração à vácuo). Depois de filtradas as amostras foram secas em estufa de secagem a 60°C por 24 horas. Em seguida, foram desagregados com almofariz e passada em peneira de ABNT 200 ($d = 74 \mu\text{m}$). O mesmo procedimento foi realizado com variação no tempo de centrifugação (1h, 12h e 24h).

Caracterização das Argilas

As argilas foram caracterizadas por análise química, determinação da capacidade de troca de cátions (CTC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

Determinação da Capacidade de Troca de Cátions

A determinação da capacidade de troca iônica (CTC) das bentonitas foi realizada pelo método de adsorção de azul de metileno empregando uma suspensão aquosa com 5,000 g de bentonita e 300 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se gota a gota das soluções de NaOH⁻ e/ou HCl⁺ até atingir pH neutro. Titulou-se a suspensão com a solução padrão de 37 g/L de azul de metileno contido numa bureta que foi adicionada inicialmente de 2,0 em 2,0 mL, sendo que após cada adição de azul de metileno, a suspensão de argila foi agitada continuamente durante 5 minutos e por meio de um bastão de vidro pingou-se uma gota da suspensão em papel de filtro, número 50. Este procedimento foi realizado até o surgimento de uma leve coloração ao redor do círculo formado pelas partículas de argila (CHEN et al., 1974). Este método determina de modo simples, rápido e preciso a CTC de argilominerais. Uma vez que a CTC das argilas é de importância na preparação de nanocompósitos porque determina a quantidade de íons alquil amônio que podem ser intercalados entre as camadas da argila, expandindo-a. A separação entre as camadas da argila controla o espaço disponível para a difusão das moléculas

do polímero quando misturada com a argila organofílica (KORNMANN, 2001). A CTC da amostra foi calculada usando a equação (1).

$$CTC = V \times C \times 100 / m \quad (1)$$

Onde: V é o volume total em mililitros do azul de metileno;

C é a sua concentração em normalidade;

M é a massa da amostra seca em gramas.

Análise Química

A análise química das bentonitas foi realizada segundo métodos clássicos os quais permitem obter bons resultados. As determinações realizadas por estes métodos foram determinações gravimétricas e volumétricas (SOUZA SANTOS, 1989).

Espectroscopia no Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das bentonitas serão realizadas em um espectrômetro marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras de bentonita serão caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas a 5 toneladas durante 30 segundos. Pelo menos duas determinações serão feitas para cada composição.

Difração de Raios X

As análises de difração de raios X serão conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão 40 kV, corrente 30 mA, varredura 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura 2°/min.

As caracterizações feitas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e Difração de Raios X foram realizadas no Laboratório de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFCG.

Análise Termogravimétrica

As análises de TG foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando-se taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura de 25 a 900°C sob atmosfera de nitrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Química

Os resultados da análise química das bentonitas natural e modificadas com o sal quaternário de amônio cetremide estão apresentados na Tabela 1.

A presença do cetremide na estrutura da argila é evidenciada pela diminuição do cátion Na^+ para as amostras tratadas, o que é tido como indicativo da substituição dos cátions Na^+ pelos NH_3^+ pertinentes ao sal e pelo maior valor de perda ao fogo (28,62%).

Tabela 1 – Análise química da bentonita não tratada (AN) e tratada com Cetremide (ANOC).

Componentes	Bentonita Não Tratada (AN) (%)	Bentonita Tratada com Cetremide (ANOC) (%)
SiO ₂	59,16	42,55
Fe ₂ O ₃	8,14	3,42
Al ₂ O ₃	21,09	21,75
CaO	Traços	Traços
K ₂ O	0,34	0,24
Na ₂ O	1,96	0,06
MgO	Traços	Traços
Resíduo insolúvel	1,03	2,38
Perda ao fogo	7,24	28,62
Total	98,96	96,64

Fonte: Própria, 2018.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A bentonita AN apresentou uma elevada CTC (92 meq/100g), sugerindo que a bentonita AN quando modificada organicamente apresentará provavelmente um caráter organofílico, uma vez que o processo de troca iônica favorece o aumento do espaço interlamelar basal da argila (OLPHEN, 1991). A CTC é uma medida da quantidade de carga total das camadas da argila e é frequentemente usada para estimar a quantidade de montmorilonita presente nas bentonitas (KAUFHOLD, 2010). Uma vez que as montmorilonitas apresentam capacidade de troca de cátions que varia na faixa de 90 a 120 meq/100 g de argila, pode-se sugerir que a bentonita AN contém montmorilonita como argilomineral predominante.

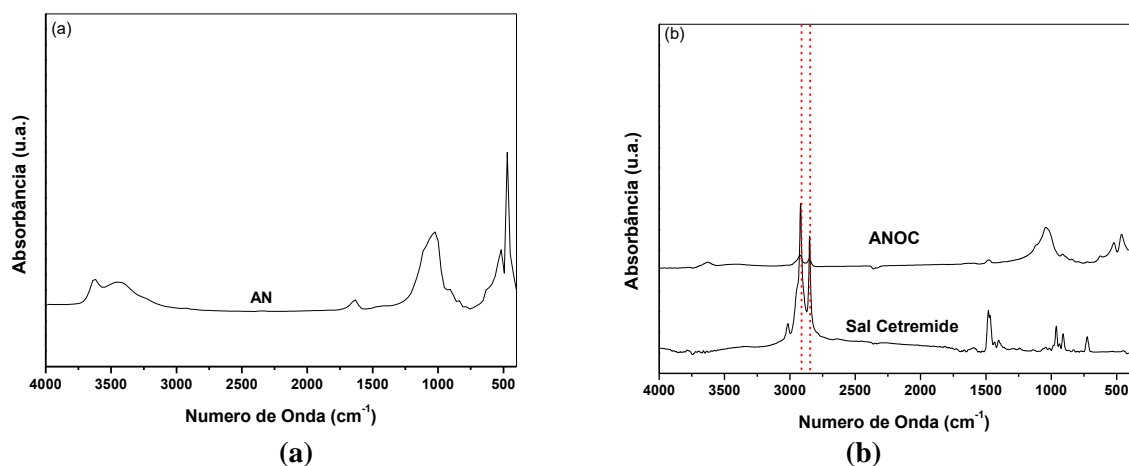
Segundo a literatura, quanto maior a CTC, maior é a troca de sódio presente nas camadas de bentonita por íons alquil amônio. Este tipo de troca de íons é muito importante, pois os íons trocáveis, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, influenciam fortemente as propriedades físicas e químicas e as aplicações tecnológicas das argilas (CHO & PAUL, 2001; ODON, 1984).

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de FTIR das bentonitas AN (não tratadas), ANOC (bentonita tratada com cetremide) estão mostrados nas Figs. 4a e 4b, respectivamente.

Nos espectros de FTIR (Figura 4a e 4b) observa-se o surgimento de duas bandas na faixa de $3033 - 2834 \text{ cm}^{-1}$ correspondentes aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo CH_2 e a presença de uma banda na região de $1559 - 1401 \text{ cm}^{-1}$ correspondente à deformação assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 . Isto indica a presença do surfactante nas argilas devido ao surgimento de bandas de estiramento na mesma faixa das apresentadas pelo sal orgânico Cetremide, sugerindo a obtenção de argilas organofílicas.

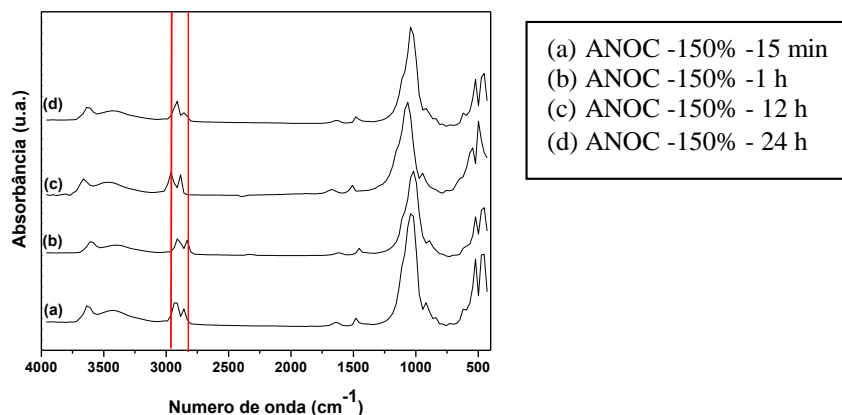
Figura 4 - Espectros de FTIR: (a) argila natural e (b) argila modificada organicamente com o sal cetremide.



Fonte: Própria, 2018.

Através do espectro apresentado na Fig.5 para a ANOC com variação do tempo, observa-se que para as amostras (b) e (d) a formação de picos são menos intensos em relação aos modos de deformação assimétrico do grupo CH_2 .

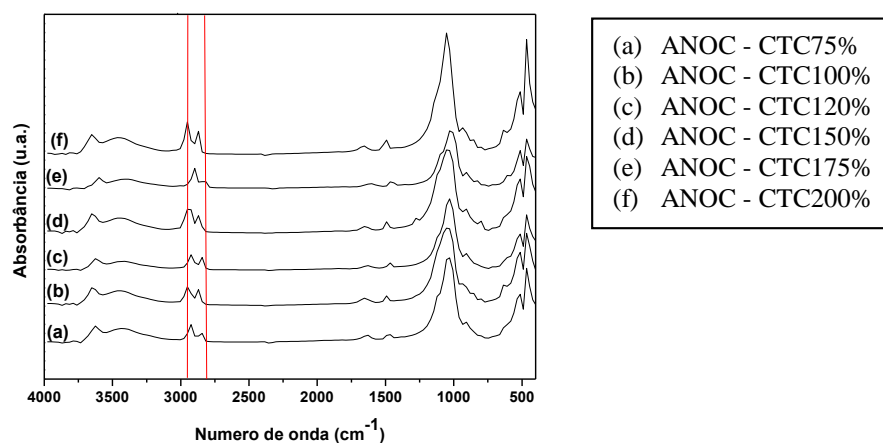
Figura 5 - Espectro da ANOC com variação no tempo de centrifugação.



Fonte: Própria, 2018.

Já para a ANOC com variação do teor de surfactante, conforme observado na Fig. 6, todas amostras apresentaram o mesmo comportamento em relação ao modo de deformação assimétrico e simétrico do grupo CH_2 . A que apresentou a formação de um pico mais intenso foi a amostra (f).

Figura 6 - Espectro da ANOC com variação no teor de surfactante.



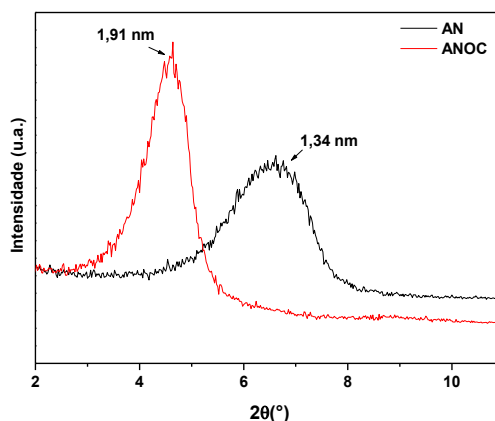
Fonte: Própria, 2018.

Difração de Raios X

A Fig. 7 apresenta as curvas de difração de raios X das bentonitas natural (AN) e tratada com o sal A bentonita tratada com o sal Cetremide apresenta deslocamento dos picos para ângulo 2θ mais baixos, resultando em distâncias interlamelares d_{001} superiores às da bentonita natural, 1,34 nm para a argila natural e 1,91 nm para a bentonita tratada, confirmando efetiva

intercalação dos cátions quaternários de amônio dentro das camadas dos silicatos. Obtiveram-se, portanto, argilas organofílicas, o que corrobora os resultados de FTIR.

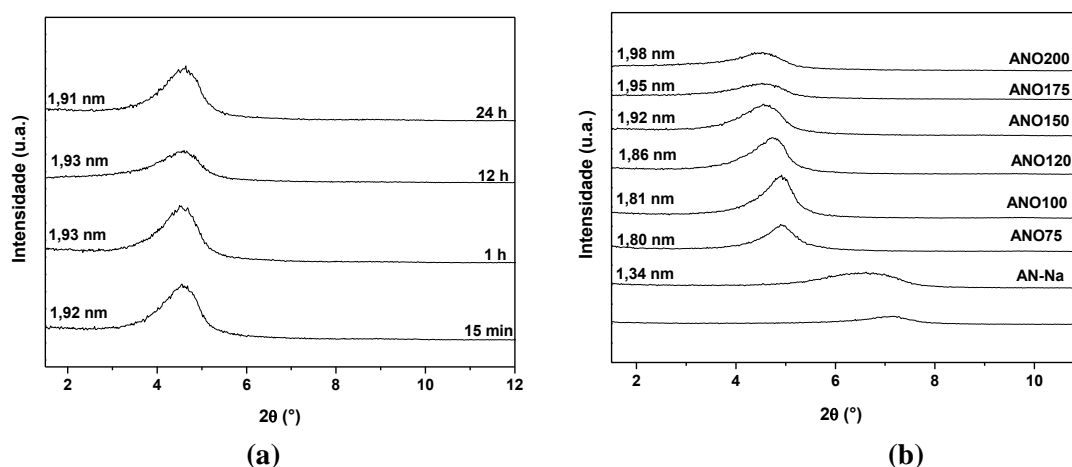
Figura 7 - Difratogramas das bentonitas natural (AN) e tratada com cetremide (ANOC).



Fonte: Própria, 2018.

Os difratogramas das bentonitas modificadas organicamente (ANOC) com variação do tempo de centrifugação e das argilas com variação no teor de surfactante estão mostrados nas Figuras 8a e 8b, respectivamente.

Figura 8 - Difratogramas: (a) bentonita ANOC com variação no tempo de centrifugação e (b) bentonita ANOC com variação no teor de surfactante.



Fonte: Própria, 2018.

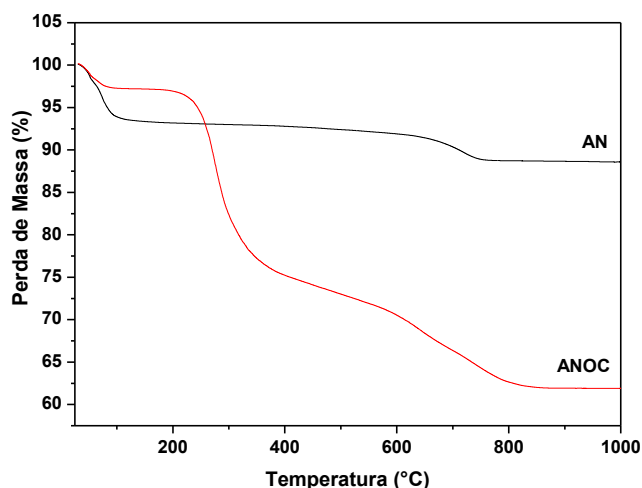
Para a argila modificada organicamente (ANOC) com variação do tempo de centrifugação (Figura 8a), pode-se relatar que a análise de DRX apresentou como resultados uma pequena variação na distância interplanar basal (d_{001}). O que implica dizer que o tempo de contato em repouso do sistema argila/surfactante não interfere na d_{001} .

Com respeito à variação do teor de sal empregado, os resultados de DRX (Figura 8b) demonstraram que à medida que se aumenta a concentração do sal utilizado, verifica-se um aumento na distância interplanar basal das amostras.

Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica avalia a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado bem como as etapas de desidratação e decomposição da argila. As curvas de análise termogravimétrica das argilas AN e ANOC estão mostradas na Figura 9 e os resultados numéricos reportados na Tabela 2.

Figura 9 - TG das bentonitas AN e ANOC.



Fonte: Própria, 2018.

Tabela 2 - Perdas de massa do sal orgânico e das argilas AN, ANOC.

Amostras	Perda de água residual		Perda de sal orgânico		Perdas de água de hidroxilas e resíduos carbonáceos	
	T _{Dmax} (°C)	%	T _{Dmax} (°C)	%	T _{Dmax} (°C)	%
Sal Cetremide®	-----	-----	283,11	93,65	519,28	5,80
AN	74,02	6,67	-----	-----	720,25	3,63
ANOC	54,04	2,66	272,80	20,86	650,94	13,58

Fonte: Própria, 2018.

Os valores percentuais das perdas de massa correspondentes à perda de água residual foram de aproximadamente 6,67 % (74°C) e 2,66 % (54°C) para as argilas AN e ANOC, respectivamente. A perda de massa correspondente a desidroxilação do aluminossilicato foi de aproximadamente 3 % (em torno de 700 °C) para AN e de 13 % para ANOC. A argila organofilizada apresentou um percentual de perda de sal de aproximadamente 20 % a aproximadamente 272°C.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados obtidos através da análise química, difração de raios-x, espectroscopia região do infravermelho e termogravimetria confirmaram a obtenção da bentonita organofílica sugerindo, assim, sua utilização para obtenção de compósitos poliméricos.

As curvas de TG para a argila organofílica mostraram uma perda de massa superior, em relação a perda de massa para a argila sem tratamento. Fato este esperado, uma vez que, além da água adsorvida e intercalada, a argila organofílica apresenta o sal orgânico em sua estrutura.

O teor de surfactante utilizado durante a modificação orgânica da argila influenciou no valor da distância interplanar basal (d_{001}) e na morfologia dos híbridos obtidos.

O tempo de repouso após a modificação orgânica da argila, não mostrou uma influência considerável nos resultados da d_{001} .

Os dados de análise química e termogravimétrica mostraram que o caráter hidrofílico da bentonita AN foi sensivelmente reduzido após modificação orgânica

AGRADECIMENTOS

A Bentonit União Nordeste S.A., pela doação dos insumos. A UEPB pelo apoio e a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFCG, pela cooperação na realização das caracterizações.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, D. L. A. S. **Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita Através da Técnica de Intercalação Por Fusão**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2003.

BALDISSERA, A. F. et al. **Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites.** *Synthetic Metals*, v. 183, p. 69-72, 2013.

BARBOSA, R.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. *Materials Letters*, v. 61, p. 2575-2578, 2007

BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** Developments in Clay Science, Vol. 1. Ed. Elsevier, 2006.

BERTOLINO, m. K., **Monitoramento in-line da formação de nanocompósitos PP/MMT via intercalação no estado fundido.** Dissertação de mestrado, UFSCar, 2008.

BETTIO, P. P. S. & PESSAN, L. A. - **Polímeros**, 22, p.332 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000044>

BOYDE, S. A.; MORTLAND, M. M.; CHIOU, C. T. Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium-Smectite. Soil Science Society. *American Journal*, v. 54, p. 652-657, 1988.

BRAGA, F.C.F. **Nanocompósitos de elastômeros termoplásticos à base de PP/EPDM/Argila organofílica** – Dissertação de mestrado pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas, *Cerâmica*, v. 20, n. 79, 305-327, 1974.

CHO, J. W.; PAUL, D. R., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, vol. 42, p. 1083-1094, 2001.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro 2007.

JORDAN, J. W. **Organophilic Bentonites: I. Swelling in Organic Liquids.** J. Phys. Coll Chem. v. 53(2), p. 294-306, 1949.

JOSÉ, C. L. V. Characterization and Adsorption of Phenol by Organophilic Clays. *International Latin-American Conference on Powder Technology*, v. 3, 2001.

KAUFHOLD, S. Comparison of Methods for the Determination of the Layer Charge Density (LCD) of Montmorillonites. *Applied Clay Science* v. 34, p. 14-21, 2016.

KORNMANN, X. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, *Polymer*, v. 42, p. 1303-1310, 2001.

LABA, D. **Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries.** New York: Editora Marcel Dekker, 1993.

MURRAY, H.H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite, Sepiolite, and Common Clays.** Ed. Elsevier, 2007.

NOVAK, B. **Hybrid nanocomposites materials** – Between inorganic glasses and organic polymers. *Adv.Mater*, 5, p. 422-432, 1993.

ODOM, I. E., Smectite clay minerals: properties and uses, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 311, p. 391-409, 1984

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and application. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 1-2, p. 8-24. 2008.

PEREIRA, K. R. de O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas.** Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/./tde/Tese_KleberPereira.pdf> Acesso em 15 mai 2015.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DÍAZ, F. R., Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 2.2, p. 01-08, 2007.

PESSAN, MICHELLE, A. S.; RODOLFO JR. A. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/Argila organofílica – **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n°4, p. 257-262, 2006.

PHUA, Y. J. et al. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 7, p. 1194-1203, 2011.

SILVA, A. R. V. e Ferreira, H. C. , Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2 (2008a) 26-35.

SILVA, MIRNA LUCIANO DE GOIS. **Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas.** 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Piauí, Piauí. 2011.

SILVA, R. P.; MAULER, R. S.; OLIVEIRA, R. V. B. & SALLES, C. A. - **POLÍMEROS**, 20, P.46 (2010). [HTTP://DX.DOI.ORG/10.1590/S0104-14282010005000012](http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000012)

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 Ed. Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1992. v. 2.

TIDJANI, A.; WILKIE C. A. Photo-oxidation of Polymeric – Inorganic., Nanocomposite: Chemical, Thermal Stability and Fire Retardancy Investigation. **Polym. Degrad. and Stab.**, v. 74, p. 33-37, 2001.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. Obtenção De Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário De Amônio ARQUAD 2HT-75, **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)**, Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas.** Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 256p., 1994.

VAN OLPHEN, H. 1991. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry.** 2nd Ed. Malaba, Florida: Krieger.