

Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas

(Structural characterization of Brazilian and imported bentonitic clays: before and after the process of organophilization for utilization as nanofiller)

I. F. Leite, C. M. O. Raposo, S. M. L. Silva

Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFCG, Campina Grande, PB, 58109-970
itaflm@yahoo.com.br, raposo@dmg.ufcg.edu.br, suedina@dema.ufcg.edu.br

Resumo

Foi utilizada uma bentonita natural codificada como ASCN oriunda da Bentonit União Nordeste, PB sob forma de pó com granulometria inferior a 0,074 μm . A bentonita ASCN foi modificada organicamente através de troca iônica com o sal brometo de cetil trimetil amônio Cetremide e denominada ASCM. Para obter bentonitas organofílicas, inicialmente, dispersões aquosas de bentonita/sal Cetremide foram mantidas sob agitação mecânica constante a aproximadamente 80 °C por 30 min. Em seguida o sistema foi mantido em repouso por 24 h, sendo então lavado e filtrados os insumos. Por fim os materiais foram secos a 60 °C e então desagregados e passados em malha 200 para serem caracterizados. Como parâmetro de comparação foi utilizada uma bentonita importada organofílica Cloisite 30 B (Southern Clay Products, Texas, EUA). Ambas argilas foram caracterizadas estruturalmente por análise química, capacidade de troca de cátions, espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X e análise termogravimétrica. A análise química mostrou a presença de óxidos característicos da estrutura do aluminossilicato e eventual redução na maioria dos óxidos metálicos quando as bentonitas foram organofilizadas, ASCM e Cloisite 30B, característico do processo de troca dos cátions metálicos por moléculas do sal orgânico. Mediante os espectros de FTIR verifica-se a presença de bandas características das moléculas do sal nas bentonitas e através da análise de difração de raios X observa-se um aumento no espaçamento basal pela inserção das cadeias do sal entre as lamelas da bentonita, confirmando assim a obtenção de bentonitas organofílicas. A curva termogravimétrica das bentonitas organofílicas indicou que a bentonita Cloisite 30 B apresentou-se mais estável termicamente que a bentonita ASCM.

Palavras-chave: bentonitas, organobentonitas, caracterização estrutural.

Abstract

A natural bentonite coded as ASCN supplied by Bentonit União Nordeste from Paraíba, Brazil in powder form with particle size smaller than 74 μm was used. The ASCN bentonite was organically modified by ion exchange with the cetyl trimethyl ammonium bromide salt with the commercial name Cetremide and named ASCM. To obtain organobentonites initially aqueous dispersions of bentonites/Cetremide salt were kept under constant mechanic agitation for 30 min at 80 °C. Hereafter, the system was kept in repose for 24 h, being then washed with distilled water and filtered. These materials were placed for drying in an oven at 80 °C for 48 h and then ground and passed in a 200 mesh sieve. As parameter of comparison was utilized an organophilic bentonite named Cloisite 30B supplied by Southern Clay Products, Texas, USA. Both clays were structurally characterized by chemical analysis, cation exchange capacity, infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis. The chemical analysis showed the presence of oxides, such as SiO_2 and Al_2O_3 characteristics of the structure of aluminosilicate, and eventually a decrease in the majority of the metallic oxides when the bentonites were organophilized, ASCM and Cloisite 30B, characteristics of process of exchange of metallic cations by molecules of organic salt. Based on the infrared spectra the presence of bands associated with the molecules of salt in the bentonites was found and by X-ray diffraction an increase in basal spacing of the clay by insertion of the organic salt between the lamellae of bentonite was observed, confirming that the bentonites are organophilic bentonites. The thermogravimetric curve of the organobentonites indicated that the Cloisite 30B clay are more thermally stable than the ASCM bentonite.

Keywords: bentonite clay, organobentonite, structural characterization.

INTRODUÇÃO

A bentonita tem como argilomineral predominante a montmorilonita que, por sua vez, pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas e tem uma estrutura em camadas

2:1. Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , que balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica nos sítios tetraédricos provenientes da troca do Si^{4+} pelo Al^{3+} e nos sítios octaédricos do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo

Li^+ . As diferenças em carga nas camadas, sua origem e os cátions interlamelares provocam diferenças nas propriedades físicas, químicas e tecnológicas [1, 3].

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, os de maior importância industrial são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas bentoníticas sódicas, com alto grau de inchamento em água, e sais quaternários de amônio [4-6].

As argilas bentoníticas sódicas são hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^+ intercalados. As argilas organofílicas são dispersáveis em meio orgânico, e, de modo similar às bentonitas sódicas adsorvem compostos orgânicos, esta feição abre uma nova e vasta aplicação industrial para este tipo de argila [4]. A capacidade de troca de cátions das bentonitas policatiônicas “puras” varia de 70 a 130 meq/100 g. Cerca de oitenta por cento da CTC das esmectitas é devida às cargas resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina e em torno de 20% devida às cargas resultantes das ligações quebradas nas arestas [2].

O efeito combinado de altas áreas específicas, inserção de algumas moléculas orgânicas ou cátions metálicos trocáveis, torna as argilas bentoníticas passíveis de possuírem amplas aplicações industriais, tais como: decorantes de óleos vegetais, minerais e animais, aglomerantes de areias de moldagem para fundição, pelletização de minério de ferro, catalisadores, lamas para perfuração rotativa de poços de petróleo [1, 7]. Além dessas aplicações, recentemente as bentonitas vêm sendo muito usadas na preparação de nanocompósitos poliméricos [8-12]. A Paraíba destaca-se como principal produtor dessa matéria-prima e, atualmente, nove empresas de mineração atuam no estado, concentrada no município de Boa Vista [13]. A bentonita tem a capacidade de trocar esses cátions com outros presentes em soluções aquosas de sais orgânicos ou inorgânicos. Quando na troca catiônica são usadas soluções de cátions orgânicos, como os quaternários de amônio, a bentonita modificada é chamada de organobentonita ou bentonita organofílica [1].

Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas bentoníticas em organofílicas, introduzindo hidrofobicidade. Os sais utilizados na

modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxo) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de bentonitas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica conforme mostrado na Fig. 1 [4].

Este trabalho tem como finalidade a caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada, antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma bentonita denominada ASCN, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande, PB, sob a forma de pó de granulometria inferior a 0,074 mm, foi empregada como nanocarga. Esta bentonita foi organofilizada com o sal brometo de cetil trimetil amônio, Cetremide (Vetec). Para fins comparativos utilizou-se uma argila organofílica comercial denominada Cloisite 30B, fornecida pela Southern Clay Products, Texas, EUA. A Cloisite 30B trata-se de uma bentonita modificada com íon quaternário de amônio, cloreto de bis-2-hidroxiethyl metil estearina, MT2EtOH, onde T representa um grupo alquila com aproximadamente 65% de $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, 30% de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ e 5% de $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ [15].

Para organofilização da bentonita, inicialmente, 1600 mL de água destilada foi aquecido a aproximadamente $80 \pm 5^\circ\text{C}$. Em seguida, 32 g de argila, 9,8 g de sal orgânico foram adicionados à água sob agitação mecânica com ~ 3500 rpm, sendo mantida por 30 min após a adição dos insumos. O sistema foi mantido em repouso por 24 h à temperatura ambiente, sendo então filtrado em funil de Buchner e lavado com 2000 mL de água destilada, removendo assim todo o excesso de sal. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$, por 48 h. Por fim, estes foram desagregados e passados em peneira ABNT 200 de diâmetro equivalente a 0,074 mm, para em seguida serem caracterizados.

Caracterização das bentonitas antes e após a organofilização

A análise química das bentonitas foi realizada segundo métodos clássicos. As determinações realizadas por estes métodos foram gravimétricas e volumétricas [2]. A determinação da capacidade de troca iônica (CTC) das bentonitas foi realizada pelo método de adsorção de azul de metileno [16]. Este método determina de modo simples, rápido e preciso a CTC de argilominerais [17]. Uma vez que a CTC das argilas é de importância na preparação de argilas organofílicas porque determina a quantidade de íons alquila amônio que podem ser intercalados entre as camadas da mesma, expandindo-a [18].

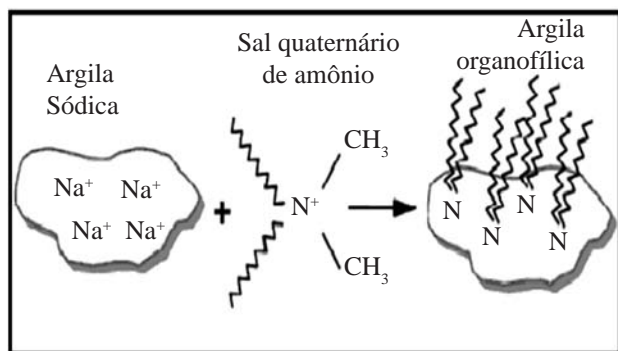


Figura 1: Síntese da argila organofílica a partir da bentonita sódica [14].

[Figure 1: Synthesis of organophilic bentonite from sodic bentonite [14].]

As análises no infravermelho das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro Nicolet AVATAR TM 360 ESP com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras de bentonitas foram caracterizadas na forma de pastilha feita a partir de 7 mg de argila e 0,100 g de KBr prensado a 5 ton/30 s.

As medidas de DRX foram realizadas em aparelho Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão 40 kV e corrente 30 mA com 2θ variando de 1,5 a 30° e velocidade de varredura de 0,02 grau/min. Para a análise de DRX foram utilizadas cargas não modificada e modificadas organicamente sob a forma de pó com granulometria inferior a 0,074 mm. Com esta técnica é possível confirmar a intercalação das moléculas orgânicas dos sais pela expansão interlamelar basal da argila [19, 20].

As análises de TG foram conduzidas em aparelho Shimadzu TGA SH com taxa de aquecimento 10 °C/min e temperatura de 25 a 900 °C sob atmosfera de nitrogênio. Para realização desta análise utilizaram-se amostras de bentonitas na forma de pó.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de análise química das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B são reportados na Tabela I. Observa-se em análise comparativa, entre as bentonitas ASCN e ASCM uma diferença em todos os percentuais referidos. A diferença relativa à perda ao rubro destas bentonitas, de aproximadamente 15%, deve-se à presença do sal de amônio, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+\text{C}_3\text{H}_9\text{Br}$, usado quando do processo de organofilização bem como perdas de água intercalada, de coordenação, de hidróxidos, componentes voláteis e sulfetos [2]. A redução relativa nos teores de óxidos apresentados indica que a maioria dos íons metálicos é trocada pelo cátion orgânico [21]. Quando correlacionados os percentuais da argila ASCM com os da Cloisite 30B, argila comercial observa-se semelhanças em ambas as análises. Os resultados da análise química indicam que a argila ASCN é do tipo policatiônica.

Tabela I - Análise química das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

[Table I - Chemical analysis of bentonites ASCN, ASCM and Cloisite 30B.]

Componentes	ASCN (%)	ASCM (%)	CLOISITE 30B (%)
Perda ao rubro	12,62	27,21	29,92
SiO ₂	57,40	47,66	45,02
Resíduos insolúveis	1,35	0,52	0,16
Fe ₂ O ₃	4,07	2,24	2,63
Al ₂ O ₃	21,9	20,64	20,57
CaO	0,56	-	-
MgO	2,00	1,01	1,01
Na ₂ O	0,80	0,20	0,36
K ₂ O	0,11	0,14	0,03

Tabela II - Capacidade de troca iônica das bentonitas não modificadas.

[Table II - Ion exchange capacity of non modified bentonites.]

Amostra	CTC (meq/100g)
ASCN	100
Cloisite Na ⁺	90*

*Fonte: www.nanoclay.com/data/30B.htm.

A capacidade de troca catiônica (CTC) para as bentonitas não modificadas, ASCN e Cloisite Na⁺, são apresentadas na Tabela II. A bentonita ASCN apresenta uma CTC maior do que a da bentonita comercial, o que sugere que a bentonita ASCN quando modificada organicamente apresentará provavelmente um caráter mais organofílico do que a Cloisite Na⁺, uma vez que o processo de troca iônica favorece o aumento do espaço interlamelar basal da argila [22-27].

Os espectros no infravermelho dos sólidos ASCN, sal Cetremide, ASCM e Cloisite 30B são apresentados na Fig. 2 e Tabela III. Observa-se para todas as amostras de bentonita uma banda próxima de 3626 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxílico próprio da argila [28, 29]. Em aproximadamente 3400 cm^{-1} observam-se vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida presente na esmectita [29, 30]. O sal orgânico Cetremide usado na organofilização da bentonita ASCM apresenta uma banda de estiramento C-H em 3020 cm^{-1} ,

Tabela III - Bandas de absorção das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

[Table III - Absorption bands of bentonites ASCN, ASCM and Cloisite 30B].

Amostra	Bandas (cm^{-1})	Modos Vibracionais
ASCN	3626	$\nu(\text{OH})$
ASCM	3626	$\nu(\text{OH})$
Cloisite 30B	3626	$\nu(\text{OH})$
Cetremide	3020	$\delta(\text{C-H})$
Cetremide	2919 e 2852	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
ASCM	2920 e 2853	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
Cloisite 30B	2920 e 2849	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
Cetremide	1478	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
ASCM	1479	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
Cloisite 30B	1464	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
ASCN	1045	Si-O-Si
ASCM	1025	Si-O-Si
Cloisite 30B	1041	Si-O-Si
ASCN	915 - 521	Si-O-Al
ASCM	915 - 521	Si-O-Al
Cloisite 30B	915 - 521	Si-O-Al

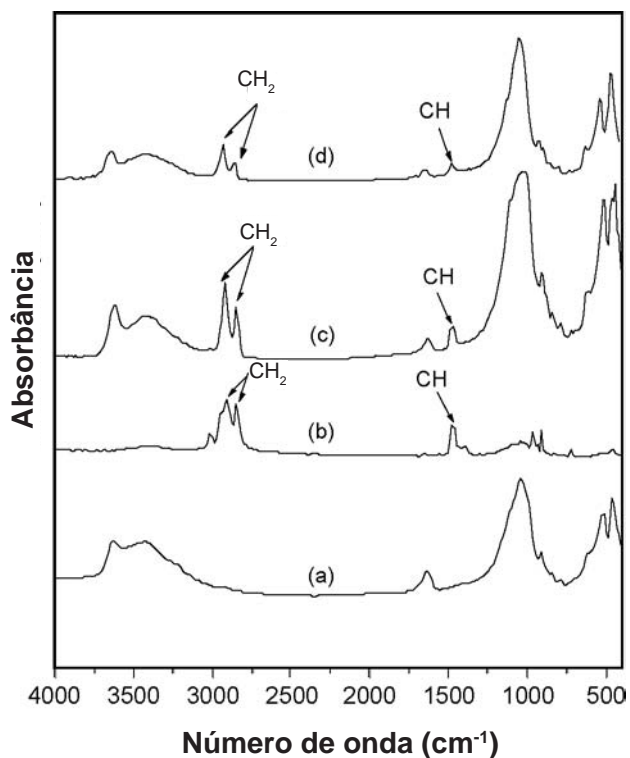


Figura 2: Espectros no infravermelho dos sólidos ASCN (a), sal Cetemide (b), ASCM (c) e Cloisite 30B (d).

[Figure 2: FTIR spectra of ASCN (a), Cetemide salt (b), ASCM (c) and Cloisite 30B (d).]

característica dos cátions alquil amônio. As bandas em 2920 e 2853 cm^{-1} , ASCM e em 2920 e 2849 cm^{-1} , Cloisite 30B, são correspondentes aos modos de vibração assimétrico e simétrico do grupo CH_2 respectivamente [29-31]. Em 1479 e 1464 cm^{-1} são caracterizadas as deformações assimétricas dos grupos CH_3 e CH_2 , indicando a presença do surfactante nas argilas ASCM e Cloisite 30B [31]. As bandas próprias da montmorilonita são observadas para as amostras ASCN, ASCM e Cloisite 30B na região entre 1025 e 1045 cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si, e em 915, 793 e 521 cm^{-1} , correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato [32, 33]. Os dados de FTIR mostram claramente a presença

do cátion orgânico nas bentonitas. Os compostos obtidos são conhecidos como bentonita organofílica [34].

Os difratogramas de raios X das bentonitas não modificada, ASCN, modificada organicamente, ASCM e organofílica comercial, Cloisite 30B são apresentados na Fig. 3 e Tabela IV. Os resultados mostram picos em 2θ de 6,68° e 19,91° para ASCN, 4,81° e 19,70° para ASCM e 4,77° e 19,79° para Cloisite 30B correspondentes aos planos (001) e (020) respectivamente, confirmando a presença predominante da montmorilonita (M) nas referidas amostras. Os dados também indicam a presença de impurezas como caulinita (C) em 11,73° e 23,45° e quartzo (Q) em 20,87° e 26,67° nestas bentonitas [35-37]. No entanto, observa-se uma redução destas impurezas quando da organofilização da bentonita ASCN. Possivelmente o meio aquoso empregado no processo de organofilização pode ter ajudado a remover as impurezas não argilosas na bentonita natural [38]. O difratograma da argila ASCM mostra um deslocamento da posição do plano (001) para ângulos inferiores, 2θ em 4,82°, refletindo um aumento na distância basal, $d_{(001)}$, de 1,3 nm (ASCN) para 1,8 nm (ASCM) [18,34]. Estes dados confirmam a troca iônica no espaço entre as camadas da argila e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas [40]. O espaço interlamelar $d_{(001)}$ das argilas ASCM e Cloisite 30B são equivalentes, 1,8 nm. Dessa forma, observa-se que, mesmo tendo utilizado distintas argilas e diferentes surfactantes estas apresentam-se semelhantes em relação ao $d_{(001)}$. Tal fato sugere que o incremento do espaçamento interlamelar basal das argilas organofílicas baseia-se no modo como a mesma se orienta entre as lamelas do argilomineral [20, 39].

A Fig. 4 mostra as curvas da análise termogravimétrica das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B. A Tabela VI apresenta os resultados referentes às temperaturas inicial e final, T_{Di} e T_{Dr} , e os percentuais de perdas de água e sal alquil amônio das bentonitas, nacional e importada. A bentonita não modificada, ASCN, apresenta uma etapa de decomposição correspondente à perda de água residual de aproximadamente 12,28% entre 30 e 210 °C com máximo em torno 105 °C. No intervalo em aproximadamente 650-810 °C ocorre à decomposição correspondente a desidroxilação do aluminossilicato [1]. Por outro lado, as perdas de água das

Tabela IV - Dados de DRX das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

[Table IV - XRD data of bentonites ASCN, ASCM and Cloisite 30B].

ASCN			ASCM			Cloisite 30B		
2θ (°)	(hkl)	Mineral	2θ (°)	(hkl)	Mineral	2θ (°)	(hkl)	Mineral
6,68	(001)	M	4,81	(001)	M	4,77	(001)	M
11,73	(001)	C	-----	-----	C	-----	-----	C
19,91	(020)	M	19,71	(020)	M	19,80	(020)	M
20,87	(100)	Q	-----	(100)	Q	21,99	(100)	Q
23,45	(002)	C	-----	(002)	C	-----	-----	C
26,67	(101)	Q	26,60	(101)	Q	26,66	(101)	Q
29,19	(005)	M	-----	-----	M	29,48	(005)	M

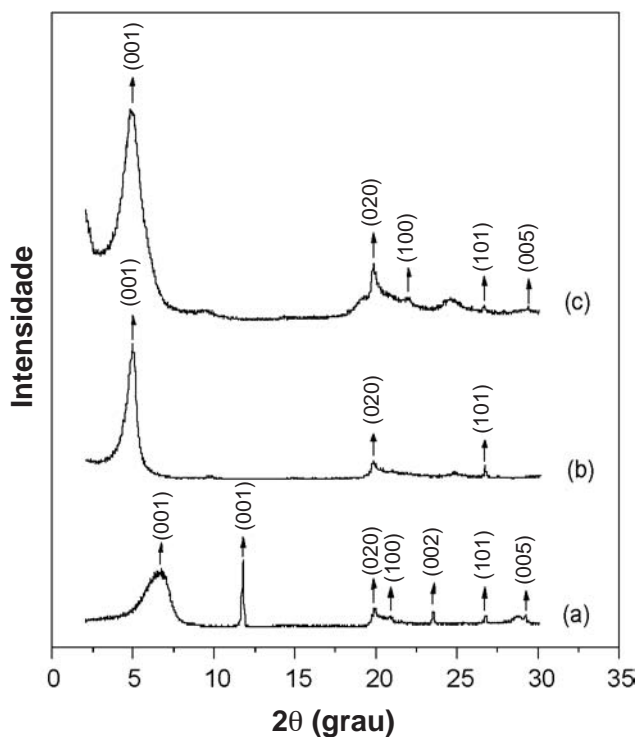


Figura 3: Difratoogramas de raios X das bentonitas ASCN (a), ASCM (b) e Cloisite 30B (c).

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of bentonites ASCN (a), ASCM (b) e Cloisite 30B (c).]

bentonitas modificadas organicamente, correspondem a 2,72%, ocorrendo na faixa 28-130 °C com o máximo em 58 °C, para a argila ASCM e em torno de 0,50% para a Cloisite 30B na região entre 25 e 150 °C com o máximo do pico em 62 °C. Estes resultados mostram que a perda de água para a ASCN é superior às apresentadas pelas bentonitas, ASCM e Cloisite 30B, indicando que o caráter hidrofílico das argilas organofílicas foi sensivelmente reduzido [29]. Observa-se ainda que o percentual de água perdido na bentonita ASCM comparado com a Cloisite 30B foi maior após a organofilização o que pode ser atribuído à troca parcial dos cátions trocáveis por cátions orgânicos

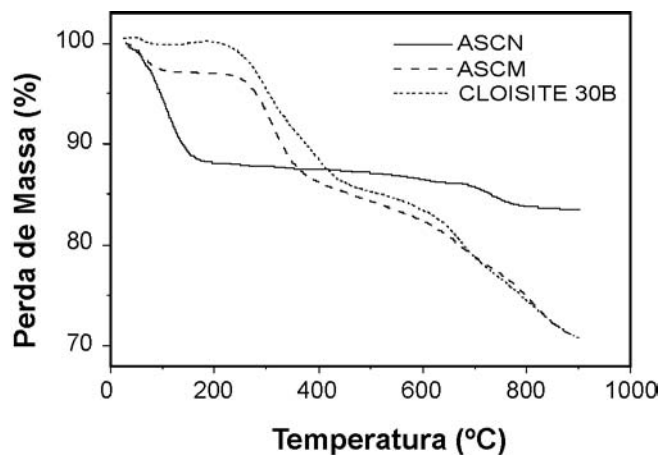


Figura 4: Curvas de análise termogravimétrica das argilas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

[Figure 4: Thermogravimetric curves of ASCN, ASCM e Cloisite 30B.]

[40]. As perdas referentes à decomposição dos sais para as bentonitas organofílicas estudadas ocorreram em duas etapas. Na primeira etapa, as perdas foram de 11,86 e 14,67% para as bentonitas ASCM e Cloisite 30B, ocorrendo entre 186 e 430 °C e entre 170 e 350 °C, respectivamente. Na segunda etapa as perdas dos sais foram de 6,42% para a ASCM nas temperaturas entre 730 e 900 °C e de 3,92% para a Cloisite 30B entre 600 e 740 °C.

A superfície básica do aluminossilicato presente na argila organofílica viabiliza a decomposição do surfactante via eliminação de Hoffmann ou reação nucleofílica ocorrendo dentro e fora do espaço interlamelar da argila em temperaturas igual ou inferior a temperatura de fusão do sal quaternário de amônio puro [40]. Isto justifica o porquê das argilas organofílicas, ASCM e Cloisite 30B, se decomponem em temperaturas inferiores às dos sais puros usados no processo de organofilização, 237-243 °C para o sal Cetremide e 200 °C para o sal MT2EtOH conforme catálogos dos fabricantes. A correlação destes dados mostra que a bentonita Cloisite 30B apresenta caráter mais organofílico que a ASCM. Estes resultados suportam os dados reportados na análise química.

Tabela V - Temperaturas inicial e final de perdas de água e sal orgânico das bentonitas ASCN, ASCM e Cloisite 30B.

[Table V - Onset and final temperatures of losses of water and organic salt of bentonites ASCN, ASCM and Cloisite 30B].

Eventos	Amostras					
	ASCN		ASCM		Cloisite 30B	
	$(T_{Di} - T_{Df})_{°C}$	%	$(T_{Di} - T_{Df})_{°C}$	%	$(T_{Di} - T_{Df})_{°C}$	%
Perda de água residual	30 - 210	12,28	28 - 130	2,72	25 - 150	0,50
Perda do sal orgânico	-----	0,28	186 - 430	11,86	170 - 350	14,67
Perda restante de sal	-----	1,83	730 - 900	6,42	600 - 740	3,92

CONCLUSÕES

Com base na análise química verificou-se diferença na maioria dos óxidos metálicos após a modificação orgânica de ambas bentonitas devido à troca parcial dos cátions trocáveis pelas moléculas do sal orgânico. Nos espectros de infravermelho observou-se a presença de novas bandas associadas ao sal aquíl amônio em ambas as argilas nacional ASCM e importada Cloisite 30B. Por meio dos difratogramas de raios X pode-se verificar que o espaçamento basal da argila ASCM foi aumentado de 1,3 nm para 1,8 nm (ASCM) após inserção do cátion orgânico entre as lamelas da argila indicando que argila organofílica foi obtida. E os dados de análise termogravimétrica mostraram que o caráter hidrofílico da bentonita ASCM foi sensivelmente reduzido após modificação orgânica. Comportamento similar foi observado para a argila comercial Cloisite 30B, e melhor estabilidade térmica para a argila não modificada organicamente ASCM e para a argila importada Cloisite 30B.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN/PB) pelo fornecimento da bentonita, à RENAMI e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 2, Ed. Edgard Blucher Ltda, S. Paulo, SP (1992).
- [2] P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1, Ed. Edgard Blucher Ltda, S. Paulo, SP (1989).
- [3] A. F. Morgado, “Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina”, Tese de Doutorado, EPUSP, S. Paulo, SP (1998).
- [4] F. R. V. Diaz, “Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas”, Tese, EPUSP, S. SP (1994).
- [5] C. B. Hedley, G. Yuan, B. K. G. Theng, *Appl. Clay Sci.* **35** (2007) 180.
- [6] H. A. Patel, R. S. Somani, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Appl. Clay Sci.* **35** (2007) 194.
- [7] A. F. Morgado, “Caracterização e Preparo de uma Argila do Grupo das Montmorilonitas para Usos Industriais”, II Cong. Ítalo-Bras. Eng. Minas, S. Paulo, SP (1993).
- [8] S. Y. Lee, S. J. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.* **248** (2002) 231.
- [9] F. G. Ramos Filho, T. J. A. Melo, M. S. Rabello, S. M. L. Silva, *Polymer Degrad. Stab.* **89** (2005) 383.
- [10] S. Hotta, D. R. Paul, *Polymer* **45** (2004) 7639.
- [11] C. Wan, X. Qiao, Y. Zhang, Y. Zhang, *Polymer Test* **22** (2003) 453.
- [12] F. Chavarria, D. R. Paul, *Polymer* **47** (2006) 7760.
- [13] M. L. Oliveira, Departamento Nacional de Produção Mineral, Bentonita, Sumário Mineral Brasileiro (2004) p.41.
- [14] J. Grossmann, 2004, disponível em: <http://www.sud-chemie.com>, acesso em 05/2005.
- [15] Nanoclay, disponível em: <http://www.nanoclay.com/data/30B.htm>, acesso em 20/03/2007.
- [16] T. J. Chen, P. S. Santos, H. C. Ferreira, A. R. Zandonadi, S. F. Calil, L. V. Campos, *Cerâmica* **20**, 79 (1974) 305.
- [17] G. T. P. Fabri, *Caracterização da Fração Fina de Solos Tropicais Através da Adsorção de Azul de Metileno*, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de S. Carlos, USP, SP (1994).
- [18] X. Kornmann, *Polymer* **42** (2001) 1303.
- [19] S. S. Ray, M. Okamoto, *Progr. Polymer Sci.* **28** (2003) 1539.
- [20] X. A. Fu, S. Qutubuddin, *J. Colloid. Interf. Sci.* **283** (2005) 373.
- [21] J. I. Velasco, M. Ardanuy, L. Miralles, S. Ortiz, M. L. Maspoch, M. Sánchez-Soto, O. Santana, *Macromol. Symp.* **221** (2005) 63.
- [22] H. V. Olphen, *An introduction to clay colloid chemistry*, 2ª Ed., John Wiley, New York, EUA (1977).
- [23] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utacki, *Polymer* **45** (2004) 8403.
- [24] C. B. Hedley, G. Yuan, B. K. G. Theng, *Appl. Clay Sci.* **35** (2007) 180.
- [25] Y. Xi, R. L. Frost, H. He, *J. Colloid Interf. Sci.* **305** (2007) 150.
- [26] T. S. Anirudhan, M. Ramachandran, *Appl. Clay Sci.* **35** (2007) 276.
- [27] J. C. A. A. Roelofs, P. H. Berben, *Appl. Clay Sci.* **33** (2006) 13.
- [28] M. Bora, J. N. Ganguli, D. K. Dutta, *Thermochim. Acta* **346** (2000) 169.
- [29] J. Madejová, *Vibrat. Spectrosc.* **31** (2003) 1.
- [30] Y. Xi, Z. Ding, H. He, R. L. FROST, *Spectrochim. Acta Part A* **61** (2005) 515.
- [31] M. Kozak, L. Domka, *J. Phys. Solids* **65** (2003) 441.
- [32] S. Mendioroz, J. A. Pajares, J. Benito, C. Pesquera, F. Gonzáles, C. Blanco, *Langmuir* **3** (1987) 676.
- [33] J. Madejová, M. Janek, P. Komadel, H. J. Herbert, H. C. Moog, *Appl. Clay Sci.* **20** (2002) 255.
- [34] D. C. Rodríguez-Sarmiento, J. A. Pinzón-Bello; *Appl. Clay Sci.* **18** (2001) 173.
- [35] D. M. Moore, R. C. Reynolds, *X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals*. 2nd Ed., Oxford University Press, New York. EUA (1997).
- [36] S. Koh, J. B. Dixon, *Appl. Clay Sci.* **18** (2001) 111.
- [37] International Center for Diffraction Data (ICDD), *Powder Diffraction File 02 (PDF-02)*, Release 2003.
- [38] I. K. Breakwell, J. Homer, M. A. M. Lawrence, W. Mcwhinnie, *Pergamon* **14** (1995) 2511.
- [39] F. R. V. Diaz, *Anais do 43º Cong. Bras. Cerâmica, Florianópolis, SC* (1999) 43201.
- [40] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, *Thermochim. Acta* **367-368** (2001) 339.
(*Rec.* 27/09/2007, *Rev.* 31/01/2008, *Ac.* 18/02/2008)