



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

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 430**

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

**Dissertação apresentada por:**

**MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE**

**Orientador: Prof. Rômulo Simões Angélica (UFPA)**

**Coorientador: Prof. Edson Noriyuki Ito (UFRN)**

---

**BELÉM  
2014**



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

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

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**  
**MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE**

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

**Data de Aprovação: 21 / 02 / 2014**

**Banca Examinadora:**

**Prof. Rômulo Simões Angélica**  
(Orientador-UFPA)

**Prof.ª Vanda Porpino Lemos**  
(Membro-UFPA)

**Prof.ª Edcleide Maria Araújo**  
(Membro-UFCCG)

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

## AGRADECIMENTOS

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

A minha família, pelo amor e constante apoio.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica, a quem admiro e tenho como exemplo de profissional, pela dedicação com seus alunos, pela paciência, pelos ensinamentos, por estar sempre disposto a ajudar e contribuir para meu crescimento.

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

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

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

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

Aos técnicos Leia e Natalino pela disposição em ajudar.

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

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

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

Ao CNPq pelo indispensável apoio financeiro.

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

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

*Manoella Cavalcante*

## RESUMO

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

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

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

## ABSTRACT

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



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

Keywords: bentonite, organoclays, nanocomposites.