

# Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais

A. R. V. Silva<sup>1\*</sup>; H. C. Ferreira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil.

(Recebido em 28/07/2008; revisado em 28/08/2008; aceito em 28/08/2008)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

## Resumo:

As argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita, são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions, e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos, utilizados na síntese, seja rápida e eficiente. Esmectitas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais ou adsorvidas nas superfícies. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorram expansões entre os planos  $d_{001}$  da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas. As esmectitas organofílicas são geralmente preparadas utilizando, dentre outros compostos, os tensoativos em esmectitas através de diversos processos. Atualmente há uma grande demanda deste insumo oriundo do parque industrial brasileiro. Este trabalho em como objetivo reunir uma gama de informações e apresentar conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e os produtores/fornecedores nacionais e internacionais das esmectitas organofílicas.

**Palavras-chave:** Esmectitas organofílicas; usos industriais; produtores/fornecedores

---

## Abstract:

Smectite clay groups, mainly montmorillonite, are widely used in the preparation of organophilic clays due to the small size of crystals, high cation exchange capacity and ability to swell in water. This properties contribute to the intercalation organic compounds, used in the synthesis, be fast and efficient. Organophilic smectites clays containing organic molecules intercalated between the structural layers or adsorbed on the surfaces. The inclusion of organic molecules causes an expansion in the plans  $d_{001}$  of the clay, and change its nature from hydrophilic to hydrophobic or organophilic and with this can increase the possibilities for applications to the clays. The organophilic esmectites are prepared by using, among other compounds, the surfactants on esmectites through various processes. Currently there is a great demand of these materials from Brazilian industries. The aim of this work is to bring together a range of information and to present concepts, structures, properties, synthesis, industrial uses and producers/suppliers of national and international organophilic smectites.

**Keywords:** Organophilic smectites; industrial uses; producers/suppliers

---

\* E-mail: [alinemateriais@yahoo.com.br](mailto:alinemateriais@yahoo.com.br) (A. R. V. Silva)

## 1. Introdução

As argilas organofílicas são constituídas basicamente por esmectitas que são modificadas com substâncias orgânicas que apresentam afinidade química com sua estrutura cristalina e tornando-se hidrofóbicas. As esmectitas contêm argilominerais da série montmorilonita-beidelita. A montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu m$  a tamanhos bastante pequenos como 0,1  $\mu m$  em diâmetro, com tamanho médio de  $\sim 0,5 \mu m$  e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada [1]. Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água.

A preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais, à elevada CTC desses argilominerais e a facilidade do aumento da distância interplanar basal  $d_{001}$ , e isso faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas [2].

As esmectitas organofílicas apresentam a propriedade de inchar em dispersantes orgânicos compatíveis. Também apresentam a propriedade de fornecer dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses dispersantes. O tipo de dispersante orgânico em que uma esmectita organofílica poderá inchar (inchamento de Foster), irá depender do tipo de bentonita que serviu de matéria-prima, do tipo de agente organofilizante e do processo de obtenção [2].

O inchamento de Foster [3] é utilizado desde os anos 50 do século passado para verificar o grau de compatibilidade de argilas principalmente as esmectitas sódicas e a água. Quanto maior o grau de dispersão, maior o inchamento de Foster. Esta técnica é muito utilizada para verificar a possibilidade de uso das esmectitas sódicas em

fluidos de perfuração base água. Uma variante deste ensaio foi utilizada por Valenzuela [4] para verificar a adequabilidade de argilas esmectíticas organofílicas em meios orgânicos, tais como óleos minerais, vegetais e outros solventes e meios orgânicos. Esta técnica foi recentemente adaptada por Ferreira [5] para verificar a compatibilidade de esmectitas organofílicas para fluidos de perfuração base óleo, tais como, óleo diesel, parafinas e ésteres. Trata-se de um ensaio extremamente simples e de grande utilidade prática.

As argilas cujos cristais estão intercalados ou recobertos por substâncias orgânicas são chamadas de “organic clad clays”, ou seja, argilas “encapadas” por material orgânico ou “organoargilas” [6]. Esta feição abre uma nova e vasta aplicação industrial para este tipo de argila [4].

A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos  $d_{001}$  da argila esmectítica, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para essas argilas [7].

As argilas esmectíticas apresentam atualmente uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descolorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como: inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas [7].

A modificação superficial de argilas esmectíticas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações. O principal foco atual de modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de esmectitas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos [7].

Além das esmectitas algumas fluoromicas sintéticas, como fluorotaeniolita e mica fluorotetrasilicica, apresentam capacidade de inchamento em água similar às esmectitas e com densidade de carga maior. Diferente das argilas naturais, estas argilas sintéticas tem alta cristalinidade, composição controlável e menor quantidade de impurezas, o que torna seu uso mais

vantajoso que a utilização de argilas naturais, porém existem poucos estudos sobre intercalação ou adsorção em fluoromicas sintéticas [8].

Este trabalho tem como objetivo apresentar conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e os produtores/fornecedores nacionais e internacionais das esmectitas organofílicas.

## 2. Síntese das esmectitas organofílicas

A síntese de bentonitas, esmectitas ou montmorilonitas organofílicas é geralmente realizada com a técnica de troca de íons [9]. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonítica com a substituição de cátions trocáveis presentes na distância interlamelar da argila, geralmente  $\text{Na}^+$  que é mais facilmente trocável por serem monovalentes, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila.

Diversas outras rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intrapartícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilominerais esmectíticos e tratamentos físicos como liofilização, ultrasom e plasma [10].

A técnica de troca de íons, de forma mais detalhada, consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido [11]. Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 1.

Outra técnica utilizada na preparação de argilas organofílicas é a técnica de intercalação íon-dípulo, técnica que começou a ser utilizada pela empresa Nanocor na década de 1990. A técnica consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (trocáveis) onde as espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions, formando estruturas em que são presentes regiões rígidas em torno de cada cátion, em um processo em que geralmente não se utiliza água ou outro solvente.

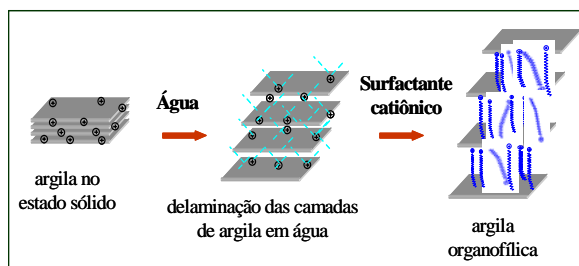


Figura 1 - Esquema de troca de cátions em argila [7]

A adsorção de moléculas polares também pode ocorrer por pontes de hidrogênio formadas com os átomos de oxigênio das camadas de silicato. A intercalação no estado sólido tem a vantagem de não utilizar grandes quantidades de água para lavar a argila, como no caso da troca de cátions, além de ser mais fácil e adequado para industrialização [7].

## 3. Compostos orgânicos para preparação de esmectitas organofílicas

As argilas são geralmente incompatíveis com meios hidrofóbicos por causa da sua natureza hidrofílica. Visando aumentar a compatibilidade entre a argila e o meio orgânico, as argilas são tratadas com compostos orgânicos adequados de forma que uma extremidade da cadeia orgânica tenha afinidade com a superfície do argilomineral e a outra extremidade seja compatível, ou tenha afinidade com o meio orgânico ou se pretende introduzir as partículas de argilas da forma a se ter interações micrométricas ou nanométricas, melhorando um conjunto de propriedades do compósito formulado. A escolha adequada do agente organofilizante, da rota de organofilização e das propriedades afetadas constitui-se num dos mais avançados campos envolvendo uma variedade gama de especialidades desde a mineralogia de argilas até propriedades específicas de compósitos orgânicos modificados de forma a atender as solicitações específicas (taylor made).

Os sais quaternários de amônio são, desde os anos 20 do século passado, os principais compostos utilizados para transformação das argilas esmectíticas sódicas em organofílicas. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila esmectíticas, 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-as organofílicas [4].

Após ser devidamente seca, e moída até uma granulometria adequada, essas argilas organofílicas poderão passar a apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos específicos e a constituir dispersões viscosas e tixotrópicas e formarem géis em soluções orgânicas [4].

A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios, onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas dos argilominerais. Estando essas argilas na presença de um solvente orgânico adequado, adsorve continuamente moléculas do solvente, inchando, aumentando de volume (inchamento de Foster) e fornecendo dispersões tixotrópicas a baixas concentrações de argila. Frequentemente o “desfolhamento” ou delaminação das partículas dos argilominerais só são obtidos após forte agitação [2].

Sais quaternários de amônio, em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes [4].

Os métodos de preparação de sais quaternários de amônio são muitos e variados dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes [4]. As aminas de cadeia longa são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos, que são misturas de ácidos com comprimentos diferentes de cadeia alquílica; por tratamento com amônia, seguida de hidrogenação catalítica do nitrilo obtido; obtendo assim amina primária, secundária e terciária.

Os sais quaternários de amônio representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e, a carga positiva deste átomo é neutralizada por um anion, geralmente um halogênio, conforme ilustrado na Figura 2 [12].

Os sais quaternários de amônio são também produzidos a partir de aminas de cadeia longa que por sua vez são obtidos industrialmente a partir de ácidos graxos que são misturas de ácidos com cadeias alquílicas de diferentes comprimentos,

extraídos de óleos e gorduras naturais como *tallow* (sebo), coco e dendê.

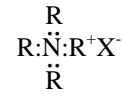


Figura 2 - Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = radical orgânico, X<sup>-</sup> = halogênio [7].

Atualmente, existe uma vasta literatura que relata modificação de argilas com diversos tipos de sais quaternários de amônio, em escala de laboratório. Os tipos de sais quaternários de amônio, que geralmente estão na forma de cloreto ou brometo, comumente usado na preparação de esmectitas organofílicas, como o haleto de diestearil dimetil amônio, haleto de dialquil dimetil amônio, haleto de alquil benzil dimetil amônio, haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio, haleto de alquil trimetil amônio e o haleto de cetil trimetil amônio [7].

No caso das argilas organofílicas comerciais para nanocompósitos poliméricos observa-se que o tipo de sal empregado na modificação da argila tem influência na afinidade com o tipo de polímero em função da sua polaridade, ou seja polímeros mais polares requerem argilas mais polares, enquanto para polímeros apolares argilas menor polaridade são mais adequadas. Para polímeros apolares como polipropileno e polietileno as argilas são geralmente modificadas com halletos de diestearil dimetil amônio enquanto para polímeros polares como a poliamida, poli (tereftalato de etileno), as argilas são modificadas com halletos de alquil benzil dimetil amônio ou halletos de alquil dimetil hidroxietil amônio [7].

Na Figura 3 está ilustrando a diferença no espaçamento basal ( $d_{001}$ ), e isto se dá de acordo com a quantidade de carbono na cadeia do sal. Quanto maior o espaçamento maior a quantidade de carbono existente no sal.



Figura 3 - Espaçamento basal da argila, após modificação com sal quaternário de amônio [7].

Para as esmectitas organofílicas empregadas como material adsorvente, as que são modificadas com sais contendo grupos benzílicos favorecem a

adsorção de poluentes aromáticos como benzeno, tolueno, fenol, e seus derivados clorados e herbicidas.

Além disso, diferentes tipos de sais, em função dos diferentes comprimentos das cadeias alquílicas produzem esmectitas organofílicas com espaçamentos basais variados. As esmectitas também podem ser modificadas com sais quaternários de amônio e co-intercaladas com outros tipos de compostos [7].

Além dos sais quaternários de amônio, outros compostos orgânicos também são utilizados para modificar argilas. Dentre esses compostos estão os surfactantes não-iônicos, éteres coronários, criptantes, sais derivados de imidazole, álcoois, aldeídos, n-alquil pirrolidonas, pentaeritritol, sais de fosfonio, silanos, 2-aminopirimidina, anidrido maleico e também os sais de anilina. Para estes compostos são encontradas publicações isoladas, o que não refletem o mesmo grau de avanço da modificação das argilas atingido com os sais quaternários de amônio, mas ilustra o potencial a ser explorado na modificação de argilas com diferentes tipos de compostos orgânicos [7].

Um resumo de trabalhos nacionais e internacionais que envolvem a síntese e uso de argilas organofílicas foram apresentados por Valenzuela e Colaboradores [1]. Os trabalhos mostram os diferentes tipos de argilas que são utilizadas, metodologias de preparação e tipos de sais quaternários de amônio e outros compostos orgânicos na obtenção desse tipo de argila, bem como as aplicações que são propostas. Nestas tabelas, em que são resumidos 78 trabalhos, 18 nacionais e 60 internacionais, envolvendo modificação de argilas para torná-las organofílicas e mostra uma forte tendência do uso de esmectitas, bentonitas ou montmorilonitas sódicas com sais quaternários de amônio e a técnica de troca de cátions para se promover as modificações [1].

As esmectitas organofílicas a partir de tensoativos não-iônicos, devido à sua baixa toxicidade e potencial de biodegradação, são comumente utilizados como detergentes domésticos e foram testados para a remediação de solos contaminados [13].

O mecanismo de adição dos tensoativos não-iônicos nas argilas é diferente do método apresentado para tensoativos iônicos. Devido à ausência de grupos funcionais iônicos nos tensoativos não iônicos, pontes de hidrogênio podem ser consideradas as principais forças motrizes para adsorção destes tensoativos. Em alguns casos, argilas organofílicas obtidas por

tensoativos não-iônicos são mais estáveis quimicamente do que as obtidas utilizando tensoativos catiônicos [13].

Nas Universidades de São Paulo e Federal de Campina Grande vêm sendo realizadas, regularmente, pesquisas sobre síntese de esmectitas e bentonitas organofílicas e suas aplicações como adsorventes de poluentes em efluentes industriais, nanocargas poliméricas e fluidos de perfuração base óleo, utilizando bentonitas de Boa Vista (Roraima), Campina Grande (Paraíba), Franca (São Paulo), Argentina e dos EUA [5, 14, 15, 16, 17].

#### 4. Usos industriais das esmectitas organofílicas

O primeiro uso industrial de bentonitas organofílicas foi desenvolvido por Jordan, na década de 20 do século passado, na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70°C, substituindo os sabões pelas bentonitas; esses produtos receberam os nomes comerciais de “Bentonas” e “Astrotone”. Posteriormente foram usadas em lugar da bentonita sódica em fluidos tixotrópicos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, especialmente do tipo “offshore” e em formações geológicas salinas. Atualmente, além destas aplicações, são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas e, mais recentemente, na preparação de nanocompósitos polímero-bentonita organofílica [14].

Esmectitas organofílicas também podem ser utilizadas como materiais adsorventes, pois exibem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas e por isso são agentes promissores no controle ambiental e na redução de lixiviação, fotodegradação e volatilização de herbicidas, além da alta área específica que apresentam [7].

As esmectitas organofílicas são muito utilizadas como adsorventes para remoção de p-nitrofenol e p-clorofenol. Estes compostos fenólicos são largamente usados na indústria farmacêutica, petroquímica e outros processos de manufatura química. Devido a efeitos nocivos, efluentes contaminados com compostos fenólicos devem ser tratados antes de serem descartados. Processos secundários de tratamento biológico são comumente empregados para efluentes domésticos e industriais, mas não podem tratar de maneira eficiente efluentes contendo alta concentração de compostos fenólicos [18]. Tem também grande utilidade nas indústrias de fundição de metais, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e devido

à afinidade que possuem por compostos orgânicos, revestimento de reservatórios de disposição de resíduos, tratamento de efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros [19, 20, 21].

É, também, muito grande o número de sítios contaminados com petróleo e seus derivados, tendendo-se, assim, diversos estudos sobre o uso de argilas organofílicas na remediação desses sítios. Dada a dificuldade na separação de óleo de correntes ou corpos de água as argilas organofílicas também são usadas, geralmente em conjunto com carvões ativados, no refino dessas separações [2].

Outras aplicações encontradas são agentes de controle reológico, para preparação de lacas termoresistentes, adesivos, em massas de moldagem, em vernizes refratários, produtos farmacêuticos, etc [7].

Atualmente praticamente não se produzem esmectitas organofílicas no Brasil e não existem, do nosso conhecimento, estudos, no Brasil, sobre a preparação e uso de argilas organofílicas na separação óleo/água [2].

#### 4.1. Nanocompósitos poliméricos -nanoclays

O termo “nanoclay” começou a ser usado com o desenvolvimento dos nanocompósitos polímero-montmorilonita. A definição de “nanoclay” é: uma argila constituída por lamelas com dimensões nanométricas que podem ser modificadas usando-se diferentes compostos químicos para obter complexos argila-composto orgânico ou sejam argilas organofílicas compatíveis com monômeros e polímeros orgânicos [14].

Atualmente, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas [22]. A popularização e a eficácia comprovada do bentonitas organofílicas na preparação dos nanocompósitos poliméricos se deve ao fato das bentonitas serem de origem natural e terem baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila na matriz polimérica), resistência das partículas a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e o atrito no processo de extrusão.

A aplicação de esmectitas organofílicas em matrizes poliméricas teve início na década de 1980 no Laboratório de Pesquisa da Toyota com o

desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida contendo 5% de argila organofílica, que mostraram um aumento de 40% em resistência a tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, enquanto a temperatura de distorção de calor aumentou de 65°C para 152°C. Os efeitos da adição de 5% de montmorilonita organofílica são equivalentes a 40% em massa de talco como carga em nylon-6 e polipropileno. A Toyota patenteou o processo de fabricação do nanocompósito, que passou a ser utilizado para partes internas de veículos automotivos em todo o mundo [14, 23].

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação bem sucedida das partículas da argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila, mais compatível com polímeros orgânicos e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo. Tipicamente, as argilas organofílicas substituem cargas convencionais como talco e fibras de vidro a uma proporção de 3: [7]. Por exemplo, 5% de uma argila organofílica pode substituir 15-50% de uma carga como carbonato de cálcio, melhorando propriedades de impacto e reduzindo custo [22].

Os métodos de síntese de nanocompósitos apresentados na literatura são os seguintes: a) dispersão de montmorilonita organofílica em um solvente (ou mistura de solventes) que também dissolva o polímero. O polímero é intercalado juntamente com o solvente, e o nanocompósito é obtido com a eliminação do solvente; b) intercalação do monômero e polimerização *in situ* (no interior do espaço interlamelar da montmorilonita organofílica); c) intercalação de polímero fundido, de forma estática ou sob uma tensão de cisalhamento (*melt processing*); d) polimerização utilizando um sistema bifásico (polimerização em emulsão ou em suspensão), no qual a montmorilonita se encontra dispersa em fase aquosa e o monômero que será polimerizado, em uma base orgânica que está dispersa na fase aquosa (nesse caso, a montmorilonita não precisa ser organofílica); e) coagulação (e posterior coagulação) a partir de uma suspensão contendo um látex polimérico e o argilomineral; f)

método sol-gel, que consiste na síntese de argilominerais por meio de tratamento hidrotérmico a partir de géis contendo precursores inorgânicos e compostos orgânicos, incluindo o polímero [14].

Muitas indústrias utilizam essas argilas hidrofílicas como cargas, ou seja, incorporando-as em outros materiais. É o caso da fabricação de tintas, em que as argilas esmectíticas organofílicas são utilizadas como espessantes. Para a produção dos nanocompósitos, as lamelas de argila são separadas e dispersas em uma matriz polimérica, se caso, as lamelas de argila têm uma interação eletrostática com as moléculas do polímero, modificando sua estrutura íntima e conferindo novas e importantes propriedades. Assim, os nanocompósitos polímero/argila são o veículo para se obter super propriedades em combinação com outros materiais.

Os nanocompósitos têm hoje uma penetração inferior a 1% no mercado de polímeros (termoplásticos, termofixos e elastômeros). Essa penetração será acelerada a partir de 2010 atingindo 10% nos próximos 15 anos. Ou seja, representarão 10% do mercado de plásticos e borracha. Como resultado, espera-se um crescimento de cerca de 30% ao ano para os nanocompósitos polímero/argila nos próximos 15 anos. As projeções para 2015 apontam para um mercado global de 11 bilhões de dólares, sendo 650 milhões no Brasil [24].

Os nanocompósitos são utilizados em concentrações inferiores a 1%, explorando sua alta condutividade elétrica, para permitir a pintura eletrostática em partes plásticas. A utilização do nanocompósitos em partes estruturais não está difundida, possivelmente devido à dificuldade de sua compatibilização com polímeros. No futuro, o armazenamento de energia e de hidrogênio, e as telas de grandes dimensões poderão ser uma aplicação dos nanocompósitos polímero/argila [24].

As argilas tipo bentonita são abundantes na natureza e de baixo custo. No estado natural, US\$2/kg. Quimicamente modificadas, até US\$40/kg. Possuem estrutura química facilmente adaptável aos diversos processos de intercalação com materiais poliméricos [24].

Já estão consolidadas as aplicações de compósitos de argilas organofílicas na indústria automobilística, visando aumento da resistência mecânica e térmica. Os casos mais conhecidos são os componentes para motores, pela Toyota, e os revestimentos de carrocerias (peças externas), pela GM (A GM usa cerca de 270 toneladas de nanocompósitos por ano) [24].

As indústrias de embalagens alimentícias e de bebidas e a indústria de artigos esportivos também vem utilizando estes materiais, tirando proveito da propriedade de barreira. Essa propriedade de barreira é uma das mais importantes dos nanocompósitos, beneficiando atualmente as indústrias de embalagens, material esportivo [24].

Os nanocompósitos com argilas ganham um conjunto de propriedades que possibilitam novas e valiosas aplicações. Ganhos de resistências mecânica, química e térmica possibilitam a utilização desses nanocompósitos em condições críticas. Propriedades únicas como a de barreira a fluidos, retardamento de chamas e anti estaticidade suportam novas aplicações em diversas indústrias [24].

Outro fator que deve ser ressaltado é que a nível mundial, o Brasil praticamente não produz argilas organofílicas. Houve produção de esmectita organofílica no Nordeste utilizando bentonita de Campina Grande, Paraíba [25]. Atualmente há alguns produtores de bentonitas organofílicas em São Paulo, que utilizam bentonitas de São Paulo, da Paraíba e da Argentina. Os compostos quaternários de amônio mais empregados nesses produtos são fabricados no Brasil, especialmente a partir de óleo de coco (C12 a C16) e de sebo (C18), ambos ricos em ácidos graxos para a produção das alquilaminas com cadeias de C12 a C18 [14]. Logo, quanto ao aspecto tecnológico, torna-se interessante, para a economia do Brasil, que se desenvolvam pesquisas sobre a obtenção de argilas organofílicas [25].

Na Tabela 1 segue a relação de 65 aplicações das argilas esmectíticas organofílicas. Deve-se observar que alguns usos poderiam ser reunidos e outros são sinônimos, mesmo assim resolvemos manter a relação como apresentada com todas as indicações encontradas na literatura [1, 2, 6, 7, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 24, 25].

**Tabela 1:** Relação de usos industriais de argilas esmectíticas organofílicas

Nº	Usos Industriais
1	Adesivos
2	Aditivos com finalidade estabilizante para tintas
3	Aditivos estabilizantes para cosméticos (esmaltes para unhas, cremes e filtros solares)
4	Aditivos para concreto
5	Adsorção e retenção de resíduos contaminantes sólidos

6	Adsorção e retenção de resíduos industriais	42	Indústrias de fundição de metais
7	Adsorção e retenção de resíduos perigosos	43	Lubrificantes
8	Adsorvente de resíduos industriais	44	Massa para vedação
9	Adsorventes para aterros sanitários	45	Massas de moldagem
10	Adsorventes para remoção de p-nitrofenol e p-clorofenol	46	Nanocompósitos poliméricos
11	Adsorver poluentes orgânicos como micotoxinas no trato gastro-intestinal de animais	47	Pastas de pigmentos base água
12	Agente dispersante e estabilizante de tintas com solvente orgânico	48	Preparação de lacas termoresistentes
13	Agente tribológico para lubrificante	49	Primers
14	Agentes de suspensão de vidrados e esmaltes em meios orgânicos	50	Produtos farmacêuticos
15	Agentes de controle reológico	51	Regulador de viscosidade de tintas
16	Agentes dispersantes para emulsões aquosas de monômeros e polímeros	52	Revestimentos de aterros
17	Agentes ligantes para areias de moldagem para fundição de metais que não usam água	53	Revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos
18	Antisedimentante para cosméticos	54	Seladores
19	Antisedimentante para tintas	55	Separação óleo/água
20	Artigos esportivos	56	Stains
21	Autopeças	57	Tintas arquitetônicas
22	Brinquedos	58	Tintas arquitetônicas foscas de sistemas aquosos
23	Calçados	59	Tintas base alumínio ou zinco
24	Coatings	60	Tintas de manutenção
25	Componentes de lápis de cera	61	Tintas de sinalização
26	Componentes de lubrificantes para altas temperaturas	62	Tintas industriais
27	Componentes tixotrópicos em fluidos à base de óleo para perfuração de poços de petróleo	63	Tratamento de águas contaminadas
28	Cosméticos	64	Tratamento de efluentes
29	Derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina	65	Vernizes refratários
30	Dispersantes para cosméticos		
31	Elastômeros para saúde		
32	Embalagens		
33	Emulsificante de alcatrão em água		
34	Esmaltes industriais de alto brilho, acetinado e fosco		
35	Espessamento de tintas		
36	Espessante para lubrificante		
37	Estabilização por solidificação de hidrocarbonetos		
38	Estabilização por solidificação de metais pesados.		
39	Fundos anticorrosivos,		
40	Fundos especiais		
41	Graxas industriais para uso acima de 70 °C		

## 5. Produtores/Fornecedores nacionais e internacionais

Argilas esmectíticas organofílicas para nanocompósitos são importadas e tem um custo elevado para o mercado nacional. Não existem bons dados estatísticos sobre a produção mundial de bentonitas e hectoritas organofílicas; contudo, as estimativas estão entre 30 e 40 mil t por ano. O maior produtor continua sendo a National Lead Industries (Bentonas), seguidos pela Süd-Chemie (Tixogel), Southern Clay Products (Cloisite e Claytone); a Industrial Mineral Ventures produz hectorita organofílica [7, 14].

### 5.1. Principais produtores/fornecedores nacionais

Adecom Química  
Rua Pedro Ripoli 900 . 09407-100 Ribeirão Pires - São Paulo



Bentonit União Nordeste S.A  
Avenida Assis Chateaubriand, 3877 – Liberdade,  
Campina Grande – PB. Telefone : (83) 3331-1177.  
[www.bentonit.com.br](http://www.bentonit.com.br)

BF Clay Especialidades Ltda  
R: Serra de Botucatu, 1235, VI Gomes Cardim, São  
Paulo, SP, 03317-001. Fone: (11) 2097-4143.  
[www.bfclay.com.br](http://www.bfclay.com.br)

Clariant  
Av. das Nações Unidas, 18001. São Paulo, São  
Paulo - Brasil, 04795-900. Telefone: +55 11 5683-  
7650. Fax: +55 11 5683-7694  
[www.mining.clariant.com](http://www.mining.clariant.com).

INPAL S.A. Industrias Químicas  
Av. Brasil 42 401 – Campo Grande – RJ. CEP:  
23095 – 700. Fones: (21) 2394 – 9699/ (21) 2394 –  
9694  
<http://www.inpal.com.br/>

*MI Drilling Fluids do Brasil Ltda.*  
R. Dezenove de Fevereiro, n° 30, 4° andar - 22280-  
030 - Rio de Janeiro – Brasil. Tel: (55) (21)  
2537.22.88 - Fax (55) (21) 2266.57.56  
[www.miswaco.com](http://www.miswaco.com)

*Orbys*  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Prédio CIETEC,  
Cidade Universitária – Butantã. Cep 05508-000-São  
Paulo-SP. Tel. (11) 3039-8362.  
[orbys@orbys.com.br](mailto:orbys@orbys.com.br), [www.orbys.com.br](http://www.orbys.com.br)

Química Roveri LTDA  
Rua Roberto Koch, 59, São Paulo – SP  
Fone: (11) 2274 - 3466  
[www.roveri.com.br](http://www.roveri.com.br)

Spectrochem Ind e Com de Aditivos  
Rua Dona Francisca 8300, Bloco 1- Módulo D,  
Distrito Industrial, 89239-270 Joinville-Santa  
Catarina.  
<http://www.spectrochem.com.br/>

*Taum Chemie* - Indústria e Comércio de Produtos  
Químicos S.A..  
Região Metropolitana de Campinas (SP). Rua  
Siqueira Campos, 1376, Monte Mor, São Paulo.  
13190-000.  
Fones: (19) 3889-1326, (19) 3879-2424.  
[www.taumchemie.com.br](http://www.taumchemie.com.br)

## 5.2. Principais produtores/fornecedores internacionais

*Biomin, Inc.*  
21641 Meyers Rd. Detroit, MI 48227  
Phone: 248-544-2552, 888-923-6518.  
Fax: 248-544-3733  
<http://www.biomininc.com>

*Elementis Specialties* – USA Head Office  
PO Box 700, 329 Wyckoffs Mill Road, Hightstown,  
NJ 08520 USA  
Tel: +1 609-443-2000 / Tel: +1 800-866-6800 /  
Fax: +1 609 443-2422  
[www.elementis-specialties.com](http://www.elementis-specialties.com)

FCC INC  
Zhejiang, China. No.79 Moganshan R.D., Hangzhou  
(Global Business)// Anji E & T Deve. Zone  
P.R.China (Plant) ZIP/Postal code :310005. Phone  
:86-571-88051375. Company Fax :86-571-  
88822631. Phone: 0571-88051375  
[www.nanoclay.net/](http://www.nanoclay.net/)

*Hangzhou Jingyi Chemical Co., Ltd.*  
Add: Lanjin No.1 Lanjin industry park, Lin'an  
city, Zhejiang province, China POST:311300.  
(TEL):86-571-63806068, 63806098. (FAX):86-  
571-63757224 e 63751569.  
Email: [messi007@126.com](mailto:messi007@126.com),  
[huateclay@yahoo.com.cn](mailto:huateclay@yahoo.com.cn)  
[Http:// www.organicclay.com](http://www.organicclay.com)

Laviosa  
57123 Livorno - Via Leonardo da Vinci, 21. Fone:  
39 0586.434.000 Fax: 39 0586.410.852.  
E-mail: [lcm@laviosa.it](mailto:lcm@laviosa.it).  
[www.laviosa.it](http://www.laviosa.it)

*Nanocor* - (filial da AMCOL International  
Corporation.) 1500 W. Nanocor Shure Drive,  
Arlington Heights, IL 60004, EUA. Número  
gratuito: 888-Nano-633 | Empresas: 847-394-8844 |  
Fax: 847-394-9040.  
[www.nanocor.com](http://www.nanocor.com).

*Palmer Holland*  
25000 Country Club Blvd. North Olmsted, OH  
44070-5335. Phone: 440-686-2300, 800-635-4822.  
Fax: 440-686-2180.  
<http://www.palmerholland.com>

*Sud-Chemie, Inc.*

(Empresa química alemã com filial em São Paulo)  
32 Fremont St. Needham, MA 02494-2936. Phone:  
781-444-5188, 800-444-9566 Fax: 781-444-0130. I.  
<http://www.sud-chemie.com>

Southern Clay Products, Inc

1212 Church Street, Gonzales, TX 78629. Phone:  
800-324-2891  
Fax: 830-672-1903.  
[www.scprod.com](http://www.scprod.com)

## 6. Conclusões

Foram apresentados conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e os produtores/fornecedores nacionais e internacionais das argilas esmectíticas, bentoníticas e montmoriloníticas organofílicas, chegando-se as seguintes conclusões:

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as esmectitas, bentonitas e montmorilonitas, devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions, e a capacidade de inchamento em água. Mais de 10 rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Estas argilas apresentam mais de 60 usos industriais. A produção destas argilas é da ordem de 40 mil t por ano da produção mundial. Foram relacionados cerca de 10 produtores/fornecedores nacionais. Foram relacionados cerca de 9 produtores/fornecedores internacionais.

## Referências

- [1] Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. *Applied Clay Science*, 2007.
- [2] Silva, A. A. Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, Novembro de 2005.
- [3] Foster, M. D. *Studies of Clay Minerals*. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. *Amer. Miner* 38, pg. 994, 1953.
- [4] Diaz, F. R. V., Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese apresentada a Escola Politécnica de São Paulo, 1994.
- [5] Ferreira, Heber Sivini ; Menezes, R. R. ; Ferreira, H. S. ; Martins, Alice Branquinho ; Neves, Gelmires de Araújo ; Ferreira, H. C. . Análise da Influência do Tratamento de Purificação no Comportamento do Inchamento de Argilas Organofílicas em Meios não Aquosos. *Cerâmica*, v. 54, p. 77-85, 2008.
- [6] Silva, A. A.; Pereira, K.R.O.; Santana, L. N. L.; Rodrigues, M. G.F.; Wiebeck, H., Valenzuela-Diaz, F. R. Influência da argila organofílica nas propriedades mecânicas em nanocompósitos preparados a partir de borracha natural. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro de 2006a, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- [7] Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Diaz, F. R. *Organoclays: Properties, preparation and applications* .*Applied Clay Science*, In Press, Corrected Proof, Available online 29 February 2008.
- [8] Tamura, K.; Nakazawa, H. *Clays and Clay Min.* 44 (1996) 501.
- [9] Beall, G. W.; Goss, M. *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 179.
- [10] Bergaya, F.; Lagaly, G. *Appl. Clay Sci.* 19 (2001) 1.
- [11] Morales, A. R. ; Paiva, L. B. . Argilas Organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.
- [12] Morrison, R.; Boyd, R. *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1996) 960.
- [13] Ferreira, H. S.; Martins, A. B.; Cossello, R. F.; Melo, T. J. A.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. Estudo da incorporação de tensoativos não-iônicos em argilas bentoníticas para obtenção de argilas organofílicas. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Junho de 2008, Florianópolis, SC.
- [14] Coelho, A. C. V.; Souza Santos, P. ; Santos, H.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas uma revisão. *Química Nova* (Online), v. 30, p. 1282-1294, 2007.
- [15] Martins, A. B. ; Ferreira, H. S. ; Ferreira, H. C. ; Neves, G. A. . Obtenção de Fluidos de Perfuração Base Óleo a Partir de Argilas Organofílicas Purificadas. In: Rio Oil & Gas 2006 Expo and Conference, 2006, Rio de Janeiro. *Anais do Rio Oil & Gas 2006 Expo and Conference*, 2006. p. 1-8.

- [16] Martins, A. B. Obtenção de Argilas Organofílicas Nacionais par Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Agência Nacional do Petróleo.
- [17] Ferreira, H. S. Utilização de Argilas Organofílicas Purificadas para Produção de Fluidos de Perfuração Base Óleo. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.
- [18] Akçay, M.; Coll, J. *Interf. Sci.* 280 (2004) 299.
- [19] Pereira, K. R. O.; Rodrigues, M. G. F.; Valenzuela Diaz, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2.2 (2007)01-08 ISSN 1809-8797.
- [20] Sharmasarkar, S.; Jaynes, W. F.; Vance, G. F. Btex sorption by montmorillonite organoclays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water air and soil pollution*, v. 119, n. 1-4, p. 257-273, 2000.
- [21] Vieira, J. C., Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.
- [22] Markarian, J. *Plastics Additives & Compounding*, nov/dez (2005) 18.
- [23] Chigwada, G.; Wilkie, C. A. *Poly. Degrad. Stab.* 3, (2003), 551.
- [24] Figueiredo, E. S. Nanocompósitos poliméricos. Palestra da ORBYS - alta performance em materiais. Acesso em julho de 2008. [www.orbys.com.br](http://www.orbys.com.br).
- [25] Silva, A. A.; Pereira, K.R de O.; Santana, L. N. de L.; Rodrigues, M. G.F.; Wiebeck, H., Valenzuela-Diaz, F. R. Preparação e caracterização de nanocompósitos argila organofílica/ borracha. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro de 2006b, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.