

Artigo

Caracterização de Bentonitas Sódicas: Efeito do Tratamento com Surfactante Orgânico Livre de Sal de Amônio**Morita, R. Y.; Barbosa, R. V.; Kloss, J. R.****Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (4), 1286-1298. Data de publicação na Web: 15 de março de 2015<http://www.uff.br/rvq>**Characterization of Sodium Bentonites: Effect of Treatment with Ammonium Salt-Free Organic Surfactant**

Abstract: Bentonites, which the main clay mineral is montmorillonite, are commercially attractive because of its abundance in nature. The clays can be modified by ion exchange reactions of ions contained in the interlayer region with cationic surfactants that include ammonium or phosphonium salts. The clays origin and the type of surfactants (modifiers) are the main factors in the alteration of physical and chemical properties of these materials. This study aims to characterize and compare the results of natural bentonites commercially available and the effect of treatments with quaternary ammonium salt and an organic compound free of ammonium salt. The FTIR and XRD results indicate the process of organophilization of clays after treatment with the surfactants. These treatments have altered the average particle size, suggesting the formation of agglomerates, which was showed in the SEM images. The results of surface area and particle size data indicated the presence of larger particles. Although the two surfactants have shown similarities in the investigated properties, the organoclays free of ammonium salt are more promising in terms of its use as well as for their preparation and solubility.

Keywords: Bentonites; organoclays; surfactante.

Resumo

As bentonitas, que tem como principal argilomineral a montmorilonita, são comercialmente atraentes devido sua abundância na natureza. Estas podem ser modificadas geralmente, através de reações de troca iônica dos íons contidos da região interlamelar com os surfactantes catiônicos, que incluem sais de amônio ou fosfônio. A origem das argilas e o tipo dos surfactantes (modificadores) são os principais fatores na alteração das propriedades físicas e químicas destes materiais. Este estudo tem como objetivo caracterizar e comparar os resultados de bentonitas naturais, comercialmente disponíveis, e o efeito dos tratamentos utilizados com sal quaternário de amônio e um composto orgânico livre de sal de amônio. Os resultados de FTIR e DRX indicam o processo de organofilização das argilas naturais após o tratamento com os surfactantes. Estes tratamentos alteraram o tamanho médio das partículas, sugerindo a formação de aglomerados, fato observado nas imagens de MEV. Os resultados das áreas superficiais e os dados de granulometria indicaram a presença de partículas de maior tamanho. Embora os dois surfactantes tenham apresentado similaridades nas propriedades investigadas, as argilas organofílicas livre de sal de amônio são mais promissoras quanto sua utilização, quanto ao seu preparo e solubilidade.

Palavras-chave: Bentonitas; argilas organofílicas; surfactantes.

* Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química e Biologia, CEP 81280-340, Curitiba-PR, Brasil.

✉ julianaweber@utfpr.edu.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150071](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150071)

Caracterização de Bentonitas Sódicas: Efeito do Tratamento com Surfactante Orgânico Livre de Sal de Amônio

Reinaldo Y. Morita,^a Ronilson V. Barbosa,^a Juliana Regina Kloss^{b,*}

^a Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CEP 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

^b Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química e Biologia, CEP 81280-340, Curitiba-PR, Brasil.

* julianaweber@utfpr.edu.br

Recebido em 11 de setembro de 2014. Aceito para publicação em 15 de março de 2015

1. Introdução

2. Parte experimental

2.1. Materiais

2.2. Métodos de modificação das bentonitas

2.3. Caracterização das bentonitas

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

3.2. Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

3.3. Difração de raios X – DRX

3.4. Análise granulométrica por difração de laser

3.5. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

3.6. Área superficial específica

4. Conclusões

1. Introdução

O termo bentonita foi denominado por Knight em 1898 a um material similar a argila com propriedades saponáceas, encontrado na região de Fort Benton em Wyoming, nos Estados Unidos. A bentonita é constituída de argilominerais, tais como, saponita, hectorita, beidelita, nontronita e montmorilonita, pertencentes do grupo das esmectitas.¹

A montmorilonita é o principal

constituente das bentonitas e o mais abundante entre as esmectitas. Possui partículas de tamanhos que variam de 2,0 μm a 0,1 μm de diâmetro e, tamanho médio de aproximadamente 0,5 μm , na forma de placas ou lâminas.^{2,3} A montmorilonita apresenta um arranjo estrutural bem definido formado pela sobreposição sucessivas de camadas, constituídos pela combinação de duas folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de maneira hexagonal e condensados a uma folha central

octaédrica de AlO_6 ,⁴ e apresenta a capacidade de inchamento em água e a troca dos íons contidos na região interlamelar.⁵

Os argilominerais podem ser modificados através de processos de adsorção, troca iônica com cátions inorgânicos e orgânicos, reação com ácidos, pilarização com diferentes tipos de cátions, desidroxilação e calcinação.⁶ As argilas organofílicas são aquelas modificadas, geralmente, através de reações de troca iônica dos íons contidos da região interlamelar com os surfactantes catiônicos, por exemplo, sais de amônio ou fosfônio primários, secundários, terciários e quaternários.^{2,5,7} A origem das argilas e o tipo dos surfactantes (modificadores) são os principais fatores que alteram as propriedades físicas e químicas destes materiais.² De maneira geral, o processo de tratamento, faz-se a partir do inchamento e a delaminação das lamelas do argilomineral em água e, em seguida, o sal de amônio (ou também chamado de surfactante catiônico), é adicionado sob agitação em um determinado tempo, podendo ou não ter aquecimento. O material é lavado para a retirada do excesso de sal que não reagiu ou subproduto de reação, filtrado, secado, desagregado e por fim, peneirado.⁸⁻¹¹

As argilas organofílicas são usualmente caracterizadas por difração de raios X, pois esta técnica permite, a partir do difratograma, calcular a distância interplanar basal; por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, em que determinadas bandas de absorção indicam a presença do surfactante e a medida de área específica para avaliar transformações estruturais ocorridas nos processos de modificação.¹²

O fato da argila organofílica ser hidrofóbica e apresentar elevada área superficial específica, a torna interessante para diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, matéria-prima para diversos produtos (tintas, vernizes, graxas, resinas e cosméticos)¹³ na preparação de nanocompósitos poliméricos,¹⁴⁻¹⁷ atuando na forma de agente de reforço¹⁸ e de barreira a gases.^{19,20}

Na prática, tanto os surfactantes de sais de amônio quanto de fosfônio apresentam limitações. Por exemplo, as argilas modificadas com íons de amônio apresentam menor estabilidade térmica comparada às contendo os íons de fosfônio^{21,22}, em contrapartida, a dissolução dos sais de fosfônio em água é muito baixa, de modo que a intercalação na argila em água e a remoção do excesso deste sal presente após o tratamento de modificação é dificultada.²³

O objetivo deste estudo é caracterizar e comparar os resultados de bentonitas sódicas comercialmente disponíveis e o efeito do tratamento destes materiais utilizando diferentes surfactantes, o surfactante de amônio e o surfactante orgânico livre de sal de amônio.

2. Parte experimental

2.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: bentonita sódica natural, Vulgel CN 45, com capacidade de troca iônica de 104 meq/100 g, comercializada pela empresa Aliança Latina Indústria e Comércio Ltda.; a Cloisite[®] Na, com capacidade de troca iônica de 116 meq/100 g, comercialmente distribuída pela Southern Clay e a argila organofílica Novaclay[™] 028, especificada como sendo uma argila organofílica livre de sal de amônio, ou seja, modificada com o surfactante patenteado²⁴ AMS-32[™], constituído por 18 átomos de carbono e sem característica iônica, produzida e comercializada pela empresa Ioto International, designada neste trabalho como Vulgel-AM.

Além disso, foram preparadas em dispersão aquosa as seguintes argilas organofílicas: a Vulgel-CT pela modificação da bentonita Vulgel CN 45 com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CT); a Cloisite-CT pela modificação da bentonita

Cloisite[®] Na com o surfactante CT e a Cloisite-AM pela modificação da bentonita Cloisite[®] Na com o surfactante AMS-32[™].

2.2. Métodos de modificação das bentonitas

As duas bentonitas sódicas naturais (Vulgel CN 45 e Cloisite[®] Na) foram modificadas com o surfactante CT, na capacidade máxima de troca iônica, sem qualquer tratamento prévio. A técnica de modificação consistiu na intercalação em dispersão aquosa, preparando uma suspensão de 4% (m/v) da bentonita, obedecendo à concentração de 100 meq/100 g de bentonita. A bentonita foi adicionada lentamente na água deionizada, permanecendo por 24 h em repouso, em seguida, a suspensão foi aquecida a 80,0 °C sob agitação mecânica e foi adicionado o surfactante de amônio. A suspensão permaneceu sob agitação mecânica a 3500 rpm por 30 min e, novamente mantido em repouso por 24 h. O material foi filtrado e lavado com água deionizada até a retirada de todo o excesso de surfactante. Por fim, o sólido foi seco a 60,0 °C na estufa até peso constante, triturado em almofariz de porcelana e peneirado em peneira nº 200 (0,074 mm).

O procedimento utilizando o surfactante AMS-32[™] consistiu na preparação de uma suspensão de 4% (m/v) da Cloisite[®] Na. A bentonita foi lentamente adicionada na água e a suspensão permaneceu em repouso por 24 h, em temperatura ambiente. A suspensão foi dispersa vigorosamente por 30 min a 3500 rpm e mantida em repouso por mais 24 h. Uma solução aquosa contendo 2,56 % (m/v) (parte do AMS-32[™]) foi preparada em água aquecida a 60,0 °C. Em seguida, esta solução foi adicionada à dispersão da bentonita sob agitação manual com o bastão de vidro e posteriormente, agitada com auxílio do agitador mecânico (30 min a 3500 rpm). Após a mistura reacional permanecer novamente em repouso por 24 h, uma outra solução

contendo 6,5 % (m/v) (restante do AMS-32[™]) foi adicionada e, o procedimento de agitação foi o mesmo da etapa anterior. Por fim, a mistura reacional foi lavada com excesso de água deionizada e filtrada em funil simples. O sólido foi seco a 60,0 °C em estufa até massa constante, triturado em almofariz de porcelana e peneirado em peneira nº 200 (0,074 mm).

2.3. Caracterização das bentonitas

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR – As bentonitas e as argilas organofílicas foram analisadas em um espectrofotômetro da marca Biorad Laboratories modelo Excalibur Series FTS 3500GX, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 32 $\text{scans}\cdot\text{min}^{-1}$. A técnica utilizada foi através do preparo de pastilhas contendo brometo de potássio (KBr).

Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX – As amostras foram preparadas na forma de pastilha fundida. A pastilha foi feita com 9 g de tetraborato de sódio, 0,9 g das bentonitas e/ou das argilas organofílicas, 0,2 g de nitrato de amônio e 0,5 mL de solução de brometo de lítio 50%. As medidas foram obtidas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial Philips/Panalytical modelo PW 2400, operando com fonte de raios X (tubo) de Rh de 3 kW. Para o ensaio de perda ao fogo as amostras foram calcinadas a 1000 °C por 2 horas e a variação de massa foi avaliada.

Difração de raios X – DRX – Para esta análise foi utilizado o equipamento Shimadzu modelo XRD 6000, nas condições de 30 mA e 40 kV e radiação de comprimento de onda $K\alpha$ do cobre de 1,54060 Å e velocidade de varredura de 2°. min^{-1} . A distância interplanar basal (d_{001}) das bentonitas e das argilas organofílicas foi calculada segundo a equação da lei de Bragg, $n\cdot\lambda = 2\cdot d\cdot\text{sen}\theta$.

Análise granulométrica por difração de laser – A análise granulométrica por difração de laser foi realizado no equipamento Cilas modelo 1064 pelo método de dispersão de partículas em fase líquida. O procedimento desta análise seguiu as seguintes etapas: dispersão do material sólido em 250 mL de água deionizada com auxílio de um agitador mecânico, a utilização do ultrassom por 60 s e por fim, a medição e aquisição dos dados obedecendo uma concentração mínima de 100 unidades de difração/área de incidência.

Microscopia eletrônica de varredura – MEV – As bentonitas e as argilas organofílicas foram mantidas por 24 horas, antes da análise, em dessecador sob vácuo na presença de pentóxido de fósforo para a retirada de umidade. A argila foi fixada no suporte metálico com fita adesiva de carbono e recoberta com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador. As fotomicrografias para a análise da morfologia das amostras foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360LV, nas condições de 15 kV e aumento de 100 vezes.

Isotermas de adsorção-dessorção – As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas pelo equipamento QuataChrome, modelo Nova 1200. A medida

da área específica foi calculada pelo método BET – Multipoint (Brunauer–Emmet–Teller), utilizando o software do equipamento.

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A Figura 1 apresenta os espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier das bentonitas naturais (sem tratamento), Vulgel e Cloisite. Os espectros apresentam bandas na região de 4000-3000 cm^{-1} correspondentes ao estiramento de hidroxila presente na estrutura da montmorilonita, argilomineral predominante nas argilas bentoníticas e, às vibrações da ligação O-H de moléculas de água presente na região interlamelar.^{25,26} As bandas correspondentes à estrutura cristalina da montmorilonita são verificadas pelas vibrações em torno de 1040 cm^{-1} devido ao grupo Si-O e de 520 e 460 cm^{-1} , devido às vibrações das ligações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente.²⁶

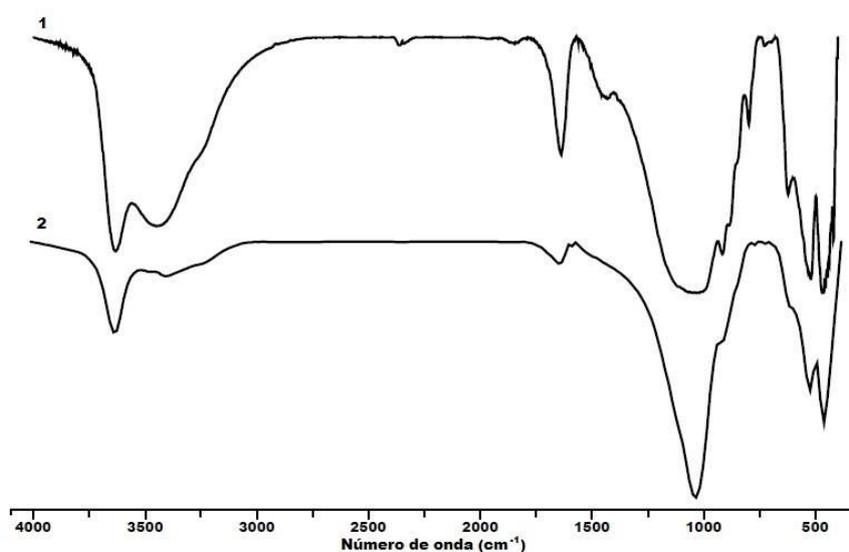
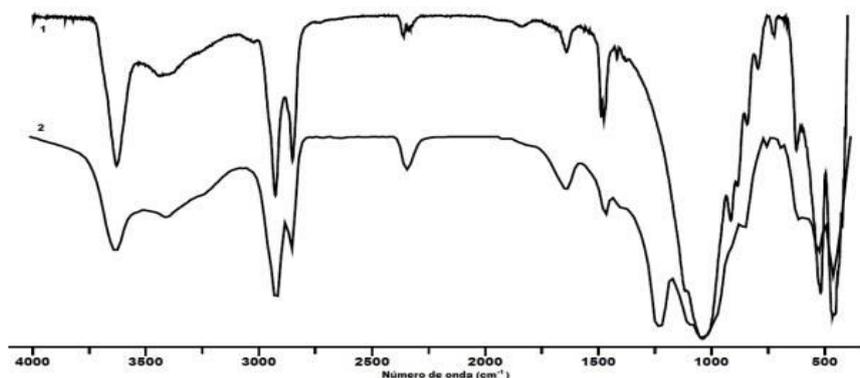


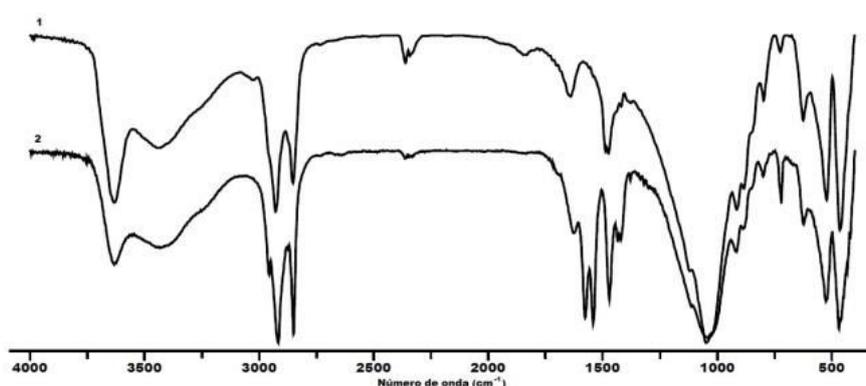
Figura 1. Espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier das argilas Cloisite[®] Na (1) e Vulgel CN 45 (2)

As Figuras 2a e 2b mostram os espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier das bentonitas tratadas com os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio e AMS-32TM. Os espectros apresentam bandas em, aproximadamente, 2900 e 2800 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais assimétrico e simétrico do grupo

CH_2 , respectivamente, pertencentes à cadeia carbônica dos surfactantes, além de bandas dos modos vibracionais de flexão do grupo CH_3 na faixa de 1470 cm^{-1} . A presença destas bandas evidencia os surfactantes inseridos na região interlamelar da montmorilonita, comportamento já observado por outros autores.²⁷



(a)



(b)

Figura 2. Espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier das bentonitas Vulgel (a) e Cloisite (b) tratadas com: (1) brometo de cetiltrimetilamônio; (2) AMS-32

3.2. Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

A Tabela 1 apresenta a composição química semi-quantitativa das bentonitas naturais (sem tratamento) e das argilas organofílicas (tratadas com os dois tipos de surfactantes). Verifica-se que as argilas Vulgel e Cloisite sem tratamento apresentam teor

de silício, significativamente, maior que a quantidade de alumínio, característica segundo Paiva *et al.*¹⁶, predominante dos filossilicatos. O teor de sódio superior aos valores de cálcio confirmam a forma naturalmente sódica das argilas, fator importante e que facilita o tratamento a fim de obter as argilas organofílicas.^{4,12} A perda de massa ao fogo, em torno de 10% da massa total da argila, está relacionada à perda de

moléculas de água de adsorção e/ou de coordenação e também de matéria.²⁸

Tabela 1. Composição química (em porcentagem) das bentonitas naturais e tratadas

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.	Total
Vulgel	57,16	18,51	4,78	1,16	2,82	0,23	2,41	0,53	0,00	0,10	12,31	100,01
Vulgel-CT	49,90	16,40	4,09	0,46	2,23	0,17	0,52	0,46	0,00	0,08	25,70	100,01
Vulgel-AM	33,65	10,85	3,00	5,86	1,89	0,13	2,51	0,31	0,00	0,06	41,77	100,03
Cloisite	58,82	20,43	4,52	0,48	2,13	0	3,27	0,18	0,00	0,02	10,21	100,06
Cloisite-CT	50,73	17,11	3,51	0,33	2,09	0,04	0,16	0,10	0,00	0,03	25,91	100,01
Cloisite-AM	34,71	12,04	2,42	2,61	1,58	0,05	5,14	0,07	0,00	0,02	41,36	100,00

P.F.= perda ao fogo

Nas bentonitas tratadas com o surfactante CT observa-se a redução no teor de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ e o aumento no teor de perda de massa. Este comportamento deve-se, provavelmente, ao fato de a estrutura química do surfactante ser eliminada junto com a matéria orgânica e moléculas de água, promovendo proporcionalmente a diminuição no teor dos principais óxidos. Observa-se nas bentonitas tratadas com o surfactante AMS-32TM o mesmo perfil de comportamento, contudo, a relação da perda de massa ao fogo e o teor de SiO₂ é maior comparado as bentonitas tratadas com o surfactante CT. Estes dados indicam que houve a modificação das bentonitas naturais com os diferentes surfactantes.

3.3. Difração de raios X – DRX

Na Figura 3 estão mostrados os difratogramas das bentonitas naturais (sem tratamento) e das argilas organofílicas (tratadas com os surfactantes).

Os difratogramas apresentam picos em, aproximadamente, 7,0°, equivalendo a uma distância interplanar basal (d_{001}) de 11,75 e 12,30Å para a Cloisite[®] Na e para Vulgel CN 45, respectivamente, valores que confirmam a forma hidratada e sódica da montmorilonita.² A presença de picos na

região entre 20 e 30° indicam a presença de minerais acessórios como a mica, o quartzo e a caulinita, assim como observado também por Menezes *et al.*, e mantendo-se após o processo de organofilização das argilas.²⁹

Analisando os difratogramas das bentonitas tratadas com o surfactante CT, verifica-se o aumento na distância interplanar basal (d_{001}) decorrente do deslocamento do pico para ângulos menores, fato que é comumente relacionado à expansão da região interlamelar devido à presença do surfactante.^{12,30,31} As razões da distância interplanar basal entre a bentonita Vulgel e a Vulgel tratada com o surfactante CT ($d_{001}(\text{Vulgel})/d_{001}(\text{Vulgel-CT})$) e, a Cloisite e a Cloisite tratada com o surfactante CT ($d_{001}(\text{Cloisite})/d_{001}(\text{Cloisite-CT})$) mantiveram-se as mesmas, ou seja 0,6, indicando similaridade na expansão da região interlamelar.

Para as bentonitas tratadas com o surfactante AMS-32TM, observa-se um comportamento diferenciado com a presença de três picos na região até 7,0°, sendo, dois deles evidenciado um aumento mais significativo na distância interplanar basal (d_{001}). Este comportamento demonstra que houve a expansão da região interlamelar, entretanto, provavelmente com diferentes orientações do surfactante. Os diferentes arranjos estruturais das bentonitas tratadas já foram observados por outros

autores.^{6,32,33} Sabendo a característica estrutural química do AMS-32TM (cadeia com 18 carbonos e sem carga iônica) sugere-se que dependendo dos arranjos das cadeias

hidrocarbônicas deste surfactante, este poderá promover a formação de estruturas do tipo monocamada, bicamada, entre outras, conforme relatadas na literatura.⁴

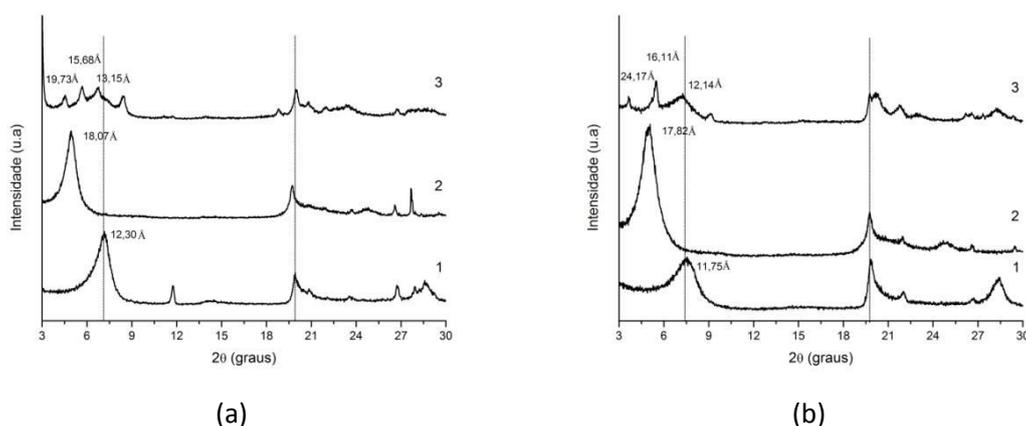


Figura 3. Difratogramas de raios X das argilas: (a) Vulgel CN45 (1), Vulgel tratada com brometo de cetiltrimetilamônio (2), Vulgel-AM (3); (b) Cloisite[®] Na (1), Cloisite tratada com brometo de cetiltrimetilamônio (2), Cloisite tratada com AMS-32TM (3)

3.4. Análise granulométrica por difração de laser

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise granulométrica das bentonitas naturais e das argilas organofílicas. Observam-se diâmetros médios das partículas das bentonitas Vulgel e Cloisite acima de 2 μm , que corresponde à fração argila. No entanto, a 10% de massa acumulada, o diâmetro médio para a Vulgel e

a Cloisite são de 0,97 e 0,75 μm , respectivamente, e abaixo de 2 μm , condição que se mantêm para a Cloisite a 50% de massa acumulada.

Analisando os resultados das argilas organofílicas, percebe-se que os diâmetros médios nas três porcentagens de massa acumulada, inclusive o diâmetro médio, aumentaram, indicando que o tratamento alterou o tamanho médio das partículas e sugeriu a formação de aglomerados.

Tabela 2. Resultado da análise granulométrica das bentonitas e das argilas organofílicas

Amostra	Diâmetro médio à 10% de massa acumulada (μm)	Diâmetro médio à 50% de massa acumulada (μm)	Diâmetro médio à 90% de massa acumulada (μm)	Diâmetro médio (μm)
Vulgel	0,97	3,54	10,69	4,71
Vulgel-CT	1,39	7,77	24,17	10,49
Vulgel-AM	1,69	9,05	22,30	10,69
Cloisite	0,75	1,95	7,14	3,05
Cloisite-CT	3,36	23,71	60,15	28,31
Cloisite-AM	1,33	7,86	20,43	9,55

3.5. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As Figuras 4a-f, ilustram as fotomicrografias das bentonitas naturais (sem tratamento) e as argilas organofílicas (tratadas com os surfactantes). Para as bentonitas, observa-se uma distribuição heterogênea dos tamanhos das partículas,

com grãos de diferentes tamanhos e formatos irregulares. O tratamento com os surfactantes não alteram significativamente a morfologia, contudo, observa-se a formação de aglomerados ilustrado pelas partículas de maior tamanho, principalmente nas amostras das figuras (c) e (e). Este comportamento pôde ser confirmado com os resultados da distribuição granulométrica.

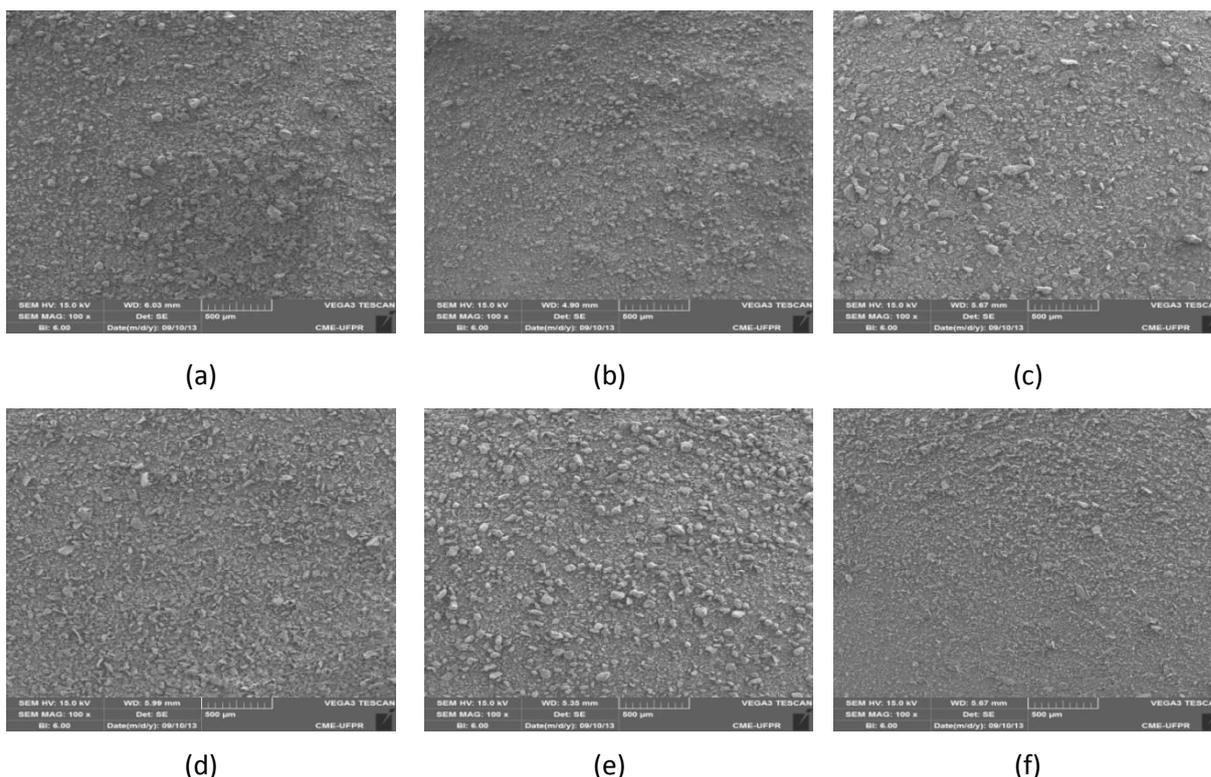
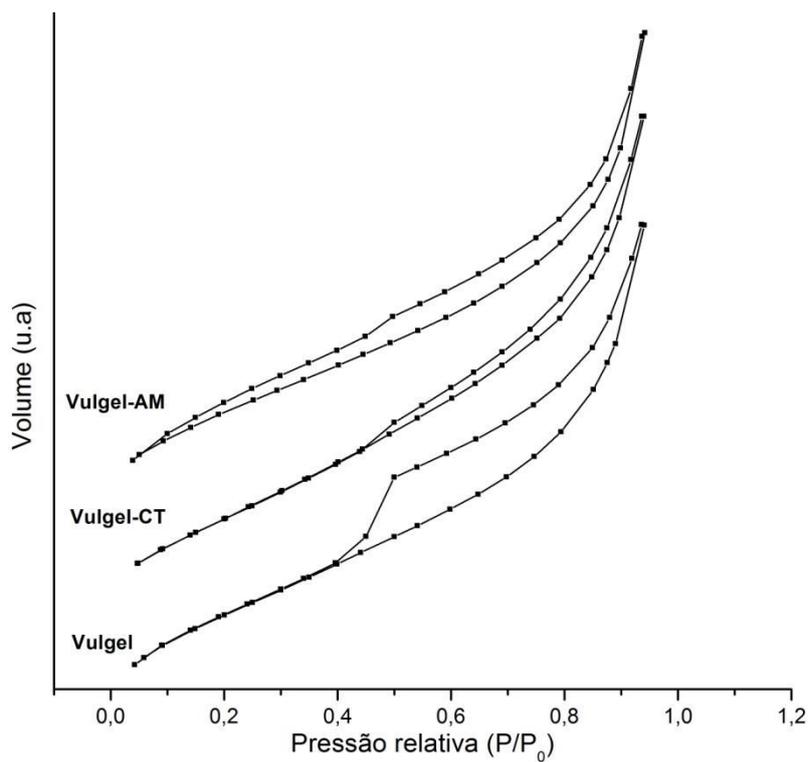


Figura 4. Fotomicrografias das bentonitas e das argilas organofílicas: (a) Vulgel, (b) Vulgel-CT, (c) Vulgel-AM, (d) Cloisite, (e) Cloisite-CT, (f) Cloisite-AM

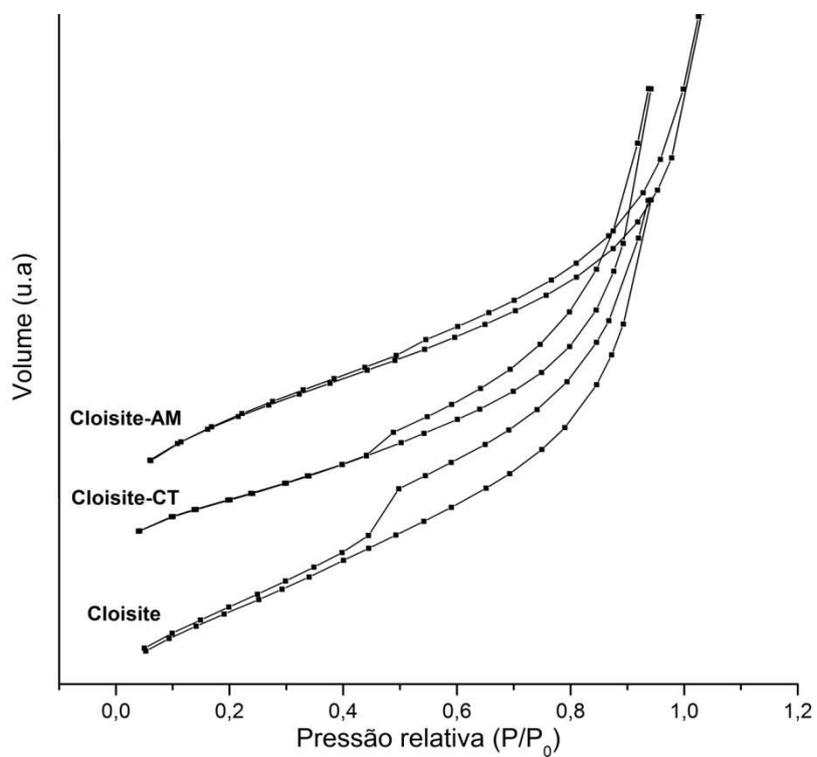
3.6. Área superficial específica

Na Figura 5 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das bentonitas naturais (sem tratamento) e das argilas organofílicas

(tratadas com os surfactantes). Observa-se o perfil de adsorção diferente da dessorção o que demonstra ciclo de histerese. Os resultados da área superficial específica das bentonitas sem tratamento (Tabela 3) são similares às obtidas para materiais lamelares e argilas montmorilonitas.³⁴



(a)



(b)

Figura 5. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio: (a) Vulgel, Vulgel-CT, Vulgel-AM; (b) Cloisite, Cloisite-CT, Cloisite-AM

Tabela 3. Áreas superficiais específicas das bentonitas e das argilas organofílicas

Amostras	Área superficial (m ² /g)
Vulgel	41,24
Vulgel-CT	19,00
Vulgel-AM	9,37
Cloisite	29,98
Cloisite-CT	12,32
Cloisite-AM	11,15

Os resultados das áreas superficiais das argilas organofílicas apresentam uma significativa diminuição em relação às bentonitas sem tratamento (Vulgel-CT> Cloisite-CT> Cloisite-AM> Vulgel-AM). Este comportamento deve-se pela presença dos surfactantes na região interlamelar das argilas, inibindo a passagem de nitrogênio nos poros e, pela influência do tamanho e disposição dos surfactantes nesta região, ocorre também uma maior ou menor variação da área superficial, conforme relatado por outros autores.^{12,35,36,37} Neste caso, a redução da área superficial da Vulgel-AM pode estar associada à origem da bentonita e do surfactante.

indicando a presença de partículas de maior tamanho, ou seja, a presença de aglomerados. Embora os dois surfactantes tenham apresentado similaridades nas propriedades investigadas, as argilas organofílicas Vulgel-AM e Cloisite-AM são mais promissoras quanto a sua utilização, visto que, o surfactante AMS-32TM é mais solúvel em água frente aos surfactantes de fosfônio, garantindo uma melhor capacidade de intercalação na região interlamelar das argilas. Portanto, as técnicas de caracterização foram primordiais para a verificação das condições e viabilidade destes materiais para uma futura aplicação em diferentes matrizes poliméricas.

4. Conclusões

Os resultados de FTIR e DRX indicam o processo de organofiliação das bentonitas após o tratamento com os surfactantes. A diferença entre o tipo dos surfactantes é verificado nos difratogramas, em que, nos casos com o AMS-32TM apresenta três picos sugerindo diferentes orientações deste na região interlamelar da argila. A composição química avaliada por FRX mostra similaridade das bentonitas quanto ao teor de sódio. Observa-se a diminuição relativa do teor de SiO₂ e Al₂O₃ e o aumento na matéria orgânica nas argilas após o tratamento com os surfactantes, indicando também a presença destes na argila. O tratamento influenciou no aumento do diâmetro médio das partículas, não mostrando um comportamento distinto entre os surfactantes. As micrografias de MEV e as áreas superficiais específicas corroboram com os dados de granulometria,

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, à Ioto International pelo fornecimento da argila organofílica (NovaclayTM), ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) pelas análises de adsorção e dessorção de nitrogênio, ao Laboratório de Análises e Minerais e Rochas (LAMIR) e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR) da Universidade Federal do Paraná pelas análises de granulometria a laser e microscopia eletrônica de varredura.

Referências Bibliográficas

¹ Grim, R. E.; Guven, N.; *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and uses*, Elsevier: Amsterdam, 1978.

- ² Santos, P. S.; *Ciência e tecnologia de argilas*, 2a. ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1989.
- ³ Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química Nova* **1999**, *22*, 693. [CrossRef]
- ⁴ Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G.; *Handbook of Clay Science*, Elsevier: Amsterdã, 2006.
- ⁵ de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela-Díaz, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* **2008**, *42*, 8. [CrossRef]
- ⁶ Lagaly, G. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals* **1981**, *16*, 1. [CrossRef]
- ⁷ Seyidoglu, T.; Yilmazer, U. Modification and characterization of bentonite with quaternary ammonium and phosphonium salts and its use in polypropylene nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2015**, *28*, 86. [CrossRef]
- ⁸ Lee, J. Y.; Lee, H. K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *85*, 410. [CrossRef]
- ⁹ He, H.; Ding, Z.; Zhu, J.; Yuan, P.; Xi, Y.; Yang, D.; Frost, R. L. Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays and Clay Minerals* **2005**, *53*, 287. [CrossRef]
- ¹⁰ Xi, Y.; Frost, R. L.; He, H.; Klopogge, T.; Bostrom, T. Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant. *Langmuir* **2005**, *21*, 8675. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹ Massinga Jr, P. H.; Focke, W. W.; de Vaal, P. L.; Atanasova, M. Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite. *Applied Clay Science* **2010**, *49*, 142. [CrossRef]
- ¹² de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica* **2008**, *54*, 213. [CrossRef]
- ¹³ Teixeira-Neto, E.; Teixeira-Neto, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova* **2009**, *32*, 809. [CrossRef]
- ¹⁴ Tsunoda, K.; Mashita, S.; Takano, N.; JP 2,003,292,678 **2003**.
- ¹⁵ Rippel, M. M.; Bragança, F. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova* **2009**, *32*, 818. [CrossRef]
- ¹⁶ da Paz, R. A.; Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; de Mélo, T. J. A.; Pessan, L. A.; Passador, F. R. Propriedades mecânicas e reológicas de nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica nacional. *Polímeros Ciência e Tecnologia* **2013**, *23*, 682. [CrossRef]
- ¹⁷ Floody, M. C.; Theng, B. K. G.; Reyes, P.; Mora, M. L. Natural nanoclays: applications and future trends – a Chilean perspective. *Clay Minerals* **2009**, *44*, 161. [CrossRef]
- ¹⁸ LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* **1999**, *15*, 11. [CrossRef]
- ¹⁹ Komatsu, D.; Otaguro, H.; Ruvolo Filho, A. Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila montmorilonita/LLDPE e com Hexaniobato de Potássio/LLDPE: Caracterização das propriedades mecânicas e de transporte. *Polímeros Ciência e Tecnologia* **2014**, *24*, 37. [CrossRef]
- ²⁰ Shafiee, M.; Ramazani, A. Investigation of barrier properties of poly(ethylene vinyl acetate)/organoclay nanocomposite films prepared by phase inversion method. *Macromolecular Symposia* **2008**, *274*, 1. [CrossRef]
- ²¹ Calderon, J. U.; Lennox, B.; Kamal, M. R. Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. *Applied Clay Science* **2008**, *40*, 90. [CrossRef]
- ²² Prahsarn, C.; Roungpaisan, N.; Suwannamek, N.; Klinsukhon, W.; Hayashi, H.; Kawasaki, K.; Ebina, T. *Clays and Clay Minerals* **2014**, *62*, 13. [CrossRef]
- ²³ Avalos, F.; Ortiz, J. C.; Zitzumbo, R.; López-Manchado, M. A.; Verdejo, R.; Arroyo, M. Phosphonium salt intercalated montmorillonites. *Applied Clay Science* **2009**, *43*, 27. [CrossRef]
- ²⁴ Iodice, B.; Torrens, G.; Kloss, J.; Reis, D. M.; Jarek, F.; Ioto International Br PI 10013121 **2010**.

- ²⁵ Luckham, P. F.; Rossi, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *82*, 43. [CrossRef]
- ²⁶ Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* **2003**, *31*, 1. [CrossRef]
- ²⁷ Kozak, M.; Domka, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65*, 441. [CrossRef]
- ²⁸ Garcia, E. E. C., Nanocompósitos: Novas opções em materiais de embalagem. Disponível em: <<http://www.cetea.ital.sp.gov.br>>. Acesso em: 29 janeiro 2014.
- ²⁹ Menezes, R. R.; Melo, L. R. L.; Fonseca, F. A. S.; Ferreira, H. S.; Martins, A. B.; Neves, G. A. Caracterização de argilas bentônicas do município de Sussego, Paraíba, Brasil. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2008**, *3*, 36. [Link]
- ³⁰ 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* **2009**, *4*, 21. [Link]
- ³¹ Lopes, C. W.; Penha, F. G.; Braga, R. M.; Melo, D. M. A.; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. *Química Nova* **2011**, *34*, 1152. [CrossRef]
- ³² Zhou, Q.; Frost, R. L.; He, H.; Xi, Y.; Zbik, M. TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *311*, 24. [CrossRef] [PubMed]
- ³³ Ferreira, H. S.; Martins, A. B.; Ferreira, H. C.; Neves, G. A. Uso da difração de raios-X para controle do processo de organofilização. *Revista eletrônica de Materiais e Processos* **2006**, *1*, 28. [Link]
- ³⁴ Rossetto, E.; Beraldin, R.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Química Nova* **2009**, *2*, 2064. [CrossRef]
- ³⁵ Wang, C.-C.; Juang, L.-C.; Lee, C.-K.; Hsu, T.-C.; Lee, J.-F.; Chao, H.-P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *280*, 27. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁶ Juang, L.-C.; Wang, C.-C.; Lee, C.-K.; Hsu, T.-C. Dyes adsorption onto organoclay and MCM-41. *Journal of Environmental Engineering and Management* **2007**, *17*, 29. [Link]
- ³⁷ Yılmaz, N.; Yapar, S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Applied Clay Science* **2004**, *27*, 223. [CrossRef]