



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

---

**TESE DE DOUTORADO Nº 128**

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS:  
ARGILOMINERAIS, ÓXIDOS E POLÍMEROS**

**Tese apresentada por:**

**MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE**

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

---

**BELÉM  
2018**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)  
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

---

Cavalcante, Manoella da Silva, 1987-

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos : argilominerais, óxidos e polímeros / Manoella da Silva Cavalcante. – 2018.

xx, 111 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Rômulo Simões Angélica

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2018.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Minerais de argila. 3. Pentóxido de vanádio. 4. Polímeros. I. Título.

CDD 22. ed.: 620.5

---

Elaborada por  
Maria do Socorro Barbosa Albuquerque  
CRB-2/ 871



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS:  
ARGILOMINERAIS, ÓXIDOS E POLÍMEROS**

TESE APRESENTADA POR:

**MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de  
GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

Data de aprovação: 23 / 03 / 2018

Banca Examinadora:

Prof. Rômulo Simões Angélica  
(Orientador – UFPA)

Prof. Edson Noriyuki Ito  
(Membro – UFRN)

Prof. José Roberto Zamian  
(Membro – MPEG)

Prof. Geraldo Narciso da Rocha Filho  
(Membro – UFPA)

Prof. José Augusto Martins Corrêa  
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho aos meus pais  
Manoel e Néia por todo seu amor e  
ensinamentos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, e por permitir mais uma realização e por sempre estar ao meu lado.

A minha família Manoel, Lucinéia, Thiago, Bruna, Borja e Alicia pelo amor, constante apoio e por me ensinar o ato da humildade, simplicidade, coragem, firmeza e persistência.

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 Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito, pela imensa contribuição neste trabalho, pela paciência, por me ensinar a valorizar o que é importante na vida.

Ao Professor Roberto de Freitas Neves por estar sempre disposto a ajudar e pelas discussões sobre o trabalho.

Aos professores José Augusto Martins, José Roberto Zamian e Jose Rivas Mercury pelos ensinamentos e ajuda sempre que precisei.

Ao Professor Afonso Rodrigues, e aos alunos Kamilla Amorim e Isaac Rudnitzki pelo seu auxílio na coleta das amostras.

Ao Pesquisador Carlos Cesar Bufon pela oportunidade, ensinamentos e apoio profissional e pessoal.

Ao Pesquisador Mathias Strauss pela paciência, ensinamentos e incentivo.

Ao Prof. Eduardo Ruiz-Hitsky pela oportunidade do doutorado sanduiche, ideias e apoio.

Ao Pesquisador Bernd Wicklein pelo constante incentivo e persistência.

Aos técnicos Leia e Natalino pela disposição em ajudar.

A Cleidinha Freitas pela imensa ajuda e por sempre me escutar nas horas necessárias.

A Kelly Oliveira por compartilhar sua alegria, leveza e tranquilidade nos momentos difíceis.

A Suzyanne Arimatéia, pela sua amizade e imensa ajuda no projeto deste trabalho.

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

Aos amigos do CEFET, Sávio Figueiredo, Cassio de Moraes e Raoni Castro pelos dias de estudos na biblioteca e pelo apoio incondicional.

Aos amigos que conheci no LCM Raquel Menezes, Andre do Carmo, Carla Braga, Arthur Silva, Pedro Torres, Policarpo Júnior, Juan Barrios, Monica Cardozo, Tayana, Bruna Sena, Alan Albuquerque, Alexandre Loureiro, Flávia Palácios pelas horas de descontração em que o trabalho quase sempre era o tema.

A meus colegas Sauri Machado, Amélia Parente, Lúcio, Thiago Gomes, Igor, Camila Carneiro, Rafael Aquino pela união e carinho desde o mestrado.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros da UFRN, Juciclécia Reinaldo, Laurenice Pereira, Kaio Max, Thatiana Macedo, Anna Raffaella de Matos, Erik Silva, Querem Marinho, Raysa, Camilla Thais, Ana Paula Dantas, Lindolpho Lima, e Jéssica Alves pela hospitalidade, ajuda e momentos de descontração.

Aos amigos de trabalho do CNPEM, Ana Fingolo, Tatiana Vello, Rafael Furlan, Mariane Pereira, Leandro Mercês, Anerise Barros, Douglas Galante, Carolina, Kleyton Torikai, Ricardo Magno, Evandro, Bruna, Marco, Lidiane pela contribuição, apoio e positividade.

Aos colegas do CSIC/ICMM de Madrid Ediana Paula, Giulia Lo Dico, Lorenzo Lisuzzo, Meriem Djellali, Eva Garcia, Esther Calle, Alejandro e Lina Aguirre, Pilar, Marga Darder, Nicco, Tatiana, Eider e Roberto.

A todos os amigos de apartamento desses quatro anos, Bruna Nogueira, Fernanda Lima, Juliano Biaggi, Helder Daniel, Mari, Bibiana, Carol, Moia e Patata.

Aos queridos amigos Patrícia Eustáquio, João Piñeiro e Renata Cristina pelo apoio, cuidado e carinho que sempre tiveram comigo.

Ao CNPq e a CAPES pelo indispensável apoio financeiro.

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

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

*Arthur Schopenhauer*

## RESUMO

A interação em escala nanométrica de um conjunto de espécies moleculares ou poliméricas com substratos inorgânicos constituem a base para obtenção de materiais híbridos. O desenvolvimento desses materiais representa um tópico emergente e interdisciplinar entre as fronteiras das ciências da vida, dos materiais e da nanotecnologia. A combinação desses dois materiais, orgânico-inorgânico, produz um novo material com propriedades aprimoradas e estruturas essencialmente diferentes dos seus componentes individuais. Eles são constituídos por uma fase contínua denominado de matriz, podendo ser plásticos ou celulose, e uma fase inorgânica, tais como argilominerais ou óxidos. Inúmeros trabalhos foram publicados obtendo estes materiais com propriedades aperfeiçoadas tais como: aumento da flexão e módulos de tração, barreira de gás, retardantes de chama, densidade, resistência a fusão, condutividade elétrica, etc. Tornando-os aptos para serem utilizados na indústria de produtos flexíveis e rígidos, bem como na fabricação de materiais para a eletrônica (revestimentos de fios e cabos a fabricação de sensores/atuadores), produção de vacinas, entre outros. O argilomineral mais utilizado em síntese de materiais híbridos é a espécie montmorillonita, mas outros argilominerais também podem ser utilizados, como: illita e palygorskita. No estado do Maranhão, nordeste do Brasil, há várias ocorrências de argilominerais, destacando-se principalmente esmectita, illita e palygorskita. Dentre esses argilominerais duas novas ocorrências já foram identificadas e caracterizadas pelo Grupo de Mineralogia Aplicada (GMA) da UFPA, como a Bentonita Formosa e a Palygorskita de Alcântara, que são abundantes na região e ainda não possuem uma aplicação. Além dessas duas argilas, há uma nova ocorrência de illita ainda não caracterizada na região do município de Barão de Grajaú (MA). Outro material com grande potencial para obtenção de nanomateriais é o pentóxido de vanádio, por apresentar características intrínsecas como alinhamento do campo magnético, sistema redox e elasticidade como gel, possibilitando ser aplicado na indústria eletrônica para fabricação de baterias e displays eletrocromicos para sensores/atuadores. No Brasil, o pentóxido de vanádio começou a ser produzido em 2014, no município Maracás estado da Bahia pela empresa Maracás S/A. Atualmente, o seu consumo interno está focado na produção de aços especiais para fabricação de estruturas de aviões e indústria aeroespacial. No âmbito nacional a produção e desenvolvimento de materiais híbridos e plataformas para serem utilizados na indústria de alta tecnologia é pequena.

Dessa forma, faz necessário o desenvolvimento e aperfeiçoamento de nanomateriais utilizando como material de partida argilominerais e óxidos de ocorrência nacional. Dentro desse contexto, esta tese buscou desenvolver um estudo sobre a aplicação das três espécies de argilominerais (Mg-Montmorillonita, Illita e Palygorskita) provenientes do nordeste brasileiro, além do pentóxido de vanádio no processamento de materiais híbridos utilizando como matriz poli(metacrilato de metila) (PMMA) e nanofibras de celulose. Para isso a metodologia deste trabalho foi dividida em três partes: A primeira foi constituída pela coleta ou síntese, tratamento e caracterização dos materiais individuais (argilominerais, pentóxido de vanádio, poli(metacrilato) de metila e celulose). A segunda foi a obtenção dois materiais híbridos argilomineral-PMMA (AP) e pentóxido de vanádio-celulose (VC), e a terceira foi estudar principalmente as propriedades térmicas e mecânicas dos híbridos AP e as propriedades eletrocromicas dos filmes VC. Através da caracterização das amostras coletadas foi confirmada a predominância dos argilominerais: Mg-montmorillonita, Illita e Palygorskita. A fração argila tal qual e organofilizada foram utilizadas para obter 12 amostras com PMMA comum e elastomérico para realizar os ensaios físico-químico focando principalmente na inflamabilidade e tração. Através de medidas de DRX foi possível aferir que houve interação entre as duas fases orgânica-inorgânica, e que em PMMA elastomérico houve melhor dispersão dos argilominerais. Os ensaios realizados nesses materiais indicaram que os híbridos apresentam comportamento térmico e mecânico intrínsecos de cada material possivelmente relacionados ao tipo de estrutura presente na fase inorgânica, contribuindo para o aumento ou diminuição do  $T_g$ ,  $T_m$ , inflamabilidade e tração. Para os híbridos VC, quatro filmes de  $V_2O_5$ -Celulose foram obtidos e caracterizados. Testes eletrocromicos foram conduzidos nos filmes que apresentaram melhor performance. Foi possível constatar que houve mescla das nanofibras de pentóxido de vanádio e celulose mantendo a propriedade eletrocromica do óxido. Através de medidas potenciométricas constatou-se que após 30 e 100 ciclos os filmes continuam flexíveis e mantendo suas propriedades. Dessa forma este trabalho concluiu que é possível obter materiais híbridos com argilominerais provenientes da região nordeste do Brasil podendo adaptar suas propriedades térmicas e mecânicas de acordo com a sua aplicação. O mesmo foi observado para os filmes de VC que apresentaram bons resultados e que podem vir a ser utilizado em displays e/ou sensores flexíveis.

Palavras-chave: Materiais híbridos. Argilominerais. Pentóxido de vanádio. Polímeros.

## ABSTRACT

The interaction on a nanometric scale of molecular or polymeric species with inorganic substrates constitute the basis for obtaining hybrid materials. The development of these materials represents an emerging and interdisciplinary topic between the frontiers of life sciences, materials and nanotechnology. The combination of these two materials, organic-inorganic, produces a new material with improved properties and structures essentially different from its individual components. Constituted by a continuous phase (matrix), being plastics or cellulose, and an inorganic phase, such as clay minerals or oxides. several papers have been published obtaining these materials with improved properties: traction modules, gas barrier, flame retardants, density, melt strength, electrical conductivity, etc. Capable of making industry flexible and rigid products and in the manufacture of electronic materials (wire and cable coatings manufacture of sensors / actuators), vaccine production, among others. The most clay minerals used in the synthesis of hybrid materials are the species montmorillonite, clay but others can also be used, such as illite and palygorskita. In the state of Maranhão, northeastern Brazil, there are several occurrences of clay minerals, most notably smectite, illite and palygorskite. Among these clay minerals two new occurrences have already been identified and characterized by the UFPA Group of Applied Mineralogy (GMA), such as Bentonite Formosa and Palygorskite, which are abundant in the region and do not yet have an application. In addition to a new occurrence of illite not yet characterized in the region of the municipality of Barão de Grajaú (MA). Another material with great potential for obtaining nanomaterials is the vanadium pentoxide, having intrinsic features such as alignment of the magnetic field, and redox system such as gel elasticity, enabling application in the electronics industry for the manufacture of batteries and electrochromic displays for sensors/actuators. In Brazil, vanadium pentoxide began to be produced in 2014 by Maracás S/A. Currently, its consumption is focused on the production of special steels for the manufacture of aircraft structures and the aerospace industry. At the national level the production and development of hybrid materials and platforms for use in high-tech industry is small. Thus, the development and improvement of nanomaterials is necessary using as starting material and clay minerals national occurrence oxides. Within this context, this thesis aimed to develop a study on application of three clay minerals (Mg-montmorillonite, illite and Palygorskita) from northeastern Brazil, besides vanadium pentoxide in the processing of hybrid materials

using as poly matrix (methylmethacrylate) (PMMA ) and cellulose nanofibers. For this, the methodology of this work was divided into three parts: The first one consisted of the collection or synthesis, treatment and characterization of the individual materials (clay minerals, vanadium pentoxide, methyl poly (methacrylate) and cellulose). The second was to obtain hybrid materials clay mineral-PMMA (AP) and vanadium pentoxide cellulose (VC) and the third one was mainly to evaluate the thermal and mechanical properties of the AP hybrids and the electrochromic properties of the VC films. The characterization of the samples confirmed the predominance of Mg-montmorillonite, Illita and Palygorskita. The natural clay and organophilic fraction were used to obtain 12 samples with common and elastomeric PMMA to perform the physical-chemical tests focusing mainly on flammability and traction. By means of XRD measurements it was possible to verify that there was interaction between the two organic-inorganic phases, and that in the elastomeric PMMA there was a better dispersion of the clay minerals. The tests carried out on these materials indicated that the hybrids exhibit intrinsic thermal and mechanical behavior of each material possibly related to the type of structure present in the inorganic phase, contributing to the increase or decrease of  $T_g$ ,  $T_m$ , flammability and traction. Four  $V_2O_5$ -cellulose films were obtained and characterized. Electrochromic tests were conducted in the films that presented better performance. It was possible to verify that there was interaction between the nanofibers of vanadium pentoxide and cellulose maintaining the electrochromic property of the oxide. Potentiometric measures were found that after 30 and 100 cycles the films remained flexible and maintained their properties. In this way, this work concluded that it is possible to obtain hybrid materials with clay minerals coming from the northeastern region of Brazil and can adapt their thermal and mechanical properties according to their application. The same was observed for the VC films that presented satisfactory results and that can be used in displays and / or flexible sensors.

Key-words: Hybrid materials. Clay minerals. Vanadium pentoxide. Polymers.



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

## PARECER

### Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **MANOELLA DA SILVA CAVALCANTE** orientando do Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA), composta pelos professores doutores José Augusto Martins Corrêa (UFPA), José Roberto Zamian (UFPA), Edson Noriyuki Ito (UFRN), e Geraldo Narciso da Rocha Filho (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS: POLÍMEROS, ARGILOMINERAIS E ÓXIDOS**”, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma tradicional e atende as exigências básicas para uma tese de doutorado. Os resultados desse trabalho multidisciplinar são muito promissores e demonstram claramente o esforço e a competência da doutoranda em atingir seus objetivos.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 23 de março de 2018.

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (Orientador – UFPA)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Prof. Dr. José Roberto Zamian (UFPA)

Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito (UFRN)

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho (UFPA)