UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BENTONITA SÓDICA PARA OBTENÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA

Viviane Göbel Marques

Pelotas, 2016.

Viviane Göbel Marques

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BENTONITA SÓDICA PARA OBTENÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profª. Drª. Margarete Regina Freitas Gonçalves
Coorientador: Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi

Pelotas, 2016.

Viviane Göbel Marques

Modificação superficial de bentonita sódica para obtenção de argila organofílica

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 18/03/2016

Banca examinadora:

.....
Profa. Dra. Margarete Regina Freitas Gonçalves (Orientadora)
Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

.....
Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi (Coorientador)
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

.....
Profa. Dra Amanda Dantas de Oliveira
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

.....
Prof. Dr. Fernando Machado Machado
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dedico este trabalho ao meu esposo, amigo e companheiro de todas as horas. Obrigada pelo carinho, atenção, paciência, ajuda e por me trazer paz nos momentos de tensão e me ajudar a seguir em frente.

Agradecimentos

Ao meu grande amor, Gian, por estar ao meu lado em todas as horas, me apoiar em minhas decisões, me criticar quando necessário, por sempre me incentivar a seguir adiante e não desistir. Obrigada por me ajudar a concluir mais esta etapa.

Aos meus pais, José e Marilí, pela vida e pelo incentivo para minha formação.

Aos meus sogros, Maria e Valtair, pelo apoio e palavras de carinho para me manter firme nesta trajetória.

Aos meus avós Francisco (in memoriam) e Maria (in memoriam) que onde quer que estejam sei que estão guiando meu caminho.

À toda minha família e amigos que me apoiaram nesta jornada.

À minha orientadora, professora Margarete, pela orientação, dedicação, incentivo e paciência.

Ao meu coorientador, professor Antônio, pela dedicação e rapidez das respostas de e-mails.

Agradeço aos colegas do PPGCEM, Alessandra e Oscar, pela contribuição para a realização deste trabalho.

À aluna de Iniciação Científica, Gabriela, por sua dedicação e disposição em ajudar, contribuindo para a realização da parte prática do trabalho.

Agradeço ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG, ao Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao laboratório do Centro de Desenvolvimento e Controle em Biomateriais (CDCBio) da Universidade Federal de Pelotas.

Agradeço a Capes pelo auxílio financeiro.

Resumo

MARQUES, Viviane Göbel. **Modificação superficial de bentonita sódica para obtenção de argila organofílica**. 2016. 85f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

A literatura apresenta alguns métodos para a obtenção de argila organofílica, porém ainda não estão consolidados os parâmetros de síntese. No presente trabalho, visando o conhecimento da influência dos parâmetros de síntese no processo de organofilização, uma bentonita naturalmente sódica foi modificada superficialmente por meio de reação de troca catiônica com variação dos parâmetros de tempo de agitação (20, 60 e 120min), tempo de repouso (0, 12, 24, 36 e 48h) e concentração de surfactante (100, 150 e 200% da CTC). As argilas organofílicas obtidas foram caracterizadas por difração de Raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), granulometria por difração a Laser e teste de inchamento de Foster em água e em hexano. As análises de DRX permitiram verificar que o tempo de agitação e o tempo de repouso não apresentaram influência na distância interplanar basal das argilas organofílicas obtidas, sendo influente apenas a concentração de surfactante. A análise de FTIR confirmou a presença de bandas características do surfactante nas argilas organofílicas. A distribuição granulométrica das argilas organofílicas analisadas mostrou que suas partículas se apresentam na faixa micrométrica e que estas sofrem influência da concentração de surfactante e levemente dos outros parâmetros. O teste de inchamento de Foster mostrou o caráter organofílico das argilas obtidas. Os resultados obtidos foram comparados com os de uma argila organofílica comercial, Cloisite® 15A, permitindo verificar que as argilas organofílicas obtidas apresentam maior distância interplanar d_{001} e maior inchamento em hexano (sem e com agitação). A utilização de água como solvente no teste de inchamento de Foster mostrou que a argila organofílica comercial é totalmente hidrofóbica, fato este não observado nas argilas obtidas, sugerindo que uma pequena fração de argila permaneceu na forma sódica ou que foram parcialmente recobertas pelo surfactante. De forma geral, os resultados obtidos permitiram verificar a intercalação do surfactante entre as lamelas da bentonita, a baixa influência dos parâmetros de tempo de agitação e tempo de repouso no espaçamento basal obtido e, a influência do tempo de repouso com relação ao grau de hidrofobicidade, verificando-se que um maior tempo de repouso apresenta maior eficiência no processo de organofilização. Os parâmetros que permitiram obter uma argila organofílica com maior distância interplanar basal e maior hidrofobicidade foram a concentração de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e 36 horas de repouso.

Palavras chaves: bentonita sódica; modificação superficial; Praepagen WB®; argila organofílica.

Abstract

MARQUES, Viviane Göbel. **Surface modification of sodium bentonite to obtain organoclay**. 2016. 85f. Dissertation (Master Degree em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

In the literature some methods for obtaining organophilic clay, but are not yet consolidated the synthesis parameters. In this study, aiming the knowledge of the influence of synthesis parameters in organophilization process, a bentonite clay naturally sodium was modified superficially through reaction of cation exchange using different parameters of agitation time (20, 60 and 120 min), rest time (0, 12, 24, 36 and 48h) and concentration surfactant (100, 150 and 200% CEC). The organophilic clays obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), particle size by laser diffraction and Foster swelling tests in water and hexane. Analyses of DRX allowed to verify that the stirring time and the standing time showed no effect on basal spacing of the obtained organoclays, with influences only of the surfactant concentration. FTIR analysis confirmed the presence of surfactant in organoclay by characteristic peaks, indicating that modification of the bentonite has occurred. The particle size distribution of the analyzed organoclays showed that its particles are in the micrometer range and that they are influenced by the surfactant concentration and other parameters slightly. Foster swelling test showed the organophilic character of obtained clays. The results were compared with those of a commercial organoclay, Cloisite® 15A, allowing verification that the organophilic clays obtained have higher interplanar spacing d_{001} and greater swelling in hexane (with and without agitation). The use of water as solvent in Foster swelling test showed that the commercial organophilic clay is totally hydrophobic, which is not observed in the obtained clay, suggesting that a small fraction of clay remained in the sodium form or have been partially covered by the surfactant. Overall, the results obtained showed the intercalation of surfactant between the lamellae of bentonite, low influence of agitation time parameters and rest time in the obtained basal spacing and the influence of the rest of time with respect to the degree of hydrophobicity checking that a greater rest time is more efficient organophilization process. The parameters needed to obtain a organoclay with higher basal interplanar distance and greater hydrophobicity were the concentration of 150% of CEC, 20 minutes of stirring and 36 hours of rest.

Keywords: sodium bentonite; surface modification; Praepagen WB®; organoclay.

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B). 5
Figura 2 - Esquema da estrutura cristalina das esmectitas 6
Figura 3 - Rocha de bentonita 8
Figura 4 - Representação da hidratação da montmorilonita sódica e cálcica 10
Figura 5 - Esquema do processo de organofilização mostrando a introdução de moléculas orgânicas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonita sódica 12
Figura 6 - Esquema de troca de cátions em argila 14
Figura 7 - Estrutura molecular geral para sais quaternários de amônio. R=radical orgânico; X=halogênio 14
Figura 8 - Orientações dos íons alquilamônio (a) monocamada lateral; (b) bicamada lateral; (c) monocamada do tipo parafínico; (d) bicamada do tipo parafínico 17
Figura 9 - Variação do espaçamento basal de argilas organofílicas com o número de carbonos dos íons alquilamônio, formando monocamadas, bicamadas e pseudotricamadas. 17
Figura 10 - Difratograma de raios-X de bentonita sódica (Vulgel S) modificada com Praepagen WB®, obtendo-se argila organofílica por dois métodos: dispersão aquosa (Vulgel O1) e em meio semissólido (Vulgel O2). 20
Figura 11 - Diferentes arranjos da cadeia alquílica que levam à mesma distância interlamelar: (a) inclinadas (conformação trans) e (b) Cadeias com numerosas conformações gauche. Círculos abertos representam CH_2 enquanto que os grupos de cabeça catiônica são representados por círculos fechados. 22
Figura 12 - Espectros de FTIR de bentonitas sódicas (BraNa (ativada) e CloNa (naturalmente sódica)) e organofílicas modificadas com Praepagen WB® (BraWB e CloWB). 23
Figura 13 - Bentonita natural retida (a) e passante (b). 25
Figura 14 - Estrutura molecular do surfactante Praepagen WB® 26
Figura 15 - Estrutura molecular do surfactante utilizado para síntese da Cloisite®

15A. 26
Figura 16 - Esquema do processo de síntese das argilas organofílicas obtidas. .. 29
Figura 17 - Esquema da estrutura química de uma argila organofílica sintetizada com sal quaternário de amônio 29
Figura 18 - Estrutura molecular do azul de metileno 30
Figura 19 - Método do azul de metileno para determinação da Capacidade de Troca Catiônica 31
Figura 20 - Esquema do teste de inchamento de Foster. 32
Figura 21 - Difratograma de raios-x da bentonita sódica 37
Figura 22 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas no tempo de agitação de 20 minutos e 24 horas de repouso, nas diferentes concentrações de surfactante estudadas 37
Figura 23 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 100% da CTC nos diferentes tempos de agitação estudados e repouso de 24 horas. 39
Figura 24 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC nos diferentes tempos de agitação estudados e repouso de 24 horas. 40
Figura 25 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 200% da CTC nos diferentes tempos de agitação estudados e repouso de 24 horas. 40
Figura 26 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação nos diferentes tempos de repouso estudados. 42
Figura 27 - Espectro de infravermelho da bentonita sódica 43
Figura 28 - Espectro de infravermelho do sal cloreto de dimetil diestearil amônio 44
Figura 29 - Espectros de infravermelho das argilas organofílicas obtidas nas diferentes concentrações de surfactante no tempo de agitação de 20 minutos e repouso de 24 horas. 44
Figura 30 - Espectros de infravermelho das argilas organofílicas obtidas nas diferentes concentrações de surfactante no tempo de agitação de 60 minutos e

repouso de 24 horas. 45
Figura 31 - Espectros de infravermelho das argilas organofílicas obtidas nas diferentes concentrações de surfactante no tempo de agitação de 120 minutos e repouso de 24 horas. 45
Figura 32 - Espectros de infravermelho das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e diferentes tempos de repouso..... 46
Figura 33 - Inchamento em água das argilas organofílicas obtidas, bentonita natural e argila organofílica comercial Cloisite® 15A. 51
Figura 34 - Inchamento de Foster em hexano das argilas obtidas com diferentes concentrações de surfactante, nos diferentes tempos de agitação e com repouso de 24 horas, da bentonita natural e da argila organofílica comercial (Cloisite® 15A)..52
Figura 35 - Inchamento de Foster em água e em hexano das argilas organofílicas sintetizadas com concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos e diferentes tempos de repouso 54

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais 11
Tabela 2 - Tipos de sais quaternários de amônio comumente utilizados na síntese de argilas organofílicas 15
Tabela 3 - Espaçamento basal da argila sem tratamento e com tratamento com diferentes surfactantes 15
Tabela 4 - Considerações adotadas para o Teste de Inchamento de Foster 33
Tabela 5 - Espaçamentos basais obtidos com as diferentes concentrações de surfactante e tempos de agitação, mantido o repouso de 24 horas. 41
Tabela 6 - Distribuição granulométrica da bentonita natural e das argilas modificadas com diferentes concentrações e tempos de agitação, com 24 horas de repouso. 47
Tabela 7 - Distribuição granulométrica das argilas organofílicas obtidas nos diferentes tempos de repouso, mantida concentração de 150% da CTC e 20 minutos de agitação. 49

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
meq	miliequivalente
RTC1,5-0h	Reação de troca catiônica realizada com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e sem repouso
RTC1,5-12h	Reação de troca catiônica realizada com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e com repouso de 12 horas
RTC1,5-24h	Reação de troca catiônica realizada com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e com repouso de 24 horas
RTC1,5-36h	Reação de troca catiônica realizada com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e com repouso de 36 horas
RTC1,5-48h	Reação de troca catiônica realizada com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e com repouso de 48 horas

SUMÁRIO

1. Introdução 1
2. Objetivos 3
2.1. Objetivo geral 3
2.2. Objetivos específicos 3
3. Revisão bibliográfica 4
3.1. Argilas 4
3.2. Esmectitas 6
3.3. Bentonita 7
3.3.1. Tipos de Bentonitas 9
3.4. Capacidade de troca de íons da argila 10
3.5. Organofilização 12
3.5.1. Reação de troca catiônica 13
3.5.2. Surfactantes utilizados na síntese de argilas organofílicas 14
3.5.3. Estrutura das argilas organofílicas 16
3.6. Técnicas de caracterização de argilas organofílicas 18
3.6.1. Difração de Raios X 18
3.6.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 21
3.7. Aplicações 23
4. Metodologia 25
4.1. Matérias-primas 25
4.2. Métodos 27
4.2.1. Síntese das argilas organofílicas 27
4.2.2. Capacidade de troca catiônica 30
4.2.3. Teste de Inchamento de Foster 32
4.2.4. Caracterização das argilas organofílicas 33
5. Resultados e discussão 36
5.1. Capacidade de Troca de Cátions 36
5.2. Difração de Raios X 36
5.2.1. Avaliação da Influência da Concentração de Surfactante 36

5.2.2. Avaliação da Influência do Tempo de Agitação..... 38
5.2.3. Avaliação da Influência do Tempo de Repouso..... 41
5.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... 43
5.4. Granulometria por Difração a Laser..... 46
5.5. Teste de Inchamento de Foster..... 50
5.5.1. Influência da concentração e do tempo de agitação..... 50
5.5.2. Influência do tempo de repouso..... 53
6. Conclusões..... 55
7. Sugestões para trabalhos futuros..... 57
Referências..... 58
Apêndices..... 67

1. Introdução

As argilas, matérias-primas naturais utilizadas pelo homem na fabricação de tijolos e vasos, recentemente, tiveram suas aplicações ampliadas para usos em fertilizantes, catalisadores, adsorventes, tintas, agentes de filtração, cargas em polímeros, papel, entre outras (PAIVA et al., 2008). No entanto, algumas destas aplicações exigem que a argila naturalmente hidrofílica se torne organofílica, o que pode ser realizado por uma modificação superficial chamada de organofilização (ANDRIANI, 2009; PAIVA et al., 2008; SANTOS, 1992).

A organofilização é um processo de modificação superficial das argilas a partir da inserção de moléculas orgânicas em sua estrutura, ocasionando a expansão de suas lamelas e a modificação de sua condição de hidrofílica para hidrofóbica, sendo o composto obtido chamado de argila organofílica (NETO; NETO, 2009; PAIVA et al., 2008).

Dentre as argilas, as bentonitas, do grupo das esmectitas, destacam-se por sua elevada área superficial, alta capacidade de troca de cátions e capacidade de inchamento em água e, por isto, são as mais comumente utilizadas para a síntese de argilas organofílicas (PAIVA et al., 2008; RODRIGUES, 2009).

A síntese das argilas organofílicas ainda não possui uma metodologia padrão, pois a organofilização é constituída de etapas nas quais pode ocorrer a influência de diferentes fatores. Estas etapas consistem na dispersão e hidratação da argila que pode sofrer influência da velocidade e tempo de agitação e, adição do surfactante em meio aquoso, podendo sofrer influência da concentração e tipo de surfactante, do tempo de agitação e da temperatura e do tempo de repouso após a adição do surfactante (AMORIM, 2002; FERREIRA, 2009; PAIVA; MORALES, 2012; PAIVA et al., 2008; PEREIRA; RODRIGUES; DIAZ, 2007).

A otimização das variáveis de processo é de extrema importância para a obtenção de argilas organofílicas com propriedades desejáveis, redução de custos e aumento de produtividade. Paiva e colaboradores (2008) relataram a necessidade do estudo dos parâmetros de síntese das argilas organofílicas. Foram realizadas avaliações do tempo de agitação (AMORIM et al., 2002), temperatura de agitação e tempo de repouso (FERREIRA et al., 2013) e não foram verificadas grandes

variações com relação aos parâmetros avaliados nas propriedades reológicas (viscosidades aparente e plástica). Paiva e colaboradores (2008) apresentaram em seu artigo de revisão trabalhos que indicavam que o aumento da concentração de surfactante aumentava também o espaçamento basal da argila organofílica obtida.

No presente trabalho buscou-se obter argilas organofílicas a partir de bentonita sódica por reação de troca catiônica e avaliar a influência dos parâmetros de tempo de agitação, tempo de repouso e concentração de surfactante na distância interplanar basal, na propriedade de inchamento em água e em solvente orgânico e no tamanho das partículas das argilas organofílicas obtidas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho foi a modificação superficial de bentonita sódica para obtenção de argilas organofílicas por reação de troca catiônica e a investigação da influência dos parâmetros de síntese do processo.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a bentonita natural sódica, quanto a capacidade de troca catiônica e distância interplanar basal;
- Modificar superficialmente uma bentonita sódica através de reação de troca catiônica com diferentes concentrações de surfactante, tempos de agitação e tempos de repouso, visando obter argilas organofílicas;
- Caracterizar as argilas organofílicas obtidas quanto à distância interplanar basal, à presença de surfactante na estrutura e o tamanho das partículas;
- Avaliar o inchamento das argilas organofílicas obtidas em água e em hexano;
- Comparar os resultados obtidos com as características de uma argila organofílica comercial.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Argilas

A argila é comumente definida como um material natural, terroso e de baixa granulometria que quando umedecido com água adquire certa plasticidade (NETO; NETO, 2009; SANTOS, 1989). O termo argila é utilizado para designar partículas do solo que possuem diâmetro menor que 2 μm, compostas por minerais como quartzo, feldspato, carbonatos e óxidos metálicos, além de matéria orgânica, mas principalmente por argilominerais (ANDRIANI, 2009; MARTINEZ, 2007; NETO; NETO, 2009; SANTOS, 1989).

Os argilominerais foram definidos pelo Comitê Internacional para o Estudo de Argilas em 1959 como sendo constituintes característicos das argilas e compostos quimicamente por silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, podendo conter outros elementos como lítio, ferro, potássio, entre outros (SANTOS, 1989). Estes possuem uma estrutura mineralógica de camadas alternadas de sílica e alumina, são hidrofílicos e responsáveis pela propriedade de plasticidade das argilas. Os argilominerais possuem uma estrutura formada por lamelas com espessura um pouco menor que 1 nm e um diâmetro médio de algumas centenas de nanômetros. Cada lamela é constituída por folhas cristalinas que são estruturalmente tetraédricas ou octaédricas (ABCERAM, 2011; ANDRIANI, 2009; NETO; NETO, 2009).

A subdivisão dos argilominerais recomendada pelo Comitê Internacional para o Estudo de Argilas, em 1959, é em silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar e em silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos com estrutura lamelar ainda podem ser divididos em difórmicos (camadas 1:1), onde apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica, ou trifórmicos (camadas 2:1), na qual duas folhas tetraédricas envolvem uma folha octaédrica (ANDRIANI, 2009; NETO; NETO, 2009; SOUZA, 2006).

As folhas tetraédricas são constituídas de silício (ou alumínio) e oxigênio na forma de um tetraedro e as folhas octaédricas são formadas por octaedros de alumínio (ferro ou magnésio), oxigênio e hidroxilas. A figura 1 apresenta de forma

esquemática um diagrama de uma folha tetraédrica (Figura 1a) e de uma folha octaédrica (Figura 1b). Observa-se que cada tetraedro compartilha três de seus cantos com outros três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural $(Si_2O_5)_n$ para a folha, e as folhas octaédricas são formadas por cátions Al^{3+} ligados a ânions O^{2-} e OH^-, resultando na fórmula $AlO(OH)_2$ (NETO; NETO, 2009).

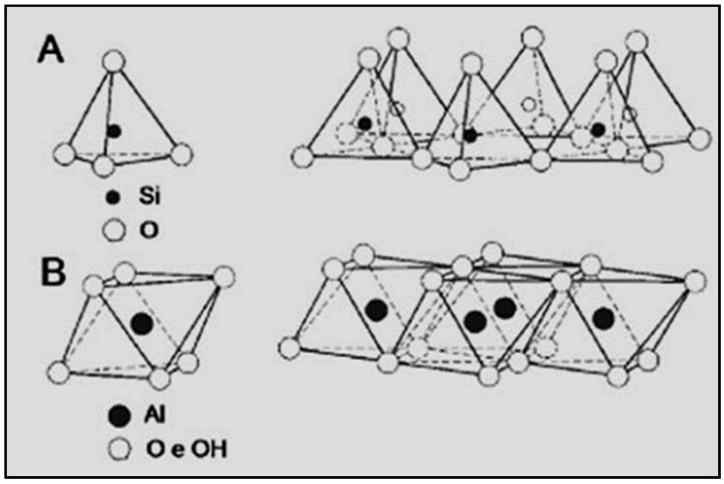


Figura 1 - Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B).
Fonte: NETO; NETO, 2009.

A ligação entre as folhas ocorre quando cada tetraedro Si-O da folha tetraédrica compartilha um oxigênio com um octaedro Al-O/OH da folha octaédrica. As ligações entre os átomos dentro de cada folha são do tipo covalente, ou seja, são ligações químicas fortes (NETO; NETO, 2009). Já as folhas entre si estão ligadas por forças mais fracas – forças polares e forças de van der Waals –, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica (NETO; NETO, 2009; PAIVA et al., 2008).

Os argilominerais lamelares são subdivididos em função de suas propriedades estruturais. A primeira subdivisão consiste na identificação da camada difórmica ou trifórmica de acordo com a distância interplanar basal. A distância de 7Å é atribuída aos minerais 1:1, de 10Å aos minerais 2:1 na forma anidra e de 14Å na forma hidratada. Outra subdivisão tem como base o grau de substituição na camada octaédrica, e classifica em dioctaédricos e trioctaédricos. Ainda são subdivididos de acordo com a possibilidade de expansão das camadas basais com

a introdução de moléculas polares e, ainda, de acordo com o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos, definindo espécies minerais de um mesmo grupo. Desta forma, os principais grupos dos argilominerais são: das caulinitas, das esmectitas, das vermiculitas, das micas hidratadas, das cloritas, dos argilominerais de camada mista ou interestratificadas, das serpentinas, da paligorsquita-sepiolita e do talco-pirofilita (SANTOS, 1989; SOUZA, 2006).

O grupo das esmectitas possui características, tais como expansividade, alta capacidade de troca de cátions e alta área superficial, que proporcionam potencial uso como matéria-prima para síntese de argilas organofílicas (GAROFALO, 2011; NETO; NETO, 2009; PAIVA et al., 2008).

3.2. Esmectitas

As esmectitas são constituídas por silicatos em camadas 2:1, com duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. A figura 2 apresenta um esquema da estrutura cristalina das esmectitas, onde pode-se observar que as folhas são contínuas nas direções dos eixos cristalinos *a* e *b* e são empilhadas umas sobre as outras, ao acaso ou com alguma ordem, na direção *c* (AMORIM, 2007; SANTOS, 1989).

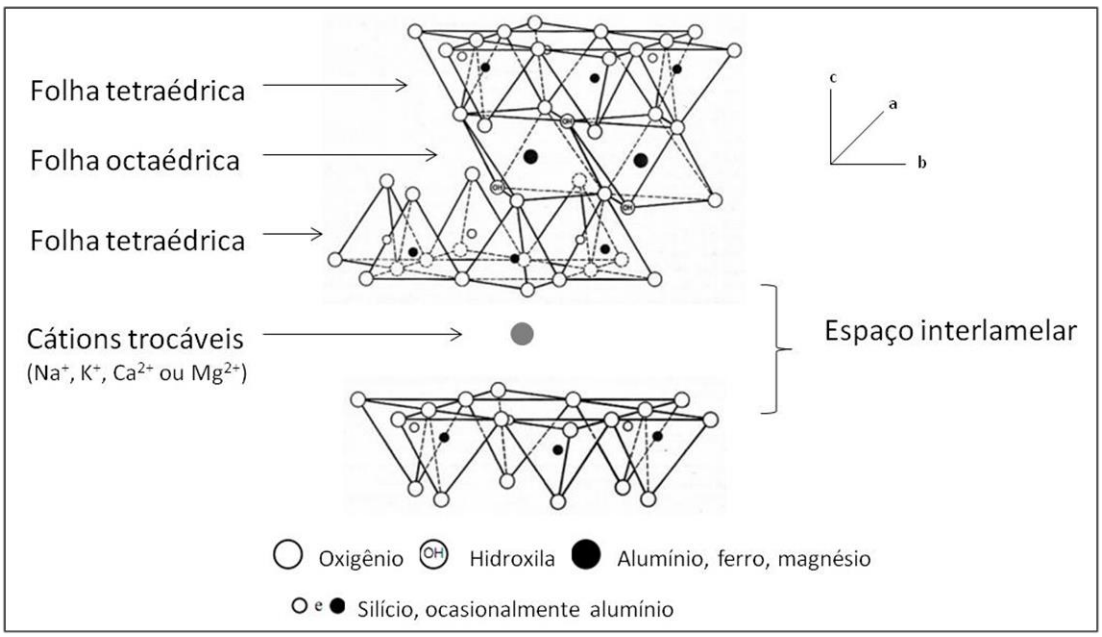


Figura 2 - Esquema da estrutura cristalina das esmectitas
Fonte: Adaptado de DÍAZ; SANTOS, 2001 e NETO; NETO,2009.

Cada camada é independente da outra e deve ser eletricamente neutra (RODRIGUES, 2009). No entanto, podem ocorrer substituições isomórficas entre cátions de valências maiores por cátions de valências menores (por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} na folha octaédrica, e de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica) e com isto perde-se a estabilidade. Esta é reestabelecida pela adsorção de cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions adsorvidos têm sua fixação reversível e podem ser trocados por outros cátions (AMORIM, 2007; HE et al., 2014; RODRIGUES, 2009; SANTOS, 1989).

A característica de expansividade é intrínseca das esmectitas, as quais podem variar a distância basal expandindo-se através da introdução de moléculas polares ou de camadas de água. Isto ocorre porque as camadas sucessivas da argila são fracamente ligadas entre si, podendo as moléculas entrar entre elas e obter distâncias interplanares superiores a 40Å. O grupo das esmectitas é o principal constituinte da argila bentonita (COELHO et al., 2007; SANTOS, 1989; SOUZA, 2006).

3.3. Bentonita

O termo bentonita é usado para designar uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral do grupo das esmectitas, a montmorilonita, consistindo entre 60 e 95% de sua composição. A bentonita (Figura 3) geralmente é formada pela desvitrificação e alteração química de um material ígneo e vítreo, normalmente um tufo ou cinza vulcânica, em ambientes alcalinos de circulação restrita de água. O nome é derivado do local do primeiro depósito comercial encontrado em Fort Benton, Estado de Wyoming, nos Estados Unidos (AMORIM et al., 2006; LÍBANO, et al., 2012; MARTINS et al., 2007; PAIVA et al., 2008; SANTOS, 1992).

Além de esmectita, a bentonita pode conter também quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (PAIVA et al., 2008).

Figura 3 - Rocha de bentonita
Fonte: Sana Traders.

Considera-se bentonita as argilas que contenham como argilomineral predominante a montmorilonita [0,33 M^+ $(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$], mesmo sem o conhecimento da origem geológica ou composição mineralógica. A montmorilonita possui partículas que podem variar de 2 μm a 0,1 μm e suas lamelas são muito finas e tendem a se agregarem no processo de secagem e a sofrerem delaminação em contato com água. Apresentam diâmetro de cerca de 100 nm, espessura de até 1 nm e dimensões laterais que vão de 30 nm a alguns micrômetros, resultando em elevada razão de aspecto (podendo chegar a aprox. 1000) (PAIVA et al., 2008; SANTOS, 1992).

As bentonitas possuem propriedades importantes que as possibilitam aplicações tecnológicas, que são (GAROFALO, 2011; NETO; NETO, 2009; PAIVA et al., 2008):

- elevada área superficial: devido ao pequeno tamanho dos cristais de montmorilonita, possui valores entre 150 e 800 $m^2.g^{-1}$;
- alta capacidade de troca catiônica: é a capacidade das argilas de trocar os cátions interlamelares e os cátions de dentro das lamelas cristalinas por outros cátions presentes em uma solução aquosa;
- alta capacidade de inchamento: é uma consequência da hidratação dos cátions interlamelares das argilas, gerando um acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar e, assim, um aumento na distância interlamelar. No entanto, não são todas as bentonitas que incham em água.

3.3.1. Tipos de Bentonitas

Conforme relatado anteriormente, são consideradas como bentonita as argilas que tenham predominância do argilomineral montmorilonita. No entanto, Santos (1992) relata que estas argilas só podem ser chamadas de bentonitas quando possuem propriedades tecnológicas iguais ou superiores às especificadas para bentonitas naturais de uso industrial, podendo estas propriedades serem conseguidas por tratamento adequado.

As bentonitas de uso industrial são de dois tipos: bentonitas sódicas (os cátions trocáveis são Na^{+}) ou bentonitas cálcicas (cátions trocáveis são Ca^{2+}). De acordo com o grau de hidratação dos cátions, as bentonitas industriais podem ser divididas em dois grupos (AMORIM et al., 2006; SANTOS, 1992):

a) Bentonitas que incham: possuem como cátion predominante o sódio. As bentonitas sódicas em água podem atingir 20 vezes seu volume inicial, pois adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume. A adsorção contínua de água provoca um desfolhamento individualizado das partículas promovendo sua completa dispersão em água.

b) Bentonitas que não incham: têm predominância do cálcio como cátion interlamelar. As bentonitas cálcicas adsorvem o correspondente a três camadas de água, quando expostas à umidade atmosférica, e, quando em meio aquoso, não adsorvem mais água. O inchamento é pequeno e as partículas se depositam quando em dispersões aquosas.

A figura 4 ilustra o inchamento de uma montmorilonita sódica e de uma montmorilonita cálcica.

As bentonitas sódicas apresentam maior aplicação industrial do que as cálcicas. Assim, busca-se transformar as bentonitas não-sódicas, de forma econômica, em sódicas. Isto pode ocorrer por reação de dupla troca com adição de sal de sódio ou com o uso de carbonato de sódio comercial formando carbonato insolúvel. O problema é que nem sempre são obtidas as mesmas propriedades das bentonitas sódicas naturais. Existem algumas suposições feitas para tentar explicar este problema, como a natureza e a concentração dos cátions presentes bloqueariam a troca pelo sódio, que existe uma cinética diferenciada para a troca

de cátions para cada argila, ou que depende do grau de substituição isomórfica pelo Mg e Fe na folha octaédrica, sendo esta última a suposição mais aceitável (SANTOS, 1992). Neste trabalho foi utilizada uma bentonita naturalmente sódica.

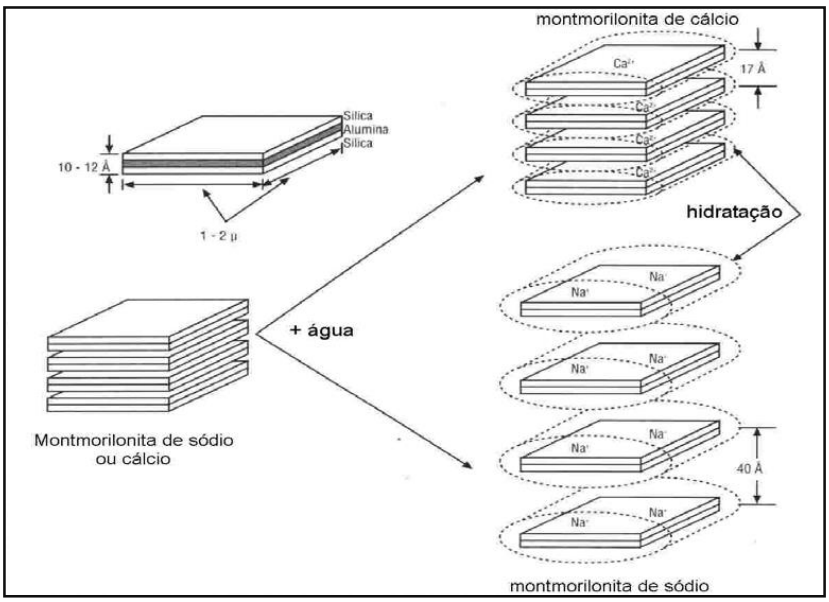


Figura 4 - Representação da hidratação da montmorilonita sódica e cálcica
Fonte: AMORIM et al., 2006.

3.4. Capacidade de troca de íons da argila

Nos argilominerais, os íons dentro dos canais das estruturas cristalinas, entre as camadas e fixados na superfície podem ser trocados em uma reação química por cátions presentes em solução aquosa, sem que ocorra modificação da sua estrutura cristalina (SANTOS, 1989). A capacidade da argila em trocar seus cátions pode ser quantificada por uma propriedade chamada capacidade de troca catiônica (CTC) expressa em meq por 100 g de argila (AMORIM, 2007; BOTELHO, 2006; NETO; NETO, 2009).

A CTC pode ser resultado de um desequilíbrio de cargas gerado por substituições isomórficas na estrutura cristalina, da quebra de ligações químicas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas. A tabela 1 apresenta a faixa da capacidade de troca catiônica geralmente encontrada para alguns argilominerais. A ampla faixa apresentada deve-se ao fato de que as trocas

de cátions são influenciadas por muitos fatores, tais como a natureza dos cátions trocáveis, tamanho de partícula e temperatura (BERGAYA et al., 2006, p. 989; BOTELHO, 2006; NETO; NETO, 2009; SANTOS, 1989).

Tabela 1 - Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais

Argilomineral	**Capacidade de Troca Catiônica (meq/100g)**
Esmectita	80-150
Caulinita	3-15
Haloisita.2H_2O	5-10
Haloisita.4H_2O	10-40
Ilita ou Clorita	10-40
Vermiculita	100-150

Fonte: SANTOS, 1989.

Os cátions trocáveis das argilas bentonitas podem estar fixados nas superfícies laterais (originários das cargas resultantes da ruptura das ligações entre Si-O e Al-OH) e entre suas camadas (quando ocorrem substituições isomórficas nas folhas de tetraedros e octaedros). Na montmorilonita, o percentual aproximado de cátions trocáveis na estrutura da rede cristalina é de 80% e o restante das trocas ocorre nas superfícies laterais. A CTC das montmorilonitas deve-se, principalmente, à substituição de Al^{+3} em posições octaédricas por outros cátions, principalmente Mg^{+2} e por Fe^{+2}, mas também pode ser pela substituição de Si^{+4} por Al^{+3} em folhas tetraédricas (LÍBANO et al., 2012; PAIVA et al., 2008; RODRIGUES, 2009).

A CTC é uma propriedade muito importante das argilas, pois permite a modificação química pela troca de cátions. Os íons trocáveis (orgânicos ou inorgânicos) influenciam diretamente nas características físico-químicas dos argilominerais, de forma que a troca do íon adsorvido possibilita a modificação de propriedades de uma argila, permitindo novas aplicações tecnológicas (AMORIM, 2007; BOTELHO, 2006; NETO; NETO, 2009; NÓBREGA et al., 2011; PAIVA et al., 2008).

3.5. Organofilização

Uma das principais técnicas de modificação de argilas é a organofilização, a qual consiste na inserção de moléculas orgânicas em sua estrutura transformando-a de hidrofílica para hidrofóbica através de uma expansão entre os planos d(001) da argila, obtendo-se as chamadas argilas organofílicas. A figura 5 apresenta um esquema da expansão gerada pela inserção de moléculas orgânicas (NETO; NETO, 2009; PAIVA, 2008).

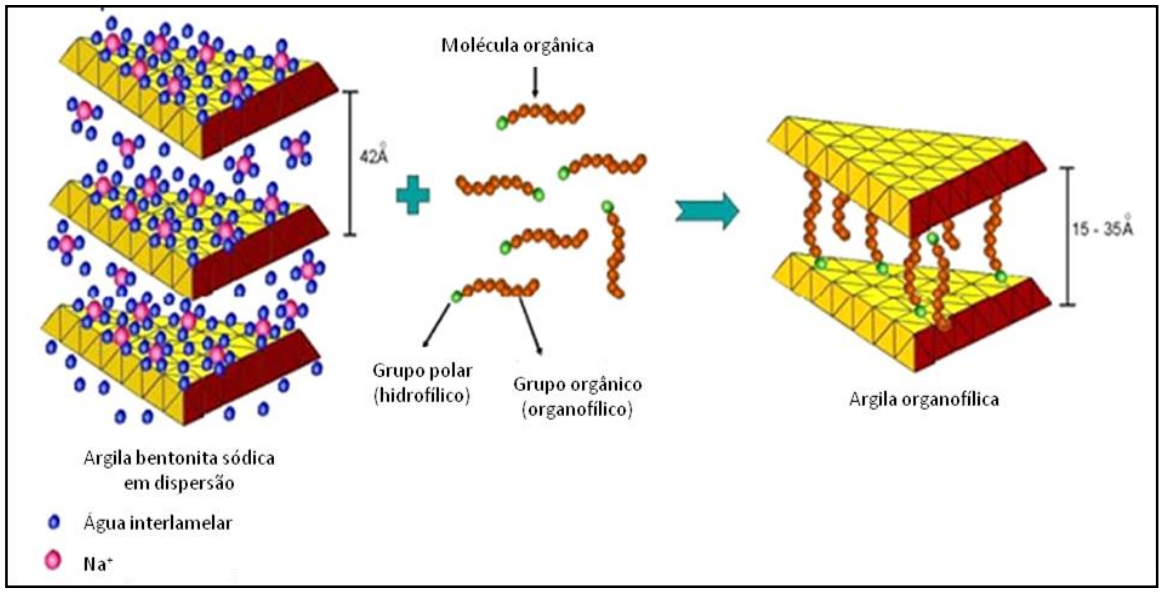


Figura 5 - Esquema do processo de organofilização mostrando a introdução de moléculas orgânicas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonita sódica
Fonte: MARTINS et al., 2007.

A síntese de argilas organofílicas consiste de reações de deslocamento em que moléculas de água são deslocadas por moléculas polares no espaço interlamelar dos argilominerais, formando um complexo entre as moléculas polares e os cátions interlamelares. Geralmente o método utilizado para síntese das argilas organofílicas é reação de troca catiônica, a qual não é reversível (MITTAL, 2014; PAIVA et al., 2008; YARIV; CROSS, 2002).

As bentonitas são as argilas mais comumente utilizadas para a síntese de argilas organofílicas. Isto porque as pequenas dimensões dos cristais, a alta capacidade de troca de cátions e a capacidade de inchamento em água dos argilominerais que a compõem fazem com que as reações de intercalação sejam

rápidas e com 100% de eficiência de troca (PAIVA et al., 2008; RODRIGUES, 2009; SANTOS, 1992).

3.5.1. Reação de troca catiônica

A síntese de argilas organofílicas pela reação de troca catiônica vem sendo realizada a cerca de seis décadas. Este método consiste na troca de cátions interlamelares do argilomineral por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio, com 12 ou mais carbonos (surfactantes catiônicos), ou outros tipos de sais, em solução aquosa (CABRAL, 2009; MITTAL, 2014; PAIVA et al., 2008).

A modificação da bentonita é geralmente realizada através da reação de troca catiônica. Nesta argila, a modificação superficial ocorre geralmente pela troca dos cátions Na^+, que são mais facilmente trocáveis por serem monovalentes. O procedimento para a síntese consiste basicamente em:

1) Dispersar e hidratar a argila
2) Adicionar o surfactante em meio aquoso

A figura 6 apresenta um esquema do processo de síntese das argilas organofílicas por este método. Conforme já mencionado anteriormente, a bentonita sódica se dispersa totalmente em água e sofre delaminação, ou seja, completa separação das lamelas. Com isto, é possível a inserção da molécula orgânica no interior de suas lamelas. Na etapa de adição do surfactante, algumas variáveis podem influenciar nas propriedades finais da argila organofílica obtida, tais como a concentração e tipo de surfactante, o tempo de agitação e a temperatura e o tempo de repouso após a adição do surfactante (AMORIM, 2002; FERREIRA, 2009; PAIVA; MORALES, 2012; PAIVA et al., 2008; PEREIRA; RODRIGUES; DIAZ, 2007).

As referidas variáveis vêm sendo estudadas na síntese de argilas organofílicas com foco na aplicação das mesmas como agente tixotrópico para fluidos de perfuração. Neste trabalho, as variáveis concentração de surfactante, tempo de agitação da organofilização e tempo de repouso serão investigadas com relação à distância interplanar e granulometria obtida, fatores importantes para facilitar a dispersão da argila organofílica utilizada na produção de nanocompósito

polimérico, ou quando aplicada como carga em compósito cimentício com relação às propriedades mecânicas finais, respectivamente.

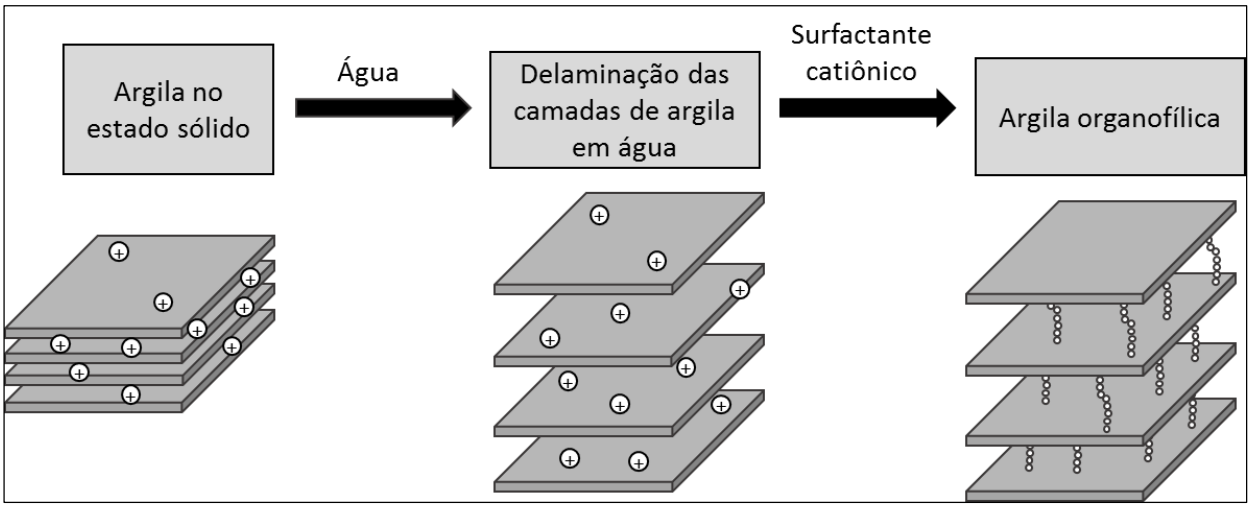


Figura 6 - Esquema de troca de cátions em argila
Fonte: Baseado em PAIVA et al., 2008.

3.5.2. Surfactantes utilizados na síntese de argilas organofílicas

Os compostos orgânicos mais comumente utilizados na síntese de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeia longa, os quais são produzidos pela alquilação completa de amônia ou aminas. Nesses sais, quatro grupos orgânicos ficam ligados a um átomo de nitrogênio, resultando em uma carga positiva, que é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio (Figura 7). Dos grupos orgânicos ligados, pelo menos dois são metilas, de forma que a fórmula molecular geral para os sais quaternários de amônio é $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$, onde R e R' são grupos alquil ou aromáticos (PAIVA et al., 2008; Xi, 2006).

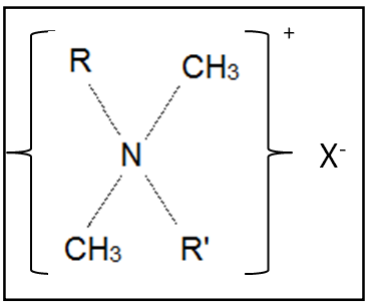


Figura 7 - Estrutura molecular geral para sais quaternários de amônio. R=radical orgânico; X=halogênio

Os sais quaternários de amônio não são tóxicos, são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes (por isso usualmente usa-se a expressão 'surfactante' para se referir a estes compostos), possuem diversas utilizações, como doméstica (amaciantes de tecidos, condicionadores de cabelo e germicidas), cosmética, graxas, lubrificantes, tintas e fluidos de perfuração base óleo (SANTOS, 1992).

Pesquisas laboratoriais relacionadas a modificação de argila utilizam diversos tipos de sais quaternários de amônio. A tabela 2 apresenta os tipos mais comumente utilizados, sendo o halogênio geralmente bromo ou cloro (PAIVA et al., 2008).

Tabela 2 - Tipos de sais quaternários de amônio comumente utilizados na síntese de argilas organofílicas

Sal quaternário	Fórmula química
Haleto de diestearil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2N^+]\ X^-$
Haleto de dialquil dimetil amônio	$[(CH_3)_2R_2N^+]\ X^-$
Haleto de alquil benzil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)RN^+]\ X^-$
Haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})(C_2H_4OH)N^+]\ X^-$
Haleto de alquil trimetil amônio	$[(CH_3)_3RN^+]\ X^-$
Haleto de cetil trimetil amônio	$[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3]\ X^-$

Fonte: PAIVA et al., 2008.

Araújo e colaboradores (2006) observaram a variação da distância interplanar basal de uma argila bentonítica tratada com diferentes sais quaternários de amônio através de difração de raios X, como mostra a tabela 3.

Tabela 3 - Espaçamento basal da argila sem tratamento e com tratamento com diferentes surfactantes

Surfactante utilizado no tratamento da argila	Nomenclatura do surfactante	Espaçamento basal (Å)
Argila sem tratamento	-	14,5
Dodigen	Cloreto de alquil benzil dimetil amônio	22,0
Genamin	Cloreto de cetil trimetil amônio	21,8
Praepagen	Cloreto de estearil dimetil amônio	35,2
Brometo	Brometo de cetil trimetil amônio	39,1

Fonte: Adaptado de ARAÚJO et al., 2006.

Os autores concluíram que não existe correlação entre a estrutura química do sal e o aumento da distância interplanar basal da argila, visto que os sais

Genamin e Brometo diferem apenas no halogênio na estrutura (o primeiro cloro e o segundo bromo), mas apresentaram grande diferença nos espaçamentos basais. Este resultado deve-se ao fato de haver diferentes disposições para os sais na estrutura da argila.

3.5.3. Estrutura das argilas organofílicas

As argilas organofílicas podem apresentar diferentes arranjos em suas estruturas dependendo da densidade de carga da argila e do comprimento da cadeia do íon orgânico. Outros fatores como a geometria da superfície e o grau de troca também influenciam na estrutura formada com a inserção do surfactante (MITTAL, 2014; PAIVA et al., 2008).

Os íons dos sais alquilamônio podem ter orientação horizontal sobre a superfície da argila, formando uma monocamada ou bicamada. Dependendo da densidade de empacotamento e do comprimento da cadeia, a estrutura formada ainda pode ser pseudo-tricamada ou parafínica. Na estrutura pseudo-tricamada, o espaçamento é determinado pela espessura de três cadeias alquílicas, sendo formado por algumas extremidades de cadeias que são deslocadas umas sobre as outras (o termo pseudo é utilizado porque não existem realmente três camadas, mas emaranhados que parecem apresentar três camadas). A estrutura parafínica possui o maior valor de espaçamento basal e nela as cadeias irradiam para fora da superfície do silicato. É formada por sais quaternários de amônio que possuem grupos alquil longos (LINS, 2010; MITTAL, 2014; PAIVA et al., 2008). A figura 8 ilustra as orientações dos íons alquilamônio nas lamelas da argila.

A figura 9 apresenta um esquema da formação de monocamadas, bicamadas e pseudotricamadas com a intercalação de íons alquilamônio no espaço interlamelar de montmorilonitas (principal argilomineral das bentonitas), mostrando a variação da distância interlamelar (d_L) de acordo com o número de átomos de carbono (n_c) do surfactante.

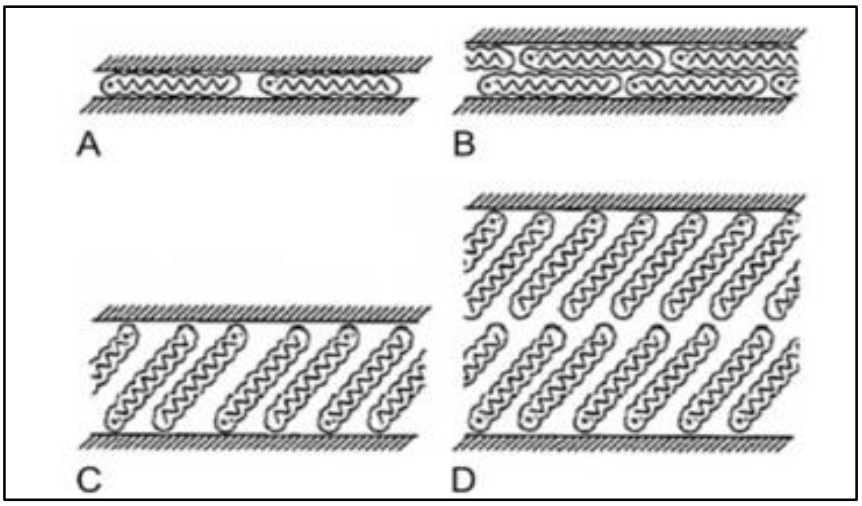


Figura 8 - Orientações dos íons alquilamônio (a) monocamada lateral; (b) bicamada lateral; (c) monocamada do tipo parafínico; (d) bicamada do tipo parafínico
Fonte: VAIA; TEUKOLSKY; GIANNELIS, 1994.

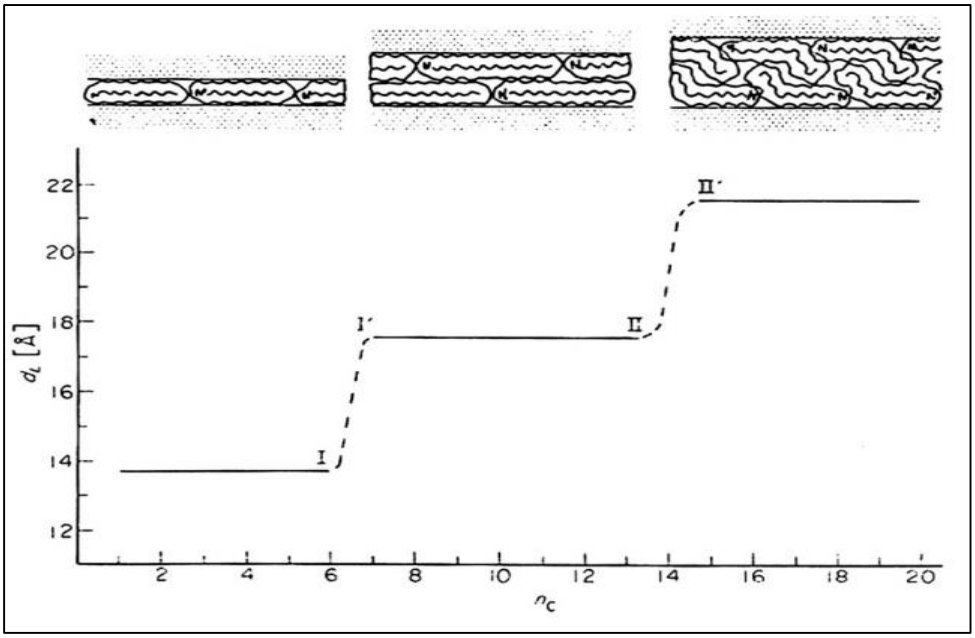


Figura 9 - Variação do espaçamento basal de argilas organofílicas com o número de carbonos dos íons alquilamônio, formando monocamadas, bicamadas e pseudotricamadas.
Fonte: PAIVA; MORALES, 2008.

As estruturas monocamadas são caracterizadas por espaçamentos basais em cerca de 13,5Å, as bicamadas cerca de 17,5Å e as pseudotricamadas por espaçamentos de aproximadamente 22 Å (PAIVA; MORALES, 2008; ZENG et al., 2003). Algumas vezes, a estrutura do tipo parafínica (Figura 8) é preferida ao invés

da estrutura pseudotricamada por essa permitir um melhor ajuste dos grupos amônio na superfície dos átomos de oxigênio.

Assim, para sais quaternários de amônio com mais de 16 carbonos na cadeia, as estruturas mais prováveis são do tipo parafínica e pseudotricamada. Zeng e colaboradores (2003) ainda relatam um outro tipo de estrutura que pode ser formada por sais quaternários de amônio com dois grupos alquil longos, uma estrutura pseudoquadricamada, na qual as cadeias alquílicas adotam uma orientação com seu eixo mais longo aproximadamente paralela à superfície da argila.

Na preparação de nanocompósitos poliméricos, por exemplo, quanto maior for o espaçamento basal obtido pela inserção dos íons alquilamônio nas lamelas da argila, maior será a facilidade com que as cadeias poliméricas serão intercaladas entre as camadas da argila (SILVA; FERREIRA, 2008). Um maior espaçamento basal das argilas organofílicas também pode facilitar a intercalação de contaminantes orgânicos (ZHOU et al., 2015). Desta forma, é importante o conhecimento do arranjo dos íons alquil amônio dentro das lamelas da argila, pois este permite determinar o aumento do espaço interlamelar e a eficiência da troca catiônica e do sal quaternário de amônio utilizado no processo (LINS, 2010).

3.6. Técnicas de caracterização de argilas organofílicas

As principais técnicas de caracterização de argilas organofílicas são a Difração de Raios X (DRX) e a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), descritas a seguir.

3.6.1. Difração de Raios X

A técnica mais utilizada para caracterizar argilas organofílicas é a Difração de Raios X (DRX), através da qual é possível observar a variação do espaçamento basal d(001) originado pela inserção de surfactantes nas galerias das camadas da argila, assim como sua estrutura cristalina. Uma vez que os comprimentos de onda dos raios X são da ordem do espaçamento atômico nos sólidos, quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino uma fração deste feixe sofre difração

(interferência construtiva) resultante da sua interação com uma série de planos atômicos paralelos (CALLISTER, 2013; PAIVA et al., 2008).

Através de uma equação conhecida como Lei de Bragg, tem-se uma relação entre o ângulo de difração e o espaçamento interplanar. Esta equação é dada por

$$n * \lambda = 2 * d_{hkl} * \text{sen}\theta \qquad \text{(Equação 1)}$$

Onde n é a ordem de reflexão, podendo ser qualquer número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes, d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração. A distância interplanar das argilas organofílicas varia com o tipo, a concentração e orientação do surfactante utilizado, além do método de organofilização (CALLISTER, 2013; OLIVEIRA, 2009).

Em difratogramas de raios-X de argilas organofílicas podem aparecer múltiplos picos podendo indicar interferência, populações com espaçamentos basais diferentes, ou ainda água adsorvida entre as galerias (PAIVA et al., 2008).

Conforme apresentado na figura 10, existem três diferentes picos para a argila organofílica modificada com surfactante Praepagen WB®, no entanto ainda não existe um consenso na literatura com relação aos diferentes espaçamentos verificados. Estes diferentes espaçamentos podem ser atribuídos as seguintes situações:

- Diferentes conformações das moléculas do sal quaternário de amônio dentro das camadas do argilomineral (HE et al., 2006; MORALES et al., 2010), associadas a não uniformidade da distribuição dos íons sódio entre as camadas das esmectitas e a posterior troca do sódio pelo cátion do sal, com consequente desuniformidade do arranjo do sal na superfície da argila, formando diferentes estruturas – monocamada, bicamada, parafínica ou pseudotricamada (BARBOSA, 2012; HEDLEY et al., 2007).

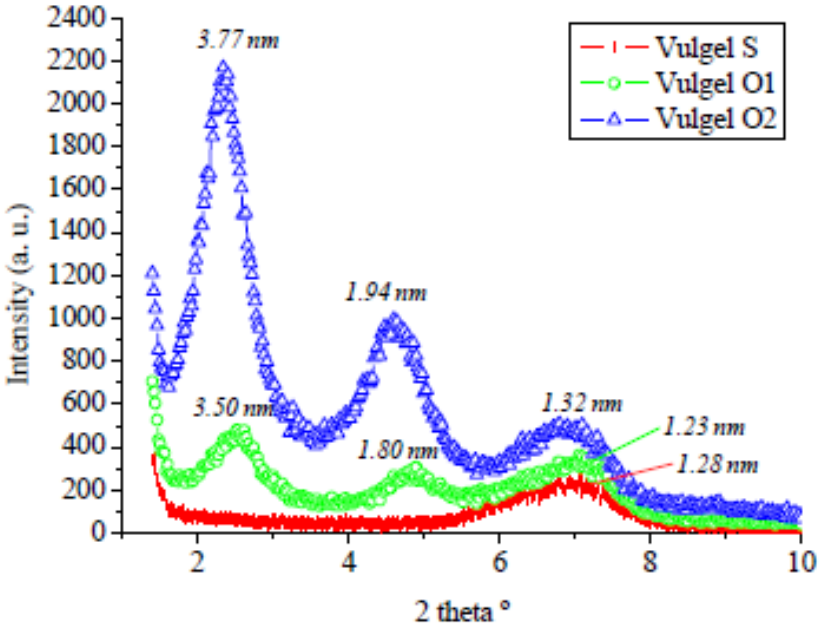


Figura 10 - Difratograma de raios-X de bentonita sódica (Vulgel S) modificada com Praepagen WB®, obtendo-se argila organofílica por dois métodos: dispersão aquosa (Vulgel O1) e em meio semissólido (Vulgel O2).
Fonte: PAIVA; MORALES, 2012.

- Referem-se às reflexões dos planos (001), (002) e (003) das argilas (MORALES et al., 2010; PACK et al., 2009; ARAÚJO et al., 2007), devido a um alto ordenamento da estrutura dos cátions do sal quarternário (PAIVA; MORALES, 2012). Porém, o cálculo do espaçamento basal se daria de acordo com a equação 2.

$$d = 1 \times d(001) = 2 \times d(002) = 3 \times d(003) \qquad \text{(Equação 2)}$$

Logo, a reflexão basal dos planos (002) e (003) deve ser a metade e a terça parte do valor da reflexão basal do plano (001), respectivamente.

- O terceiro pico pode estar associado a alguma quantidade de argila não intercalada (BARBOSA, 2012; FERREIRA, 2008) ou, então, a água adsorvida na estrutura da argila, expandindo a argila na direção 001, ou seja, gerando aumento da distância interplanar (ALBERS et al., 2002).

De forma geral, o aumento na distância basal no principal pico de difração, do plano (001), indica que houve intercalação do sal quaternário nos espaços interlamelares da argila.

Araújo e colaboradores (2006) em seu estudo para modificação de bentonita sódica ativada utilizando o surfactante Praepagen WB® obtiveram um aumento na distância interplanar basal da argila de 14,5Å para 35,2Å e 18,6Å. Barbosa e colaboradores (2006) utilizaram a mesma argila e surfactante e obtiveram espaçamentos basais de 12,5Å para argila natural e de 29,2Å, 18,5Å e 12,5Å para argila organofílica. Ferreira e colaboradores (2008) obtiveram espaçamentos basais de 38Å, 20Å e 13Å quando modificada com Praepagen WB®, utilizando bentonita ativada com distância interplanar de 15Å. No trabalho de Paiva & Morales (2012), a distância interplanar basal verificada para a argila organofílica obtida com bentonita sódica de origem argentina (d_{001}=12,8Å) e com o sal Praepagen WB foi de 35Å, 18Å e 12,3Å para a concentração de surfactante de 150% da CTC.

3.6.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica com muita utilidade na área de pesquisa de argilas organofílicas, pois permite obter informações sobre a estrutura interlamelar e a fase de sais alquilamônio entre as galerias da argila. As variações de frequências de estiramentos assimétricos e deformações angulares do grupo CH_2 são função da densidade de empacotamento interlamelar, comprimento da cadeia e temperatura, e as cadeias intercaladas existem em vários graus de ordenação que podem variar de estruturas semelhantes a líquido até sólido (PAIVA et al., 2008). Ou seja, as diferentes conformações das cadeias do sal alquilamônio modificam as frequências das bandas de absorção dos estiramentos do C-H. Quando estas bandas de absorção ocorrem em baixas frequências, a conformação correspondente é ordenada (conformação trans), e quando ocorrem em altas frequências corresponde a conformação gauche (desordem das cadeias). A deformação angular simétrica do grupo CH_2 possui frequências que variam de 1466cm^{-1} a 1472cm^{-1}, e também é sensível ao ordenamento da cadeia alquílica, sendo este maior quanto

maior a frequência (~1472cm^{-1}). A conformação gauche permite um maior empacotamento das cadeias alquílicas em estruturas mono e bicamada (BERTAGNOLLI, 2010; LINS, 2010; VAIA; TEUKOLSKY; GIANNELIS, 1994). A figura 11 apresenta diferentes arranjos do surfactante levando a uma mesma distância interlamelar.

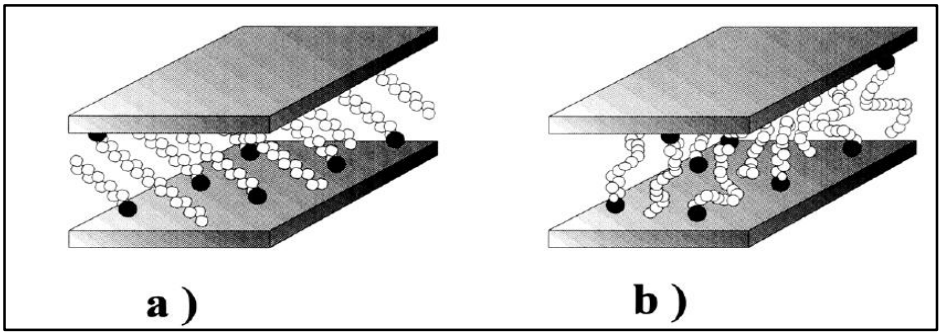


Figura 11 - Diferentes arranjos da cadeia alquílica que levam à mesma distância interlamelar: (a) inclinadas (conformação trans) e (b) Cadeias com numerosas conformações gauche. Círculos abertos representam CH_2 enquanto que os grupos de cabeça catiônica são representados por círculos fechados.
Fonte: VAIA; TEUKOLSKY; GIANNELIS, 1994

A figura 12 apresenta um espectro de FTIR de bentonitas sódicas BraNa, uma bentonita nacional, e CloNa, uma bentonita importada naturalmente sódica, e também destas bentonitas após organofilização com o sal Praepagen WB®, (BraWB e CloWB, respectivamente). É possível verificar a presença de bandas de absorções a 3425 e 3637 cm^{-1}, características da presença de hidroxilas; a 1633 cm^{-1}, características de água adsorvida; a 1007 cm^{-1}, característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 900 e 767 cm^{-1}, características das camadas octaédricas da argila. Novas bandas aparecem nas argilas quando modificadas com o surfactante Praepagem WB®, indicando sua presença, em 2930 cm^{-1} referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2, em a 2850 cm^{-1}, referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e em 1480 cm^{-1}, referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2, respectivamente (CUNHA et al., 2012).

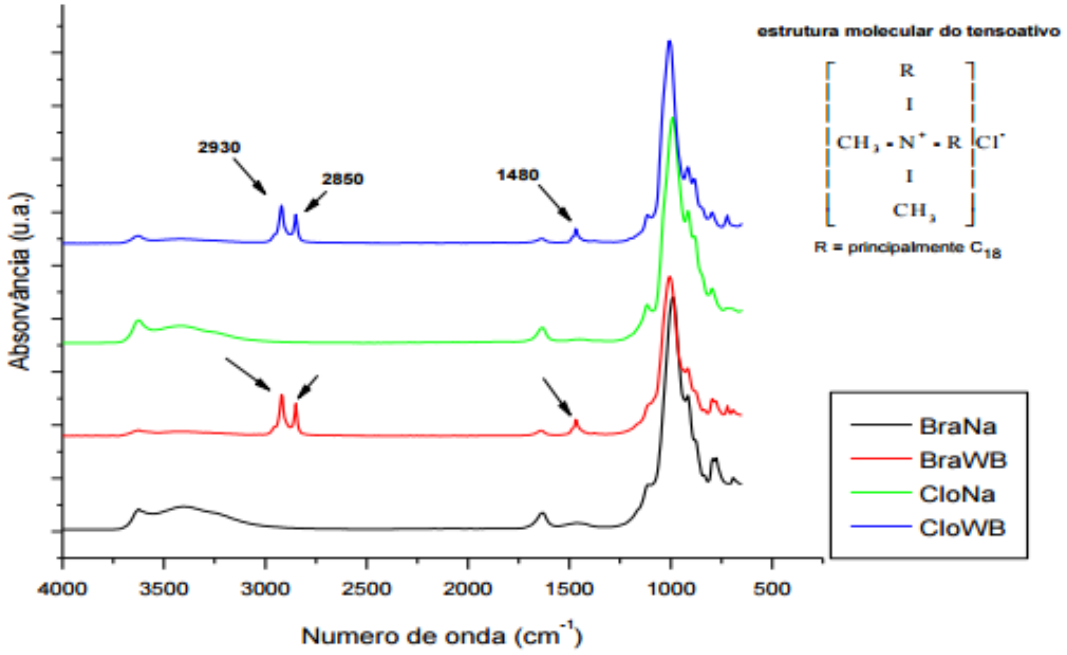


Figura 12 - Espectros de FTIR de bentonitas sódicas (BraNa (ativada) e CloNa (naturalmente sódica)) e organofílicas modificadas com Praepagen WB® (BraWB e CloWB).
Fonte: CUNHA et al., 2012.

3.7. Aplicações

Segundo Silva & Ferreira (2008), a primeira aplicação industrial de bentonita organofílica foi na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70°C em substituição aos sabões, por volta de 1920, recebendo o nome comercial de “Bentonas” e “Astrotone”. Após, foi aplicada em substituição a sua forma sódica como agente tixotrópico para perfuração de poços de petróleo (SILVA; FERREIRA, 2008; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Atualmente, são utilizadas como espessantes e agentes gelificantes de sistemas orgânicos (como tintas, lubrificantes, pomadas e cosméticos), como enchimento e reforço em argamassas de cimento, como adsorvente de poluentes orgânicos e como componente na produção de nanocompósito polimérico (HE et al., 2014; HEDLEY et al., 2007; KUO et al., 2006; SILVA; FERREIRA, 2008).

As argilas organofílicas são aplicadas como adsorvente de poluente orgânico devido à alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas. Desta forma, são agentes promissores no controle ambiental e na redução

de lixiviação, fotodegradação e volatização de herbicidas (SILVA; FERREIRA, 2008; PAIVA et al., 2008).

Na área de nanocompósitos poliméricos, as argilas organofílicas apresentam destaque, visto que dentre os nanomateriais utilizados estas representam 70% do volume utilizado (PAIVA et al., 2008). Esta aplicação das argilas organofílicas teve início no laboratório de pesquisa da Toyota, na década de 1980, com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida contendo 5% de argila organofílica para a fabricação de correias dentadas para automotores. Com a adição, ocorreu um aumento de 40% em resistência a tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, com relação à resina poliamida 6 (ANADÃO; WIEBECK; DÍAZ, 2011; PAIVA et al., 2008).

4. Metodologia

4.1. Matérias-primas

Foi utilizada como matéria-prima principal uma bentonita naturalmente sódica, originária da Argentina, adquirida comercialmente através da empresa Buschle & Lepper S.A[1].

Para a execução do trabalho, a bentonita natural foi seca em estufa a 100°C por 24 horas e em seguida peneirada em peneira ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) n° 325 (0,044 mm) para diminuir o tamanho das partículas a serem utilizadas. A figura 13 mostra a bentonita peneirada.

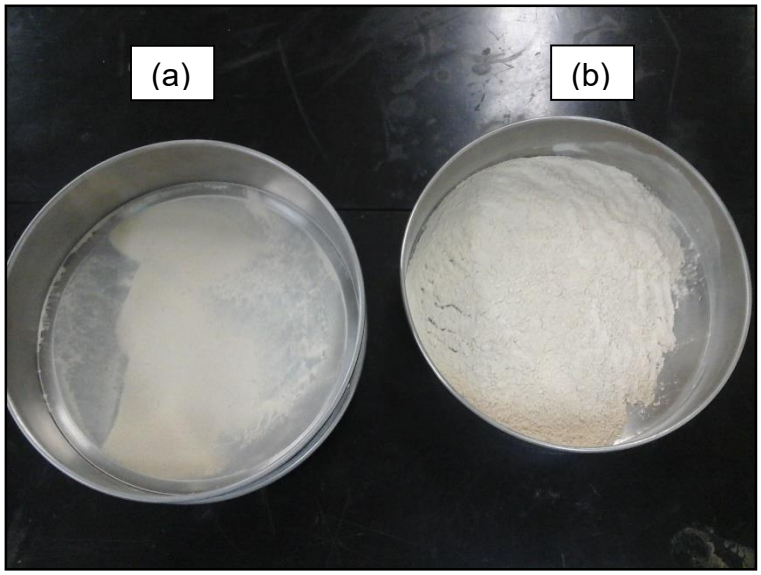


Figura 13 - Bentonita natural retida (a) e passante (b).

Considerando a futura aplicação da argila organofílica obtida neste trabalho como carga em compósito de cimento, o surfactante utilizado foi o Praepagen WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), um sal quaternário de amônio. Esta escolha se deve ao fato de que é relatado na literatura que as argilas organofílicas obtidas com este surfactante demonstram bons resultados de resistência mecânica, porosidade e permeabilidade quando aplicadas como carga em compósitos

[1]Av. Antônio Frederico Ozanan n° 1513, Canoas-RS, Brasil.

cimentícios (KUO; HUANG; LIN, 2006; KUO; HUANG; YU, 2011). A figura 14 apresenta a estrutura molecular do surfactante. O Praepagen WB® foi fornecido na forma pastosa pela empresa Clariant[2] em solução de isopropanol e foi seco a temperatura ambiente.

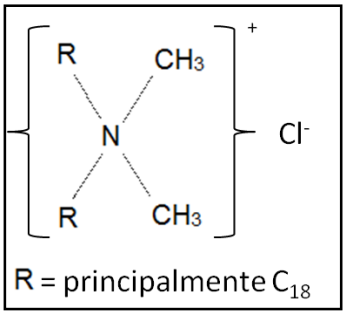
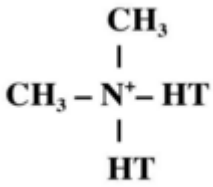


Figura 14 - Estrutura molecular do surfactante Praepagen WB®

Para a análise dos resultados de caracterização das argilas organofílicas obtidas utilizou-se como parâmetro uma argila organofílica comercial Cloisite® 15A, por esta ser sintetizada utilizando um surfactante com composição química similar ao utilizado neste trabalho (Figura 15). Esta argila foi adquirida da empresa Southern Clay Products[3], Texas, EUA. A Cloisite® 15A foi sintetizada com a concentração de surfactante de 125 meq/100g de argila, possui distribuição granulométrica com d_{10} a 2µm, d_{50} a 6µm e d_{90} a 13µm e apresenta espaçamento basal d_{001} de 31,5Å.



Onde HT é sebo hidrogenado (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
Ânion: cloreto

Figura 15 - Estrutura molecular do surfactante utilizado para síntese da Cloisite® 15A.
Fonte: Neunano[4]

[2] Avenida das Nações Unidas n° 18001, São Paulo-SP, Brasil.
[3] Rua Church n° 1212, Gonzales-Texas, Estados Unidos.
[4] Disponível em: <http://www.neunano.com/index.php?option=com_content&view=article&id=70&Itemid=81>. Acesso em 27 set. 2014.

4.2. Métodos

4.2.1. Síntese das argilas organofílicas

O método utilizado para modificação superficial da bentonita sódica foi a reação de troca catiônica.

A metodologia para a reação de troca catiônica seguiu as etapas largamente relatadas na literatura (ARAÚJO et al., 2006; HOIDY et al., 2009; FERREIRA et al., 2013; MENEZES et al., 2008; PAIVA; MORALES, 2012) que consiste em:

1) Adicionar bentonita sódica lentamente em água sob agitação mecânica constante, formando uma dispersão, e manter a agitação, tendo por objetivo delaminar a argila;
2) Adicionar surfactante na dispersão e manter a agitação;
3) Deixar a mistura em repouso para que o equilíbrio seja atingido;
4) Filtrar em funil de Büchner acoplado a uma bomba de vácuo o material obtido e lavar com água destilada para remoção de excesso de surfactante e dos íons cloreto;
5) Secar em estufa a 60°C por 48 horas;
6) Moer os aglomerados e peneirar

Estas etapas ainda não estão completamente consolidadas com relação aos parâmetros de tempo de agitação após a adição de surfactante, tempo de repouso e concentração de surfactante, visto que a utilização de diferentes surfactantes pode exigir parâmetros de síntese diferentes. Assim, os parâmetros citados foram avaliados neste trabalho com relação às propriedades das argilas organofílicas obtidas.

Na etapa 1, a dispersão formada foi de 5% (p/v) de bentonita sódica em água com agitação por 20 minutos. Na etapa 2, o surfactante foi adicionado em diferentes concentrações relativas a capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita – 100% da CTC, 150% da CTC e 200% da CTC, disperso em água na proporção de 1g/mL. Ainda na etapa 2, o tempo de agitação foi investigado em 20 minutos, 60 minutos e

120 minutos. Estes parâmetros (concentração de surfactante e tempo de agitação) foram escolhidos baseados no artigo de revisão de Paiva e colaboradores (2008), que relataram a necessidade de estudos para melhor definição destes parâmetros. Amorim e colaboradores (2002) estudaram tempos de agitação de 10 e 20 minutos e não verificaram influência, por isto neste trabalho os tempos investigados foram maiores. Na etapa 3, o tempo de repouso utilizado inicialmente foi de 24 horas. Na etapa 6 foi utilizada uma peneira ABNT n° 325 (abertura de poros de 0,044 mm). A temperatura não foi variada, mantendo-se a temperatura ambiente (25±5°C), pois verificou-se no trabalho de Ferreira e colaboradores (2013) que este parâmetro não é de grande influência no processo.

Também foi avaliada a influência do tempo de repouso. Para isto, foram fixados a concentração de surfactante em 150% da CTC e o tempo de agitação em 20 minutos. A mistura permaneceu em repouso por tempos variados de 12 horas (150%CTC – 12h), 24 horas (150%CTC – 24h), 36 horas (150%CTC – 36h) e 48 horas (150%CTC – 48h), ou nenhum repouso (150%CTC – 0h). E, então, foi filtrada em funil de Büchner, lavada com água destilada para remoção do excesso de surfactante e dos íons cloreto e o sólido retido foi seco em estufa a 60°C por 48h, moído e peneirado em peneira ABNT n° 325 (abertura de poros de 0,044 mm). Escolheu-se avaliar tempos com a variação (12h) para mais e para menos do tempo de repouso geralmente utilizado (24h), baseado em trabalhos apresentados (ALBERS et al., 2002; AMORIM et al., 2002; ARAÚJO et al., 2006; ARAÚJO et al., 2007; BOTELHO, 2006; LEITE et al., 2008; RODRIGUES, 2009) e na investigação de Ferreira e colaboradores (2013) onde foram avaliados os tempos de repouso de 24h e de 96h, obtendo melhores resultados com o menor tempo.

A figura 16 apresenta um esquema do processo de obtenção das argilas organofílicas, e a figura 17 ilustra, esquematicamente, a estrutura química de uma argila organofílica formada com o mesmo surfactante utilizado neste trabalho.

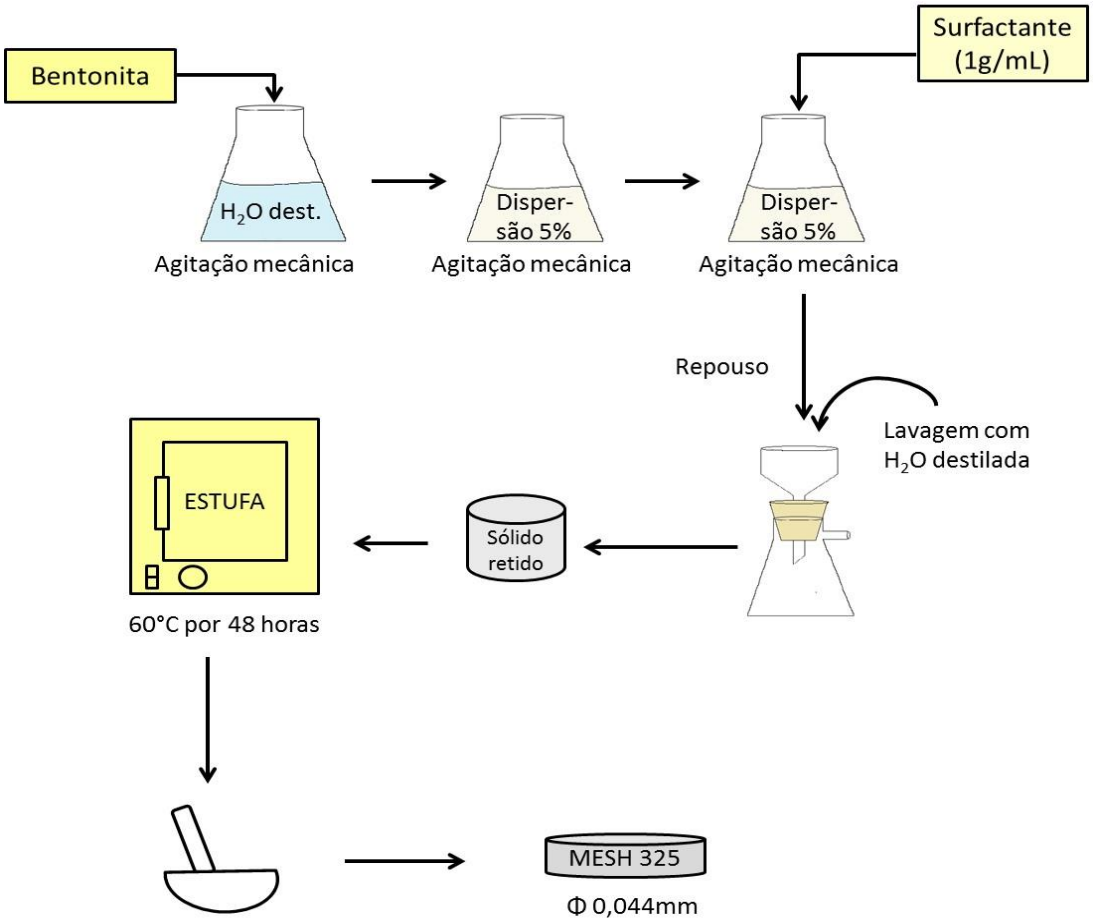


Figura 16 - Esquema do processo de síntese das argilas organofílicas obtidas.

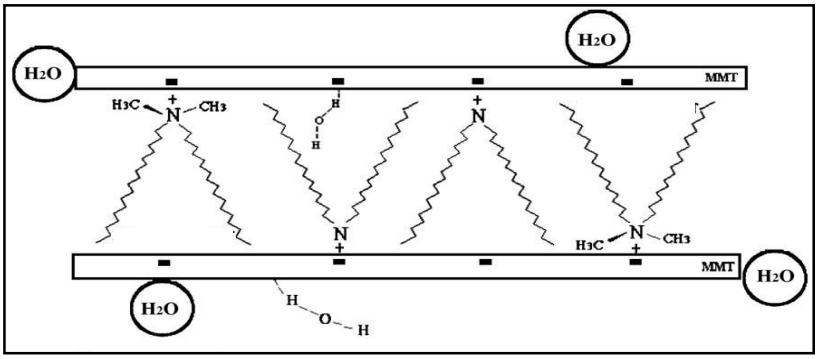


Figura 17 - Esquema da estrutura química de uma argila organofílica sintetizada com sal quaternário de amônio
Fonte: Adaptado de KUO; HUANG; LIN, 2006

4.2.2. Capacidade de troca catiônica

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) foi através do método do azul de metileno (um corante catiônico) seguindo a norma ASTM (American Society for Testing and Materials) C837-09 (Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay). A nomenclatura química do azul de metileno é cloridrato de metiltiamina, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}SN_3Cl.3H_2O$ apresentada na figura 18.

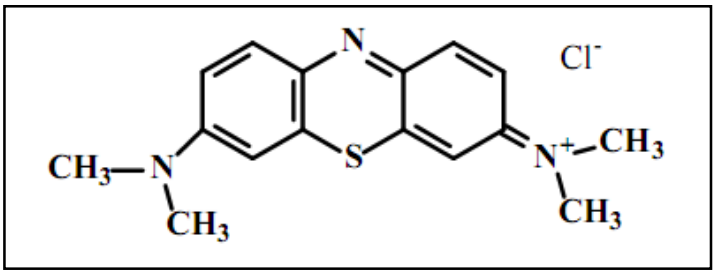


Figura 18 - Estrutura molecular do azul de metileno
Fonte: Adaptado de DOMINGUINI et al. (2014).

O método do azul de metileno é muito utilizado para determinação da CTC em argilas por ser um processo rápido, simples e de baixo custo (SILVA, 2010; ROSÁRIO, 2010). A figura 19 ilustra o esquema montado para a realização dos ensaios no laboratório do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS.

O procedimento do método consiste nas seguintes etapas:

1. Pesar 2 gramas de argila previamente seca em um béquer de 600 mL
2. Adicionar 300mL de água ao béquer e agitar até completa dispersão
3. Corrigir pH para entre 2,5 e 3,8 com ácido sulfúrico 0,1N
4. Adicionar 5mL de azul de metileno 0,01N e agitar de 1 a 2 minutos.
5. Retirar uma alíquota da mistura, com auxílio de um conta-gotas ou bastão de vidro, e gotejar em um papel-filtro
6. Observar a aparência da gota no papel-filtro. O ponto final será indicado pela formação de uma auréola azul clara ao redor da gota

7. Continuar adicionando azul de metileno com incrementos de 1mL e agitação entre 1 e 2 minutos, e após este tempo testar novamente, até a chegada ao ponto final.
8. Após chegar ao ponto final, continuar agitando por mais 2 minutos e testar novamente.

Figura 19 - Método do azul de metileno para determinação da Capacidade de Troca Catiônica

O valor da CTC é calculado pela seguinte equação:

$$CTC = [(N * V)/ m] * 100 \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde CTC é a capacidade de troca catiônica (meq/100 g argila), N é a normalidade do azul de metileno (meq/mL), V é o volume gasto de azul de metileno (mL) e m é a massa de argila seca.

Sabendo-se que a massa de argila é de 2 gramas e a normalidade da solução de azul de metileno é 0,01N, fica-se com:

$$CTC = [(0{,}01 * V) / 2] * 100 = 0{,}5\ V \qquad \text{(Equação 3)}$$

As moléculas de azul de metileno se dissociam em água, formando cátions azul de metileno e ânions cloreto. Os cátions de azul de metileno substituem os cátions interlamelares dos argilominerais, através de um processo de adsorção irreversível, possibilitando a determinação da capacidade de troca catiônica das argilas através do volume gasto do corante. À medida que as posições de troca vão sendo preenchidas pelos novos cátions, o mecanismo de troca desacelera (BONINI, 2005; ROSÁRIO, 2010; SILVA, 2010).

4.2.3. Teste de Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster permite verificar a hidratação dos cátions interlamelares e caracterizar uma bentonita sódica, visto que esta argila possui a propriedade específica de inchar até vinte vezes seu volume quando seca (SANTOS; 1989), e permite também verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas do solvente (PEREIRA, 2008).

Para o teste de inchamento de Foster utilizou-se como solventes água e hexano. O teste realizado utilizando água seguiu a metodologia relatada por Foster (1953), que consistiu da adição lenta de 1 grama de argila (natural ou organofílica) em 100mL de água contidos em uma proveta de 100mL. Após 24 horas de repouso absoluto, foi efetuada a leitura do inchamento da argila na proveta. A figura 20 ilustra esquematicamente o procedimento.

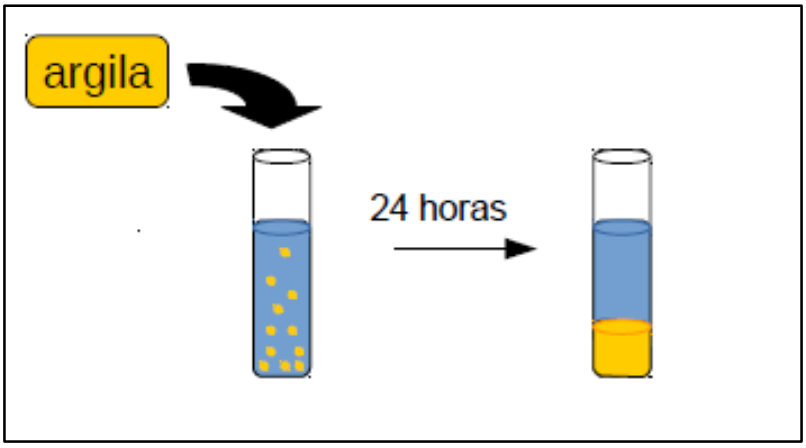


Figura 20 - Esquema do teste de inchamento de Foster.

Para o teste de inchamento de Foster em hexano, seguiu-se a metodologia proposta por Valenzuela Díaz (1994). Em uma proveta graduada de 100mL contendo 50mL de hexano, foi adicionado lentamente 1g de argila (natural ou organofílica). Após 24 horas de repouso absoluto, foi efetuada a leitura do inchamento “sem agitação”. Então, a mistura foi agitada com auxílio de um bastão de vidro durante 5 minutos e mantida em repouso por mais 24 horas, e após foi efetuada a leitura do inchamento “com agitação”.

Os procedimentos relatados foram realizados no laboratório do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS.

A tabela 4 apresenta as considerações adotadas por Díaz (1994) apresentadas por Paiva & Morales (2012) para avaliar o grau de inchamento.

Tabela 4 - Considerações adotadas para o Teste de Inchamento de Foster

Inchamento	Faixa (mL/g)
Não inchamento	Igual ou inferior a 4
Baixo	5 a 8
Médio	9 a 15
Alto	Acima de 15

Fonte: PAIVA; MORALES, 2012

4.2.4. Caracterização das argilas organofílicas

4.2.4.1. Difração de raios X

A análise por difração de raios X foi realizada nas amostras das argilas organofílicas obtidas e nas amostras da bentonita sódica natural pelo método do pó.

Para a investigação dos parâmetros de concentração de surfactante e tempo de agitação, as análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL), da Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande-RS, utilizando-se um Difratômetro de Raios X D8 Advance, marca Bruker (Figura 18), com tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e utilizando radiação Cu Kα

(λ=1,5418Å), com os seguintes parâmetros de análise: passo de 0,02°, tempo por passo de 0,6s e varredura angular (2θ) de 1,5 a 15°.

Para a investigação do tempo de repouso, as análises foram realizadas no Laboratório de difração de Raios X do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em um difratômetro Siemens modelo D500, com as seguintes especificações: tensão de 40 kV, corrente de 17,5 mA, tubo de cobre (λ=1,54056Å), passo de 0,02°, tempo por passo de 1s e varredura angular (2θ) de 1,5 a 15°.

4.2.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, do laboratório do Centro de Desenvolvimento e Controle em Biomateriais (CDCBio) da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS, com leituras na faixa de comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 750 cm^{-1}, em 10 varreduras e com resolução de 4cm^{-1}. Este equipamento é equipado com dispositivo de refletância total atenuada (ATR), composto por um cristal horizontal de seleneto de zinco (ZnSe), sendo, portanto, utilizada a amostra na forma pó, sem a necessidade de preparo da amostra formando pastilhas.

4.2.4.3. Granulometria por Difração a Laser

A granulometria por difração a Laser permite identificar o tamanho dos aglomerados das amostras. Esta identificação ocorre através da dispersão das partículas em meio líquido e medida óptica por difração de laser, existindo uma relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e o tamanho das partículas.

A metodologia para a análise das argilas nesse trabalho teve por base a descrita por Ferreira (2009). O procedimento consistiu em passar as argilas bentonita natural e organofílicas obtidas em peneira ABNT n° 325 (0,044 mm), dispersar em água destilada quando bentonita natural e em álcool etílico quando argila organofílica com auxílio de agitação mecânica por 20 minutos e, por fim, colocar no ultrassom do equipamento CILAS modelo 1064 com a presença do

solvente utilizado para dispersão, por 2 minutos, em uma quantidade suficiente para atingir uma obscuridade entre 4% e 10%.

As análises foram realizadas no laboratório do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS.

5. Resultados e discussão

5.1. Capacidade de Troca de Cátions

A determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da argila é muito importante para a síntese de argilas organofílicas, pois permite quantificar a massa de surfactante a ser utilizada.

Através do método do azul de metileno foi obtida a CTC de 135 meq/100 g para a argila bentonitica natural. Este resultado está dentro da faixa característica das esmectitas, a qual é de 80 a 150meq/100 g de argila (SANTOS; 1989).

5.2. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios-x da argila bentonita natural e das argilas modificadas com o sal Praepagen WB® são apresentados a seguir, tendo sido os resultados divididos em seções, de acordo com o parâmetro a ser investigado. Variações de distância interlamelar menores que 1Å são inerentes ao método de preparação das amostras (FERREIRA, 2009) e não foram consideradas como influência das variáveis investigadas. A figura 20 apresenta o difratograma de raios-x da bentonita sódica natural, a qual apresenta distância interlamelar de 11,0Å, característica de um argilomineral 2:1 na forma anidra.

5.2.1. Avaliação da Influência da Concentração de Surfactante

Para investigar a influência da variação da concentração de surfactante, o tempo de agitação adotado foi de 20 minutos e o repouso foi de 24 horas. A figura 21 apresenta os resultados de DRX para a organofilização utilizando concentrações de 100%, 150% e 200% da CTC da argila. Nas argilas organofílicas, foram encontrados três espaçamentos diferentes para cada concentração de surfactante de 37,9Å, 18,5Å e 12,3Å para a concentração de 100% da CTC, de 40,3Å, 20,0Å e 13,3Å para a concentração de 150% da CTC, e de 39,3Å, 19,8Å e 13,2Å para a concentração de 200% da CTC.

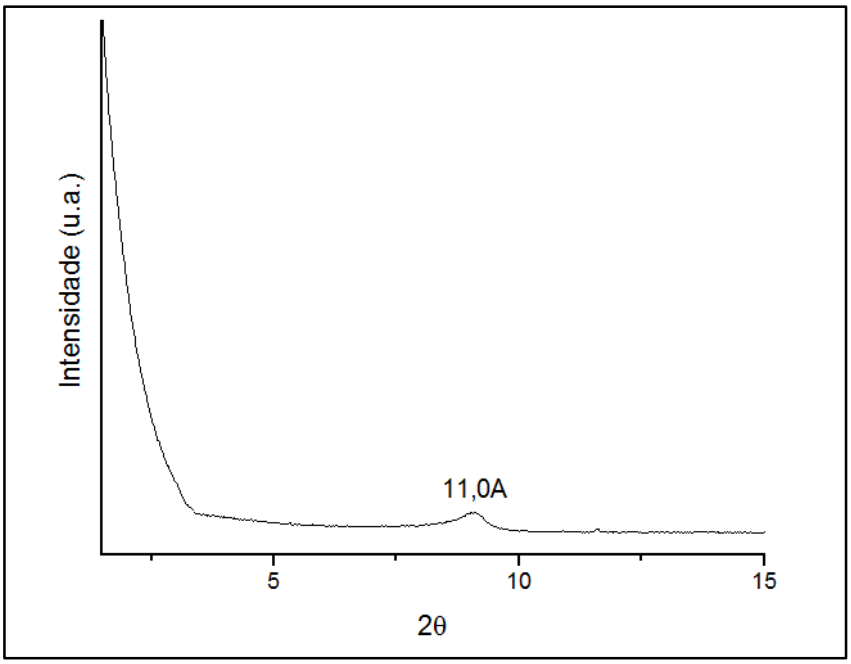


Figura 21 - Difratograma de raios-x da bentonita sódica

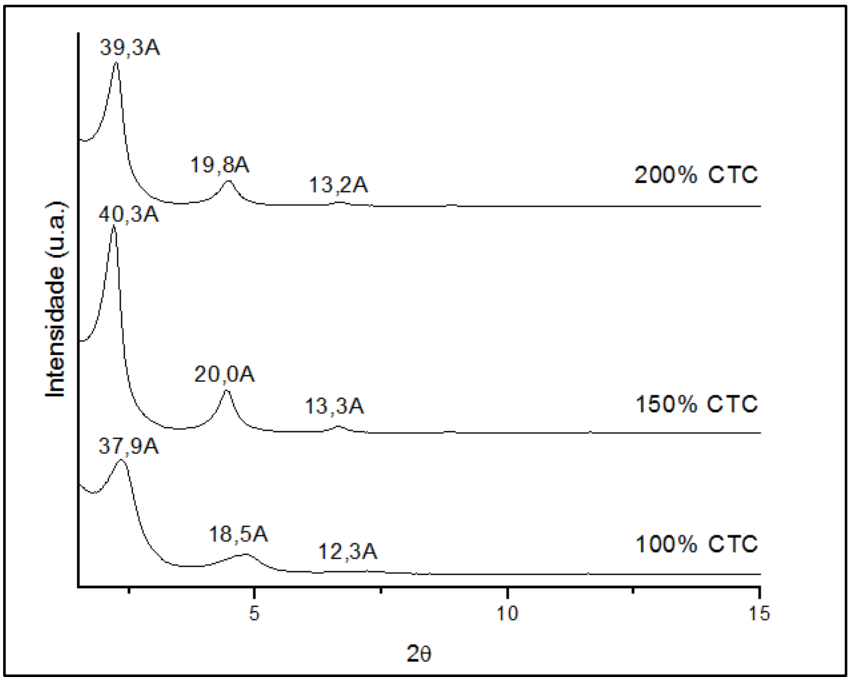


Figura 22 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas no tempo de agitação de 20 minutos e 24 horas de repouso, nas diferentes concentrações de surfactante estudadas

Verifica-se a concordância dos resultados obtidos com os encontrados na literatura, com a formação de três diferentes picos. Os dois maiores picos podem ser atribuídos aos planos 001 e 002. O terceiro pico pode estar associado a alguma

fração da argila não intercalada com o surfactante ou à água adsorvida, com a consequente expansão das lamelas e aumentando a distância interlamelar original de bentonita sódica natural anidra (11Å).

A concentração de surfactante que proporcionou maior espaçamento basal foi a de 150% da CTC da argila. A maior concentração, de 200% CTC, pode não ter proporcionado o maior espaçamento basal por ter as moléculas de surfactante arranjadas de forma diferente, formando uma estrutura que expande menos a argila ou pela menor eficiência quando utilizada esta concentração. O aumento no espaçamento basal em relação a bentonita natural indica que houve efetiva intercalação do surfactante.

Os resultados de espaçamento basal (d_{001}) verificados apresentam-se maiores que os relatados na literatura para argilas organofílicas obtidas utilizando bentonita naturalmente sódica e o surfactante Praepagen WB®, indicando que a metodologia utilizada proporcionou um arranjo das cadeias alquílicas de forma a obter o maior espaçamento basal na argila organofílica. As argilas organofílicas obtidas possuem distância interlamelar maior, também, que a argila organofílica comercial (Cloisite® 15A) utilizada como parâmetro nesse trabalho.

Pelo espaçamento basal verificado e pelo surfactante utilizado, o qual possui dois grupos alquil longos, a estrutura da argila organofílica formada para a argila organofílica pode ter sido a do tipo pseudoquadricamada.

5.2.2. Avaliação da Influência do Tempo de Agitação

Para a investigação da influência do tempo de agitação, as amostras nas diferentes concentrações foram submetidas a diferentes tempos de agitação durante a organofilização de 20 minutos, 60 minutos e 120 minutos e foi mantido o tempo de repouso de 24 horas após a agitação.

As figuras 23, 24 e 25 mostram os resultados obtidos. A figura 23 apresenta o difratograma de raios-x para a concentração de 100% CTC. Os resultados obtidos foram de 37,9Å, 18,5Å e 12,3Å com o tempo de agitação de 20 minutos, como já visto na seção anterior. Para os tempos de 60 minutos e 120 minutos, os

espaçamentos basais verificados foram de 37,9Å, 18,4Å e 12,4Å e de 37,0Å, 18,4Å e 12,1Å, respectivamente.

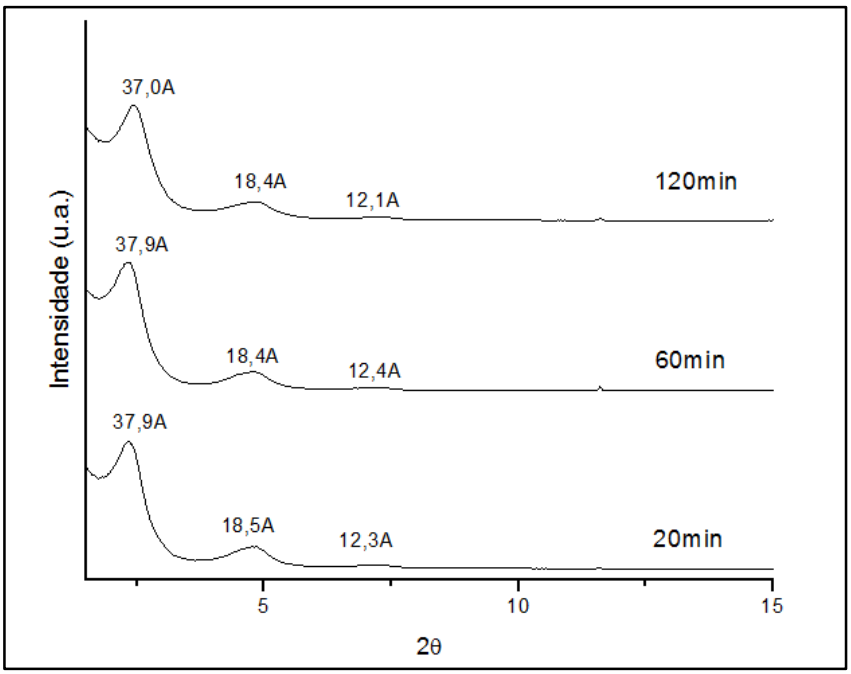


Figura 23 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 100% da CTC nos diferentes tempos de agitação estudados e repouso de 24 horas.

Nas concentrações de 150% CTC e 200% CTC mantém-se o mesmo padrão de resultados, ou seja, não existe grande variação no espaçamento basal. A figura 24, que apresenta o difratograma de raios-x para as argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% CTC, mostra que as distâncias interlamelares são de 40,3Å, 20,0Å e 13,3Å para o tempo de 20 minutos e de 40,3Å, 19,9Å e 13,3Å para ambos os tempos de 60 minutos e 120 minutos. Na figura 25, para a concentração de 200% CTC, verifica-se os valores de espaçamento basal de 39,3Å, 19,8Å e 13,2Å no tempo de 20 minutos, 40,3Å, 20,0Å e 13,4Å para o tempo de 60 minutos e de 40,3Å, 20,1Å e 13,3Å para o tempo de 120 minutos.

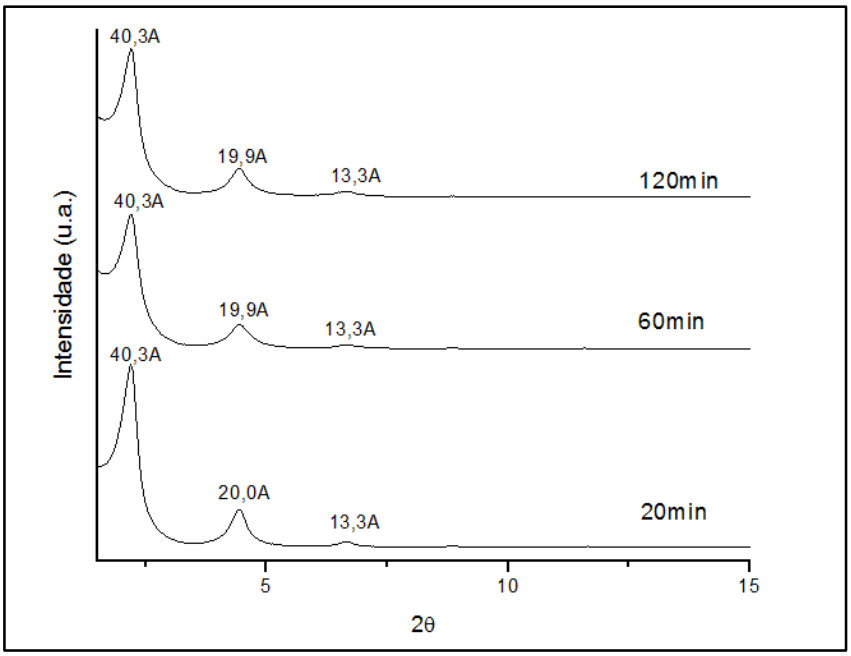


Figura 24 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC nos diferentes tempos de agitação estudados e repouso de 24 horas.

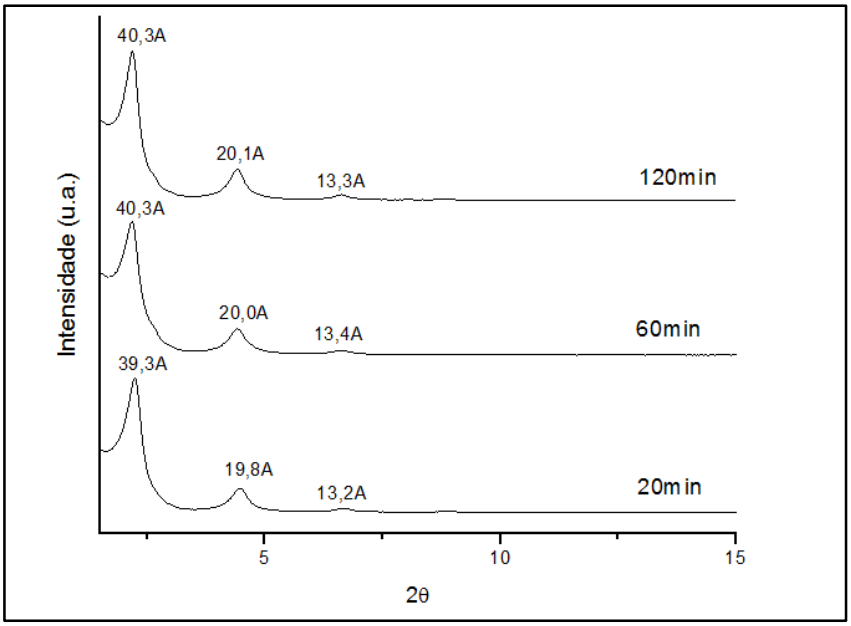


Figura 25 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 200% da CTC nos diferentes tempos de agitação estudados e repouso de 24 horas.

A tabela 5 apresenta os valores dos espaçamentos basais obtidos no plano 001 com as diferentes concentrações de surfactante com os diferentes tempos de agitação, mantido o repouso de 24 horas após a organofilização.

Tabela 5 - Espaçamentos basais obtidos com as diferentes concentrações de surfactante e tempos de agitação, mantido o repouso de 24 horas.

Espaçamento d_{001} (Å)	100% CTC	150% CTC	200% CTC
20 min	37,9	40,3	39,3
60 min	37,9	40,3	40,3
120 min	37,0	40,3	40,3

Os resultados apresentados (Figuras 23, 24 e 25) estão de acordo com a literatura, apresentando três diferentes picos, com explicação já relatada na seção anterior. O aumento no espaçamento basal em relação a bentonita natural indica que houve intercalação do surfactante, expandindo as lamelas da argila.

Observando-se a tabela 5, é possível verificar que não houve influência do tempo de agitação no espaçamento basal das argilas organofílicas (d_{001}) obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC, e para as outras concentrações não houve um padrão com relação a variação do tempo. Na concentração de 100% da CTC a menor distância interlamelar foi verificada no maior tempo de agitação e na concentração de 200% da CTC a menor distância interlamelar foi verificada no menor tempo de agitação. Tendo-se por base que a variação de 1Å é inerente ao processo, conclui-se a variável tempo de agitação não teve influência no processo de organofilização deste trabalho.

5.2.3. Avaliação da Influência do Tempo de Repouso

O tempo de repouso no processo de organofilização tem por objetivo a obtenção do equilíbrio. Para avaliar sua influência, foi tomado o menor tempo de agitação estudado (20 minutos) e a concentração de surfactante com o maior resultado para espaçamento basal (150% da CTC), com nenhum repouso ou com repousos de 12, 36 e 48 horas, a serem comparadas com o resultado verificado para a argila organofílica obtida com tempo de repouso de 24 horas.

A figura 26 mostra o difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas, denominadas de acordo com o tempo de repouso, onde RTC significa reação de troca catiônica: RTC1,5-0h (150% da CTC e sem repouso), RTC1,5-12h (150% da

CTC e com repouso de 12 horas), RTC1,5-24h (150% da CTC e com repouso de 24 horas), RTC1,5-36h (150% da CTC e com repouso de 36 horas) e RTC1,5-48h (150% da CTC e com repouso de 48 horas). Os difratogramas indicam espaçamentos basais de 39,8Å, 19,6Å e 13,2Å para as argilas organofílicas obtidas sem repouso, de 39,8Å, 20,0Å e 13,3Å com 12 horas de repouso, de 40,2Å, 19,9Å e 13,2Å com 24 horas de repouso, de 40,2Å, 19,6Å e 13,2Å com 36 horas de repouso e 40,2Å, 19,9Å e 13,2Å com 48 horas de repouso.

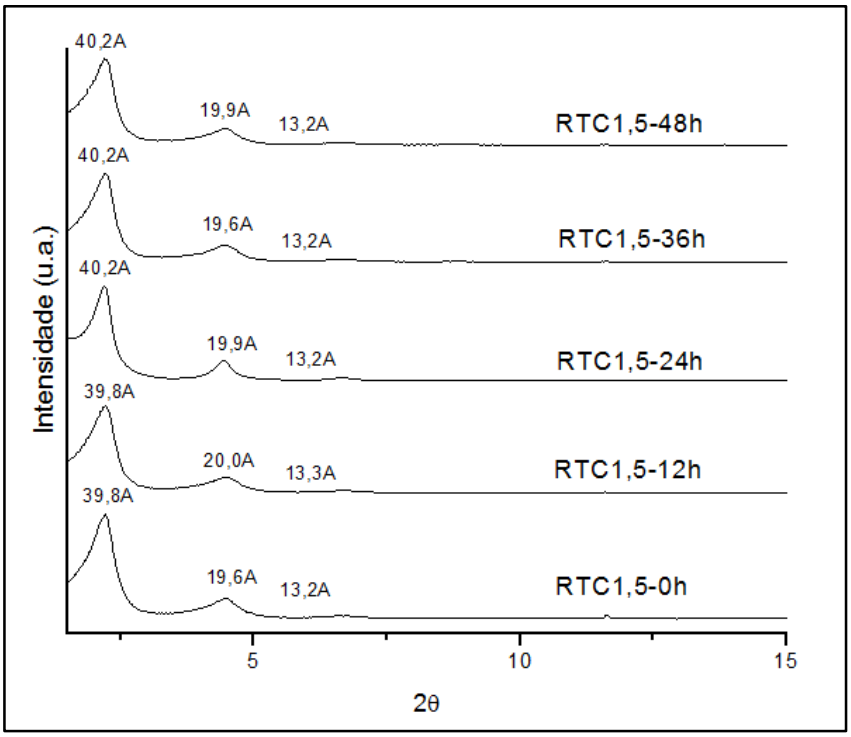


Figura 26 - Difratograma de raios-x das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação nos diferentes tempos de repouso estudados.

A partir da figura 26, verifica-se que acima do tempo de repouso de 24 horas a distância interlamelar não aumenta, não sendo necessário um tempo maior para que o equilíbrio da reação seja estabelecido. Como a variação na distância interlamelar entre os tempos de repouso estudados foi de 0,4Å, considera-se que esta variável não influência no processo, mas percebe-se o aumento do espaçamento basal quando comparado com a bentonita sódica, indicando a obtenção de argilas organofílicas com d_{001} de 40(±0,2)Å.

5.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A figura 27 mostra o espectro de infravermelho para a bentonita sódica natural. Observa-se as bandas na faixa de 3620 cm^{-1} correspondentes à frequência de vibração dos grupos hidroxila, na faixa de 1634 cm^{-1}, característica de água adsorvida e, na faixa de 989 cm^{-1}, características das camadas octaédricas. Outras bandas que são características das argilas podem estar sobrepostas (em torno de 1007cm^{-1}, referente às ligações Si-O-Si, e de 767cm^{-1}, correspondentes às camadas octaédricas).

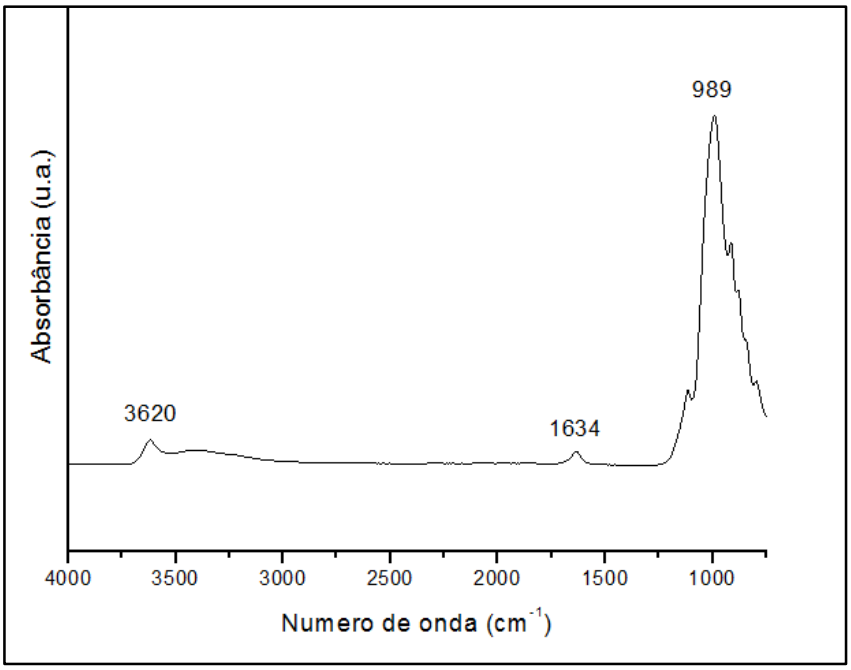


Figura 27 - Espectro de infravermelho da bentonita sódica

A figura 28 apresenta o espectro para o surfactante utilizado. As bandas presentes em 2914cm^{-1} e 2849cm^{-1} correspondem às vibrações assimétrica e simétrica do grupo CH_2, respectivamente. Em 1470cm^{-1}, verifica-se uma banda atribuída à deformação angular do grupo (CH_2).

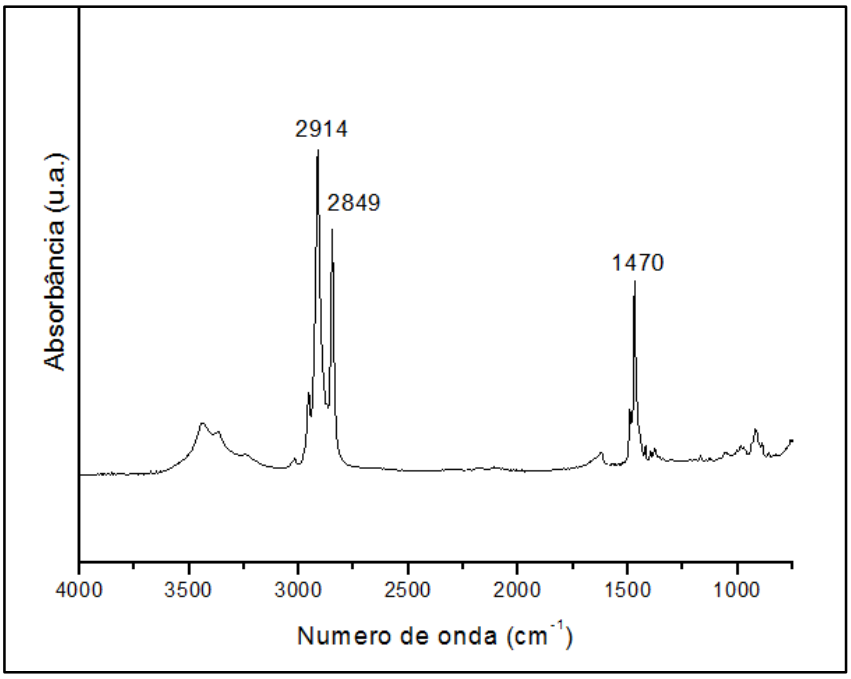


Figura 28 - Espectro de infravermelho do sal cloreto de dimetil diestearil amônio

Nas figuras 29, 30 e 31 são apresentados os espectros de FTIR para as diferentes concentrações de surfactante nos diferentes tempos de agitação.

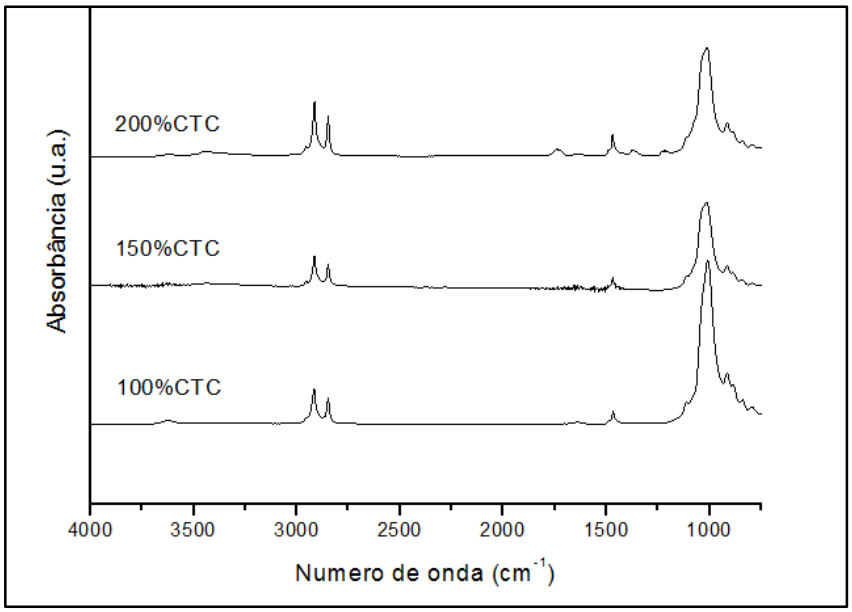


Figura 29 - Espectros de infravermelho das argilas organofílicas obtidas nas diferentes concentrações de surfactante no tempo de agitação de 20 minutos e repouso de 24 horas.

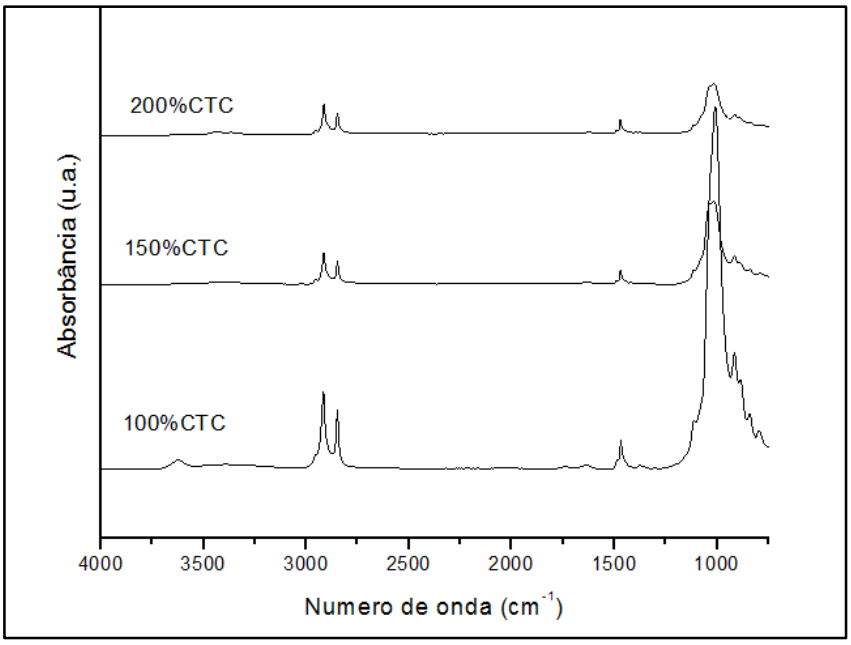


Figura 30 - Espectros de infravermelho das argilas organofílicas obtidas nas diferentes concentrações de surfactante no tempo de agitação de 60 minutos e repouso de 24 horas.

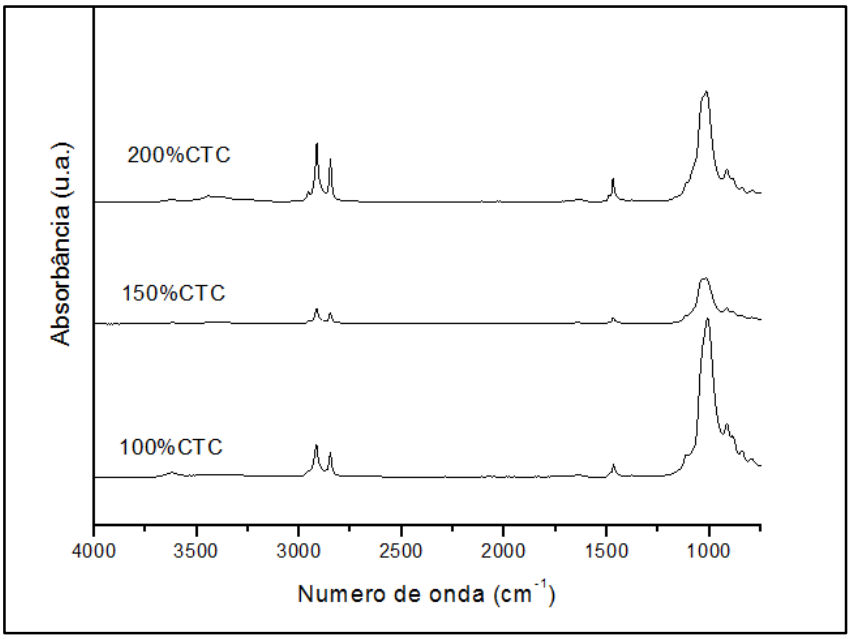


Figura 31 - Espectros de infravermelho das argilas organofílicas obtidas nas diferentes concentrações de surfactante no tempo de agitação de 120 minutos e repouso de 24 horas.

Em todos os espectros das figuras 29, 30 e 31 existe a presença de bandas em 2914-2916 cm^{-1}, 2849cm^{-1}, e 1468-1470 cm^{-1}, características do surfactante. Como a argila foi lavada para remoção do excesso de surfactante, a presença deste

provavelmente esteja entre as lamelas da argila. As bandas presentes na região abaixo de 1200cm^{-1} são características da bentonita, indicando que a estrutura da argila não foi modificada.

A figura 32 mostra o espectro de infravermelho para as argilas organofílicas obtidas nos diferentes tempos de repouso (0, 12, 24, 36 e 48h), com a concentração de surfactante de 150% da CTC e 20 minutos de agitação.

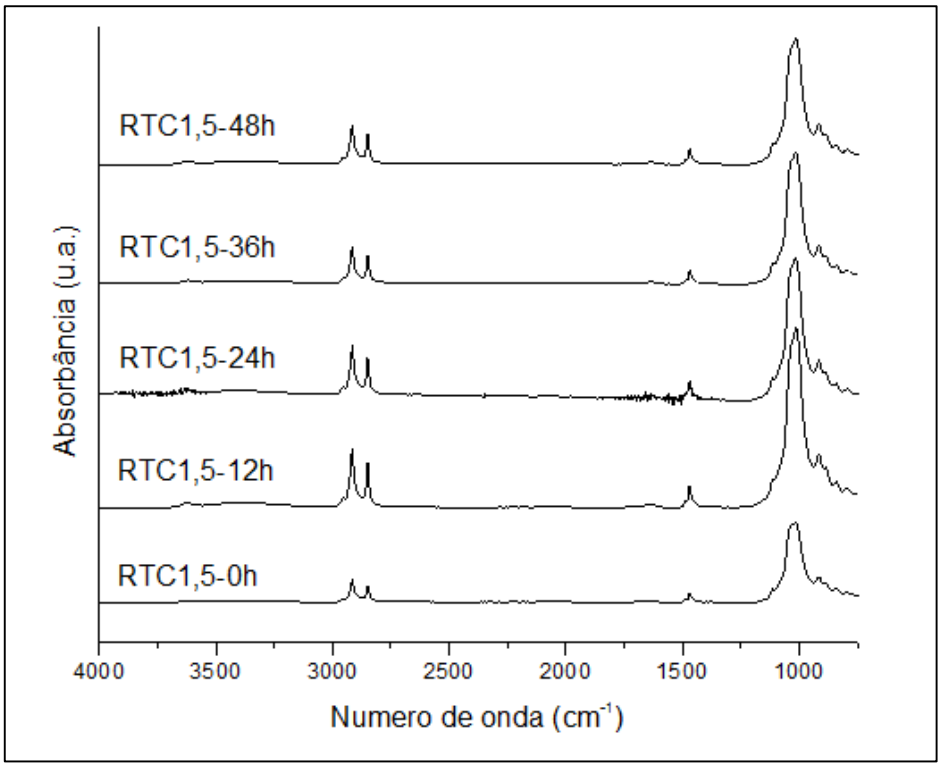


Figura 32 - Espectros de infravermelho das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e diferentes tempos de repouso.

A partir dos espectros de FTIR apresentados, verifica-se uma diminuição ou até mesmo desaparecimento das bandas referentes à água adsorvida, indicando a hidrofobicidade das argilas organofílicas obtidas.

5.4. Granulometria por Difração a Laser

Os resultados da análise granulométrica para as diferentes concentrações de surfactante e tempos de agitação, mantido o repouso de 24 horas, assim como da

bentonita natural, estão apresentados na tabela 6 (histogramas encontram-se em apêndices).

Tabela 6 - Distribuição granulométrica da bentonita natural e das argilas modificadas com diferentes concentrações e tempos de agitação, com 24 horas de repouso.

Amostra	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)
Bentonita natural	0,92	2,48	7,29
100%CTC, 20min	3,83	13,19	34,54
100%CTC, 60min	4,55	14,79	34,61
100%CTC, 120min	3,4	12,16	34,27
150%CTC, 20min	5,11	15,63	33,22
150%CTC, 60min	5,22	18,93	42,08
150%CTC, 120min	5,14	15,49	34,51
200%CTC, 20min	5,55	15,92	32,98
200%CTC, 60min	5,57	14,33	23,80
200%CTC, 120min	5,38	15,32	30,99

A bentonita natural apresenta sua maior fração das partículas em diâmetros entre 2 e 3 µm. Observa-se que 10% das partículas possuem diâmetro menor que 0,92 µm, 50% menor que 2,48 µm, diâmetro a 90% de 7,29 µm, e aproximadamente 40% das partículas possuem diâmetro menor que 2 µm, correspondente a fração de argila.

As argilas organofílicas obtidas com diferentes concentrações de surfactante e diferentes tempos de agitação, mantendo-se o repouso de 24 horas, têm os diâmetros de suas partículas discutidos a seguir.

100% da CTC:

- 20 minutos de agitação: o diâmetro a 10% foi de 3,83 µm, a 50% de 13,19 µm e a 90% de 34,54 µm, com maior concentração de partículas entre 10 e 16 µm e menos de 5% das partículas com diâmetro menor que 2µm.
- 60 minutos de agitação: foram obtidos diâmetros a 10% de 4,55 µm, a 50% de 14,79 µm e a 90% de 34,61 µm, com menos de 2% menor que 2 µm e maior parte das partículas com diâmetro entre 10 e 30 µm.

- 120 minutos de agitação: o diâmetro a 10% foi de 3,4 µm, a 50% de 12,16 µm e a 90% de 34,27 µm, com maior concentração de aglomerados entre 8 e 31 µm e cerca de 4% dos aglomerados com diâmetro menor que 2µm.

150% da CTC:

- 20 minutos de agitação: a maior parte das partículas foi encontrada em diâmetros entre 20 e 30 µm, apresentando diâmetro a 10% de 5,11 µm, a 50% de 15,63 µm e a 90% de 33,22 µm e cerca de 2% com diâmetro menor que 2 µm.
- 60 minutos de agitação: apresentou diâmetro a 10% de 5,22 µm, a 50% de 18,93 µm e a 90% de 42,08 µm, com maior parte dos aglomerados com cerca de 30 µm e cerca de 2% menor que 2 µm.
- 120 minutos de agitação: a maior parte das partículas foi encontrada em diâmetros entre 11 e 32 µm, apresentando diâmetro a 10% de 5,14 µm, a 50% de 15,49 µm e a 90% de 34,51 µm e cerca de 1% com diâmetro menor que 2 µm

200% da CTC:

- 20 minutos de agitação: os diâmetros encontrados a 10%, 50% e 90% foram de 5,55 µm, 15,92 µm e 32,98 µm, respectivamente, com 1% dos aglomerados de partículas com menos de 2 µm e maior concentração destes em cerca de 20 µm.
- 60 minutos de agitação: foram obtidos diâmetros de 5,57 µm a 50%, 14,33 µm a 50% e 23,80 µm a 90%, menos de 2% com diâmetro menor que 2 µm e maior concentração de aglomerados com diâmetro entre 15 e 22 µm.
- 120 minutos de agitação: os diâmetros encontrados a 10%, 50% e 90% foram de 5,38 µm, 15,32 µm e 30,99 µm, respectivamente, com aproximadamente 2% dos aglomerados de partículas com menos de 2 µm e maior concentração destes entre 15 e 26 µm.

A tabela 7 apresenta os resultados da distribuição granulométrica para os diferentes tempos de repouso estudados (0, 12, 24, 36 e 48h), mantida a concentração de 150% da CTC e 20 minutos de agitação.

Tabela 7 - Distribuição granulométrica das argilas organofílicas obtidas nos diferentes tempos de repouso, mantida concentração de 150% da CTC e 20 minutos de agitação.

Amostra	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)
RTC1,5-0h	4,90	16,42	37,24
RTC1,5-12h	4,81	16,33	37,50
RTC1,5-24h	5,11	15,63	33,22
RTC1,5-36h	4,55	15,97	37,93
RTC1,5-48h	4,19	14,08	33,81

Para cada tempo de repouso verifica-se as seguintes distribuições granulométricas:

- Sem repouso: os diâmetros a 10%, 50% e 90% foram de 4,9 µm, 16,42 µm e 37,24 µm, respectivamente, com cerca de 2% de partículas com diâmetro menor que 2 µm e maior concentração de partículas com diâmetro entre 13 a 26 µm.
- 12 horas: o diâmetro a 10% foi de 4,81 µm, a 50% de 16,33 µm e a 90% de 37,50 µm, apresentando maior fração das partículas com diâmetro entre 13 e 36 µm e cerca de 2% com diâmetro menor que 2 µm.
- 24 horas: como já visto anteriormente, a maior parte das partículas foi encontrada em diâmetros entre 20 e 30 µm, apresentando diâmetro a 10% de 5,11 µm, a 50% de 15,63 µm e a 90% de 33,22 µm e cerca de 2% com diâmetro menor que 2 µm.
- 36 horas: apresentou diâmetro a 10% de 4,55 µm, a 50% de 15,97 µm e a 90% de 37,93 µm, com maior parte das partículas com diâmetros entre 10 e 40 µm e menos de 2% com partículas menores que 2 µm.
- 48 horas: os diâmetros a 10%, 50% e 90% da argila obtida foram de 4,19 µm, 14,08 µm e 33,81 µm, respectivamente, com maior fração

das partículas com diâmetro entre 11 e 30 μm, e cerca de 2% com diâmetro menor que 2 μm.

Não foi possível verificar um padrão para esta análise com relação a variação dos parâmetros do processo de organofilização, exceto que com o aumento da concentração de surfactante, em geral, há um estreitamento da distribuição granulométrica (histogramas em apêndices). Na tabela 6, observa-se que a argila organofílica obtida com a concentração de surfactante de 150% da CTC e 60 minutos de agitação, mantido o repouso de 24 horas, apresentou partículas com diâmetros maiores, o que pode estar associado a uma maior aglomeração destas partículas, visto que as condições de dispersão foram as mesmas das demais argilas.

Observa-se que as argilas organofílicas de forma geral possuem partículas com diâmetros maiores que os da bentonita natural, podendo este fato estar associado com uma dispersão não eficiente, com presença de aglomerados. Esta suposição se baseia no fato de que para a dispersão da bentonita natural foi utilizada água como solvente, cuja é conhecidamente um bom dispersante de bentonitas sódicas, e para as argilas organofílicas foi utilizado álcool etílico, que pode não ter possibilitado a melhor dispersão destas.

Todas as partículas das argilas organofílicas obtidas apresentam tamanho micrométrico verificado pela distribuição granulométrica, possuindo valores comparáveis aos da argila organofílica comercial de referência para este trabalho.

5.5. Teste de Inchamento de Foster

5.5.1. Influência da concentração e do tempo de agitação

5.5.1.1. Inchamento em água

A figura 33 apresenta os resultados de inchamento de Foster para a bentonita natural, para a argila organofílica comercial (Cloisite® 15A) e para as argilas

organofílicas obtidas com diferentes concentrações, nos diferentes tempos de agitação com tempo de repouso de 24 horas, utilizando água como solvente.

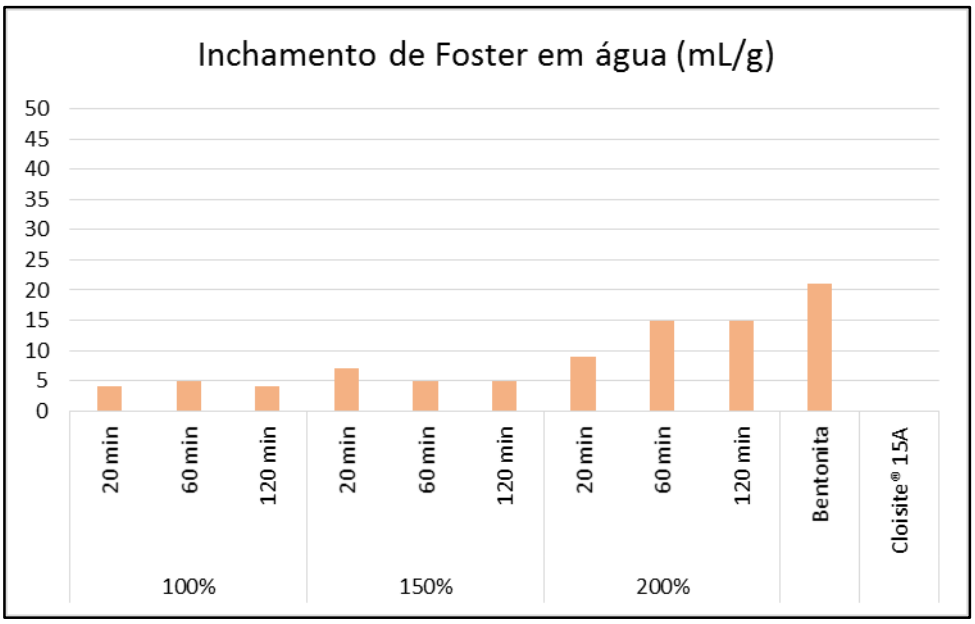


Figura 33 - Inchamento em água das argilas organofílicas obtidas, bentonita natural e argila organofílica comercial Cloisite® 15A.

A bentonita natural apresentou um inchamento de 21mL/g, representando um volume 13 vezes maior que seu volume inicial. Isto ocorre porque quando este tipo de argila é imerso na água, absorve várias camadas de água entre as lamelas, devido a ligações de hidrogênio, e consequentemente ocorre o inchamento. A argila organofílica comercial não penetrou na água.

Analisando a figura 33, verifica-se que com o aumento da concentração de surfactante utilizada na organofilização, em geral, ocorre aumento do inchamento em água das argilas organofílicas. O parâmetro de tempo de agitação não apresenta um padrão para variação do inchamento em água.

Os maiores inchamentos em água foram verificados para a concentração de 200% da CTC, apresentando inchamentos próximos ao da bentonita natural para os tempos de agitação de 60 e 120 minutos. Este resultado poderia indicar que uma grande fração de argila que permaneceu na forma sódica, sem realizar a intercalação do sal quaternário de amônio em sua estrutura, porém os resultados de DRX não mostram a presença de picos de grande intensidade para no ângulo

de difração correspondente à bentonita na forma sódica. Os resultados de DRX mostram um alto espaçamento basal para as argilas organofílicas obtidas com 200% da CTC nos tempos de 60 e 120 minutos (o máximo espaçamento verificado neste trabalho), o qual pode indicar um grande número de vazios na estrutura, permitindo a entrada da água e consequente inchamento.

Todas as argilas organofílicas obtidas penetraram em água, indicando que não são totalmente hidrofóbicas como a argila comercial Cloisite® 15A, usada como parâmetro neste trabalho. Este resultado pode indicar que existe alguma fração de argila remanescente na forma sódica ou parcialmente intercalada pelo surfactante, as quais permanecem dispersas na água.

5.5.1.2. Inchamento em hexano

A figura 34 apresenta um gráfico do inchamento Foster em hexano realizado.

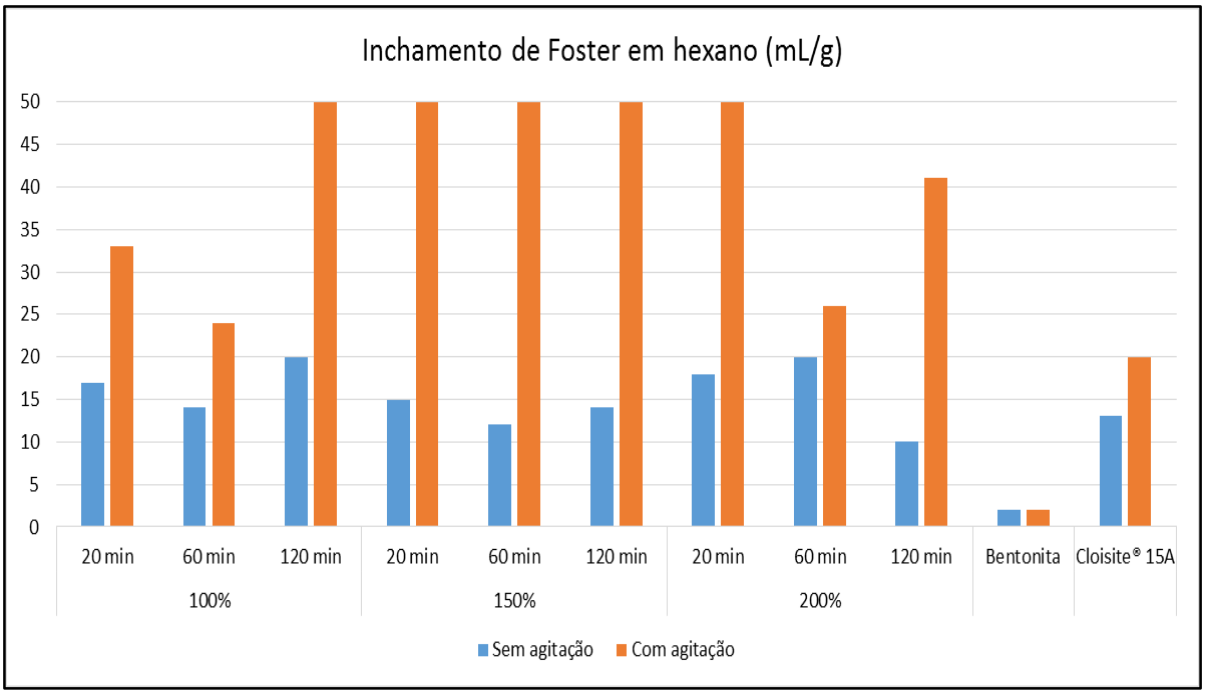


Figura 34 - Inchamento de Foster em hexano das argilas obtidas com diferentes concentrações de surfactante, nos diferentes tempos de agitação e com repouso de 24 horas, da bentonita natural e da argila organofílica comercial (Cloisite® 15A).

No inchamento sem agitação, o menor resultado foi para a argila obtida com concentração de surfactante de 200% da CTC e 120 minutos de agitação (9mL/g),

apresentando um médio inchamento, e o maior para as argilas obtidas na concentração de 200% da CTC com 60 minutos de agitação e com 100% da CTC com 120 minutos de agitação, apresentado um inchamento de 20mL/g (alto inchamento).

Após a agitação, todos os inchamentos foram totais para a concentração de surfactante de 150% da CTC, ou seja, estas argilas organofílicas apresentaram alta dispersão no solvente, indicando alta afinidade. Este resultado confirma o caráter organofílico da argila, com alta afinidade por um solvente orgânico apolar, o qual possui a mesma polaridade da cadeia do surfactante. A total dispersão também foi verificada com a concentração de 100% da CTC e 120 minutos de agitação e com a concentração de 200% da CTC e 20 minutos de agitação.

A bentonita natural não apresentou inchamento sem ou com agitação, comprovando seu caráter hidrofílico, e a argila organofílica comercial apresentou inchamento de 13mL/g sem agitação (médio inchamento) e de 20mL/g com agitação (alto inchamento).

5.5.2. Influência do tempo de repouso

Os resultados de inchamento para as argilas organofílicas obtidas com diferentes tempos de repouso, concentração de surfactante de 150% da CTC e 20 minutos de agitação estão apresentados na figura 35.

Em água: Com exceção da argila organofílica obtida com o tempo de repouso de 24 horas, a qual obteve baixo inchamento, as argilas organofílicas apresentaram resultados que são considerados como nenhum inchamento. O maior inchamento da argila obtida com 24 horas de repouso com relação às demais pode ser atribuído à presença de vazios na estrutura, facilitando a entrada da água.

Nos tempos de repouso de 36 e 48 horas, o volume indicado corresponde ao da argila seca, indicando não haver partículas que não foram intercaladas ou que foram parcialmente intercaladas, como ocorre nos demais casos. De todo modo, a redução no grau de afinidade das argilas organofílicas com relação a bentonita natural e a rápida deposição das partículas quando adicionadas na água indicam a predominância do caráter organofílico.

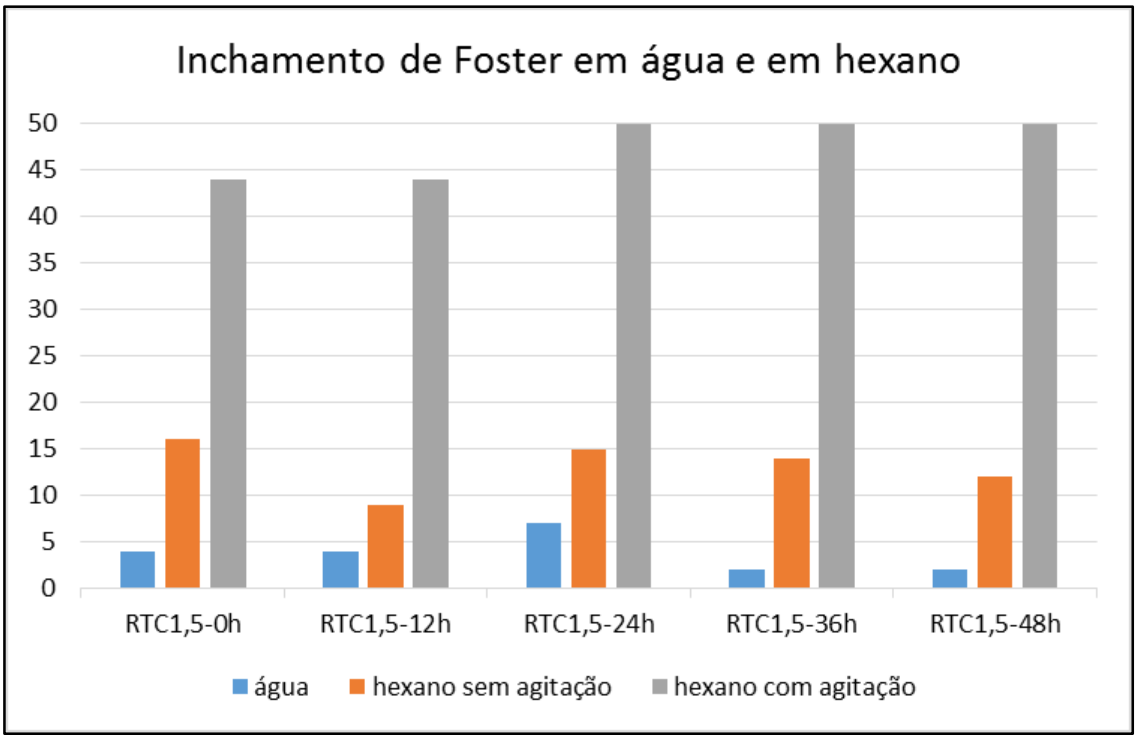


Figura 35 - Inchamento de Foster em água e em hexano das argilas organofílicas sintetizadas com concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos e diferentes tempos de repouso

Em hexano: A maior diferença observada foi com o tempo de repouso de 12 horas, apresentando inchamento de 9mL/g sem agitação, comparada com as outras que apresentaram 14 ± 2mL/g (médios inchamentos, exceto sem repouso que teve inchamento considerado alto). Com agitação, foram obtidos resultados de inchamento total, exceto para as obtidas sem tempo de repouso e com tempo de repouso de 12 horas, que tiveram inchamento quase total (44mL/g). Este resultado pode ser atribuído a alta afinidade química do surfactante utilizado para a modificação das argilas com o solvente orgânico utilizado.

6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que a argila organofílica obtida neste trabalho com maior distância interlamelar e grau de hidrofobicidade foi a obtida com concentração de surfactante de 150% da CTC, 20 minutos de agitação e 36 horas de repouso. De modo geral, as argilas organofílicas obtidas neste trabalho apresentaram espaçamento basal maior que as obtidas por outros autores, relatadas na literatura. Também foi possível verificar que:

- a argila utilizada como matéria-prima neste trabalho apresentou resultados típicos de bentonita sódica, com alta capacidade de troca catiônica, alto inchamento em água, além de apresentar as fases e grupos característicos nas análises de Difração de Raios X e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, respectivamente;
- o procedimento de troca de cátions inorgânicos da bentonita sódica por cátions orgânicos do sal quaternário de amônio mostrou-se eficiente para a obtenção de argilas organofílicas, sendo estas caracterizadas por técnicas (Difração de Raios X e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) que confirmaram a intercalação do sal;
- o espaçamento basal das argilas organofílicas foi influenciado, dentre os parâmetros avaliados, pela concentração de surfactante, sendo pouco influentes os demais parâmetros nesta avaliação;
- os resultados do Teste de Inchamento de Foster em água e hexano mostraram influência dos parâmetro avaliados, mostrando que: o aumento da concentração de surfactante, em geral, aumenta o inchamento em água; existe uma variação do inchamento com o tempo de agitação, mas é aleatória e; o tempo de repouso influenciou de forma que com seu aumento foram obtidas argilas com maior grau de hidrofobicidade;
- O Teste de Inchamento de Foster mostrou que as argilas organofílicas obtidas apresentam predominância de caráter organofílico, com alta afinidade com o solvente orgânico utilizado;
- a análise granulométrica mostrou que as partículas possuem tamanhos micrométricos;

- com relação à argila organofílica comercial, Cloisite® 15A, apesar das argilas organofílicas obtidas neste trabalho não possuírem caráter totalmente hidrofóbico, elas apresentam distâncias interlamelares maiores, tamanhos de partículas na mesma faixa (micrométrica) e maior grau de dispersão no solvente orgânico estudado.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Com os resultados obtidos na realização deste trabalho, os seguintes trabalhos são sugeridos:

1) Estudo da estrutura formada pela intercalação do sal quaternário de amônio Praepagen WB na bentonita sódica argentina através de Análise Termogravimétrica, observando-se as posições que o surfactante toma de acordo com a degradação observada;
2) Aplicar a argila organofílica obtida com 150% da CTC, 20 minutos de agitação e 36 horas de repouso para o tratamento de efluentes com contaminante orgânico em água, visto que as argilas obtidas apresentam grande distância interlamelar e não são repelidas pela água, facilitando sua dispersão na mesma;
3) Aplicar as argilas organofílicas obtidas para produção de compósitos poliméricos, devido ao alto espaçamento basal verificado, o qual pode propiciar melhor intercalação do polímero;
4) Utilizar as argilas organofílicas obtidas na produção de compósito cimentício, buscando obter uma massa mais impermeável, ou seja, com menor teor de absorção de água e maior resistência mecânica, para uso como argamassa de preenchimento e revestimento de alvenarias.

Referências

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.

AMORIM, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X**. 2007. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; FERREIRA, H. C. Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 234-238, 2002.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; DÍAZ, F. R. V. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.

ANDRIANI, K. F. **Efeito da adsorção de surfactantes catiônicos e aniônicos nas propriedades superficiais, reológicas e eletrocinéticas, de suspensões de bentonita**. 2009. 47f. Relatório de estágio, Graduação em Química (Bacharelado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A. W. B.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 445–446, p. 141–147, 2007.

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A. W. B.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 445–446, p. 141–147, 2007.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABCERAM. Informações Técnicas, 2011. Disponível em <http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=47>. Acesso em 28 out. 2014.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 246-251, 2006.

BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos - Parte II. **Cerâmica**, v. 58, p. 495-499, 2012.

BARTELT-HUNT, S. L.; BURNS, S. E.; SMITH, J. A. Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, p. 251-258, 2003.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (org.). **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, v. 1, 2006. p. 1-18.

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER, M. Cation and Anion Exchange. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (org.). **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, v. 1, 2006. p. 979-1001.

BERTAGNOLLI, C. **Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo**. 86f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *in situ* para a obtenção de nanocompósitos antichamas de**

poliestireno. 80f. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3; p. 21-28, 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 815 p.

CEME-SUL (**CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA REGIÃO SUL**) – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG. Disponível em < http://cemesul.furg.br/>. Acesso em: 15 de jan. 2016.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 1282-1294, 2007.

COELHO, J. M. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral**. Relatório técnico 43: Perfil da Bentonita. 2009. Disponível em < http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT43_Perfil_da_Bentonita.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2014.

COSTA, B. P.; LARANJEIRA E.; PINTO, M. R. O.; RODRIGUES, D. P.; OLIVEIRA, D. F.; SOUSA, A. A. P. Uso de argilas organofílicas na purificação de efluentes industriais. In: **4º Congresso Norte Nordeste de Química**, Natal, 2011. Disponível em: < http://www.annq.org/congresso2011/arquivos/1300241624.pdf>. Acesso em: 06 out. 2014.

CUNHA, B. B.; LIMA, J. C. C.; ALVES, A. M.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. de. Organofilização e caracterização de argilas bentoníticas comerciais. In: **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, Curitiba, 2012. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/051/46051929.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2016.

DÍAZ, F. R. V. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Key Engineering Materials**, v. 189-191, p. 203-207, 2001.

DÍAZ, F. R. V.; SANTOS, P. S. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F.; BÓ, M. D. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, v. 60, p. 218-222, 2014.

FERREIRA, H. S. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

FERREIRA, H. S. **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**. 2009. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 54, p. 77-85, 2008.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. **Cerâmica**, v. 59, p. 277-284, 2013.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II – Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **American Mineralogist**, v. 38, p. 994-1006, 1953.

GAROFALO, M. N. **Regeneração de argilas clarificantes da indústria de refino de óleos vegetais**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII)**. Clays and Clay Minerals***,* v. 18, p. 203-212, 1970.

HE, H.; FROST, R. L.; BROSTOM, T.; YUAN, P.; DUONG, L.; YANG, D.; XI, Y.; KLOPROGGE, J. T. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. **Applied Clay Science**, v. 31, p. 262–271, 2006.

HE, H.; MA, L.; ZHU, J.; FROST, R. L.; THENG, B. K. G.; BERGAYA, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 22-28, 2014.

HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. K. G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 180-188, 2007.

HOIDY, W. H.; AHMAD, M. B.; JAFFAR AL MULLA, E. A.; IBRAHIM, N. A. BT. Synthesis and characterization of organoclay from sodium montmorillonite and fatty hydroxamic acids. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 8, p.1567-1572, 2009.

KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p.441-445, 2004.

KUO, W.-Y.; HUANG, J.-S.; LIN, C.-H. Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 886-895, 2006.

KUO, W.-Y.; HUANG, J.-S.; YU, B.-Y. Evaluation of strengthening through stress relaxation testing of organo-modified montmorillonite reinforced cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 2771–2776, 2011.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

MARTINEZ, PAULO HENRIQUE (organizador). **História Ambiental Paulista**: temas, fontes, métodos. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2007. 307 p.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In: **4° PDPETRO**, Campinas, 2007.

MEIRA, J. M. L. **Argilas**: o que são, suas propriedades e classificações. Comunicações Técnicas: Visa Consultores, v.9, p. 1-7, 2001. Disponível em < http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf>. Acesso em 28 nov. 2014.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. NEVES; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, v. 54, p. 152-159, 2008.

MIRANDA, G. A. P. **Transporte eletrocinético de cromo em sedimentos da Baía de Guanabara**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MITTAL, V. **Polymer nanocomposite foams**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 253.

MORALES, A. R.; CRUZ, C. V. M. da; PERES, L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL – Avaliação da Esfoliação da Argila Organofílica Pela Aplicação do Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 39-45, 2010.

MOTA, M. F. **Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos**. 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

NETO, E. T.; NETO, A. A. T. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova,** v. 32, n. 3, p. 809-817. 2009.

NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n. 2, p. 84-90, 2011.

OLIVEIRA, M. F. D. **Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2009. 126f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

PACK, S; SI, M.; KOO, J.; SOKOLOV, J. C.; KOGA, T.; KASHIWAGI, T.; RAFAILOVICH, M. H. Mode-of-action of self-extinguishing polymer blends containing organoclays. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 306–326, 2009.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Organophilic bentonites based on argentinean and brazilian bentonites. Part 1: Influence of intrinsic properties of sodium bentonites on the final properties of organophilic bentonites prepared by solid-liquid and semisolid reactions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 3, p. 525-536, 2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, 54, p. 213-226. 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8–24, 2008.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. 139f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

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

RODRIGUES, A. W. B. **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no**

desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno. 2009. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

SANA TRADERS - Bentonita. Disponível em <http://www.mineralspakistan.com/bentonite.html>. Acesso em 29 jan. 2016.

SANTOS, A. **Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante aplicadas na adsorção do azul de metileno e p-nitrofenol em solução aquosa**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2010.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989. v. 1.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1992. v. 2 e v.3.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.3, p. 01-11, 2008.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.3, p.01-11, 2008.

SILVA, L. A. da. **Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: síntese e caracterização**. 2010. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SILVA, S. A. B. da. **Estudos para a utilização dos argilominerais das jazidas de gipsita do Araripe PE para produção de pigmentos naturais**. 2008. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectométrica de compostos orgânicos.** 3ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. p. 299.

SOUZA, M. A. **Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/ argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes**. 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

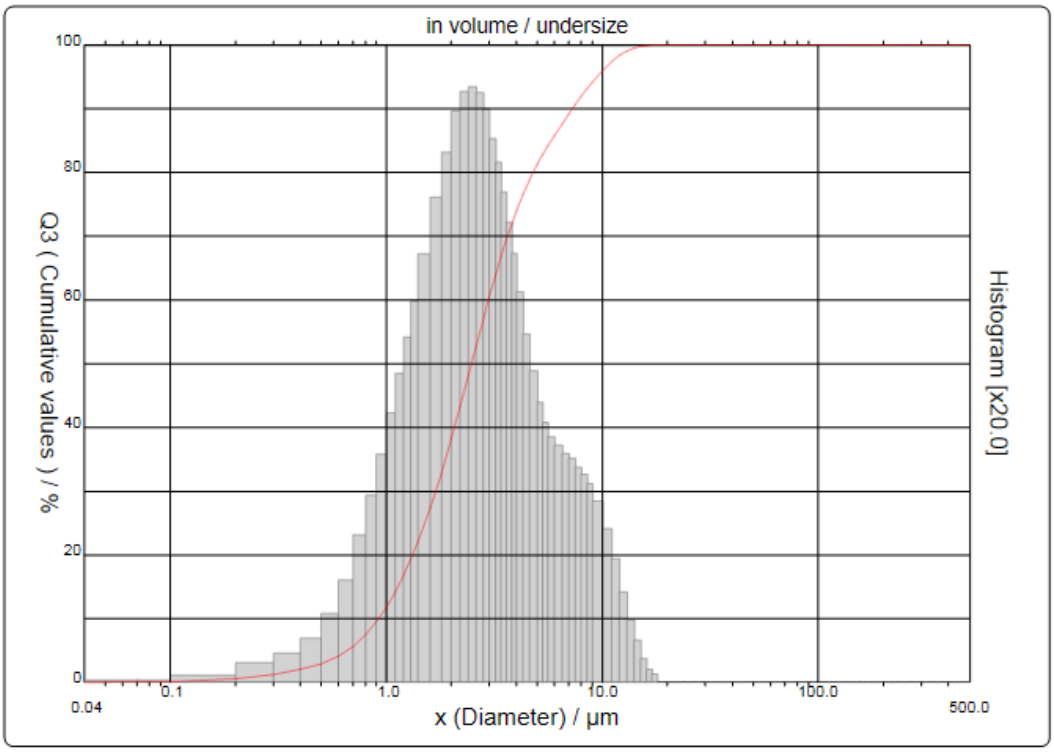
Xi, Y. **Synthesis, characterisation and application of organoclays.** 2006. 141 p. Tese (Doutorado em Filosofia) – School of Physical and Chemical Sciences, Queenslan University of Technology, 2006.

YARIV, S.; CROSS, H. **Organo-Clay Complexes and Interactions**. New York: Marcel Dekker, 2002. 689 p.

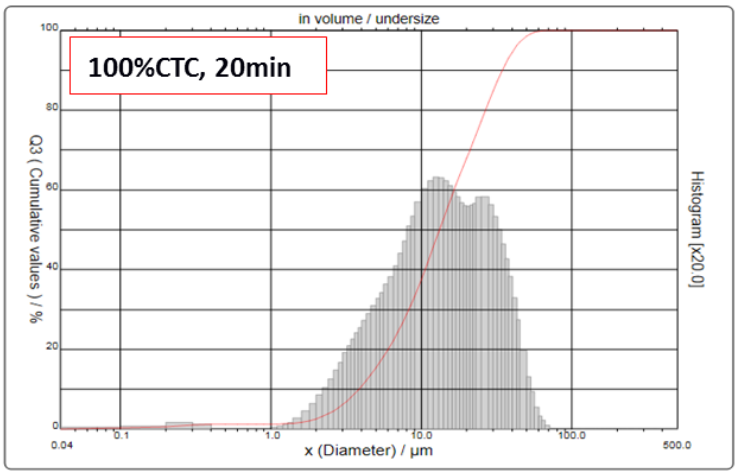
ZHOU, Q.; ZHU, R.; PARKER, S. C.; ZHU, J.; HE, H.; MOLINARI, M. Modelling the effects of surfactant loading level on the sorption of organic contaminants on organoclays. **RSC Advances**, v. 5, p. 47022–47030, 2015.

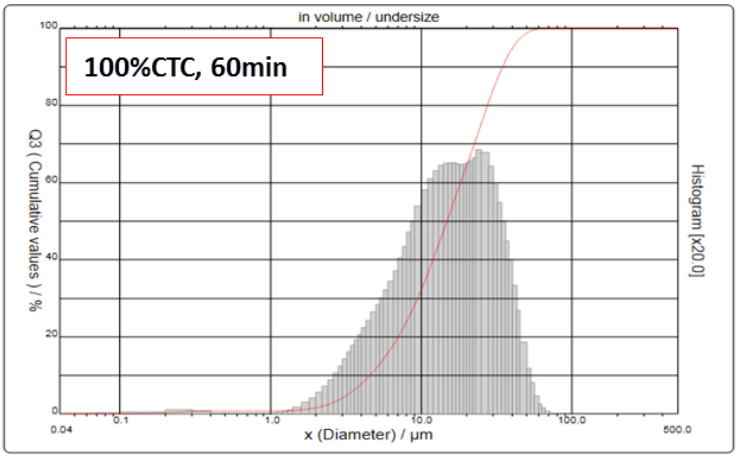
Apêndices

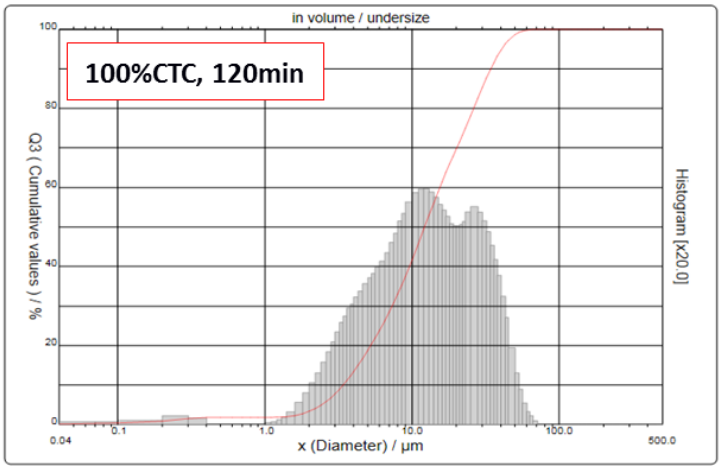
Apêndice A – Histograma da distribuição granulométrica da bentonita natural



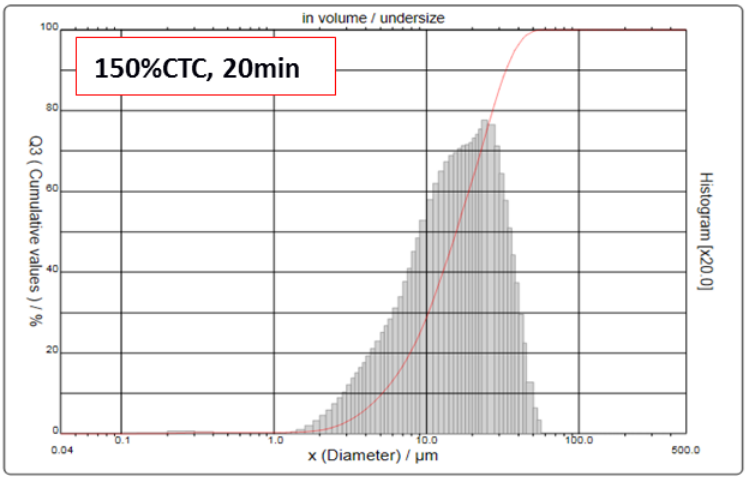
Apêndice B – Histogramas das distribuições granulométricas das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 100% da CTC e diferentes tempos de agitação, mantido o repouso de 24 horas.

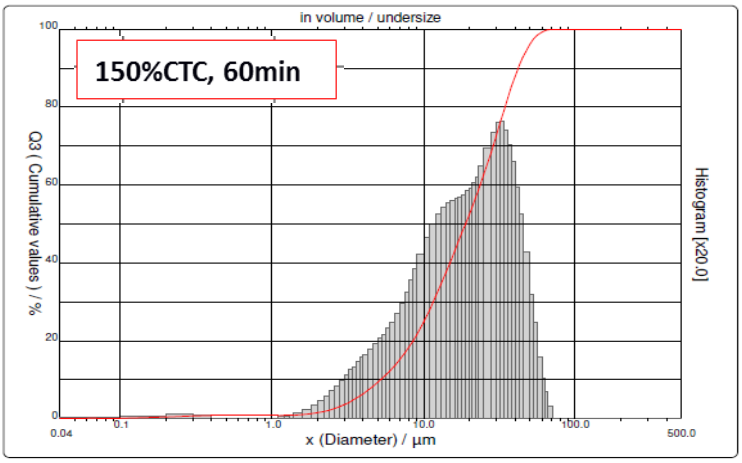


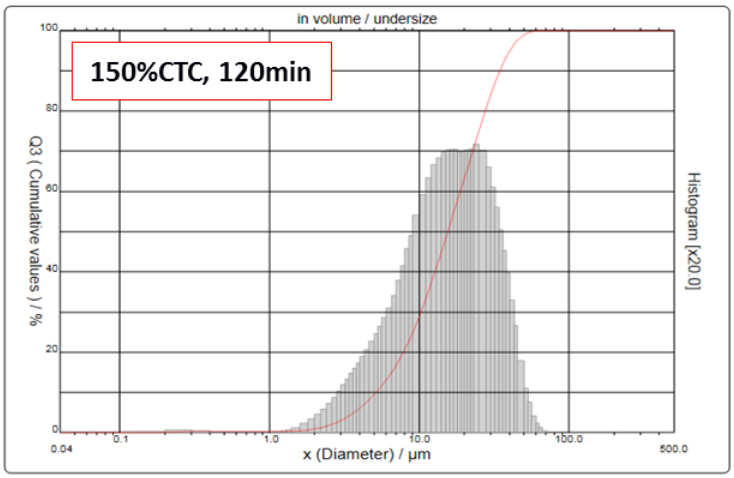




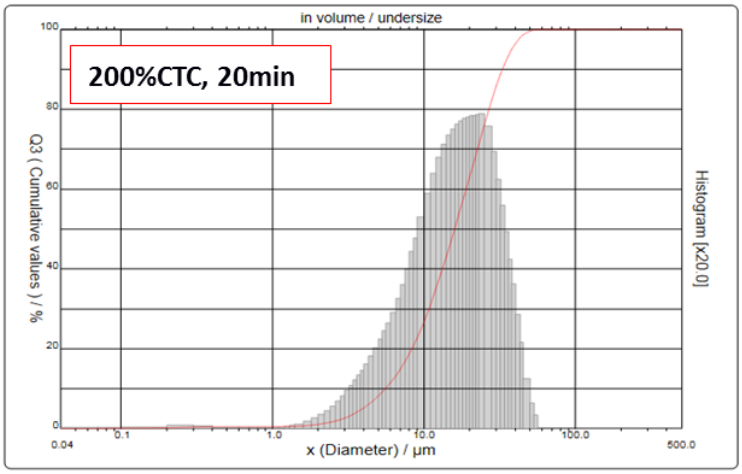
Apêndice C – Histogramas das distribuições granulométricas das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC e diferentes tempos de agitação, mantido o repouso de 24 horas

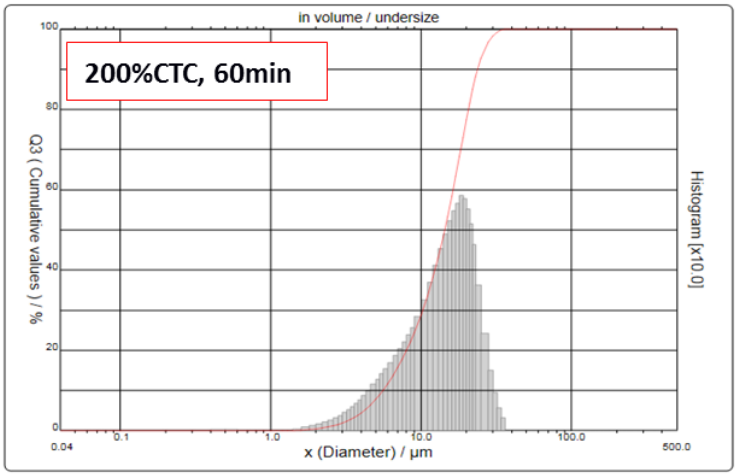


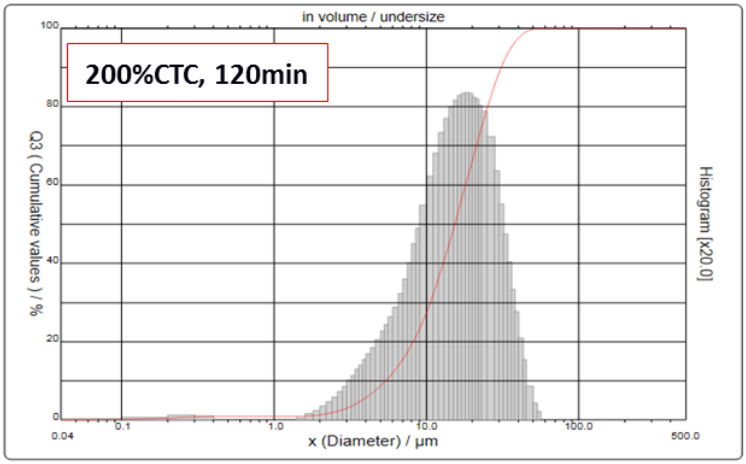
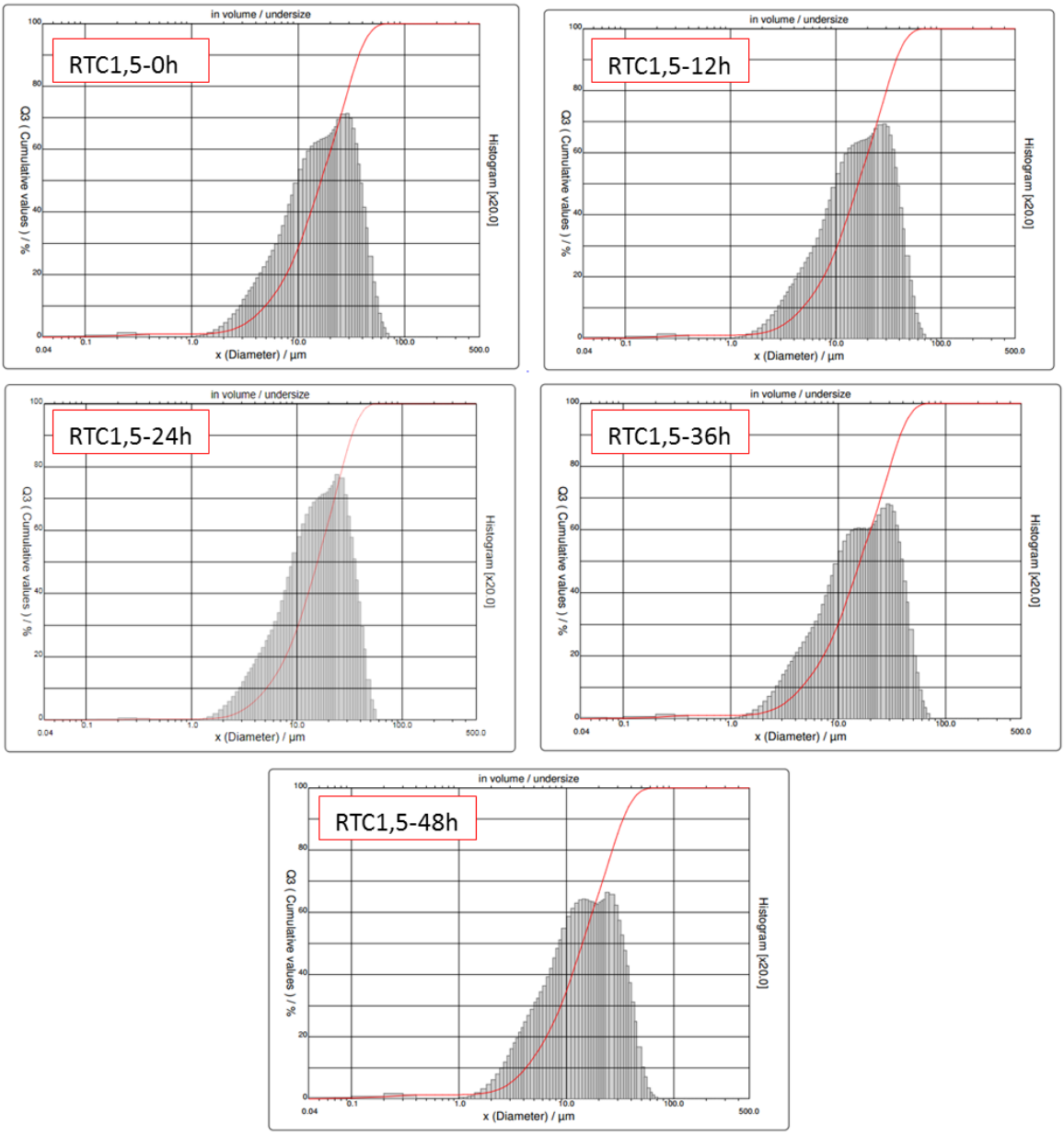




Apêndice D – Histogramas das distribuições granulométricas das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 200% da CTC e diferentes tempos de agitação, mantido o repouso de 24 horas.







Apêndice E – Histogramas das distribuições granulométricas das argilas organofílicas obtidas com a concentração de surfactante de 150% da CTC e 20 minutos de agitação, com diferentes tempos de repouso.