

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E EXTENSÃO -**  
**PROPIEX**  
**DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS - PPGCEM**  
**DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ALEXANDRE ZACCARON**

**EFEITO SINÉRGICO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA E INTERCALAÇÃO**  
**ORGÂNICA NA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE UM CAULIM**

**CRICIÚMA**

**2024**

**ALEXANDRE ZACCARON**

**EFEITO SINÉRGICO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA E INTERCALAÇÃO  
ORGÂNICA NA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE UM CAULIM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

**CRICIÚMA**

**2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Z13e Zaccaron, Alexandre.

Efeito sinérgico da moagem de alta energia e intercalação orgânica na evolução estrutural e propriedades de um caulim / Alexandre Zaccaron. - 2024.

84 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

1. Caulim - Estrutura. 2. Argila - Análise. 3. Moagem em altas energias. I. Título.

CDD 23. ed. 620.191

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

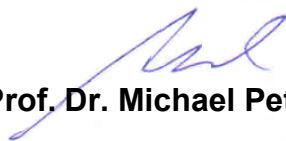
Alexandre Zaccaron

Efeito sinérgico da moagem de alta energia e intercalação orgânica na evolução estrutural e propriedades de um caulim.

Esta Tese de Doutorado – TD foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 27 de março de 2024.

**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Michael Peterson**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FABIANO RAUPP PEREIRA  
Data: 01/04/2024 15:50:56-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** WILSON MENEGON BRISTOT  
Data: 01/04/2024 17:59:49-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Wilson Menegon Bristot**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Assinado por: **Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro**  
Num. de Identificação: 05403140  
Data: 2024.04.01 18:36:16+01'00'

**Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro**

Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Esta tese é dedicada a todos aqueles que acreditaram no meu potencial e me inspiraram a alcançar este marco significativo.

## **AGRADECIMENTOS**

Quero expressar minha mais profunda gratidão a todas as pessoas e instituições que tornaram possível a conclusão desta pesquisa. Em primeiro lugar, agradeço à minha família, cujo apoio inabalável, amor e compreensão foram a base sólida que sustentou cada etapa desta jornada. A vocês, meu eterno agradecimento.

Aos meus amigos, que estiveram ao meu lado nos bons e nos desafiadores momentos, obrigado por serem minha fonte de alegria, motivação e apoio. Um agradecimento especial ao amigo de longa data Vitor de Souza Nandi, onde suas palavras de encorajamento e seu apoio constante foram verdadeiramente inestimáveis. Estendo o agradecimento a Eliane Revestimentos Cerâmicos e a profissional Hilária Mendes de Souza, por todo auxílio nos procedimentos. Ao Grupo Esmalglass pela disponibilidade da matéria-prima, meu muito obrigado. E estendo carinhosamente a todos os pesquisadores do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC) e Grupo de Pesquisa Valora por toda ajuda e parceria.

Aos meus respeitados professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), em especial ao meu orientador, Adriano Michael Bernardin e aos professores Fabiano Raupp-Pereira, Matheus Vinicius Gregory Zimmermann, Michael Peterson e Alexandre Gonçalves dal Bó, expresso minha profunda gratidão por suas orientações, sabedoria e paciência ao longo deste percurso acadêmico. Suas contribuições valiosas moldaram não apenas este trabalho, mas também meu desenvolvimento pessoal e profissional. Além da ajuda intelectual, agradeço aqueles que ajudaram com financiamento em alguns dos ensaios realizados, sem todo apoio, essa pesquisa não seria possível. Ao professor Manuel Joaquim Ribeiro do Instituto Politécnico de Viana do Castelo (IPVC) meu muito obrigado aos momentos de debate e troca de conhecimento, que foram, são e sempre serão muito valiosos.

Finalmente, eu agradeço à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), que por meio do Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições Comunitárias de Educação Superior (PROSUC) tornou possível a realização desta etapa (processo nº 88887.502321/2020-00).

“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 argila é uma das matérias primas mais versáteis disponíveis para uso na atualidade. Pode ser usada em diversas aplicações da indústria desde as mais simples até as mais tecnológicas. Os caulins, argilas com tipo de camada 1:1, estão entre as mais disponíveis na crosta terrestre e de fácil acesso, sendo usadas na indústria cerâmica e até mesmo como carga em matrizes poliméricas. Estudos visando a modificação da estrutura das argilas com intuito de aumentar a gama de aplicações estão cada vez mais comuns nos meios científicos. As argilas com camada 2:1 e mais reativas, como as esmectitas estão entre as mais atrativas para essas aplicações. O uso de moléculas orgânicas visando a ampliação do espaçamento basal teve resultados bastante interessantes nesses grupos de argilas. Por outro lado, o estudo em caulins começou de forma tardia, muito devido à dificuldade de se alcançar resultados interessantes devido à baixa reatividade dessa matéria prima. A alteração mecânica dos caulins por meio da moagem de alta energia vem sendo estudada, como forma de alterar sua estrutura, buscando partículas menores, com maior área superficial de contato e assim maior reatividade dessa argila. O que ainda não foi estudado foi o efeito sinérgico desses dois métodos para a alteração da estrutura do caulim: a moagem de alta energia, seguida da intercalação de moléculas orgânicas. Desta forma, neste estudo foi avaliada a moagem de alta energia de um caulim seguida da intercalação com moléculas orgânicas visando a organofilização dessa argila, com intuito de aumentar o espaçamento basal ( $d$ ) e a relação de intercalação ( $R/I$ ). Inicialmente buscou-se um caulim de alta pureza, quase estequiométrico, para minimizar as variáveis de estudo. O caulim foi caracterizado antes e após a moagem de alta energia pelas técnicas de FRX, DRX, ATD/TG, DTP, FTIR, MEV para conferir a eficácia da transformação mecânica, ensaios esses que comprovaram que o processo de moagem alterou a estrutura do caulim. Posteriormente, estudou-se em um planejamento experimental fatorial  $2^k$  algumas variáveis de intercalação, como tipo de molécula (ureia e DMSO), tempo de agitação (de 12 a 24 horas) e a massa do caulim (variando de 10 a 50 g), em uma solução de 100 mL. Os resultados experimentais, obtidos por DRX, mostraram que o DMSO resultou em melhor eficácia no aumento do espaçamento basal, resultados praticamente iguais para ambas as amostras, caulim bruto e caulim moído. Porém, a relação de intercalação foi maior

para a amostra não moída, uma vez que a amorfização acabou diminuindo essa relação, de  $\bar{x} = \sim 70\%$  para  $< 10\%$ .

**Palavras-chave:** Caulim. Moagem de alta energia. Funcionalização. Intercalação.

## ABSTRACT

Nowadays, clay is one of the most versatile raw materials available. It can be used in various industry applications, from the simplest to the most technological. Kaolins are clays with a 1:1 layer type and are one of the most available minerals in the Earth's crust, easily accessible, being used in the ceramic industry and even as a filler in polymer matrices. Studies aiming at modifying the structure of clays to increase their applications are very common. Clays with a 2:1 layer such as smectites are more reactive and, therefore, more interesting for technological applications. The use of organic molecules to expand the basal spacing showed interesting results in these clay groups. On the other hand, the study on kaolin began late, largely due to the difficulty in achieving good results due to the low reactivity of this mineral. The mechanical alteration of kaolins through high-energy milling has been studied as a way of altering their structure to obtain smaller particles, resulting in a greater surface area and thus greater reactivity of this clay. However, the synergistic effect of altering the structure of kaolin by high-energy milling followed by the intercalation of organic molecules has not been studied so far. Therefore, in this study, high-energy milling of kaolin followed by intercalation with organic molecules was evaluated aiming at the organophilization of this mineral, in order to increase the basal spacing ( $d$ ) and the intercalation ratio ( $R_I$ ). Initially, a high purity, almost stoichiometric kaolin was sought to minimize external variables. The kaolin was characterized before and after high-energy milling using XRF, XRD, DTA/TG, PSD, FTIR, SEM techniques to check the effectiveness of the mechanical transformation, tests that proved that the milling process changed the structure of the kaolin. Subsequently, some intercalation variables were studied in a  $2^k$  factorial design (DoE), such as type of molecule (urea and DMSO), stirring time (from 12 to 24 hours) and kaolin mass (ranging from 10 to 50 g), in a 100 mL solution. The experimental results, obtained by XRD, showed that DMSO resulted in better effectiveness in increasing basal spacing practically equal results for both samples, raw kaolin and ground kaolin. However, the intercalation ratio was higher for the unground sample, since amorphization ended up decreasing this ratio, from  $\bar{x} = \sim 70\%$  to  $< 10\%$ .

**Keywords:** Kaolin. High energy milling. Functionalization. Intercalation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Resultados de pesquisa sobre o tema na plataforma Scopus .....	19
Figura 2 - Triângulo de textura de solo usado pelo USDA .....	23
Figura 3 - Tipos estruturais encontrados em solos.....	24
Figura 4 - Tetraedro de silício-oxigênio e folha de tetraedro de silício-oxigênio.....	26
Figura 5 - Octaedro de alumínio e folha de octaedro de alumínio.....	26
Figura 6 - Estrutura cristalina esquemática da caulinita .....	30
Figura 7 - Micrografia da caulinita obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura..	31
Figura 8 - Representação esquemática da estrutura das argilas organofílicas. ....	33
Figura 9 - Processos de (a) delaminação e (b) esfoliação de um argilomineral.....	34
Figura 10 - Representação esquemática da molécula de DMSO.....	38
Figura 11 - Representação esquemática da molécula de ureia. ....	39
Figura 12 - Fluxograma esquemático com as atividades desenvolvidas.....	40
Figura 13 - Análise mineralógica obtidas por DRX das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ).....	49
Figura 14 - Análises térmicas das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ). .....	50
Figura 15 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ).....	52
Figura 16 - Análise de FTIR das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ). .....	55
Figura 17 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do caulim bruto (a) e no caulim-MAE (b).....	56
Figura 18 - Micrografias e espectro de EDS do caulim bruto (a) e no caulim-MAE (b). .....	56
Figura 19 - Análise mineralógica dos experimentos realizados no caulim bruto ( $C_b$ ) intercalado com ureia (a - b) e DMSO (c - d).....	57
Figura 20 - Análise mineralógica dos experimentos realizados no caulim MAE ( $C_{MAE}$ ) intercalado com ureia (a - b) e DMSO (c - d).....	58
Figura 21 – Gráfico de Pareto relativo à avaliação do espaçamento basal (d) dos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ )(a) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ )(b).....	61

Figura 22 – Gráfico de médias marginais e limites de confiabilidade (95%) relativo à avaliação do espaçamento basal ( <i>d</i> ) dos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ )(a) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ )(b).....	61
Figura 23 – Gráfico de Pareto relativo à relação de intercalação ( <i>RI</i> ) dos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ )(a) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ )(b).....	63
Figura 24 – Gráfico de médias marginais e limites de confiabilidade (95%) relativo à relação de intercalação ( <i>RI</i> ) do experimento efetuado no caulim MAE ( $C_{MAE}$ ).....	64
Figura 25 - Análise de FTIR dos experimentos realizados no caulim bruto intercalado com ureia (a) e DMSO (b) e no caulim MAE intercalado com ureia (c) e DMSO (d).	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos filossilicatos hidratados planares.....	28
Tabela 2 - Matriz de dados do planejamento experimental fatorial $2^k$ para análise dos parâmetros intercalação.....	46
Tabela 3 - Análise química obtida por FRX das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ ). .....	48
Tabela 4 - Quantificação mineralógica obtida por refinamento de Rietveld das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ ).....	49
Tabela 5 - Distribuição granulométrica e diâmetro médio das partículas das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ). .....	51
Tabela 6 - Análise da área superficial das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ). .....	53
Tabela 7 - Análise da capacidade de troca catiônica (CTC) das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ). .....	53
Tabela 8 - Espaçamento basal ( $d$ ) e relação de intercalação ( $RI$ ) dos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ ).....	59
Tabela 9 - Análise de variância para o aumento do espaçamento basal ( $d$ ) nos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ ) .....	60
Tabela 10 - Análise de variância para a relação de intercalação ( $RI$ ) nos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ ).....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C	antes de Cristo
ACS	<i>American Chemical Society</i>
AIPEA	<i>Association Internationale pour l'Etude des Argiles</i>
ATD	Análise Térmica Diferencial
BET	Brunauer, Emmett e Taller
C <sub>b</sub>	Caulim bruto
CECAM	Central de Caracterização de Materiais
CIPEA	<i>Comité International pour l'Étude des Argiles</i>
C <sub>MAE</sub>	Caulim pós moagem de alta energia
CMS	<i>Clay Minerals Society</i>
CRC	Centro de Revestimentos Cerâmicos
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
DTP	Distribuição do tamanho de partículas
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
GMC	Grupo de Materiais Cerâmicos
idt	Instituto de Engenharia e Tecnologia
IGEO	Instituto de Geociências
IH	Índice de Hinckley
INPM	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
Iparque	Parque Científico e Tecnológico
IPVC	Instituto Politécnico de Viana do Castelo
LDMC	Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
LDRX	Laboratório de Difractometria de Raios X
MAE	Moagem de Alta Energia
MAFF	<i>Ministry of Agriculture, Fisheries and Food</i>
MEV	Microscopia Eletrônica De Varredura
P.A.	Para análise

P.F.	Perda ao fogo
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
TG	Termogravimetria
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	21
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>22</b>
4.1	CONCEITO DE ARGILA .....	22
<b>4.1.1</b>	<b>Fração argilosa</b> .....	<b>22</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Argila e argilominerais</b> .....	<b>25</b>
4.1.2.1	Caulinita .....	29
<b>4.1.3</b>	<b>Argilas funcionalizadas</b> .....	<b>32</b>
4.1.3.1	Delaminação .....	34
4.1.3.1.1	<i>Moagem de alta energia</i> .....	35
4.1.3.1.2	<i>Intercalação</i> .....	37
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
5.1	MATÉRIA-PRIMA.....	41
<b>5.1.1</b>	<b>Moagem de alta energia</b> .....	<b>41</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Caracterização da matéria-prima</b> .....	<b>41</b>
5.1.2.1	Análise química.....	41
5.1.2.2	Análise mineralógica .....	42
5.1.2.3	Análise térmica.....	43
5.1.2.4	Distribuição do tamanho de partículas .....	43
5.1.2.5	Análise da área superficial específica .....	43
5.1.2.6	Capacidade de troca catiônica .....	44
5.1.2.7	Espectroscopia de infravermelho .....	44
5.1.2.8	Microscopia eletrônica de varredura .....	44
5.2	DELAMINAÇÃO .....	45
<b>5.2.1</b>	<b>Intercalação</b> .....	<b>45</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Caracterização pós-intercalação</b> .....	<b>46</b>
5.2.2.1	Difração de raios X.....	46
5.2.2.2	Espectroscopia de infravermelho .....	47
<b>6</b>	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>48</b>

6.1	CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM .....	48
6.1.1	Análise química.....	48
6.1.2	Análise mineralógica .....	48
6.1.3	Análise térmica.....	50
6.1.4	Distribuição do tamanho de partículas .....	51
6.1.5	Análise da área superficial específica.....	52
6.1.6	Capacidade de troca catiônica.....	53
6.1.7	Espectroscopia de infravermelho.....	54
6.1.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	55
6.2	CARACTERIZAÇÃO PÓS-INTERCALAÇÃO.....	57
6.2.1	Difração de raios X.....	57
6.2.2	Espectroscopia de infravermelho.....	64
7	CONCLUSÃO .....	66
	REFERÊNCIAS.....	69

## 1 INTRODUÇÃO

A argila é a matéria-prima mais antiga usada pelo homem, definida por um solo que se transforma em uma massa plástica quando misturada à água. Essa massa é prontamente moldável, e após seca torna-se dura e quebradiça, retendo sua forma. Além disso, se queimada, torna-se ainda mais resistente e insuscetível à ação da água. Tal material se presta claramente à confecção de artigos de todas as formas (Worral, 1975).

As argilas são utilizadas como insumo em diversas atividades econômicas e com uma série de aplicações. Na agricultura atuam como principais responsáveis pela fixação de fertilizantes e como elemento de sustentação físico-mecânica de vegetais. Na agropecuária são integrantes como rações alimentares. Já na indústria, a aplicação é mais diversificada e expressiva, entrando em todas as classificações industriais, desde a extrativista, de transformação, que dará insumos para a construção civil e até mesmo serve como matéria-prima para processamento químico. A riqueza mineral aliada a uma grande disponibilidade natural e outras propriedades importantes torna a argila uma matéria-prima de amplas possibilidades de utilização industrial (Santos, 1989). As argilas também são utilizadas em cosmetologia com diversas aplicações, as quais estão condicionadas à composição química e mineralógica e às características físico-químicas desses materiais (da Silva Favero *et al.*, 2019). Por fim, o uso argilas como nanocompósitos em matriz polimérica são frequentemente utilizadas e essa oferece uma grande melhoria em uma ampla gama de propriedades físicas e de engenharia para polímeros com baixa carga de enchimento. Essa tecnologia vem sendo amplamente aplicada comercialmente e tem recebido grande atenção desde o início dos anos 2000 (Gao, 2004). Com isso, a utilização de argila como material de enchimento/reforço para a produção de compostos poliméricos vem sendo amplamente estudada (Khan *et al.*, 2020; Sanusi; Benelfellah; Aït Hocine, 2020; Zare; Rhee, 2020).

A funcionalização de argilas é um método de ampliar a gama de aplicações dessa matéria prima. O processo de organofilização é a etapa chave para que ocorra uma boa dispersão e esfoliação das lamelas do argilomineral, o que pode aumentar a hidrofobicidade e o espaçamento entre as camadas da argila (Zaharia *et al.*, 2015). A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com

polímeros orgânicos apolares. Além disso, o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila (de Oliveira *et al.*, 2018).

Os estudos sobre a interação entre minerais argilosos e compostos orgânicos vêm sendo realizados desde o início do século XX aumentando em número e em tópicos (de Paiva; Morales; Valenzuela Díaz, 2008). A bentonita é a argila mais comumente utilizada na preparação de argilas organofílicas. Esse fato se dá pela presença majoritária do argilomineral montmorilonita que apresentam características mais susceptíveis para interlamelação (Paiva; Morales; Díaz, 2008).

Atualmente, os estudos de funcionalização de argilas ainda são bastante comuns com montmorilonitas para diferentes finalidades (Apetrei; Camurlu, 2020; Asgari; Sundararaj, 2018; Kenawy *et al.*, 2018; Pei *et al.*, 2022; Yilmaz *et al.*, 2020). Porém, as possibilidades estão cada vez mais abertas, com pesquisas em saponita (Carniato; Gatti; Bisio, 2020; Chen *et al.*, 2021; Kenne Dedzo *et al.*, 2021; Marchesi *et al.*, 2021), vermiculita (Ahmed *et al.*, 2020; Ali *et al.*, 2020; Soleimanpour Moghadam; Azadmehr; Hezarkhani, 2021), mica/ilita (Li; Pan; Wang, 2019; Pazos *et al.*, 2020) e também caulinita (Anju; Prasad, 2020; Dedzo, 2019; Detellier, 2018; Saikia, 2020).

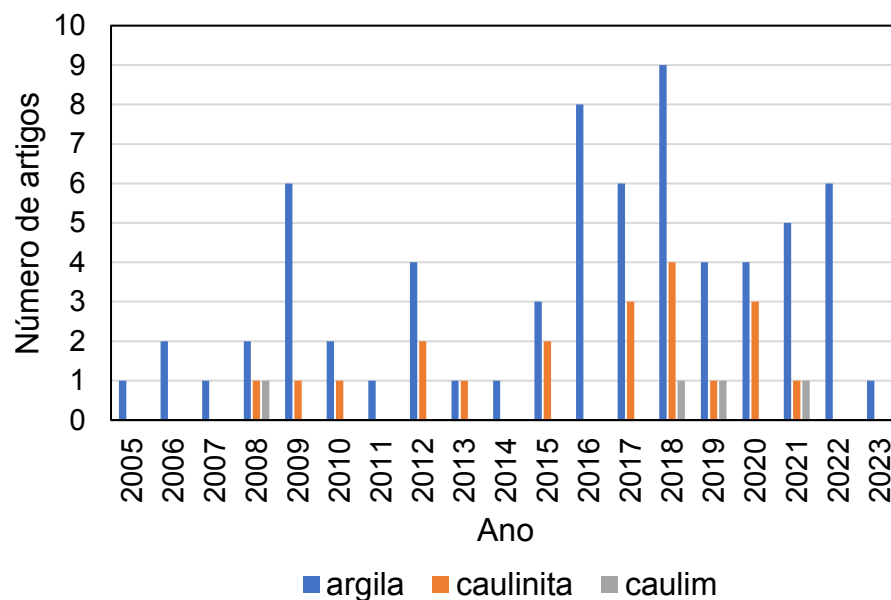
Muito embora o caulim vem sendo largamente utilizado como carga mineral em matrizes poliméricas em diversos setores industriais (Adeniyi; Iwuozor; Emenike, 2023; Awasthi; Jadhao; Kumari, 2019; Doagou-Rad; Islam; Merca, 2020), o estudo da modificação orgânica do caulim é importante, por ser uma argila amplamente disponível e de baixo custo, tornando-a uma opção atraente para muitas indústrias. Através da organofilização, o caulim pode ser modificado quimicamente para melhorar as suas propriedades e torná-lo ainda mais versátil e adaptável a diferentes necessidades. Desta forma, o objetivo deste estudo foi investigar se o processo de moagem de alta energia pode atuar como potencializador na funcionalização de um caulim, e as quais variáveis de funcionalização – tipo de molécula orgânica, tempo de reação, e a massa do caulim – são mais efetivas para modificar o espaçamento basal do caulim utilizado.

## 2 JUSTIFICATIVA

Em uma pesquisa na plataforma Scopus (Scopus, 2023), na busca de *functionalization + intercalation* (funcionalização + intercalação) separadamente com *clay* (argila), *kaolinite* (caulinita) e *kaolin* (caulim), resultou em 66, 20 e 4 resultados respectivamente, entre os anos de 2005 e 2023 (Figura 1).

Fica evidenciado que a funcionalização do caulim é pouco explorada no meio científico, muito associada às dificuldades encontradas no desenvolvimento de pesquisas e altos custos envolvidos em relação às esmectitas, por exemplo (Letaief *et al.*, 2008).

Figura 1 - Resultados de pesquisa sobre o tema na plataforma Scopus



Fonte: Scopus, (2023)

A organofilização do caulim tem sido estudada no meio acadêmico (Cheng *et al.*, 2012; Detellier, 2018; Olejnik *et al.*, 1968; Thompson, 1985; Wang *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2015), e consiste na introdução de grupos orgânicos na superfície do mineral, por meio de reações químicas, a fim de alterar as suas propriedades de superfície e torná-lo mais compatível com outros materiais (Resende *et al.*, 2021).

Em paralelo a isso, a modificação do caulim por moagem de alta energia tem sido estudada como uma forma de aprimorar suas propriedades e ampliar suas possibilidades de aplicação em diferentes setores industriais (Bombazaro; Bernardin,

2022; Hamzaoui *et al.*, 2015; Leonel *et al.*, 2014). Muito embora a moagem de alta energia pode levar a mudanças significativas na estrutura cristalina do caulim, o que pode afetar sua capacidade de interação com outros materiais e substâncias, esse processo tende a aumentar a área superficial da argila, o que pode aumentar sua capacidade de adsorção, promover reações químicas e permitir a intercalação de moléculas adicionais, levando a mudanças na reatividade e potencial para várias aplicações em campos como geologia, ciência dos materiais e ciência ambiental (Iranfar *et al.*, 2023; Macht *et al.*, 2011; Michels *et al.*, 2015).

Ressalta-se que os estudos que utilizaram tanto a moagem de alta energia quanto a aplicação de moléculas orgânicas para delaminação foram até então realizados separadamente para tratar caulim e melhorar suas propriedades. Por isso o caráter inovador desta tese é a combinação dessas técnicas para avaliar seu efeito sinérgico na melhoria das propriedades do caulim.

Ao combinar a moagem de alta energia e intercalação por meio de moléculas orgânicas é possível obter partículas de caulim com tamanhos reduzidos e estruturas mais desordenadas, que são mais suscetíveis à modificação de superfície. Além disso, a moagem de alta energia pode aumentar a área superficial disponível para a intercalação com moléculas orgânicas, o que pode levar a uma modificação mais eficiente da superfície do caulim. Como resultado, essa combinação de técnicas pode oferecer um caulim modificado com propriedades físicas e químicas melhoradas em comparação com técnicas convencionais de modificação de superfície. Por isso, a organofilização de caulim alterado por moagem de alta energia é uma estratégia interessante para avaliar como a modificação da superfície do material pode influenciar suas propriedades físicas e químicas.

Espera-se que os resultados desta tese possam contribuir para o avanço do conhecimento sobre as propriedades do caulim e as suas possibilidades de aplicação em diferentes setores industriais. Além disso, a organofilização de caulim modificado por moagem de alta energia pode representar uma estratégia interessante para aprimorar as propriedades do material e ampliar suas possibilidades de aplicação em diferentes campos da indústria.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência da moagem de alta energia, do tipo de molécula orgânica, tempo de reação e a massa empregada na intercalação de um caulim.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a alteração da estrutura de um caulim antes e após a moagem de alta energia;
- Estudar o efeito de diferentes moléculas orgânicas, de sua massa e do tempo de reação no afastamento basal de um caulim;
- Determinar a relação de intercalação do caulim moído por alta energia em função do tipo de molécula, massa e tempo de intercalação;

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 CONCEITO DE ARGILA

As argilas são elementos-chave não apenas nos processos geológicos e ambientais, mas também em muitas atividades humanas (Moreno-Maroto; Alonso-Azcárate, 2018). Diferentes terminologias podem descrever o que são argilas, fração argilosa e argilominerais. Cada um desses conceitos descreve as características de um determinado material argiloso (Bergaya; Lagaly, 2013-).

#### 4.1.1 Fração argilosa

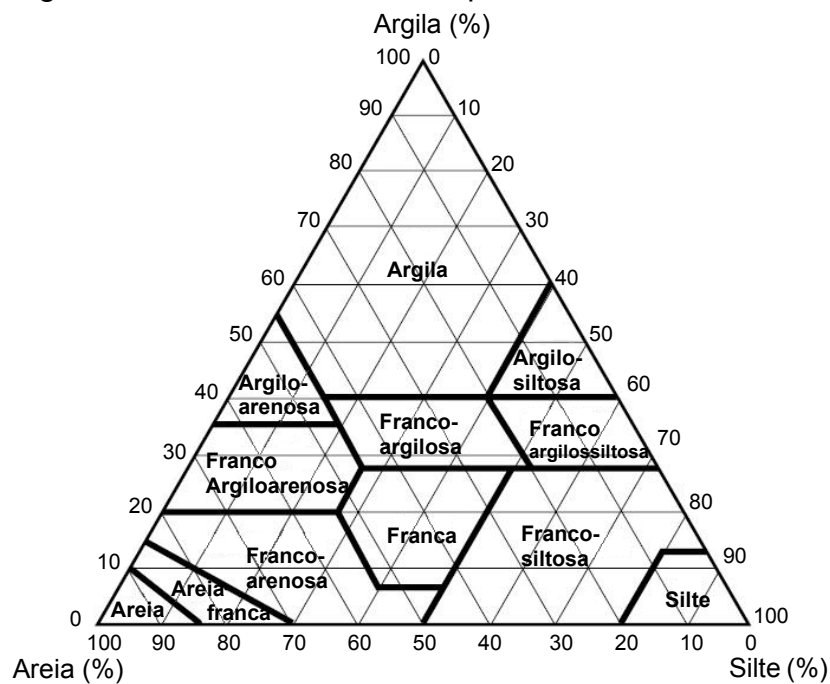
Para que se compreenda o que é fração argilosa, é necessário conhecer toda a estrutura de solos, no que se remete ao arranjo areia, silte e argila (Boodt; Hayes; Herbillon, 1990). A areia é um material granular composto de rocha finamente dividida e partículas minerais, tendo várias composições, porém definidas pelo tamanho da partícula (Roy, 2013). O silte é um material granular de tamanho entre areia e argila e composto principalmente de partículas de quartzo (Assallay, 1998). A argila é um tipo de material de solo natural de granulação fina que contém argilominerais (Dumbleton; West, 1966).

A maioria dos sistemas de classificação de solos desenvolvidos para fins de engenharia são baseados na distribuição do tamanho das partículas e na plasticidade do solo. No entanto, um dos sistemas de classificação de solo mais amplamente usados, foi o desenvolvido pela USDA (*U.S. Department of Agriculture*) em 1938, baseada exclusivamente na distribuição do tamanho de partícula, sendo areia com tamanhos de 2,0 a 0,05 mm (2000-50  $\mu\text{m}$ ) de diâmetro, o silte com tamanhos entre 0,05 a 0,002 mm (50-2  $\mu\text{m}$ ) de diâmetro e por fim a argila com partículas menores que 0,002 mm (2  $\mu\text{m}$ ) de diâmetro (García-Gaines; Frankenstein, 2015).

Com base nisso, a USDA desenvolveu um procedimento para classificar a textura dos solos dentro de um diagrama triaxial areia-silte-argila (Figura 2), originando 12 regiões de classe de textura definidas (Shirazi; Boersma, 1984).

O triângulo de textura fornece uma linguagem natural que pode descrever sucintamente uma grande propriedade física dos solos, tal como: retenção de água, densidade aparente, permeabilidade e porosidade. Essas abordagens geralmente exigem a quantificação por certos parâmetros, como o diâmetro médio da partícula, o coeficiente de uniformidade e dimensão fractal (Tyler; Wheatcraft, 1992).

Figura 2 - Triângulo de textura de solo usado pelo USDA

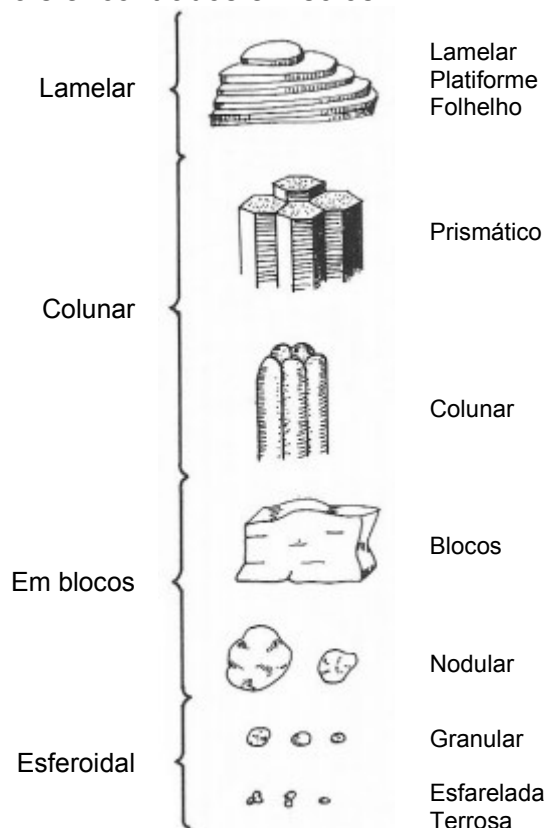


Fonte: Adaptado de Shirazi & Boersma, (1984).

A textura é um termo compreensivo macroscópico para a distribuição de tamanho de partículas, das formas das partículas constituintes, da orientação das partículas umas em relação às outras e das forças que unem as partículas entre si (Santos, 1989). A descrição e quantificação da estrutura do solo é muito importante devido aos diversos processos agrônômicos e ambientais relacionados ao arranjo das unidades secundárias do solo e à sua estabilidade (Díaz-Zorita; Perfect; Grove, 2002). Essas unidades secundárias, denominadas de *peds*, agregados ou torrões, são unidades estruturais do solo quando aglomerados por diversas forças de diferentes escalas. Uma vez desmembradas suavemente, essas tendem a quebrar ao longo das linhas naturais de fraqueza, apresentando baixa resistência à tração, pois as partículas incorporadas pelas unidades secundárias são mais fortemente atraídas umas pelas outras, do que por partículas do solo adjacente (Carter; Gregorich, 2006).

A classificação da estrutura do solo é relacionada à aglomeração de partículas finas compondo grãos individuais com diferente estabilidade e se fundamenta em características relacionadas à forma (tipo), tamanho (classe) e grau de desenvolvimento das unidades estruturais. Quando a estrutura é classificada, a ordem de referência deve ser frequência, tamanho e tipo (ex. comum, média, granular). Pode ser lamelar, colunar, em bloco e esferoidal como observado na Figura 3 (Lyon; Buckman; Brady, 1950).

Figura 3 - Tipos estruturais encontrados em solos



Fonte: Lyon; Buckman; Brady (1950) *apud* Santos (1989).

A estrutura esferoidal caracteriza-se por partículas dispostas em torno de um ponto e delimitadas por superfícies curvas ou muito irregulares que não são acomodadas aos *peds* adjacentes. Existem dois subtipos, granular, que são relativamente não porosos, e esfarelada (ou terrosa), que são muito porosos. Tais *peds* são produtos da ação das raízes, decomposição da matéria orgânica, ciclos de umedecimento e secagem e/ou atividade faunística. Eles são mais comuns no solo superficial do que no subsolo e são produzidos mais prontamente por alguns sistemas

de raízes de plantas do que por outros. Os granulares são produzidos por gramíneas e são mais típicos de pastagens permanentes. Já as esfareladas são produzidas por trevo, ervilhaca e couve e ocorrem mais sob cultivo (MAFF, 1970).

A estrutura em blocos apresenta partículas dispostas em torno de um ponto e delimitadas por superfícies planas ou arredondadas que são mais ou menos imagens espelhadas das faces dos *peds* circundantes. Os planos vertical e horizontal que os separam são quase igualmente desenvolvidos. Existem dois subtipos: subangular (nodular) e angular (blocos). A formação desses tipos de estruturas é influenciada pela penetração da raiz, drenagem do solo e aeração, ocorrendo principalmente no subsolo (Bullock; Murphy, 1976; Kar *et al.*, 2016).

A estrutura do tipo coluna apresenta os subtipos colunar e prismático. Esses subtipos são caracterizados por agregados orientados verticalmente ou pilares que variam em comprimento com diferentes solos e podem atingir um diâmetro de 15 cm ou mais. Ocorrem comumente em horizontes de subsolo em regiões áridas e semiáridas e quando bem desenvolvidas são uma característica marcante do perfil. Eles também ocorrem em alguns solos mal drenados de regiões úmidas. Quando os topos dos prismas são arredondados, o termo colunar é usado. Esse arredondamento pode ocorrer quando o perfil está mudando e certos horizontes estão se degradando. Quando os topos dos prismas ainda estão nivelados e planos, o padrão estrutural é designado prismático (Brady, 1984).

Por fim, a estrutura lamelar é caracterizada por placas horizontais relativamente finas, podendo ser encontrada tanto nos horizontes superficiais como nos subsuperficiais. Na maioria dos casos, as placas têm se desenvolvido como um resultado dos processos de formação do solo. Entretanto, ao contrário de outros tipos de estrutura, a estrutura laminar também pode ser herdada do material de origem do solo, especialmente aqueles depositados por água ou gelo (Brady; Weil, 2010).

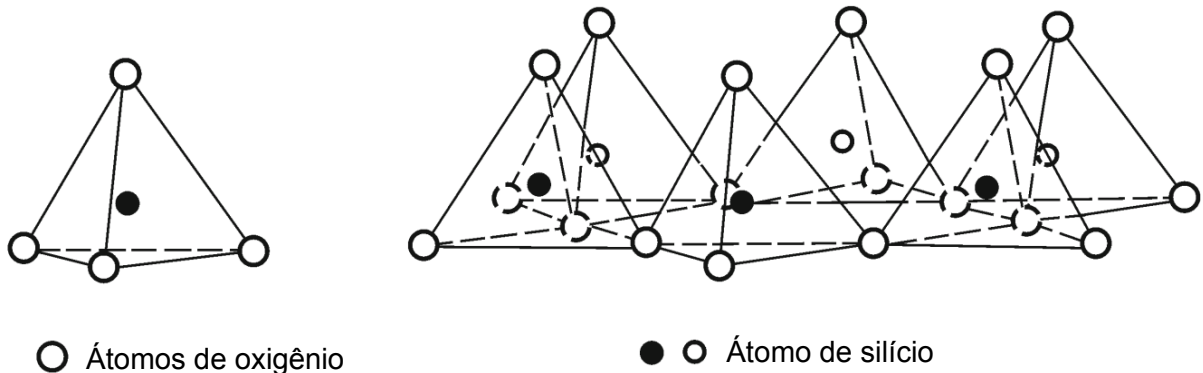
#### **4.1.2 Argila e argilominerais**

Como já colocado anteriormente, as argilas são os principais componentes da fração mineral dos solos. São definidas como um material de ocorrência natural composto por minerais de granulometria fina, principalmente por filossilicatos, estruturas lamelares (ao contrário das partículas de areia e de silte) e superfícies

carregadas negativamente, o que as tornam bons adsorventes de cátions com grandes áreas de superfície reativa para troca de íons ou atração eletrostática. Estes fatores permitem ter boa interação com a água, o que promove a plasticidade e as tornam facilmente moldadas, podendo conter matéria orgânica e outros minerais que não conferem plasticidade, e quando secas ou calcinadas conferem endurecimento (Brady; Weil, 2010; Guggenheim; Martin, 1995; Tsai; Lai; Hsien, 2003).

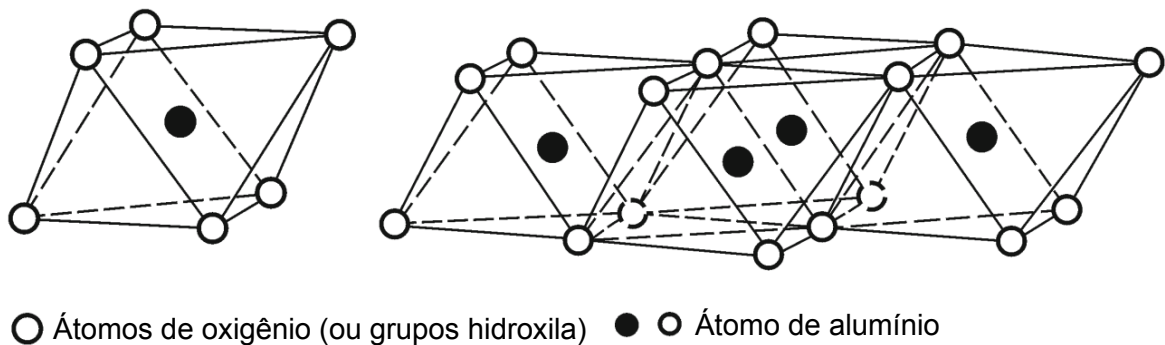
Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, muitas vezes chamados “silicatos em camadas” (*layer silicates*) e “filossilicatos”, constituídos por folhas contínuas de tetraedros  $\text{SiO}_4$  (Figura 4), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (Figura 5). Alguns argilominerais podem conter frações nanométricas, com dimensões na faixa de 1 a 100 nm (Coelho; Santos; Santos, 2007).

Figura 4 - Tetraedro de silício-oxigênio e folha de tetraedro de silício-oxigênio



Fonte: Dai & Zhao, (2018)

Figura 5 - Octaedro de alumínio e folha de octaedro de alumínio



Fonte: Dai & Zhao, (2018)

As estruturas cristalinas dos argilominerais filossilicatos foram elucidadas principalmente a partir do estudo de grandes espécimes análogos (Brindley; Brown, 1980). Conforme observado anteriormente, os argilominerais são silicatos de camada hidratada consistindo de planos de átomos dispostos em camadas, com hábitos cristalinos e morfologias refletindo esse arranjo, de modo que a maioria é em placas e tem clivagem perfeita. Os dois componentes modulares básicos de minerais de argila do tipo filossilicato são as folhas de átomos coordenados tetraedricamente e folhas de átomos coordenados octaedricamente, conhecidas como folhas tetraédricas e octaédricas (conforme já observadas nas Figura 4 e Figura 5) (Hillier, 1978).

A nível de classificação, existe uma subdivisão dos argilominerais cristalinos, desenvolvida pelo *Comité International pour l'Étude des Argiles* (CIPEA) em duas classes gerais, (i) os silicatos cristalinos com estrutura em camada ou lamelar, que são divididos nos dois grupos ou famílias: 1) camadas 1:1 ou difórmicos; 2) camadas 2:1 ou trifórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:1 se refere ao número de camadas de tetraedros  $\text{SiO}_2$  e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da célula unitária da estrutura cristalina do argilomineral e (ii) dos silicatos cristalinos com estrutura fibrosa, os quais são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita (atapulgita) (Mackenzie, 1959).

Os argilominerais, que na sua grande maioria apresentam estrutura lamelar, são constituídos pela sobreposição organizada de camadas bidimensionais. Entre essas camadas existe um espaço livre denominado de região interlamelar, interfoliar ou interplanar. O preenchimento desse espaço pode variar dependendo da estrutura básica do filossilicato, desde vazio, no caso do composto ser formado por lamelas eletricamente neutras ou estar preenchido por íons que mantêm a eletroneutralidade do sistema, no caso da lamela apresentar excesso de cargas elétricas (Gasperin; Le Bihan, 1982). O interesse em compostos com esse tipo de estrutura reside no fato de que a região interlamelar pode ser modificada de modo a abrigar espécies de diferentes naturezas, conferindo novas propriedades ao sistema a partir da interação de natureza elétrica que se estabelece entre as partes (Komatsu; Otaguro; Ruvolo, 2014).

O espaçamento basal ( $d$ ) é geralmente rotulado por meio do índice de Miller ( $hkl$ ), dos quais são usados para definir planos cristalinos em uma rede cristalina, sendo comumente observado com o valor  $d(001)$  (Cline; Hediger, 1953).

A Tabela 1 fornece o esquema de classificação revisado para estruturas de flossilicato hidratado planar, e foi proposta por Guggenheim *et al.* (2006), baseada em estudos anteriores (Bailey, 1980; Brindley; Pedro, 1976; Martin *et al.*, 1991; Rieder, 1998).

Tabela 1 - Classificação dos flossilicatos hidratados planares.

Tipo de camada	Material intercalar <sup>1</sup>	Grupo	Caráter octaédrico	Espécie <sup>2</sup>
1:1	Nenhum ou apenas H <sub>2</sub> O (x ≈ 0)	Serpentina- <b>Caulim</b>	Trioctaédrica	Lizardita, bertierita, amesita, cronstedtita, nepouita, kellyita, fraipontita, brindleyita;
			Diocataédrica	<u>Caulinita</u> , dickita, nacrita, aloisita (planar);
			Di, triocataédrica	Odinito
2:1	Nenhum (x ≈ 0)	Talco-pirofilita	Triocataédrica	Talco, willemseita, cerólita, pimelita;
			Diocataédrica	Pirofilita, ferripirofilita
	Cátions trocáveis hidratados (x ≈ 0,2 - 0,6)	Esmectita	Triocataédrica	Saponita, hectorita, sauconita, estevensita, swinefordita;
			Diocataédrica	Montmorilonita, beidelita, nontronita, volkonskoíta;
	Cátions trocáveis hidratados (x ≈ 0,6 - 0,9)	Vermiculita	Triocataédrica	Vermiculita triocataédrica;
			Diocataédrica	Vermiculita diocataédrica;
	Cátions monovalentes não hidratados, (≥50% monovalente, x ≈ 0,85; 1,0 para diocataédrico)	Mica verdadeira (flexível)	Triocataédrica	Anito, flogopita, lepidolita, aspidolita;
			Diocataédrica	Moscovita, celadonita, paragonita;
	Cátions mono ou divalentes não hidratados (x ≈ 0,6 - 0,85)	Mica com deficiência de camada intermediária	Triocataédrica	Illita, glauconita, brammallita;
			Diocataédrica	Wonesita <sup>3</sup> ;
	Cátions divalentes não hidratados, (≥50% divalente, x ≈ 1,8 - 2,0)	Mica quebradiça	Triocataédrica	Clintonita, <i>kinoshitalite</i> , bitita, anandita;
			Diocataédrica	Margarita, chernykhita;
	Folha de hidróxido (x ≈ variável)	Clorita	Triocataédrica	Clinocloro, chamosita, pennantita, nimita, baileycloro;
			Diocataédrica	<i>Donbassite</i> ;
			Di, triocataédrica	<i>Cookeite</i> , <i>sudoite</i> ;
Tri, diocataédrica			Nenhum;	
2:1	Regularmente interestratificado (x ≈ variável)	Variável	Triocataédrica	Corrensita, aliettita, hidrobiotita, kulkeita;
			Diocataédrica	Rectorita, tosudita, brinrobertsita;
1:1, 2:1			Triocataédrica	Dozyita

<sup>1</sup> x é a carga da camada líquida por unidade de fórmula, fornecida como um número positivo

<sup>2</sup> não é uma lista exaustiva de espécies

<sup>3</sup> a carga da camada líquida pode ser <0,6, mas esta é uma exceção

Fonte: Guggenheim *et al.* (2006)

Os filossilicatos são divididos por tipo de camada e, dentro do tipo de camada, por grupos com base na carga por unidade de fórmula, subdivisões adicionais por subgrupos com base no caráter dioctaédrico ou trioctaédrico e, finalmente, por espécies com base na composição química. O esquema de classificação é baseado em detalhes de estrutura e também corresponde a uma sucessão de estágios de refinamento na identificação. A carga por unidade de fórmula,  $x$ , é a carga negativa líquida por camada, expressa como um número positivo. A carga líquida da camada negativa é equilibrada pelo material intercalar carregado positivamente.

#### 4.1.2.1 Caulinita

A estrutura unitária básica dos argilominerais consiste em folhas tetraédricas separadas por folha octaédrica, e pode variar conforme o grupo pertencente, modificando a quantidade das folhas tetraédricas e espaçamento basal, por exemplo. A Figura 6 ilustra um cristal de caulinita  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , com os parâmetros de célula unitária:  $a_0 = 0,517$  nm,  $b_0 = 0,898$  nm,  $c_0 = 0,735$  nm,  $\alpha = 91,68^\circ$ ,  $\beta = 105,12^\circ$ ,  $\gamma = 89,75^\circ$ , que é o mineral mais comum entre os filossilicatos do grupo caulim, que é construído pela extensão infinita da camada de estrutura básica ao longo do nível da camada (ou seja, o eixo a e o eixo b em um sistema de coordenadas retangulares) e o empilhamento repetitivo da camada da estrutura básica ao longo da direção perpendicular ao nível da camada (ou seja, o eixo c em um sistema de coordenadas retangular), e apresenta o espaçamento basal de  $\sim 7,2$  Å (Chouikhi *et al.*, 2019; Dai; Zhao, 2018; Richard; Rendtorff, 2019).

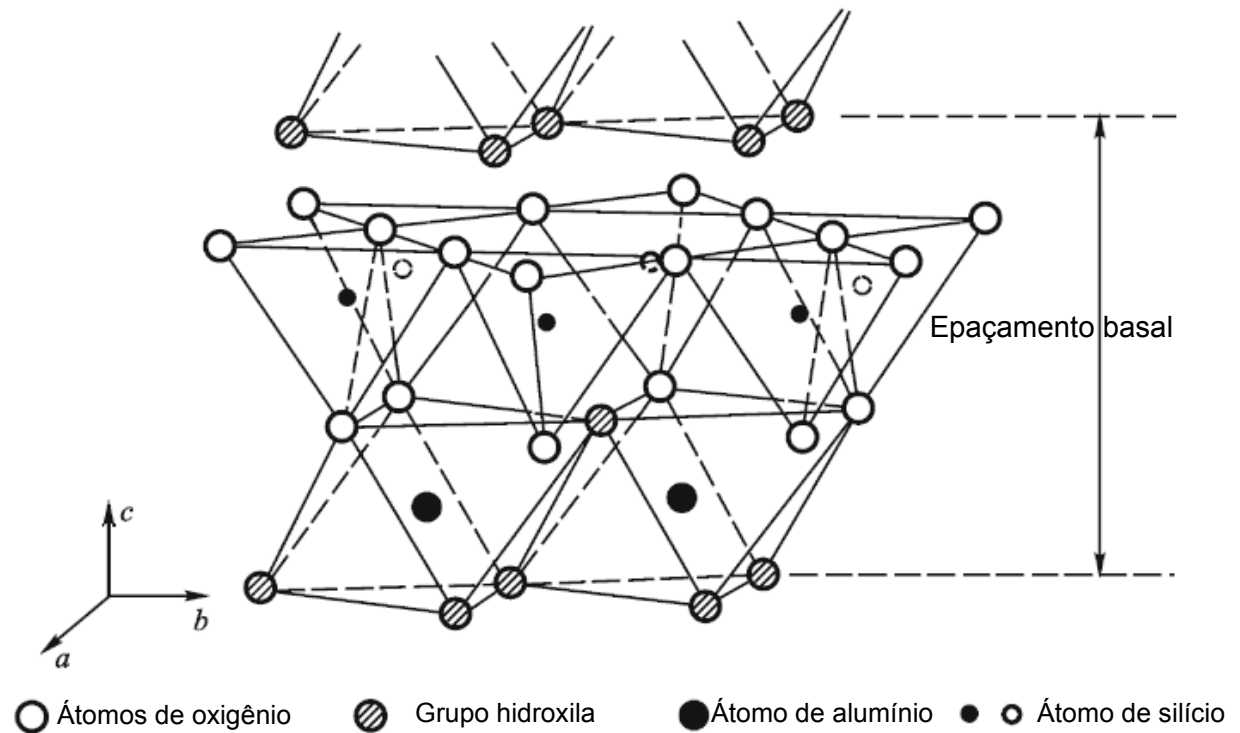
Na estrutura da caulinita, um lado da camada de cristal é composto apenas de átomos de oxigênio, enquanto o outro lado consiste apenas em grupos hidroxila. As camadas de cristal são fortemente unidas por ligações de hidrogênio e forças intermoleculares e, portanto, é difícil para a água entrar na estrutura cristalina (Lombardi *et al.*, 2002).

A substituição da rede é rara na caulinita. Substituição de rede se refere à substituição de átomos de silício no tetraedro de oxigênio e silício e átomos de alumínio no octaedro de alumina por outros átomos (geralmente átomos de metal com estado de valência inferior), como a substituição de átomos de silício por átomos de

alumínio e a substituição de átomos de alumínio por átomos de magnésio. A substituição da rede resulta no desequilíbrio da eletrovalência do cristal. Para equilibrar a eletrovalência, certas quantidades de cátions são necessárias na superfície do cristal. Esses cátions ligados para compensação de valência são trocáveis, então são chamados de cátions trocáveis (ou cátions de compensação). Como a substituição da rede ocorre raramente na caulinita, poucos cátions trocáveis existem em sua superfície de cristal (Dowty, 1987; Hendricks, 1942; Murray, 2006).

A caulinita é uma espécie de argila não expansiva, que pode ser entendida a partir de dois aspectos: a existência de ligações de hidrogênio entre as camadas de cristal e a raridade de cátions trocáveis nas superfícies dos cristais (Sivapullaiah, 2015).

Figura 6 - Estrutura cristalina esquemática da caulinita

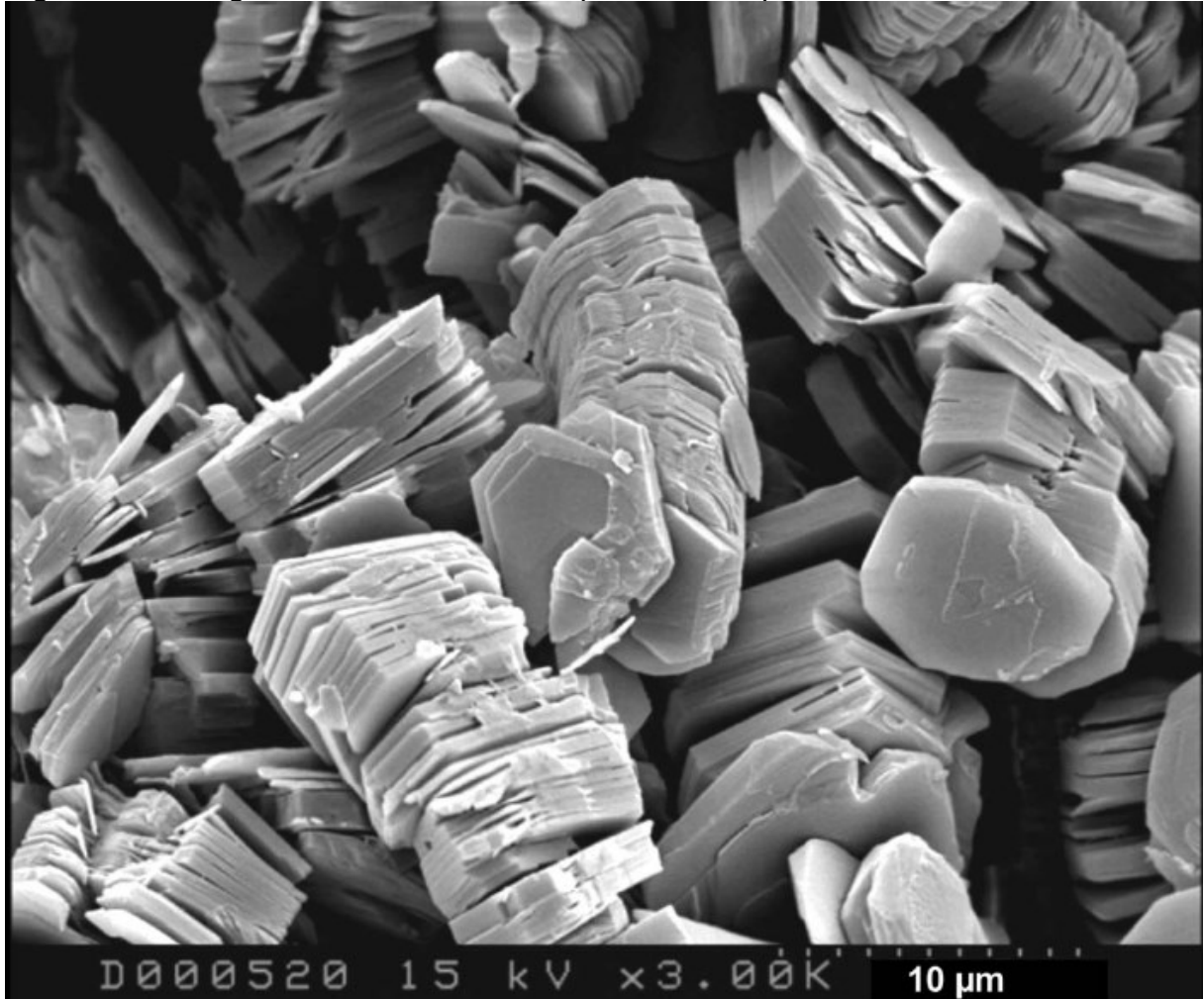


Fonte: Dai & Zhao, (2018)

Através da micrografia (Figura 7) é possível observar a morfologia da caulinita, que tem uma estrutura plana semelhante a placas e, conforme já apontado anteriormente, é composta por folhas alternadas tetraédricas e octaédricas unidas entre si. Assim, é possível observar o tamanho, a forma e o arranjo das partículas da caulinita, que normalmente estão em nanoescala e têm uma estrutura laminar de

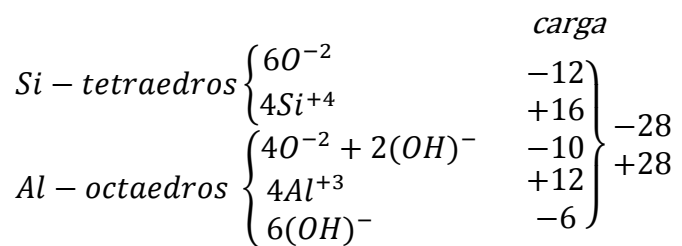
plaquetas pseudo hexagonais, normalmente inferior a 2  $\mu\text{m}$  (Awad *et al.*, 2017; Bobos *et al.*, 2001; Makó *et al.*, 2020).

Figura 7 - Micrografia da caulinita obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: Wilson; Wilson e Patey, (2014).

Conforme já observado, a caulinita é formada pela combinação de uma camada tetraédrica e uma octaédrica, sendo os planos atômicos na caulinita:



A caulinita é composta por folhas neutras, onde uma superfície possui íons (OH)<sup>-</sup> terminais, enquanto a superfície oposta tem íons O<sup>-2</sup>. Essas folhas são mantidas

firmemente juntas por ligações de hidrogênio entre os íons (OH)<sup>-</sup> na parte inferior de uma camada e os íons O<sup>-2</sup> na parte superior da camada adjacente (Hendricks, 1945). A caulinita atrai cátions externos apenas através das cargas negativas dos íons O<sup>-2</sup> expostos nas bordas das folhas estruturais. Por causa disso, o tamanho do grão afeta a capacidade de troca catiônica (Carroll, 1959).

Uma camada de caulinita não tem carga elétrica líquida e, portanto, não há grandes cátions (como cálcio, sódio ou potássio) entre as camadas, como acontece com a maioria dos outros minerais de argila. Isso explica a capacidade de troca iônica relativamente baixa da caulinita (Chi; Eggleton, 1999). Portanto, a caulinita tende a ter muita pouca substituição atômica e, com isso, não possui uma carga de camada permanente. Isso significa que não possui cátions interlamelares e exibe um comportamento não intumescente (Khalifa *et al.*, 2020).

#### **4.1.3 Argilas funcionalizadas**

Argilas modificadas ou funcionalizadas são argilas que foram alteradas na sua estrutura ou propriedades para melhorar as suas características e torná-las mais adequadas para aplicações específicas. Isso pode ser feito por meio de processos como hidratação, oxidação, ou outras técnicas de modificação da argila (Mangoni; Dias; Constantino, 2015).

Em um contexto global, a funcionalização de uma argila pode ser feita com uma variedade de grupos químicos, porém, quando se utiliza compostos orgânicos para essa finalidade, a argila é denominada organofílica (Chen; Yoon, 2005).

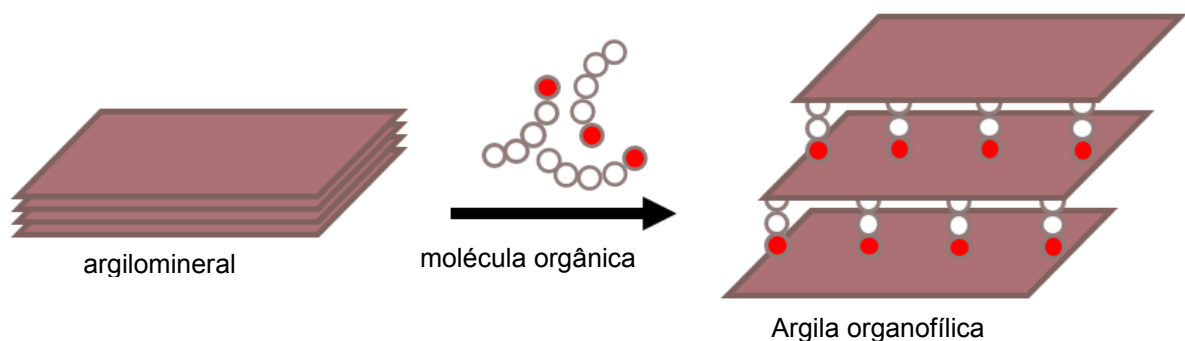
Portanto, argilas organofílicas são argilas com superfícies modificadas, que ampliam a gama de aplicação desses materiais. Suas principais aplicações, estão associadas a remediações ambientais (remoção de óleo da água e lama de perfuração de petróleo) e uso na indústria como compósitos poliméricos (Carvalho *et al.*, 2022; Kausar *et al.*, 2022; Koshy, 1993). Dentre as diversas técnicas utilizadas para modificação das argilas, destacam-se a troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, grafitação de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intrapartícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilominerais

esmetícticos e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (Paiva; Morales; Díaz, 2008).

Os estudos sobre a interação entre argilominerais e compostos orgânicos vêm sendo realizados a partir do início do século XX, cada vez mais numerosos e temáticos. As pesquisas sobre intercalação de moléculas orgânicas no espaço intercamadas de argilominerais começaram na década de 1920, após a introdução da difração de raios X em 1913 (Merinska *et al.*, 2002). Um dos primeiros artigos foi apresentado na década de 1930 sobre as reações de troca de bases de bentonita e sais de bases orgânicas (Smith, 1934). No entanto, as propriedades dos argilominerais adsorvidos por materiais orgânicos são conhecidas desde o primeiro uso de argilas pelo homem, por volta de 7.000 a.C. (Lagaly, 1984).

Para obter maior eficácia na modificação, é necessária uma ampliação do espaçamento basal (Figura 8). Devido a isso, estudos com argilominerais com tipo de camada 2:1 são mais usuais, em especial as esmectitas. Os argilominerais adsorvem os íons orgânicos, dando origem a espaçamentos basais maiores do que os mesmos argilominerais saturados com cátions menores, como cálcio ou hidrogênio (de Paiva; Morales; Valenzuela Díaz, 2008).

Figura 8 - Representação esquemática da estrutura das argilas organofílicas.



Fonte: adaptado de Rosa *et al.*, (2022).

Por outro lado, a caulinita, com tipo de camada 1:1, é amplamente utilizada na indústria de polímeros como carga, tendo o seu uso em compósitos polímero-argila muito menos comum, devido à dificuldade de expansão do seu espaçamento basal. Porém, os grandes depósitos desse argilomineral, com alto grau de pureza, apresentam um fator determinante nos estudos para funcionalização da caulinita (Mbey *et al.*, 2013).

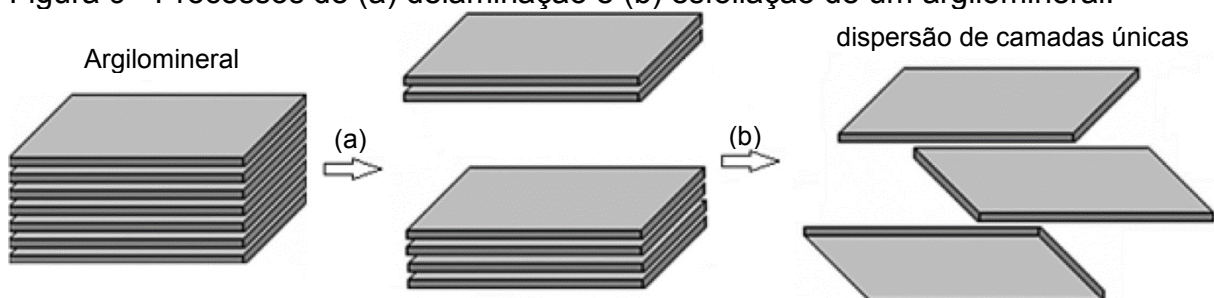
O processo de organofilização da caulinita ocorre por meio da delaminação das placas estruturais, que normalmente está associado a procedimentos térmicos ou mecanoquímicos, como moagem e intercalação, sendo esse segundo, a inserção e remoção de moléculas ou íons entre as camadas do mineral. Argilominerais apresentam substituição isomórfica, que pode resultar na substituição de Si por Al em uma camada tetraédrica ou Al por Mg na camada octaédrica, permitindo a intercalação de espécies iônicas (Choudhury, 2021).

#### 4.1.3.1 Delaminação

O termo delaminação é usado para indicar a separação entre as faces planas de camadas adjacentes, sem perder a orientação das camadas entre si. O termo esfoliação é usado quando, em algum ponto, nenhuma interação adicional ocorre entre as camadas individuais, que se tornam independentemente móveis em uma fase líquida, como observado na Figura 9 (Wypych; de Freitas, 2022).

A delaminação refere-se ao processo de separação das camadas cristalinas das argilas, resultando na obtenção de nanopartículas com estruturas bidimensionais (Letaief; Detellier, 2009). Esse fenômeno é de grande interesse devido às propriedades únicas e versáteis das nanopartículas de argila delaminada. Essas nanopartículas possuem uma alta relação área superficial-volume, proporcionando uma maior reatividade química e uma maior capacidade de absorção (Njuguna; Pielichowski; Desai, 2008; Zaman *et al.*, 2014). Além disso, a delaminação melhora as propriedades reológicas e mecânicas das argilas, tornando-as adequadas para uso em materiais compósitos (Mahmoud Zaghloul; Yousry Zaghloul; Yousry Zaghloul, 2021; Tarapow; Bernal; Alvarez, 2008).

Figura 9 - Processos de (a) delaminação e (b) esfoliação de um argilomineral.



Fonte: Wypych & de Freitas, (2022).

Tal separação pode ser alcançada através da troca de íons presentes nas camadas cristalinas das argilas. Isso envolve a substituição de íons presentes nas camadas internas por outros de menor tamanho, como íons amônio, por meio de processos de troca iônica em soluções adequadas (Daab *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019).

O desprendimento de folhas pode ser obtido por meio de tratamentos térmicos controlados. Ao aquecer as argilas a temperaturas específicas, ocorre a expansão das camadas cristalinas, levando à separação e delaminação das mesmas. O resfriamento subsequente fixa as camadas em uma posição delaminada (Sinha Ray; Okamoto, 2003).

As argilas também podem ser tratadas com agentes químicos específicos, como surfactantes ou solventes orgânicos, que promovem a separação das camadas cristalinas. Esses agentes químicos conseguem penetrar entre as camadas de argila e intercalar-se entre elas, levando à delaminação (Chalasan; Gupta; Vasudevan, 2013).

Em paralelo aos métodos químicos, tem-se os métodos mecânicos, que envolve a aplicação de forças intensas sobre as argilas, resultando em fratura e desintegração das camadas cristalinas. Na literatura, é reconhecido que a moagem de alta energia afeta a estrutura da argila induzindo a delaminação predominante das plaquetas nos estágios iniciais de degradação, quebrando as plaquetas e, finalmente, esmagando a estrutura nos estágios posteriores, levando à amorfização da estrutura (Čičel; Kranz, 1981; Dellisanti; Valdré, 2005; Sondi; Stubičar; Pravdić, 1997).

A delaminação, ou separação das partículas de caulinita em plaquetas finas, quando realizada por moagem ou agitação mecânica tradicional, envolve clivagem ao longo dos planos (001), fratura de plaquetas, degradação da estrutura cristalina da caulinita e, portanto, um aumento da área de superfície específica (Bundy; Ishley, 1991; Prasad; Reid; Murray, 1991).

#### *4.1.3.1.1 Moagem de alta energia*

A moagem de alta energia (MAE) é um processo que envolve o uso de moinho de bolas para moer materiais em pós finos, submicrométricos ou nanométricos. Esse procedimento tem sido estudado e aplicado em argilas,

oferecendo potenciais benefícios para o desenvolvimento e modificação dos materiais argilosos, visando atrair ganhos nas propriedades das argilas, promovendo mudanças estruturais, melhorando a reatividade e obtendo tamanhos de partículas mais finas (Dudina; Bokhonov, 2022).

A MAE é uma forma de modificar as condições nas quais as reações químicas geralmente ocorrem. Isso pode ser alcançado alterando a reatividade da argila moída por meio de ativação mecânica, que aumenta as taxas de reação, reduz a temperatura de reação dos pós moídos ou induz reações químicas durante a moagem (mecanoquímica). Esse processo também pode induzir transformações de fase em pós iniciais cujas partículas têm a mesma composição química, como amorfização ou transformações polimórficas de compostos, alterações de morfologia, geração e evolução de defeitos da estrutura cristalina (Dudina; Bokhonov, 2022; Sopicka-Lizer, 2010).

A MAE pode quebrar a estrutura da caulinita e ajudar na delaminação por meio da ativação mecânica, uma vez que o processo submete as partículas de caulinita a intensas forças mecânicas, como esmagamento, impacto e cisalhamento. Essa ativação mecânica leva a modificações estruturais na caulinita, incluindo a quebra de ligações entre as camadas e o rompimento da rede cristalina (Mañosa *et al.*, 2023).

Como ilustrado anteriormente, a delaminação refere-se à separação das camadas dentro da estrutura da caulinita, resultando na formação de plaquetas individuais ou flocos finos. A MAE pode auxiliar nessa etapa, quebrando parcialmente as ligações intercamadas e reduzindo as forças coesivas entre as camadas (Chen; Tremblay; Fauteux-Lefebvre, 2022). A delaminação aumenta a área superficial das partículas de caulinita e aumenta sua reatividade, tornando-as mais adequadas para diversas aplicações, como na produção de compósitos ou como cargas em matrizes poliméricas (Sun *et al.*, 2011).

Para o processo de organofilização ser completo, é necessário a inserção de moléculas entre as camadas da estrutura da caulinita, o que enfraquece as ligações entre as camadas e torna a estrutura mais suscetível à delaminação (Luo *et al.*, 2022), uma vez que o processo de moagem por si só não garante tal separação por completo.

#### 4.1.3.1.2 Intercalação

A intercalação de componentes orgânicos em argilas inorgânicas lamelares apresenta dupla função no processo de funcionalização, sendo inicialmente necessária para auxiliar a delaminação da estrutura do mineral e posteriormente na compatibilização de um material orgânico com um inorgânico (Alexandre; Dubois, 2000).

Argilas de silicato natural com estruturas em camadas têm principalmente uma natureza iônica e hidrofílica, levando assim ao inchaço da água. Tensoativos convencionais, como sais orgânicos de alquilamônio e fosfônio, têm sido utilizados para obter intercalação hidrofóbica via reações de troca iônica. A modificação química pode resultar no alargamento do *espaçamento d* e produzir propriedades organofílicas na argila (Chiu *et al.*, 2014).

A intercalação de caulinita é principalmente dificultada por fortes ligações de hidrogênio entre as camadas individuais do mineral de argila (Samyn; Schoukens; Stanssens, 2015), e é menos evidente do que para a montmorilonita (Sibold *et al.*, 2007), ou esmectita de expansão (Li *et al.*, 2010). A forte coesão entre as camadas de caulinita adjacentes resulta de sua estrutura assimétrica com siloxano de um lado e grupos de aluminol do outro, criando interações dipolo permanentes. Apenas certas moléculas e íons de ácidos orgânicos de cadeia curta com tamanho adequado podem penetrar na intercâmara e quebrar as ligações de hidrogênio. Um número limitado de solventes orgânicos dipolares, como dimetilsulfóxido (DMSO) (Adams, 1980), hidrazina (Kristóf *et al.*, 2002), formamida (Horváth *et al.*, 2005), N-metilformamida (Kelleher; Sutton; O'Dwyer, 2002), dimetil-formamida (Xie; Hayashi, 1999), acetamida (Olejnik; Posner; Quirk, 1970), ureia (Liu *et al.*, 2014) ou acetato de potássio (Frost *et al.*, 1999) podem ser intercalados diretamente e como co-intercalantes (Li *et al.*, 2009).

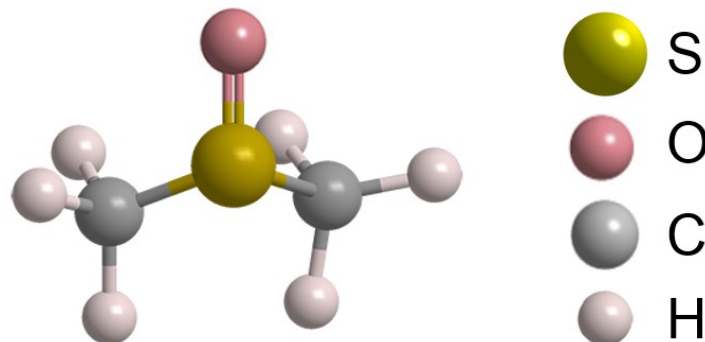
A intercalação completa da caulinita é obtida principalmente em combinação com processos mecanoquímicos (Makó *et al.*, 2013). As diferentes moléculas reativas podem ser classificadas de acordo com o mecanismo de interação por ligação de hidrogênio, formação de dipolo ou interações iônicas (Frost; Klopogge; Kristóf, 2002).

O DMSO ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) é uma molécula orgânica (Figura 10) altamente polar e um solvente aprótico dipolar (Thomas; Shoemaker; Eriks, 1966), que como observado anteriormente, é comumente utilizado na organofilização de caulinitas.

A caulinita apresenta espaço intercamada basal de 7,2 Å, e a intercalação com DMSO apresenta uma ampliação do espaço interplanar para 11,2 Å (de Faria *et al.*, 2009), sendo o DMSO amplamente utilizado como precursor para a síntese, via deslocamento molecular, de materiais que não podem ser intercalados diretamente (Tonlé *et al.*, 2007).

A intercalação de DMSO em uma caulinita é utilizada para conseguir o enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as camadas, na perspectiva de dispersão ou mesmo esfoliação da argila em materiais compósitos poliméricos (Mbey *et al.*, 2013).

Figura 10 - Representação esquemática da molécula de DMSO.



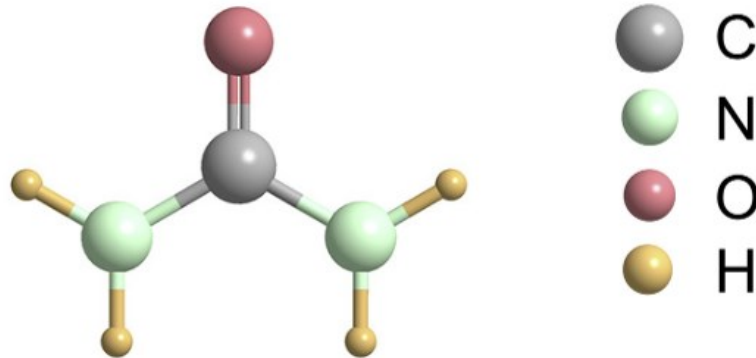
Fonte: adaptado de (Gajda; Katrusiak, 2009)

O diaminometanal (ureia; CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) também pode ser utilizada como um agente delaminador de argilas, em específico a caulinita, onde a intercalação pode induzir essa delaminação pela inserção de moléculas de ureia entre as camadas do argilomineral, fazendo com que as camadas se separem e formem plaquetas mais finas. Esse processo ocorre pois a ureia rompe as pontes de hidrogênio entre as camadas intermediárias de caulinita (Bundy, 1993; Chen; Tremblay; Fauteux-Lefebvre, 2022).

Por tanto, a molécula de ureia (Figura 11) atua no enfraquecimento das ligações de hidrogênio intercamadas, o que facilita a delaminação/esfoliação da caulinita (Elhadj; Perrin, 2021). Com isso, pontes de hidrogênio entre a ureia e os

grupos Si-O e AlOH da superfície intermediária da caulinita são formadas, levando à intercalação da ureia (Jikan *et al.*, 2017).

Figura 11 - Representação esquemática da molécula de ureia.



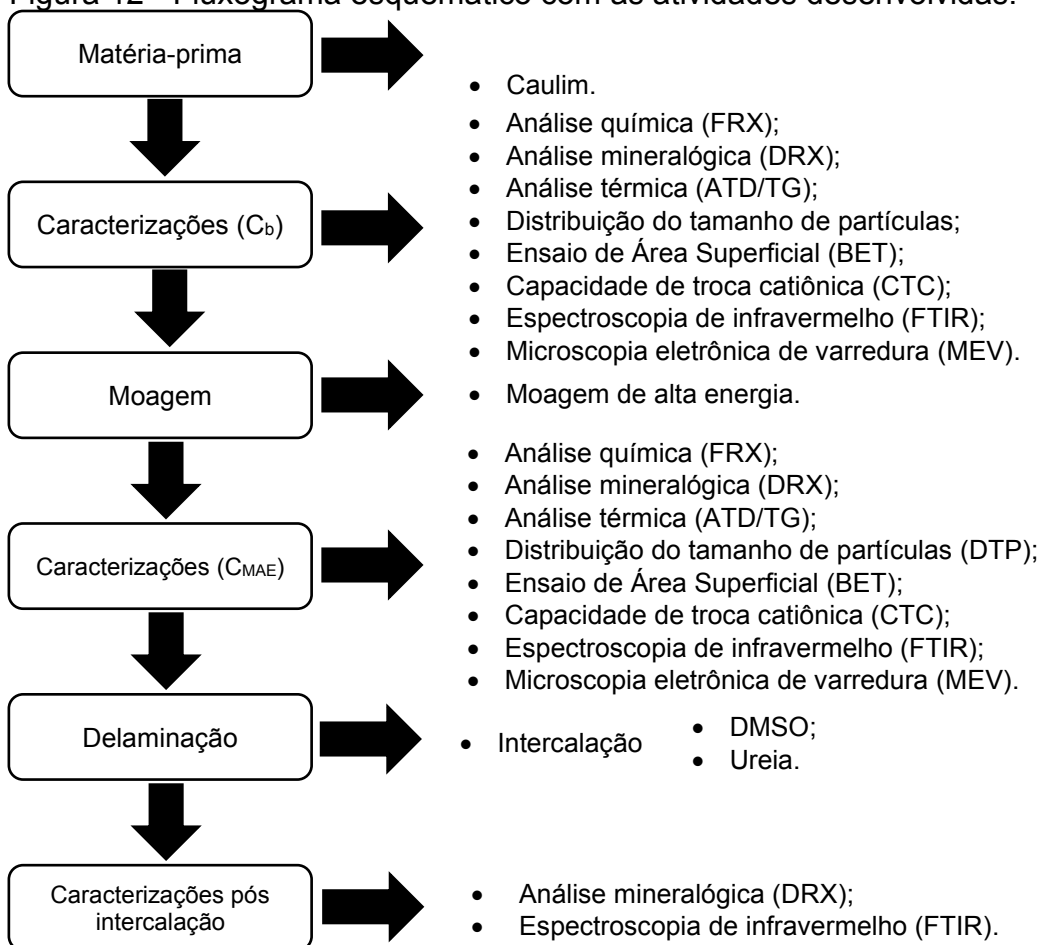
Fonte: Adaptado de (Meng *et al.*, 2021)

As pontes de hidrogênio entre a ureia e as superfícies de siloxano/alumina da caulinita ocorrem devido à interação entre o grupo carbonila ( $-C=O$ ) da ureia, que atua comoceptor de hidrogênio (H), com os grupos hidroxila nas superfícies da alumina. Por outro lado, o grupo amina ( $-NH_2$ ) da ureia atua como doador de hidrogênio, interagindo com oxigênios basais em superfícies de siloxano e/ou oxigênios de grupos hidroxila nas superfícies da alumina (Zhang *et al.*, 2017). Estudos também apontaram que a interação entre ureia e o caulim, vai depender do tamanho das partículas da matéria-prima (Husssein *et al.*, 2015).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 12 apresenta o fluxograma esquemático com as etapas realizadas nesse estudo. As ações foram conduzidas no Laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC) e os ensaios de BET e FTIR foram realizados na Central de Caracterização de Materiais (CECAM), do Instituto de Engenharia e Tecnologia (i·dt), ambos localizados no Parque Científico e Tecnológico (i-parque) da UNESC. Os ensaios de FRX, CTC e MEV foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDMC) do SENAI. A DTP foi realizada no Centro de Revestimentos Cerâmicos (CRC). E os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX) do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e a quantificação das fases e ATD/TG no Laboratório de Análise Estrutural e Microestrutural do Instituto Politécnico de Viana do Castelo (IPVC).

Figura 12 - Fluxograma esquemático com as atividades desenvolvidas.



Fonte: Autor, 2022.

## 5.1 MATÉRIA-PRIMA

Para a realização do estudo foi utilizado um caulim com alto teor de pureza (Esmalglass©). O caulim tem um grande potencial para uso em aplicações não tradicionais de alto valor agregado, pois a espécie mineral caulinita possui uma estrutura química que permite sua funcionalização, levando a uma variedade de aplicações potenciais (Detellier, 2018).

### 5.1.1 Moagem de alta energia

O processo de moagem foi conduzido de forma controlada para obtenção de um caulim de escala nanométrica ( $D_{90} \leq 1 \mu\text{m}$ ). Foi utilizado um agitador MasterMix e um moinho horizontal da marca Netzsch, modelo Discus 30, com revestimento de SiC (carbeto de silício) e esferas de zircônio estabilizado com cério de 0,4 mm de diâmetro e densidade de 3,8 kg (Netzsch Cerabeads), ocupando 65% do volume do moinho. Para realizar a moagem não foram adicionados aditivos, apenas água deionizada, para minimização das variáveis.

### 5.1.2 Caracterização da matéria-prima

Para avaliar as características do caulim estudado, foram realizados ensaios, tanto na sua forma bruta ( $C_b$ ), quanto após o processo de moagem de alta energia ( $C_{MAE}$ ), para verificar as alterações desse material após sua modificação física.

#### 5.1.2.1 Análise química

A análise dos óxidos presentes no caulim foi realizada por fluorescência de raios X (FRX). Esse é o ensaio químico mais utilizado em argilas (Pinter Junior *et al.*, 2022), e foi realizado por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXFR, Bruker, D8 advance). A perda ao fogo (P.F.) foi obtida a 1.000 °C. Essa análise pode auxiliar na identificação de impurezas, minerais acessórios ou adulterantes que possam estar presentes na amostra de caulim.

### 5.1.2.2 Análise mineralógica

A caracterização mineralógica, qualitativa e quantitativa, foi realizada combinando os resultados da difração de raios X (DRX) com o refinamento pelo método de Rietveld (Rietveld, 1969). Esse ensaio é realizado para identificação das fases cristalinas de argilas (Piccolo *et al.*, 2022), e foi realizado em um difratômetro Siemens (Bruker AXS, D-5000), radiação incidente Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), aceleração de 40 kV e 30 mA, intervalo  $2\theta$  de 3 a 75°, velocidade de 0,05° 1s<sup>-1</sup>. O software TOPAS, versão 5 (Bruker AXS, Karlsruhe, Alemanha) com abordagem de parâmetros fundamentais, foi utilizado para os refinamentos de Rietveld, usando-se para esse efeito os modelos estruturais dos ficheiros ICDD. Finalmente, para a quantificação da fase amorfa foi usado o método do padrão interno (Kern; Madsen; Scarlett, 2012; Riello, 2004), usando-se 15% de ZnO (óxido de zinco) com pureza conhecida de 99,0% (da Panreac). Essa análise permite obter informações sobre a estrutura cristalina do caulim bruto e avaliar o comportamento após processo de moagem de alta energia, onde é possível avaliar a modificação da superfície de difração, deslocamento ou alargamento dos picos de difração e aparição de picos adicionais (Bombazaro; Bernardin, 2022; Sánchez-Soto *et al.*, 2004).

O grau de cristalinidade também é um fator de grande relevância para a etapa de intercalação (Mbey *et al.*, 2020). O Índice de Hinckley (IH) (Hinckley, 1962) foi usado para descrever a cristalinidade e o grau de ordem/desordem da fase caulinita, utilizando as reflexões  $d_{110}$  e  $d_{111}$  localizadas no intervalo  $2\theta$  de 20 a 23°. O IH é determinado pela soma das alturas das reflexões (111) e (110) determinadas a partir do fundo interpico e pela altura da reflexão (110) do fundo geral. Essas reflexões são intensas e bem definidas quando a fase caulinita apresenta alto grau de ordenação. Quando a desordem aumenta, o número de reflexões diminui e as reflexões restantes se ampliam e diminuem de intensidade, indicando um menor grau de ordenação ou não ordenação. Valores de  $IH > 1,0$  indicam alta cristalinidade ou ordenação; entre  $0,5 < IH < 0,25$  são considerados baixos e  $IH < 0,25$  muito baixos (Bombazaro; Bernardin, 2022).

### 5.1.2.3 Análise térmica

A análise térmica auxilia na compreensão do comportamento térmico dos caulins, o que pode impactar significativamente suas propriedades e desempenho em diversas aplicações (Wang *et al.*, 2011). A análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das amostras foram realizadas em um analisador simultâneo (Netzsch 409 Jupiter F3, Alemanha), com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  em ar sintético, para verificação de possíveis alterações, eventualmente observadas na análise térmica, ocorridas pelo processo de moagem do caulim estudado.

### 5.1.2.4 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas de matérias-primas argilosas determinada por métodos de sedimentação apresentam valores mais precisos, devido às formas anisométricas das partículas.(Lehmann *et al.*, 2004). A distribuição de tamanho de partículas foi realizada pelo método de sedimentação (analisador SediGraph III Plus V1.00) por gravidade monitorada por raios X; e os cálculos com base na lei de Stokes (Stokes, 1844) e Beer (Beer, 1852). As análises foram realizadas no caulim bruto e na amostra pós moagem de alta energia, e pode mostrar a evolução das distribuições de tamanho de partícula cumulativa e por classes (intervalos).

### 5.1.2.5 Análise da área superficial específica

A realização de análises de superfície pode ajudar a determinar o uso de caulins para diversas aplicações. A determinação de área superficial específica foi determinada pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller), em um equipamento da marca Quantachrome modelo Nova 1200e, utilizando nitrogênio líquido como adsorbato, das amostras bruta e após a moagem de alta energia.

Os resultados tendem a complementar a distribuição do tamanho de partículas e, na tendência de apresentar uma área superficial mais alta em comparação com a caulinita não tratada ( $C_b$ ), indica a eficácia da ativação mecânica no aumento da área superficial.

#### 5.1.2.6 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é a capacidade total que um determinado material tem para conter cátions trocáveis (Chapman, 2016). A determinação da CTC foi realizada pelo método de espectroscopia de emissão óptica, das amostras de caulim bruto e alterado mecanicamente.

Para a análise da CTC foram identificados os elementos Na, K, Ca e Mg após preparação das amostras por diluição em água deionizada em grau mili-Q (Grau I, 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25 °C). Para a CTC o somatório dos elementos Na, K, Ca e Mg foi considerado em meq/100g.

Após a moagem de alta energia da caulinita, a CTC pode ser significativamente influenciada devido a mudanças na área superficial, carga superficial e estrutura cristalina.

#### 5.1.2.7 Espectroscopia de infravermelho

As diferenças estruturais do caulim podem ser detectadas pelo método espectroscópico. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR, aplicada à mineralogia da argila reside na sua capacidade de caracterizar o grupo funcional e a região de impressão digital de quantidades muito pequenas de amostras (Saikia; Parthasarathy, 2010). Essa análise foi realizada em um equipamento Shimadzu IR Prestige-21, na forma de pó por ATR diretamente sobre a amostra. O intervalo avaliado foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e com uma velocidade de 0,2  $\text{cm}/\text{s}$ .

#### 5.1.2.8 Microscopia eletrônica de varredura

Para verificação dos cristais que compõem o caulim, usa-se a análise microestrutural por meio de microscopia eletrônica de varredura, MEV (Murray, 2000). Essa análise foi realizada em um equipamento Jeol JSM 6390, com sonda de espectroscopia de dispersão de energia (EDS), fornecendo a composição química elementar qualitativa da amostra, para verificação da alteração mecânica ocorrida pelo processo de MAE. Para a análise as amostras foram recobertas com ouro.

## 5.2 DELAMINAÇÃO

A MAE é uma técnica que aplica forças intensas no material resultando na fratura e desintegração das camadas cristalinas. Como esse processo de modificação física é insuficiente para realizar a delaminação, moléculas orgânicas foram intercaladas, que visam forçar a quebra das ligações entre as placas da caulinita.

### 5.2.1 Intercalação

A intercalação foi observada sob as duas condições, no caulim bruto e após o processo de moagem de alta energia, com intuito de verificar o comportamento de forma isolada.

O processo de intercalação foi desenvolvido com base no método adaptado descrito por Zhang *et al.*, (2014), e para uma maior confiabilidade, experimentos fatoriais  $2^k$  foram aplicados (Tabela 2), alterando as variáveis de intercalação, como a molécula intercaladora, o tempo de agitação e a massa de caulim. Os compostos químicos selecionados foram o DMSO (99,9%, Synth©, PA-ACS, P.M.:78,13) e ureia (Dinâmica©, PA-ACS, P.M.: 60,06) por terem apresentado resultados satisfatórios em estudos anteriores (Elhadj; Perrin, 2021; Mbey *et al.*, 2013; Paiva; Monte; Falcão, 2005; Zhu; Yan; Chen, 2012), e também por serem não tóxicos e de baixo custo. O tempo de agitação variou entre 12 e 24 horas, e a massa do caulim entre 10 e 50 g, baseado em estudos anteriores (Leal *et al.*, 2021; Makó; Kovács; Kristóf, 2019; Zhang *et al.*, 2017). Esses estudos também mostraram um melhor comportamento da intercalação a 60 °C, sendo fixado todos experimentos a essa temperatura.

Inicialmente foram preparadas soluções dos agentes de intercalação em béqueres de vidro de 200 mL. Para o DMSO foram 90 mL deste agente com 10 mL de água deionizada. Para a ureia foram 50 g desta com 50 mL de água deionizada. Estas soluções foram utilizadas para a intercalação dos caulins  $C_b$  e  $C_{MAE}$ .

Após a mistura, as dispersões das soluções de DMSO e ureia com o caulim bruto e MAE foram separadas por centrifugação (Centrifugador Excelsa 2 Fanem, modelo 205N, nº TC3193) por 10 min, lavadas 2× com etanol (92,3° INPM) e secas em estufa (marca Gigante) a 60 °C durante 24 h. As amostras obtidas foram maceradas em almofariz de porcelana e passadas em peneira #325 mesh (45 µm).

Tabela 2 - Matriz de dados do planejamento experimental fatorial  $2^k$  para análise dos parâmetros intercalação

Experimento	Níveis			Fatores		
				Molécula	Tempo (h)	Massa da argila (g)
1	-1	-1	-1	Ureia	12	10
2	+1	-1	-1	DMSO	12	10
3	-1	+1	-1	Ureia	24	10
4	+1	+1	-1	DMSO	24	10
5	-1	-1	+1	Ureia	12	50
6	+1	-1	+1	DMSO	12	50
7	-1	+1	+1	Ureia	24	50
8	+1	+1	+1	DMSO	24	50
9 (central)	-1	0	0	Ureia	18	30
10 (central)	+1	0	0	DMSO	18	30

Fonte: Autor (2023)

## 5.2.2 Caracterização pós-intercalação

### 5.2.2.1 Difração de raios X

Com o ensaio de difração de raios X pode-se observar a intensidade e posição dos picos e assim avaliar a abertura do espaçamento basal e comprovar a eficácia da intercalação molecular (Gao *et al.*, 2012). Esse ensaio foi realizado nos experimentos intercalados, em um difratômetro Siemens (Bruker AXS, D-5000), radiação incidente Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), aceleração de 40 kV e 30 mA, intervalo  $2\theta$  de 3 a 28°, velocidade de 2°/min.

A intercalação geralmente produz mudanças bem definidas no padrão de difração de raios X da caulinita. Isto pode ser facilmente observado para a reflexão 001, alterando para ângulos de difração mais baixos devido ao seu valor característico de espaçamento  $d$  de 7,2 Å, expandindo-se para acomodar o material intercalado (Fafard, 2018).

A fim de se avaliar o aumento da distância interplanar basal dos experimentos, usou-se a Lei de Bragg, de acordo com a Equação 1 (Bragg; Bragg, 1913).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$d$  = espaçamento basal (Å);

$\theta$  = ângulo de incidência em relação ao plano considerado;

$n$  = ordem de difração (1);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente (Cu K $\alpha$  = 1,54 Å).

A extensão da reação é geralmente relatada como uma razão conhecida como “relação de intercalação” (também chamada de grau de reação), que é estimada usando as intensidades da razão de pico da reflexão 001 modificada em comparação com a intensidade da caulinita residual não modificada, obtida pela Equação 2 (Wiewiora; Brindley, 1969). A relação assume o mesmo grau de orientação das partículas para as fases expandida e não expandida (Mbey *et al.*, 2013, 2020).

$$RI = \left( \frac{l_{m(001)}}{l_{m(001)} + l_{o(001)}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$RI$  = Relação de Intercalação;

$l_{o(001)}$  = Intensidade de pico residual original;

$l_{m(001)}$  = Intensidade de pico deslocado observada para o material funcionalizado.

#### 5.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho

A análise obtida por espectroscopia de infravermelho auxilia em estudos de argilas organofílicas, fornecendo informações detalhadas da estrutura interlamelar (Paiva; Morales; Díaz, 2008). A avaliação das amostras intercaladas foi realizada sob as mesmas condições do item 5.1.2.7.

## 6 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

#### 6.1.1 Análise química

A análise química do caulim estudado (Tabela 3), se comparado a um caulim teórico ( $\text{SiO}_2$ : 46,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 39,8; P.F.: 13,9) (Murray, 2006), mostra valores bastante aproximados. Entende-se que os demais óxidos presentes, em forma de contaminantes, com teor total somado  $<1\%$  não apresentam riscos ao estudo, dos quais tiveram uma variação pouco relevante ( $<0,5\%$ ) associado ao erro.

A variação causada pelo aumento de 0,6% de  $\text{SiO}_2$  e 0,7% na P.F., bem como a redução de 1,7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode estar associada à exposição dos grupos aluminol durante o processo de moagem.

Tabela 3 - Análise química obtida por FRX das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ ).

M.P.	Óxidos (%)			
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	P.F.	outros
$C_b$	46,0	39,4	13,7	0,9
$C_{MAE}$	46,6	37,7	14,4	1,3

P.F.: Perda ao fogo (1.000 °C)

M.P.: Matéria-prima

Fonte: Autor (2023)

#### 6.1.2 Análise mineralógica

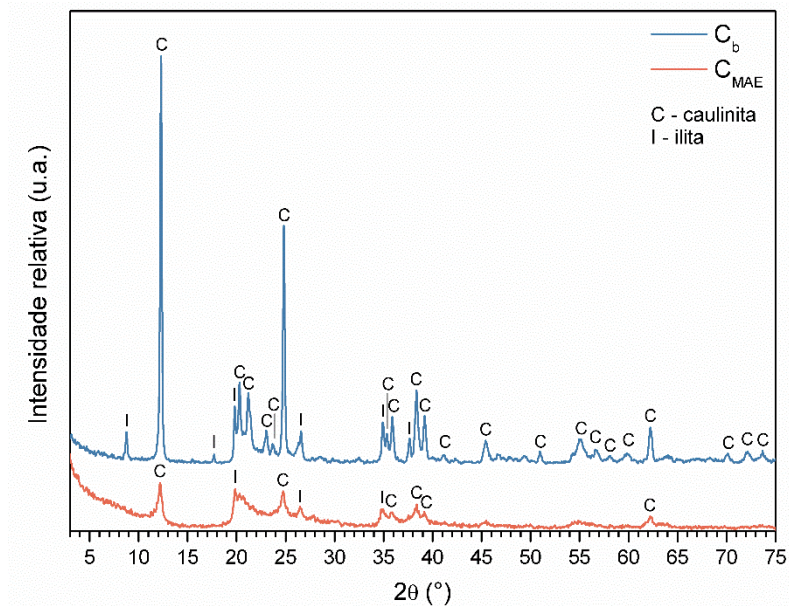
Os óxidos dos elementos químicos, apontados na análise de FRX, em sua forma mais estável, estão presentes nas fases cristalinas, e podem ser visualizados na Figura 13. É possível identificar a presença majoritária do argilomineral caulinita (ICDD n. 14-164  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) que é a base dos caulins, e foi possível observar a presença de ilita (ICDD n. 29-0370  $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ ).

De acordo com o Índice de Hinckley, o grau de cristalinidade das amostras estudadas pode ser descrito como alta cristalinidade para  $C_b$  (IH=1,32) e baixa cristalinidade para  $C_{MAE}$  (IH=0,30). A amorfização da caulinita e da ilita está associada ao aparecimento de um halo centrado em torno de ângulos 20 e 30° 2 $\theta$ ,

correspondendo ao material amorfo (Derouiche; Baklouti, 2021), que foi acentuado com o processo de moagem.

A Tabela 4 ilustra a quantificação obtida por Rietveld. É possível observar um aumento no teor de fase amorfa após a moagem (+28,46%), o que indica a ruptura da estrutura cristalina original da caulinita e a formação de uma fase amorfa. Com isso, há a diminuição do teor de caulinita (-29,11%), e um fato que chama atenção, foi no aumento da fase ilita (+5,67). Supõe-se que durante o processo de MAE, com a decomposição da caulinita, uma parte da mesma transforma-se em metacaulinita e outra parte converte-se em ilita. A ilita pode ser considerada uma fase intermediária, caracterizando-se por uma estrutura mineralógica ligeiramente mais desordenada em comparação com a caulinita

Figura 13 - Análise mineralógica obtidas por DRX das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ).



Fonte: Autor (2024)

Tabela 4 - Quantificação mineralógica obtida por refinamento de Rietveld das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ ).

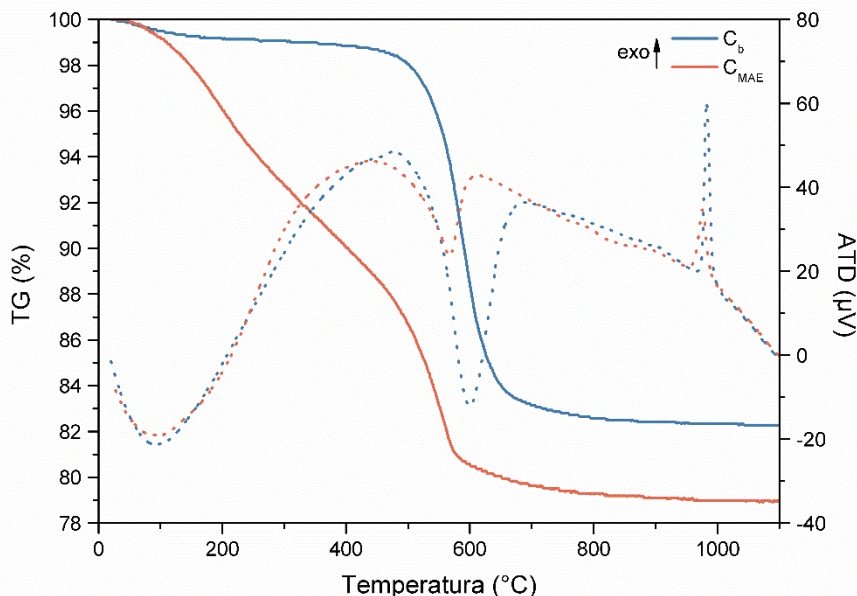
Fases (%)	$C_b$	$C_{MAE}$
Caulinita	64,45	35,34
Ilita	6,22	11,89
Fase amorfa	29,32	52,78

Fonte: Autor (2024)

### 6.1.3 Análise térmica

A análise térmica das amostras estudadas (Figura 14) ilustra que para  $C_b$  as curvas se mostraram típicas para caulins (Chakraborty, 2014; Liu; Liu; Hu, 2015; Ptáček *et al.*, 2010), tendo até 300 °C uma perda de ~0,92% com pico endotérmico em 96,35 °C, associado à liberação da água superficial (Ilić *et al.*, 2016; Maruoka *et al.*, 2023). Entre 300 e 800 °C houve uma perda de 16,50% com pico endotérmico a ~600 °C, que é atribuída ao processo de desidroxilação da caulinita (Păcurariu; Lazău; Lazău, 2017; Tassongwa *et al.*, 2017).

Figura 14 - Análises térmicas das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ).



Fonte: Autor (2023)

— TG --- ATD

Para  $C_{MAE}$  a liberação da água superficial se inicia de forma instantânea, apresentando até 200 °C uma perda de 3,96% com pico endotérmico a 97,4 °C, que após o processo de moagem apresentou uma maior estabilidade térmica, sofrendo perda de água por decomposição de grupos hidroxila em uma única etapa a aproximadamente 570 °C, apresentando uma perda de 16,77%, entre 200 e 800 °C. Sugere-se que para essa perda, o processo de moagem foi capaz de expor as hidroxilas aluminol da caulinita, razão pela qual foram liberadas com menos energia (Leonel *et al.*, 2014). Dentro desse intervalo ainda foi possível observar um pico

endotérmico em 566,89 °C podendo estar associado à desidroxilação da caulinita e formação do metacaulim (Guatame-García *et al.*, 2018; Katayama *et al.*, 2014; Maruoka *et al.*, 2023; Sahnoune *et al.*, 2012). Correlacionando com os dados obtidos por difração de raios x, com a análise térmica, a perda de massa na faixa de temperatura de 200-500 °C, que como já citado pode estar atribuída à desidroxilação antecipada de grupos OH presentes na caulinita parcialmente desestruturada, apresentam características semelhantes à ilita (Marsh *et al.*, 2018).

Por fim, um pico exotérmico a 980 °C em ambas amostras está relacionado à decomposição térmica dos minerais de caulim, da qual resulta o metacaulinita, que posteriormente cristaliza numa nova fase, habitualmente denominada por mulita I (Comin *et al.*, 2021; Stone, 1952). A intensidade desse pico foi menor para C<sub>MAE</sub>, sugerindo que metacaulinita está mais desestruturado/desorganizado e por isso a cristalização da mulita I é mais difícil, ou seja, formando menor quantidade de mulita.

#### 6.1.4 Distribuição do tamanho de partículas

As distribuições de tamanho de partícula (Figura 15) e diâmetros médios (Tabela 5) apresentam o resultado da moagem do caulim estudado (C<sub>b</sub>). Essa análise mostra a eficácia do processo mecânico, deixando a granulometria do material em D<sub>90</sub><1 µm, havendo uma alteração de 11,5× após a moagem.

Observou-se que a moagem de alta energia desempenhou um papel crucial no refinamento da distribuição de tamanho e da morfologia do caulim. A moagem é uma etapa que tende a aumentar a área superficial da argila, podendo ser fundamental no seu processo de funcionalização. Observa-se que o material <1 µm passou de <9% para >90%, reduzindo cerca de 83% o D<sub>médio</sub>. Também é importante salientar que o processo de ativação mecânica tende a levar à amorfização do caulim (Óze; Makó, 2023), como foi observado na difração de raios X (Figura 13).

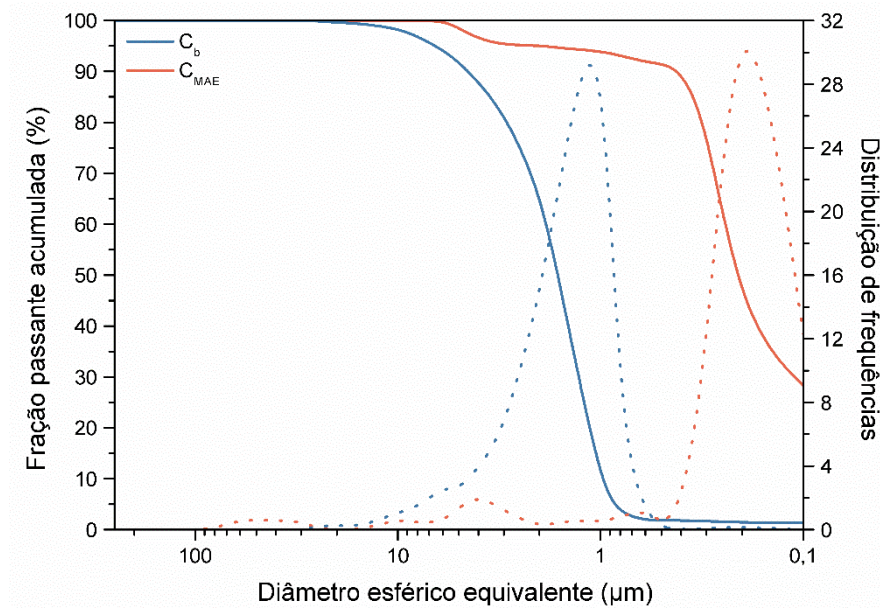
Tabela 5 - Distribuição granulométrica e diâmetro médio das partículas das amostras de caulim bruto (C<sub>b</sub>) e caulim-MAE (C<sub>MAE</sub>).

M.P.	D <sub>90</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>20</sub> (µm)	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>médio</sub> (µm)	%< 10 µm	%< 1 µm
C <sub>b</sub>	4,49	1,60	1,18	1,02	1,10	98	9
C <sub>MAE</sub>	0,39	0,22	0,18	0,18	0,18	100	94

Fonte: Autor (2024)

M.P.: Matéria-prima

Figura 15 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ )



Fonte: Autor (2024)

— Fração passante acumulada - - - Distribuição de frequências

### 6.1.5 Análise da área superficial específica

A determinação da área superficial das amostras estudadas (Tabela 6) mostra um aumento significativo após o processo de moagem, passando de 8 para 145 m<sup>2</sup>/g, ou seja, aumenta cerca de 18× mais.

Destaca-se que os valores de área superficial específica da caulinita estão comumente compreendidos entre ~10 e 50 m<sup>2</sup>/g (Uehara; Gillman, 1981; Yong; Mohamed; Warkentin, 1992).

A área superficial pode influenciar significativamente a funcionalização das argilas, fornecendo mais locais para interação com moléculas funcionais. Uma maior área superficial permite maior contato entre a argila e os agentes funcionalizantes, aumentando a eficiência do processo de funcionalização. Esta área superficial aumentada pode levar a melhores propriedades de adsorção, estabilidade e resistência das suspensões de argila funcionalizadas. Além disso, uma área superficial maior pode facilitar a formação de redes tridimensionais e maior agregação, que são cruciais para melhorar as propriedades reológicas da argila (Khan *et al.*, 2023; Mohammed *et al.*, 2021; Sarkar *et al.*, 2023).

Tabela 6 - Análise da área superficial das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ).

M.P.	$C_b$	$C_{MAE}$
Área superficial ( $m^2/g$ )	8	145

Fonte: Autor (2023)  
M.P.: Matéria-prima

### 6.1.6 Capacidade de troca catiônica

Os valores para a capacidade de troca catiônica (CTC) das amostras de caulim bruto e pós MAE (Tabela 7) indicam que houve um aumento de 0,56 para 4,64 meq/100g após a moagem. A CTC da caulinita depende fortemente do tamanho da partícula (espessura e diâmetro no plano (001)) e do valor do pH (Mitchell; Soga, 2005; Yong; Mohamed; Warkentin, 1992) e essas cargas aumentam à medida que o diâmetro da caulinita diminui (Chi; Eggleton, 1999).

Grupos hidroxila expostos ao longo das faces de alumina da caulinita também podem ser capazes de trocar íons  $H^+$  por alguns cátions. As cargas faciais totais de alumina são maiores quando menos camadas de caulinita estão ligadas entre si. Além disso, uma carga permanentemente negativa ao longo das faces da sílica pode resultar da substituição de íons  $Al^{3+}$  por íons  $Si^{4+}$  dentro da rede cristalina (Chi; Eggleton, 1999; Coles; Yong, 2002), embora esta fonte de carga seja considerada mínima (Bohn; McNeal; O'Connor, 1985). Em um estudo anterior sobre MAE em caulim, Bombazaro e Bernardin, (2022) sugerem que a alteração na CTC pode ser devida à liberação de íons  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  durante a moagem. É importante ressaltar que os valores típicos de CTC para a caulinita vão até 15 meq/100g (Coles; Yong, 2002; Grim, 1968; Hussin; Rahman; Ibrahim, 2018). A pureza do material estudado pode estar associada a baixa CTC em relação a variação natural da caulinita, não indicando nenhuma substituição isomórfica detectável. (Chi; Eggleton, 1999).

Tabela 7 - Análise da capacidade de troca catiônica (CTC) das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ).

M.P.	Capacidade de Troca de Cátions (meq/100g)				
	CTC $Na^+$	CTC $K^+$	CTC $Ca^{2+}$	CTC $Mg^{2+}$	CTC Total
$C_b$	0,20	0,06	0,10	0,20	0,56
$C_{MAE}$	1,98	1,18	0,86	0,63	4,64

Fonte: Autor (2023)

### 6.1.7 Espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de caulim estudadas (Figura 16) ilustra as bandas e o grau de absorbância, com a possível influência da moagem.

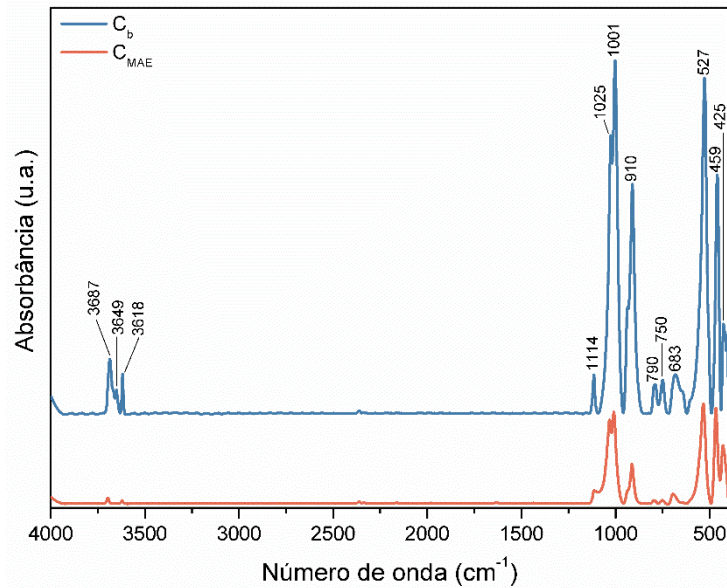
Um espectro típico de caulim mostra quatro bandas, em 3697, 3669, 3645 e 3620  $\text{cm}^{-1}$  (Saikia; Parthasarathy, 2010). Quando essas bandas características estão bem definidas, a estrutura da caulinita está ordenada, e quando a banda em 3669  $\text{cm}^{-1}$  desaparece, a estrutura da caulinita fica desordenada e mais fácil de desidratar (Bich, 2005).

Nas amostras foram observadas bandas em torno de 3669 e 3620  $\text{cm}^{-1}$ , que podem estar associadas às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (OH). A intensidade e o número de onda específico destas bandas podem fornecer informações sobre a concentração e o ambiente dos grupos hidroxila no material analisado (Tironi *et al.*, 2012).

No contexto dos argilominerais, a vibração de estiramento Al-O-H é observada na faixa de 1200-700  $\text{cm}^{-1}$  (Jozanikohan; Abarghooei, 2022). Ainda conforme os autores, a banda observada em  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$  está atribuída à interferência muito possivelmente relativa às vibrações de estiramento das ligações silício-oxigênio (Si-O), já a banda observada na faixa de 914-936  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de flexão Al-OH da caulinita e o duplete em 780-798  $\text{cm}^{-1}$  é devido às ligações de ponte intertetraédricas Si-O-Si em  $\text{SiO}_2$ . Por fim, as bandas de absorbância entre 430 - 530  $\text{cm}^{-1}$  podem estar associadas às vibrações de flexão de Si-O e de flexão de Al-O-Si (Diko; Ekosse; Ogola, 2015).

Pode-se observar de forma bastante clara que houve uma redução no grau de absorbância após o processo de moagem. A literatura (Liang; Li; Fang, 2023) traz comprovações que a alteração mecânica pode modificar a estrutura e a composição do caulim, levando à redução do grau de absorção. Com isso, crê-se que a amorfização obtida pela moagem de alta energia influenciou no espectro de infravermelho, causando alterações nas bandas de estiramento da hidroxila O-H (Derouiche; Baklouti, 2021). Estudos (Aglietti; Porto Lopez; Pereira, 1986; Hlavay, 1978) descrevem que os grupos OH são irreversivelmente deslocados durante um processamento mecânico, como observado na análise térmica (Figura 14).

Figura 16 - Análise de FTIR das amostras de caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ ).



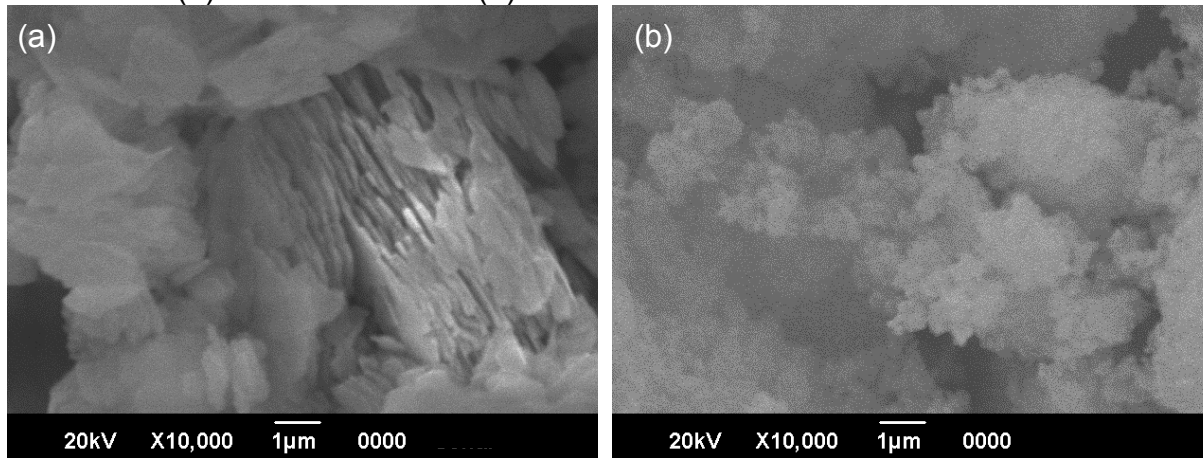
Fonte: Autor (2023)

### 6.1.8 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do caulim bruto ( $C_b$ ) e MAE ( $C_{MAE}$ ) são apresentadas na Figura 17. Partículas características em forma de placa decorrentes da estrutura lamelar dos cristais de caulinita foram dominantes em  $C_b$ . A morfologia das partículas de caulim mudou com o processo de moagem; portanto, a imagem de MEV do pó moído exibiu partículas aglomeradas, que foram plausivelmente formadas pela delaminação da estrutura da caulinita (Figura 17b). Observa-se que após a MAE as partículas tornaram-se mais arredondadas em forma e menores em tamanho. A literatura (Őze; Makó, 2023) ilustra que com a moagem prolongada, a coalescência e a aglomeração são mais prevalentes do que a fratura das partículas, de modo que uma fração significativa das partículas se tornam agregados com superfícies porosas.

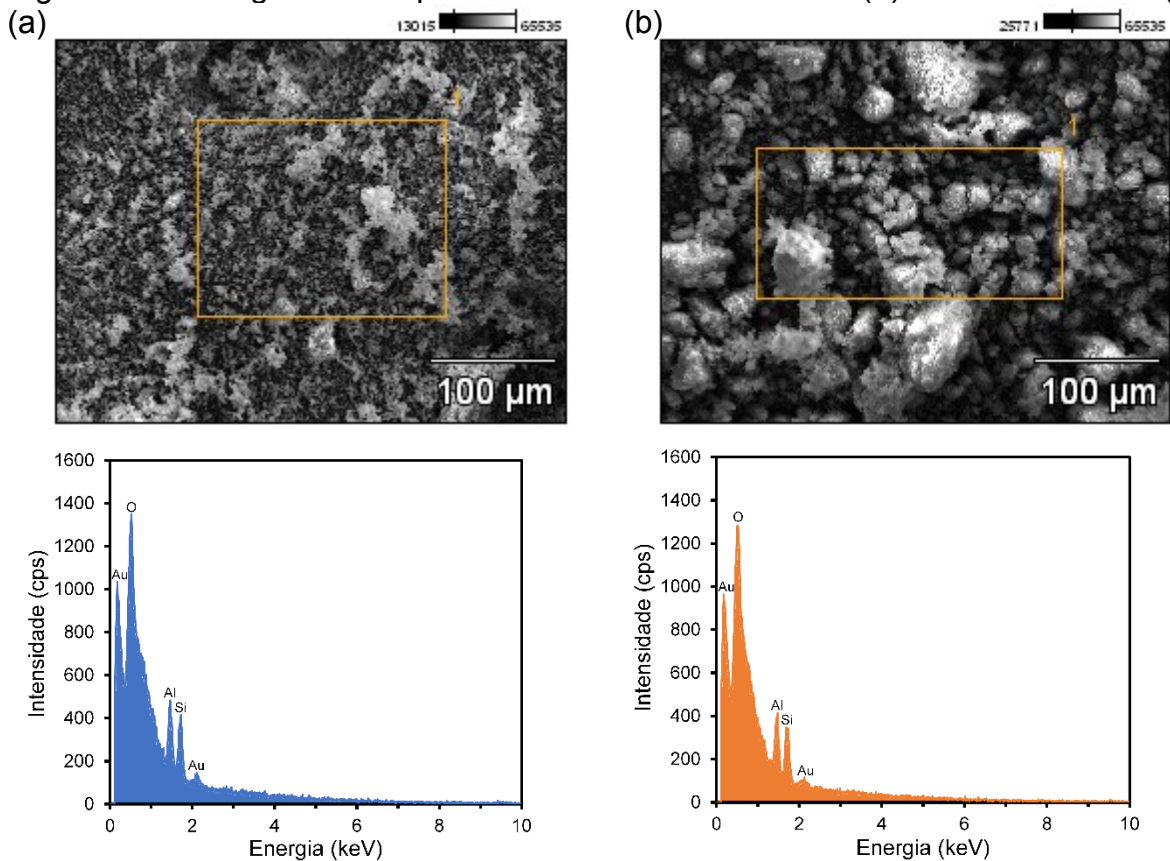
A ativação mecânica causou a delaminação da caulinita e, portanto, a quebra de sua estrutura. A literatura (Derouiche; Baklouti, 2021) ilustra que o processo de delaminação ocorre com o aquecimento pontual, resultando em desidroxilação parcial. Após a combinação de unidades OH, a água formada adsorveu e coordenou os locais altamente surfactantes da caulinita delaminada, do qual o formato esférico das partículas era consequência da combinação das partículas delaminadas (Gonzalez Garcia; Ruiz Abrio; Gonzalez Rodriguez, 1991).

Figura 17 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do caulim bruto (a) e no caulim-MAE (b).



Fonte: Autor (2023)

Figura 18 - Micrografias e espectro de EDS do caulim bruto (a) e no caulim-MAE (b).



Fonte: Autor (2023)

As micrografias e espectro de EDS das amostras estudadas (Figura 18) mostram que o  $C_b$  se apresenta de forma mais pulverizada e em contrapartida o  $C_{MAE}$  está mais aglomerado, consequência do processo de moagem. Pode-se observar o

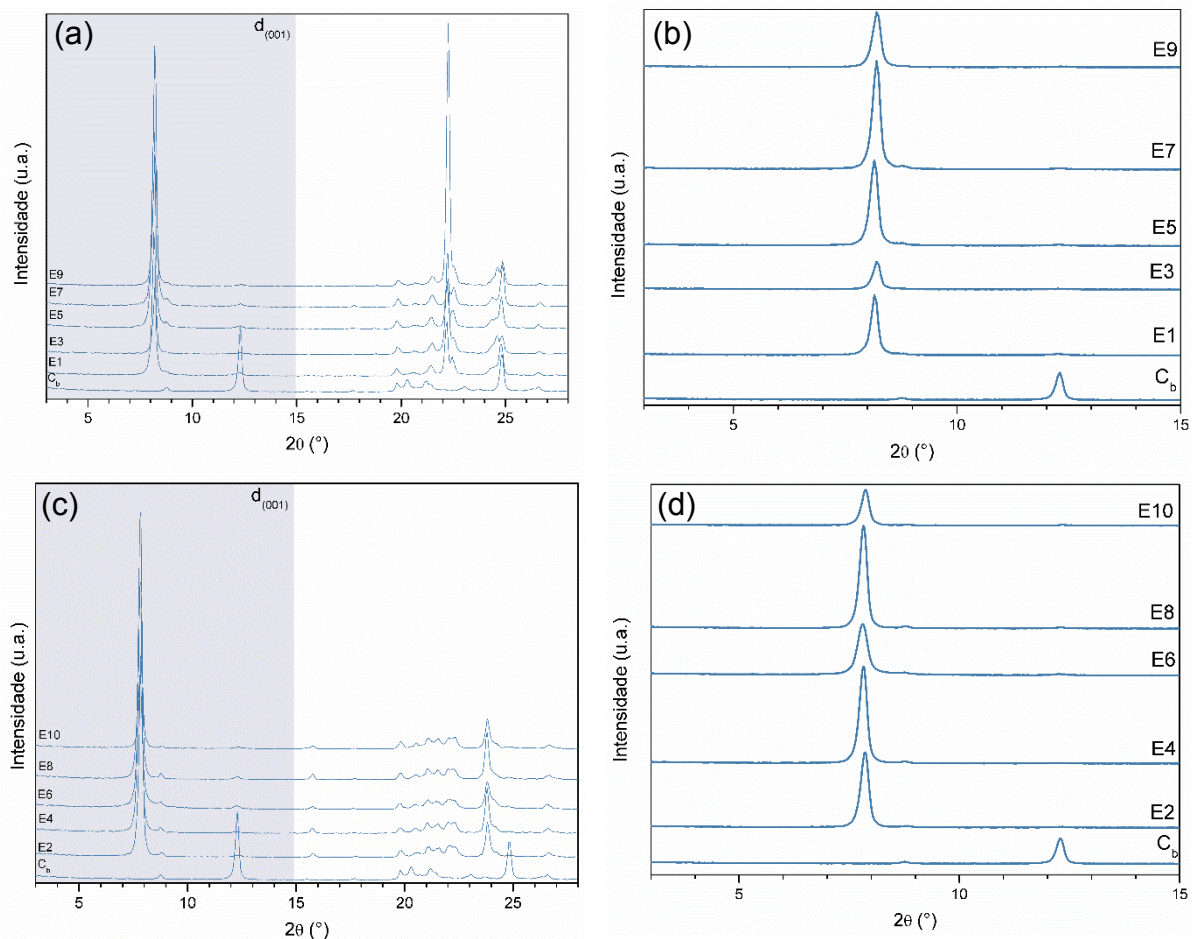
mesmo comportamento para ambas amostras, com a presença de Al+Si, elementos base da caulinita, em quantidades semelhantes (intensidade dos picos de EDS idêntica).

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO PÓS-INTERCALAÇÃO

### 6.2.1 Difração de raios X

A Figura 19 ilustra as análises mineralógicas por difratometria de raios X dos experimentos realizados no C<sub>b</sub>, intercalados com ureia (a, b) e com DMSO (c, d).

Figura 19 - Análise mineralógica dos experimentos realizados no caulim bruto (C<sub>b</sub>) intercalado com ureia (a - b) e DMSO (c - d).



Fonte: Autor (2024)

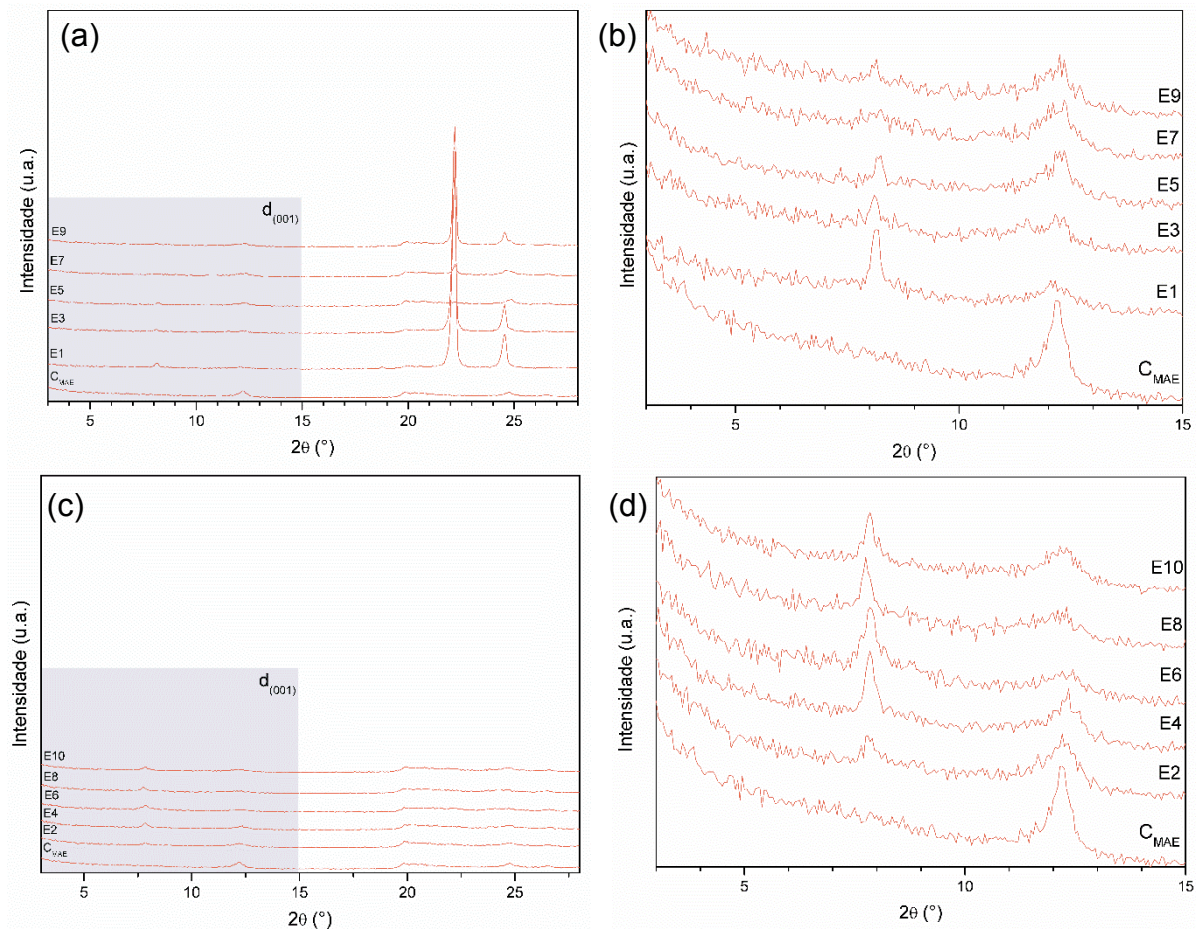
Para os experimentos intercalados com ureia, é possível observar na Figura 19a o deslocamento dos picos d(001) da caulinita ( $\sim 12,3^\circ 2\theta$ ), que está

associado ao aumento do espaçamento basal ( $d$ ) e também foi possível observar o aparecimento de novos picos, que muito possivelmente são da ureia, que é um material que pode cristalizar (Madhurambal; Mariappan, 2010; Thendral; Mariappan; Selvarajan, 2016). Já para o DMSO (Figura 19c) não se obteve o aparecimento de novos picos, entretanto, foi observado também o deslocamento dos picos da caulinita. Para ambos os casos, observa-se a manutenção do pequeno pico  $d(001)$  referente a illita ( $\sim 8,8^\circ 2\theta$ ), mostrando que não teve deslocamento.

As Figura 19b e Figura 19d mostram de forma mais detalhada o deslocamento do pico  $d(001)$  da caulinita para ambas as moléculas estudadas.

A Figura 20 por sua vez ilustra as análises mineralógicas por difratometria de raios X dos experimentos realizados no  $C_{MAE}$ , intercalados com ureia (a, b) e com DMSO (c, d).

Figura 20 - Análise mineralógica dos experimentos realizados no caulim MAE ( $C_{MAE}$ ) intercalado com ureia (a - b) e DMSO (c - d).



Fonte: Autor (2024)

Como já discutido anteriormente, o processo de moagem amorfizou o material, o que fica evidenciado também nessas difratometrias. Observa-se na Figura 20a o aparecimento de novos picos, que podem estar associados à presença da ureia, o que não acontece na intercalação de DMSO (Figura 20c).

As Figura 20(b, d) ilustram de forma mais pontual o deslocamento dos picos  $d(001)$  da caulinita, para ambas as moléculas intercaladoras. Foi possível observar que mesmo menos intensas, houve o deslocamento, mostrando que também ocorreu intercalação no material pós MAE. Observa-se também os picos remanescente em  $\sim 12,3^\circ 2\theta$ , que pode estar relacionado a frações de caulim não intercaladas.

A Tabela 8 mostra os valores encontrados para aumento do espaçamento basal ( $d$ ) dos experimentos que ocorreram por meio do deslocamento dos picos, e também o teor da relação de intercalação ( $RI$ ).

Tabela 8 - Espaçamento basal ( $d$ ) e relação de intercalação ( $RI$ ) dos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ )

Experimento	$C_b$		$C_{MAE}$	
	$d$	$RI$	$d$	$RI$
E1	10,85	68,55	10,85	9,43
E2	11,23	74,40	11,34	7,32
E3	10,77	50,47	10,90	7,23
E4	11,31	78,56	11,26	10,54
E5	10,85	75,72	10,74	6,34
E6	11,37	66,15	11,26	10,29
E7	10,80	79,79	10,67	6,24
E8	11,26	79,56	11,40	9,90
E9	10,75	66,81	10,85	6,99
E10	11,26	57,60	11,26	8,96

Fonte: Autor (2024)

Para a intercalação das moléculas, o aumento do espaçamento basal da caulinita foi de  $7,2\text{Å}$  para  $\sim 10,8\text{Å}$  (ureia) e para  $\sim 11,3\text{Å}$  (DMSO). Esses valores também foram observados por estudos de Zhang *et al.*, (2017), Seifi *et al.*, (2016), Mahdavi; Abdul; Khanif, (2014), Valášková *et al.*, (2007) e Makó *et al.*, (2009) para a ureia e Zhang *et al.*, (2015), Mbey *et al.*, (2020), Fang; Huang; Wang, (2005), (Mbey *et al.*, 2013), de Macêdo Neto *et al.*, (2023) e de Faria *et al.*, (2009) para o DMSO.

As taxas de intercalação calculadas estão entre 50 e 80% para os experimentos em  $C_b$  e <10% para a  $C_{MAE}$ . Alguns fatores podem estar ligados a essa variação, onde para as amostras de mesma granulometria, as condições de preparo provavelmente determinam as relações de intercalação (Mbey *et al.*, 2013), já a diferença entre as amostras do material bruto ( $C_b$ ) e pós moagem ( $C_{MAE}$ ) pode estar relacionada à cristalinidade do material (Mbey *et al.*, 2020).

Fica exposto que a amorfização tem impacto direto na intercalação de moléculas orgânicas, afetando na efetividade dessa etapa. Apesar disso, ao considerar que o espaçamento basal ( $d$ ) permaneceu constante para ambas as condições, supõe-se que o caulim após moído necessitou de menor taxa de intercalação para alcançar resultados semelhantes a um caulim mais ordenado.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para validar os resultados obtidos para  $d$  e  $RI$ . O nível de confiança foi fixado em 95%. Foram considerados o menor valor  $p$  e o maior valor  $F$  que são indicativos de maior confiabilidade e significância respectivamente. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) também foi analisado.

Para a avaliação do espaçamento basal, a análise de variância (Tabela 9) apontou o modelo sem interação com maior confiabilidade (menor valor  $p$ ), ilustrando que a molécula foi o fator determinante para aumentar a distância entre planos atômicos, o que ficou evidenciado também no gráfico de Pareto (Figura 21).

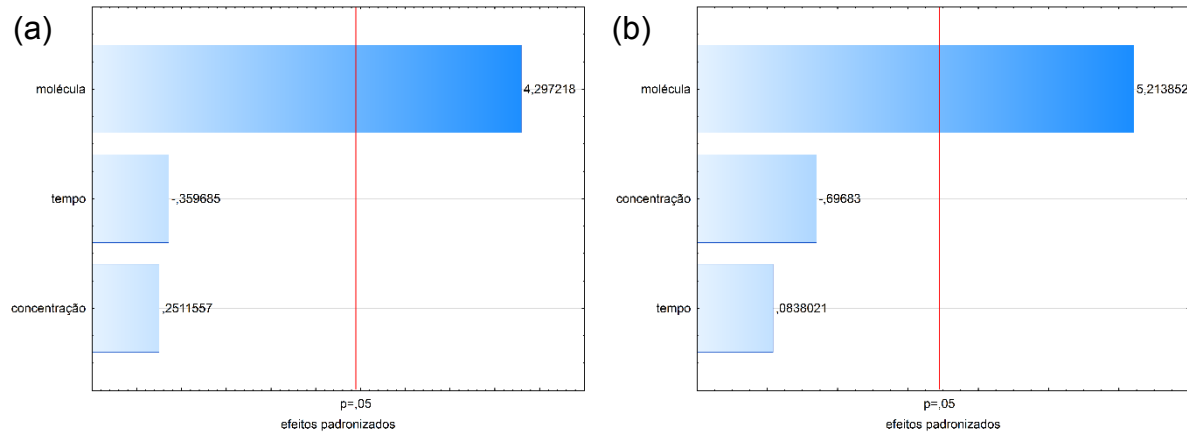
Tabela 9 - Análise de variância para o aumento do espaçamento basal ( $d$ ) nos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ )

	Fator	SQ	V	MQ	F	p	$R^2$
$C_b$	Molécula	0,443	1	0,443	18,466	0,005	0,757
	Tempo	0,003	1	0,003	0,129	0,731	
	Massa	0,002	1	0,002	0,063	0,810	
	Erro	0,144	6	0,024			
	Total SQ	0,591	9				
$C_{MAE}$	Molécula	0,534	1	0,534	27,184	0,002	0,822
	Tempo	0,0001	1	0,0001	0,007	0,936	
	Massa	0,010	1	0,010	0,486	0,512	
	Erro	0,118	6	0,020			
	Total SQ	0,661	9				

Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor;  $R^2$ : ajuste.

Fonte: Autor (2024)

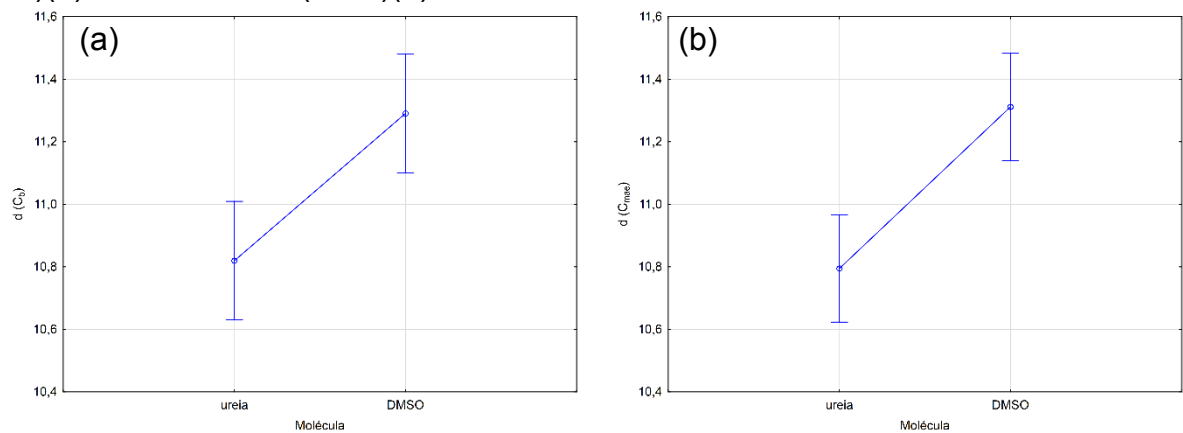
Figura 21 – Gráfico de Pareto relativo à avaliação do espaçamento basal ( $d$ ) dos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ )(a) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ )(b)



Fonte: Autor (2024)

Dentre as moléculas, o DMSO foi que apresentou maior espaçamento basal, como é possível observar no Gráfico de médias marginais e limites de confiabilidade na Figura 22.

Figura 22 – Gráfico de médias marginais e limites de confiabilidade (95%) relativo à avaliação do espaçamento basal ( $d$ ) dos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ )(a) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ )(b)



Fonte: Autor (2024)

Para a avaliação do espaçamento basal ( $d$ ), o modelo sem interação apresentou maior confiabilidade, o que por meio da Equação 3, consegue-se reproduzir as condições do  $C_b$  (Equação 4) e  $C_{MAE}$  (Equação 5), onde  $\beta_0$  é a média geral de interação,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  são os coeficientes para os efeitos da molécula ( $M$ ), do tempo ( $T$ ) e da massa ( $m$ ) nos experimentos, e por fim,  $\varepsilon$  é relativo ao erro.

$$d = \beta_0 + \beta_1 M + \beta_2 T + \beta_3 m + \varepsilon \quad \text{Equação 3}$$

$$d = 11,0 + 0,47 M + 0,05 \quad \text{Equação 4}$$

$$d = 11,0 + 0,52 M + 0,06 \quad \text{Equação 5}$$

A análise de variância para a razão de intercalação (*RI*) é mostrada na Tabela 10. Para  $C_b$  foi analisado o modelo de interação tripla, com verificação da curvatura e o efeito da interação 1\*2\*3 ignorada. A análise da curvatura mostra se a transição do nível mais baixo ao nível mais alto dos fatores é linear ou quadrática, o que não é o caso para a *RI* do  $C_b$ . Muito embora o valor de *p* não apresentou a confiabilidade de 95%, o coeficiente de determinação ficou superior a 0,9. Neste caso, os resultados experimentais ajustam-se ao modelo utilizado ( $R^2 \sim 1,0$ ), mas os fatores não são significativos a 95%. Provavelmente as condições experimentais apresentaram grande variabilidade, mais significativas que os níveis dos fatores utilizados, resultando em um  $p > 0,05$ . O gráfico de Pareto (Figura 23a) mostra que todos os fatores e interações não têm significância a nível de  $p < 0,05$ . Porém, a interação entre o tipo de molécula e a massa de caulim (1\*3) mostra uma confiabilidade de 89% ( $p = 0,11$ ), com tendência de reduzir a relação de intercalação.

Já nos experimentos realizados na amostra pós moagem ( $C_{MAE}$ ), foi possível observar uma tendência às moléculas serem determinantes na razão de intercalação. Para essas amostras, o modelo mais adequado foi o de interação tripla, desconsiderando a interação entre o tempo de reação e a massa do caulim (2\*3), sem análise da curvatura. Houve confiabilidade de 95% para o tipo de molécula, sendo o único fator significativo para a relação de intercalação com o caulim MAE, com coeficiente de determinação  $\sim 0,9$ . O gráfico de Pareto (Figura 23b) relativo à relação de intercalação para  $C_{MAE}$  comprova essa relação.

Somente o gráfico de médias marginais e limites de confiabilidade (Figura 24) para a  $C_{MAE}$  são significativos, e mostram que o DMSO resultou na maior razão de intercalação.

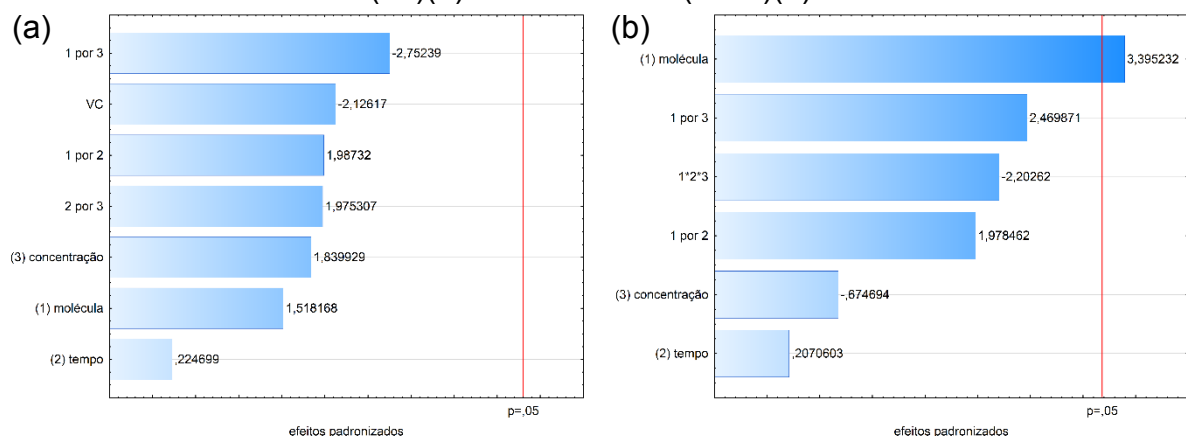
Tabela 10 - Análise de variância para a relação de intercalação (*R*) nos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ ) e caulim MAE ( $C_{MAE}$ )

	Fator	SQ	V	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
$C_b$	VC	142,725	1	142,725	4,521	0,167	0,928
	(1) Molécula	72,768	1	72,768	2,305	0,268	
	(2) Tempo	1,594	1	1,594	0,050	0,843	
	(3) Massa	106,882	1	106,882	3,385	0,207	
	1 por 2	124,692	1	124,692	3,949	0,185	
	1 por 3	239,179	1	239,179	7,576	0,111	
	2 por 3	123,189	1	123,189	3,902	0,187	
	Erro	63,144	2	31,572			
	Total SQ	874,173	9				
$C_{MAE}$	(1) Molécula	9,707	1	9,707	11,528	0,043	0,899
	(2) Tempo	0,036	1	0,036	0,043	0,849	
	(3) Massa	0,383	1	0,383	0,455	0,548	
	1 por 2	3,296	1	3,296	3,914	0,142	
	1 por 3	5,137	1	5,137	6,100	0,090	
	1*2*3	4,085	1	4,085	4,852	0,115	
	Erro	2,526	3	0,842			
	Total SQ	25,172	9				

Onde: SQ: Soma dos quadrados; v: Variância (Graus de Liberdade); MQ: Médias quadráticas; F: F-valor; p: p-valor; R<sup>2</sup>: ajuste; VC: verificação de curvatura.

Fonte: Autor (2024)

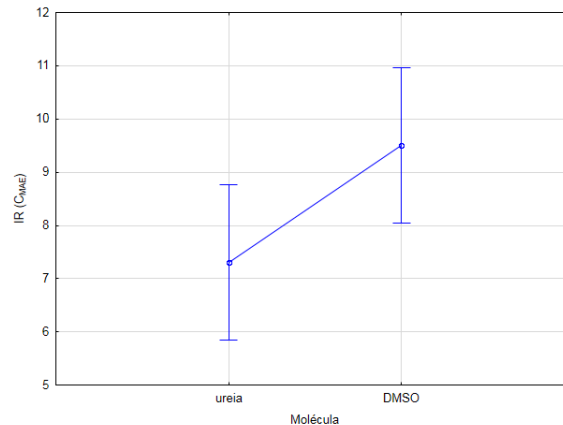
Figura 23 – Gráfico de Pareto relativo à relação de intercalação (*R*) dos experimentos efetuados no caulim bruto ( $C_b$ )(a) e caulim-MAE ( $C_{MAE}$ )(b).



VC: verificação de curvatura

Fonte: Autor (2024)

Figura 24 – Gráfico de médias marginais e limites de confiabilidade (95%) relativo à relação de intercalação ( $RI$ ) do experimento efetuado no caulim MAE ( $C_{MAE}$ )



Fonte: Autor (2024)

Para a avaliação da relação de intercalação ( $RI$ ) por sua vez, o modelo interação tripla apresentou maior confiabilidade, e a Equação 6, é possível reproduzir as condições do  $C_{MAE}$  (Equação 8), onde  $\beta_0$  é a média geral de interação,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  são os coeficientes para os efeitos da molécula ( $M$ ), do tempo ( $T$ ) e da massa ( $m$ ) nos experimentos,  $\beta_4$ ,  $\beta_5$ ,  $\beta_6$  e  $\beta_7$  são os coeficientes das interações entre as variáveis e por fim,  $\varepsilon$  é relativo ao erro. Nesse caso, para  $C_b$  não há o desenvolvimento da equação, pois não houve um fator com confiabilidade estatística.

$$RI = \beta_0 + \beta_1 M + \beta_2 T + \beta_3 m + \beta_4 (M \times T) + \beta_5 (M \times m) + \beta_6 (T \times m) + \beta_7 (M \times T \times m) + \varepsilon \quad \text{Equação 6}$$

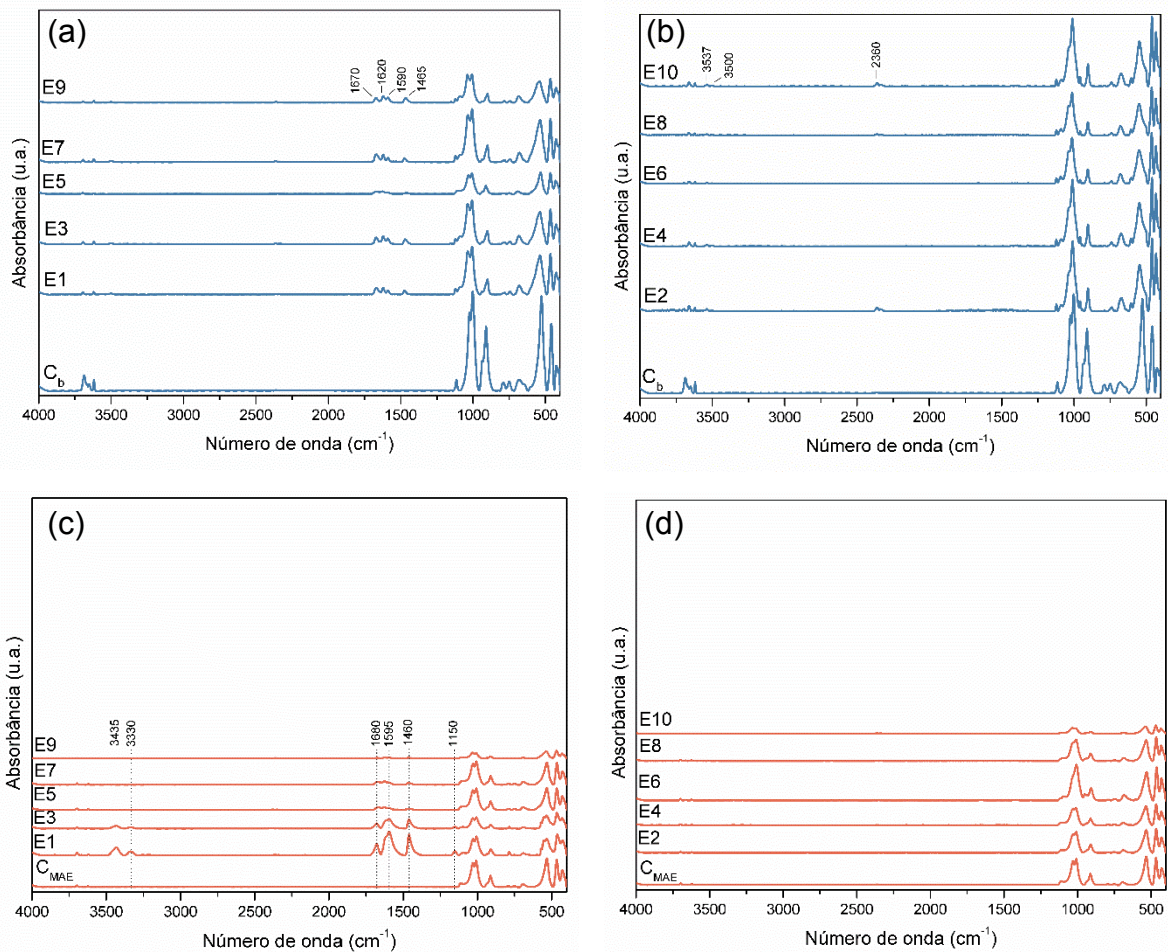
$$RI = 8,3 + 2,20 \times M + 0,32 \quad \text{Equação 7}$$

### 6.2.2 Espectroscopia de infravermelho

Novas bandas foram encontradas após o processo de intercalação, como é possível observar na Figura 25. A banda na região de  $2360 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao  $\text{CO}_2$  adsorvido (Leal *et al.*, 2021). Bandas largas adicionais de caulinita em  $3435 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao alongamento de H-O-H em superfícies externas (Seifi *et al.*, 2016). A banda em  $3330 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao trecho CH de um alcino terminal. A banda  $3500 \text{ cm}^{-1}$  por sua vez está associada ao estiramento O-H característico para o grupo dos álcoois (Singh *et al.*, 2016). A banda de  $3537 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de

estiramento OH, sendo característica do estiramento dos grupos hidroxila (OH) (Vijayaragavan *et al.*, 2013). Já a banda na região de  $1670\text{ cm}^{-1}$  está associada às vibrações de alongamento do grupo carbonila (C=O) em compostos como ácidos carboxílicos, ésteres e amidas (Lorenz-Fonfria, 2020), e a banda  $1620\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada aos compostos nitrogênio-oxigênio (nitratos orgânicos) (Nandiyanto; Oktiani; Ragadhita, 2019). A banda na região de  $1595\text{ cm}^{-1}$  é resultado das vibrações dos movimentos de flexão dos grupos  $\text{NH}_2$  (Liu *et al.*, 2014). A banda de  $1150\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de estiramento do CO, que é indicativa da presença de ligações CO, muitas vezes associadas a compostos como ésteres, éteres ou álcoois (Ramlli; Bashirah; Isa, 2018). Essas novas bandas apresentadas, são associadas à presença das moléculas de ureia e DMSO, o que comprova que houve intercalação destas moléculas nas amostras de caulim bruto e moído por alta energia.

Figura 25 - Análise de FTIR dos experimentos realizados no caulim bruto intercalado com ureia (a) e DMSO (b) e no caulim MAE intercalado com ureia (c) e DMSO (d).



Fonte: Autor (2024)

## 7 CONCLUSÃO

O processo de moagem efetivamente alterou a estrutura do caulim estudado. Na análise de distribuição do tamanho de partículas o  $D_{90}$  das amostras estudadas passou de  $4,49 \mu\text{m}$  ( $C_b$ ) para  $0,39 \mu\text{m}$  ( $C_{MAE}$ ), chegando nos valores  $<1 \mu\text{m}$  que eram esperados após a moagem de alta energia (MAE). Esse processo aumentou mais de  $18\times$  a área superficial do material estudado, passando de 8 para  $145 \text{m}^2/\text{g}$ . A quebra de estrutura alterou a cristalinidade do material, ficando mais amorfa como observado na difração de raios x, e também na morfologia, onde as tradicionais placas da estrutura lamelar das argilas sumiram, dando lugar a aglomerados, porém, a espectroscopia de dispersão de energia apresentou a mesma presença de Si+Al na superfície do material. Por meio da quantificação das fases obtidas pelo método de Rietveld, observou-se comprovadamente que o teor de fase amorfa aumenta ( $\sim 28\%$ ) com o tratamento mecânico, diminuindo o percentual do argilomineral caulinita ( $\sim 29\%$ ) que se desestrutura durante o processo de moagem. Outro fator de grande relevância, está no aumento da fase ilita ( $\sim 5\%$ ), onde a hipótese sugere que durante a MAE uma fração significativa da caulinita se decompõe, com alguma transição para a fase amorfa (metacaulinita) e uma parte se transformando em ilita. Essa transformação é vista como uma fase intermediária, onde a ilita é considerada mineralogicamente como uma forma de caulinita mais desestruturada, com uma estrutura um pouco mais desordenada em comparação à caulinita. Esta hipótese está alinhada com as alterações observadas na curva de análise termogravimétrica (TG) da amostra  $C_{MAE}$ , particularmente a significativa perda de massa entre  $200\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ , que poderia ser atribuída à liberação precoce de águas (grupos OH) da caulinita parcialmente desestruturada, dos quais se assemelham a ilita na análise de DRX. A quebra da estrutura do caulim também ficou evidenciada no ensaio de FTIR, com a minimização da intensidade nas bandas dos grupos OH, que foram irreversivelmente deslocados durante o processamento mecânico, e na análise térmica que apresentou a perda instantânea de massa.

O processo de intercalação foi avaliado sob diferentes aspectos. No ensaio de FTIR dos experimentos, observou-se a presença de bandas características, como as atribuídas ao  $\text{CO}_2$  adsorvido, ao alongamento de H-O-H em superfícies externas, e às vibrações de estiramento de grupos funcionais como CO, OH e  $\text{NH}_2$ , evidenciam

a incorporação das moléculas de ureia e DMSO nas estruturas das amostras intercaladas.

Já por meio da análise mais aprofundada dos resultados de DRX, pode-se tirar algumas observações. O deslocamento do pico 001 da caulinita no eixo  $2\theta$  indica que efetivamente houve intercalação orgânica, visando o aumento do espaçamento basal ( $d$ ) do experimento, sendo o principal objetivo da organofilização. A caulinita que possui naturalmente um  $d$  de 7,2 Å, após o desenvolvimento dos experimentos chegou-se em um  $d$  de ~10,8Å (ureia) e ~11,3Å (DMSO), valores comumente encontrados na literatura. Esses resultados foram obtidos entre 12 e 24 horas, contrastando com o típico período de 48 horas a 7 dias relatado na literatura. Curiosamente, esses resultados não foram influenciados pelo processo de moagem, onde ficou comprovado que a MAE não foi determinante para auxiliar a abertura do espaçamento basal ( $d$ ), e os valores se mantiveram iguais em  $C_b$  e  $C_{MAE}$ .

E para a avaliação da intensidade dos picos 001 da caulinita, obtém-se a relação de intercalação ( $RI$ ), que também foi avaliada, do qual mostra o percentual de intercalação da molécula orgânica na superfície do caulim estudado. Observou-se taxas de intercalação entre 50 e 80% para os experimentos em  $C_b$  e <10% para  $C_{MAE}$ . A  $RI$  apresenta a porcentagem de moléculas orgânicas que efetivamente foram intercaladas ou inseridas com sucesso nos espaços intercamadas dos argilominerais durante o processo de organofilização. Fica evidenciado que a amorfização do caulim impactou diretamente nesse teor moléculas orgânicas introduzidas no experimento, entretanto, se levarmos em consideração o fato que o  $d$  permaneceu igual, para ambas as condições, supõe-se que o caulim com maior área superficial, e conseqüentemente mais reativo, necessitou de uma menor taxa de intercalação para obter o mesmo resultado de um caulim mais ordenado.

Por fim, a análise estatística com base nos resultados obtido para  $d$  e  $RI$ , confirmou que as variáveis tempo e massa não contribuíram para o processo de intercalação independente da amostra. Sendo para  $d$ , as moléculas como variável que obteve maior confiabilidade estatística (<valor  $p$ ), ou seja, que apresentou alguma alteração, porém, como supracitado, não alterou após a moagem. Na  $RI$ , por sua vez, para  $C_b$  não houve variável com confiabilidade estatística, podendo estar ligado com o que diz a literatura, que as condições de preparo provavelmente determinam a  $RI$ , e já para  $C_{MAE}$ , a molécula apresentou confiabilidade de 95%.

## Sugestões de trabalhos futuros

Um estudo para avaliar a presença dos elementos orgânicos (CHNS/O) na superfície dos experimentos, poderia mostrar a efetividade da intercalação de forma mais adequada. Isso se torna uma evidência direta da presença das moléculas orgânicas nas estruturas das amostras, confirmando que a intercalação ocorreu com sucesso e que as moléculas orgânicas foram incorporadas nas camadas do caulim.

Na funcionalização de argilas, a organofilização é uma etapa inicial, podendo ser denominada de “pré-intercalação”, que visa a ampliação do espaçamento basal ( $d$ ) para a entrada posterior de grupos funcionais. Como a amorfização do material não foi determinante para auxiliar o aumento de  $d$ , sugere-se o estudo com a aplicação direta de grupos funcionais (ex.: organosilanos) em  $C_{MAE}$ , pois acredita-se que o caulim moído por alta energia por apresentar uma maior área superficial, pode torná-lo mais reativo em relação à funcionalização, sem a necessidade da etapa de organofilização. Posteriormente, avaliar a utilização de “ $C_{MAE}$ +grupo funcional” como possibilidade de reforço em nanocompósitos, com o objetivo de aprimorar as propriedades dos materiais compósitos de matriz polimérica.

Voltado ao processo cerâmico, sugere-se estudar a otimização dos parâmetros de moagem de alta energia para caulins, visando aprimorar a defloculação de esmaltes cerâmicos.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, J. M. Thermal Decomposition of a Kaolinite:Dimethyl Sulfoxide Intercalate. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 2, p. 130–134, 1980.
- ADENIYI, Adewale George; IWUOZOR, Kingsley O.; EMENIKE, Ebuka Chizitere. Material Development Potential of Nigeria's Kaolin. **Chemistry Africa**, 2023.
- AGLIETTI, E.F.; PORTO LOPEZ, J.M.; PEREIRA, E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects. **International Journal of Mineral Processing**, v. 16, n. 1–2, p. 125–133, 1986.
- AHMED, Zubair *et al.* Enhanced simultaneous adsorption of Cd(II) and Pb(II) on octylamine functionalized vermiculite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 604, p. 125285, 2020.
- ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1–2, p. 1–63, 2000.
- ALI, Nisar *et al.* Photo-oxidative degradation of organo-functionalized vermiculite clay-reinforced polyimide composites. **Applied Nanoscience**, v. 10, n. 9, p. 3725–3733, 2020.
- ANJU, Padinjareveetil; PRASAD, Vadakkethonippurathu Sivankuttynair. Functionalization-Induced Self-Assembly of Polystyrene/Kaolinite *in Situ* Nanocomposites into Giant Vesicles. **Langmuir**, v. 36, n. 7, p. 1761–1767, 2020.
- APETREI, Roxana-Mihaela; CAMURLU, Pinar. The effect of montmorillonite functionalization on the performance of glucose biosensors based on composite montmorillonite/PAN nanofibers. **Electrochimica Acta**, v. 353, p. 136484, 2020.
- ASGARI, Mohammad; SUNDARARAJ, Uttandaraman. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 228–238, 2018.
- ASSALLAY, A. Silt: 2–62  $\mu\text{m}$ , 9–4 $\phi$ . **Earth-Science Reviews**, v. 45, n. 1–2, p. 61–88, 1998.
- AWAD, Mahmoud E. *et al.* Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 533, n. 1, p. 34–48, 2017.
- AWASTHI, Anuradha; JADHAO, Pradip; KUMARI, Kanchan. Clay nano-adsorbent: structures, applications and mechanism for water treatment. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 9, p. 1076, 2019.
- BAILEY, S. W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. **Clay Minerals**, v. 15, n. 1, p. 85–93, 1980.
- BEER, August. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen

Flüssigkeiten. **Annalen der Physik**, v. 162, n. 5, p. 78–88, 1852.

BERGAYA, Faïza; LAGALY, Gerhard. **General introduction: Clays, clay minerals, and clay science**. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford, UK: Elsevier Ltd., 2013.v. 5

BICH, Christelle. **Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique**. 2005. 263 f. - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, 2005.

BOBOS, Iuliu *et al.* Kaolinite to Halloysite-7 Å Transformation in the Kaolin Deposit of São Vicente de Pereira, Portugal. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 6, p. 596–607, 2001.

BOHN, Hinrich; MCNEAL, Brian; O'CONNOR, George. **Soil Chemistry**. New York, USA: Williams & Wilkins, 1985. v. 129

BOMBAZARO, Jorge Luiz; BERNARDIN, Adriano Michael. Improving plasticity of kaolins by high-energy milling for use in porcelain tile compositions. **Open Ceramics**, v. 10, p. 100256, 2022.

BOODT, Marcel F. De; HAYES, Michael H. B.; HERBILLON, Adrien. **Soil Colloids and Their Associations in Aggregates**. 1<sup>st</sup>. ed. New York, NY: Springer Science+Business Media, LLC, 1990.

BRADY, Nyle C. **The Nature and Properties of Soils**. 9<sup>th</sup>. ed. New York, NY: MacMillan Publishing Company, 1984.

BRADY, Nyle C.; WEIL, Raymond R. **Elements of the Nature and Properties of Soils**. 3<sup>th</sup>. ed. New Jersey, NJ: Pearson Education, Inc., Prentice Hall, 2010.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society Monograph No.5**. London, UK: The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1980.

BRINDLEY, G.W.; PEDRO, G. Meeting of the Nomenclature Committee of AIPEA. **AIPEA Newsletter**, Mexico City, v. 12, n. July 21, 1975, p. 5–6, 1976.

BULLOCK, P; MURPHY, C P. The microscopic examination of the structure of sub-surface horizons of soils. **Outlook on Agriculture**, v. 8, n. 6, p. 348–354, 1976.

BUNDY, Wayne M. The Diverse Industrial Applications of Kaolin. *In*: MURRAY, Haydn H.; BUNDY, Wayne M.; HARVEY, Colin C. (org.). **Kaolin Genesis and Utilization**. Boulder, Colorado, U.S.A: Clay Minerals Society, 1993. p. 43–74.

BUNDY, Wayne M.; ISHLEY, Joseph N. Kaolin in paper filling and coating. **Applied Clay Science**, v. 5, n. 5–6, p. 397–420, 1991.

CARNIATO, Fabio; GATTI, Giorgio; BISIO, Chiara. An overview of the recent synthesis

and functionalization methods of saponite clay. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 9969–9980, 2020.

CARROLL, Dorothy. Ion exchange in clays and other minerals. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 70, n. 6, p. 749–780, 1959.

CARTER, M. R.; GREGORICH, E. G. **Soil Sampling and Methods of Analysis**. 2nd. ed. Boca Raton, FL: CRC Press: Taylor & Francis Group, 2006.

CARVALHO, Thamyres *et al.* Organophilic Synthetic Stevensite-Zn: Synthesis and Characterization, an Alternative Simple Method. **Minerals**, v. 12, n. 12, p. 1568, 2022.

CHAKRABORTY, Akshoy Kumar. Thermal Methods. *In*: AKSHOY KUMAR CHAKRABORTY (org.). **Phase Transformation of Kaolinite Clay**. 1<sup>st</sup>. ed. New Delhi: Springer India, 2014. p. 15–42.

CHALASANI, Rajesh; GUPTA, Amit; VASUDEVAN, Sukumaran. Engineering New Layered Solids from Exfoliated Inorganics: a Periodically Alternating Hydrotalcite – Montmorillonite Layered Hybrid. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 3498, 2013.

CHAPMAN, H.D. Cation-Exchange Capacity. *In*: BLACK, C. A. *et al.* (org.). **Methods of Soil Analysis: Part 1**. Ankeny, Iowa: American Society of Agronomy, 2016. p. 891–901.

CHEN, Dinghui *et al.* Effect of functionalized organic saponite on performance, crystallization and rheology of poly (lactic acid). **Applied Clay Science**, v. 207, p. 106091, 2021.

CHEN, X.; TREMBLAY, A.Y.; FAUTEUX-LEFEBVRE, C. Controlled kaolinite delamination in urea and surfactant solutions using high-power ultrasonication: impact on platelet morphologies. **Applied Clay Science**, v. 228, p. 106640, 2022.

CHEN, Guang-Xin; YOON, Jin-San. Clay Functionalization and Organization for Delamination of the Silicate Tactoids in Poly(L-lactide) Matrix. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 11, p. 899–904, 2005.

CHENG, Hongfei *et al.* The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1–13, 2012.

CHI, Ma; EGGLETON, Richard A. Cation Exchange Capacity of Kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 2, p. 174–180, 1999.

CHIU, Chih-Wei *et al.* Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 443–485, 2014.

CHOUDHURY, Tanushree. Clay Hybrid Materials. *In*: DO NASCIMENTO, Gustavo Morari (org.). **Clay Science and Technology**. London, UK: IntechOpen, 2021. p. 16.

CHOUIKHI, Nesrine *et al.* CO<sub>2</sub> Adsorption of Materials Synthesized from Clay Minerals: A Review. **Minerals**, v. 9, n. 9, p. 514, 2019.

ČÍČEL, Blahoslav; KRANZ, Günther. Mechanism of montmorillonite structure

degradation by percussive grinding. **Clay Minerals**, v. 16, n. 2, p. 151–162, 1981.

CLINE, W. F.; HEDIGER, F. H. **A study of the identification of certain clay minerals by x-ray diffraction**. 1953. 90 f. - Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, 1953.

COELHO, Antonio C. Vieira; SANTOS, Pécio De Souza; SANTOS, Helena De Souza. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

COLES, Cynthia A; YONG, Raymond N. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 1–2, p. 39–45, 2002.

COMIN, André Biava *et al.* Measurement of apparent sintering activation energy for densification of clays. **Clay Minerals**, v. 56, n. 4, p. 299–305, 2021.

DA SILVA FAVERO, Juliana *et al.* Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications. **Applied Clay Science**, v. 175, p. 40–46, 2019.

DAAB, Matthias *et al.* Layer charge robust delamination of organo-clays. **RSC Advances**, v. 8, n. 50, p. 28797–28803, 2018.

DAI, Caili; ZHAO, Fulin. Clay Minerals. *In: OILFIELD CHEMISTRY*. Singapore: Springer Singapore, 2018. p. 1–395.

DE FARIA, Emerson H. *et al.* Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 335, n. 2, p. 210–215, 2009.

DE MACÊDO NETO, José Costa *et al.* The Stability and Properties of Polystyrene/Kaolinite Nanocomposites during Synthesis via Emulsion Polymerization. **Polymers**, v. 15, n. 9, p. 2094, 2023.

DE OLIVEIRA, Carlos Ivan Ribeiro *et al.* Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Bentonítica Organofílica. *In: ABDALA, Marcia Regina Werner Schneider (org.). Ciência e Engenharia de Materiais - Vol 4*. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2018. p. 108–122.

DE PAIVA, Lucilene Betega; MORALES, Ana Rita; VALENZUELA DÍAZ, Francisco R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 8–24, 2008.

DEDZO, Gustave Kenne. Kaolinite Clay Mineral Reactivity Improvement through Ionic Liquid Functionalization. **Israel Journal of Chemistry**, v. 59, n. 9, p. 778–788, 2019.

DELLISANTI, Francesco; VALDRÉ, Giovanni. Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite. **Applied Clay Science**, v. 28, n. 1–4, p. 233–244, 2005.

DEROUICHE, Rania; BAKLOUTI, Samir. Phosphoric acid based geopolymerization: Effect of the mechanochemical and the thermal activation of the kaolin. **Ceramics International**, v. 47, n. 10, p. 13446–13456, 2021.

DETELLIER, Christian. Functional Kaolinite. **The Chemical Record**, v. 18, n. 7–8, p. 868–877, 2018.

DÍAZ-ZORITA, M.; PERFECT, E.; GROVE, J. H. Disruptive methods for assessing soil structure. **Soil and Tillage Research**, v. 64, n. 1–2, p. 3–22, 2002.

DIKO, Makia; EKOSSE, Georges; OGOLA, Jason. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analyses of kaolinitic clays from South Africa and Cameroon. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 13, n. 2 (182), p. 149–158, 2015.

DOAGOU-RAD, Saeed; ISLAM, Aminul; MERCA, Timea D. An application-oriented roadmap to select polymeric nanocomposites for advanced applications: A review. **Polymer Composites**, v. 41, n. 4, p. 1153–1189, 2020.

DOWTY, Eric. Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 14, n. 2, p. 122–138, 1987.

DUDINA, Dina V.; BOKHONOV, Boris B. Materials Development Using High-Energy Ball Milling: A Review Dedicated to the Memory of M.A. Korchagin. **Journal of Composites Science**, v. 6, n. 7, p. 188, 2022.

DUMBLETON, M J; WEST, G. Some factors affecting the relation between the clay minerals in soils and their plasticity. **Clay Minerals**, v. 6, n. 3, p. 179–193, 1966.

ELHADJ, M.-S. Yacoub; PERRIN, F. Xavier. Influencing parameters of mechanochemical intercalation of kaolinite with urea. **Applied Clay Science**, v. 213, p. 106250, 2021.

FAFARD, Jonathan. **Functionalized Materials Based on the Clay Mineral Kaolinite**. 2018. 284 f. - University of Ottawa, Ottawa, Ontario, 2018.

FANG, Qinhua; HUANG, Shiping; WANG, Wenchuan. Intercalation of dimethyl sulphoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulation study. **Chemical Physics Letters**, v. 411, n. 1–3, p. 233–237, 2005.

FROST, Ray L *et al.* Modification of Kaolinite Surfaces through Intercalation with Potassium Acetate, II. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 214, n. 1, p. 109–117, 1999.

FROST, Ray L.; KLOPROGGE, Theo; KRISTÓF, János. Raman and infrared spectroscopic study of the modification of kaolinite surfaces by intercalation with organic molecules. *In*: SOMASUNDARAN, P.; HUBBAR, A. (org.). **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 2002. p. 4438–4452.

GAJDA, Roman; KATRUSIAK, Andrzej. Electrostatic Matching versus Close-Packing Molecular Arrangement in Compressed Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 8, p. 2436–2442, 2009.

GAO, Fengge. Clay/polymer composites: the story. **Materials Today**, v. 7, n. 11, p. 50–55, 2004.

GAO, Xiaoxin *et al.* Facile synthesis route to NiO–SiO<sub>2</sub> intercalated clay with ordered porous structure: Intragallery interfacially controlled functionalization using nickel–ammonia complex for deep desulfurization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, n. 1, p. 25–33, 2012.

GARCÍA-GAINES, Rubén A.; FRANKENSTEIN, Susan. **USCS and the USDA Soil Classification System, Development of a Mapping Scheme: UPRM and ERDC Educational and Research Internship Program**. Hanover, HN: U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2015.

GASPERIN, Madeleine; LE BIHAN, Marie Thérèse. Mécanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule A<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>17</sub> (A = K, Rb, Cs). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 346–353, 1982.

GONZALEZ GARCIA, F.; RUIZ ABRIO, M. T.; GONZALEZ RODRIGUEZ, M. Effects of dry grinding on two kaolins of different degrees of crystallinity. **Clay Minerals**, v. 26, n. 4, p. 549–565, 1991.

GRIM, Ralph Early. **Clay Mineralogy**. 2<sup>nd</sup>. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1968.

GUATAME-GARCÍA, A. *et al.* Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 39, n. 6, p. 420–431, 2018.

GUGGENHEIM, S. *et al.* Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 6, p. 761–772, 2006.

GUGGENHEIM, Stephen; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 2, p. 255–256, 1995.

HAMZAOU, Rabah *et al.* Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. **Powder Technology**, v. 271, p. 228–237, 2015.

HENDRICKS, Sterling B. Base Exchange of Crystalline Silicates. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 625–630, 1945.

HENDRICKS, Sterling B. Lattice Structure of Clay Minerals and Some Properties of Clays. **The Journal of Geology**, v. 50, n. 3, p. 276–290, 1942.

HILLIER, Stephen. Clay mineralogy. *In*: **Sedimentology**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1978. p. 223–228.

HINCKLEY, David N. Variability in “Crystallinity” Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. **Clays and Clay Minerals**, v. 11, n. 1, p. 229–235, 1962.

HLAVAY, J. Characterization of the Particle Size and the Crystallinity of Certain Minerals by IR Spectrophotometry and Other Instrumental Methods—II. Investigations

on Quartz and Feldspar. **Clays and Clay Minerals**, v. 26, n. 2, p. 139–143, 1978.

HORVÁTH, Erzsébet *et al.* Identification of superactive centers in thermally treated formamide-intercalated kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 1, p. 132–138, 2005.

HUSSIN, A; RAHMAN, A H A; IBRAHIM, K Z. Mineralogy and geochemistry of clays from Malaysia and its industrial application. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 212, p. 012040, 2018.

HUSSEIN, Sabri M. *et al.* Interaction between Kaolin and Urea in Organoclay and Its Impact on Removing Methylene Blue from Aqueous Solution. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 05, n. 01, p. 1–9, 2015.

ILIĆ, Biljana *et al.* Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 173–181, 2016.

IRANFAR, Soha *et al.* Effects of type and distribution of clay minerals on the physico-chemical and geomechanical properties of engineered porous rocks. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 5837, 2023.

JIKAN, Suzi Salwah *et al.* Delamination of Kaolinite by Intercalation of Urea Using Milling. **Materials Science Forum**, v. 888, p. 136–140, 2017.

JOZANIKOHAN, Golnaz; ABARGHOOEI, Mohsen Nosrati. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in a clastic reservoir. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 12, n. 8, p. 2093–2106, 2022.

KAR, Gouranga *et al.* **Climate Change Mitigation and Adaptation Strategies through Efficient Water Management in Agriculture**. Bhubaneswar, Odisha: ICAR - Indian Institute of Water Management, 2016.

KATAYAMA, Masaki *et al.* Preparation of dense mullite polycrystals by reaction sintering of kaolin materials and alumina and their microstructure. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 122, n. 1424, p. 300–306, 2014.

KAUSAR, Ayesha *et al.* State-of-the-Art Nanoclay Reinforcement in Green Polymeric Nanocomposite: From Design to New Opportunities. **Minerals**, v. 12, n. 12, p. 1495, 2022.

KELLEHER, B.P.; SUTTON, D.; O'DWYER, T.F. The Effect of Kaolinite Intercalation on the Structural Arrangements of N-Methylformamide and 1-Methyl-2-pyrrolidone. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 255, n. 2, p. 219–224, 2002.

KENAWY, El-Refaie *et al.* Cetyltrimethylammonium bromide intercalated and branched polyhydroxystyrene functionalized montmorillonite clay to sequester cationic dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 285–293, 2018.

KENNE DEDZO, Gustave *et al.* Functionalization of synthetic saponite: Identification of grafting sites and application for anions sequestration. **Applied Surface Science**,

v. 567, p. 150911, 2021.

KERN, Arnt; MADSEN, Ian C.; SCARLETT, Nicola V. Y. Quantifying Amorphous Phases. *In: KOLB, U. et al. (org.). **Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics.*** Dordrecht: Springer, Dordrecht, 2012. p. 219–231.

KHALIFA, Ahmed Z. *et al.* Advances in alkali-activation of clay minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 132, p. 106050, 2020.

KHAN, Shahab *et al.* Clay-based materials for enhanced water treatment: adsorption mechanisms, challenges, and future directions. **Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences**, 2023.

KOMATSU, Daniel; OTAGURO, Harumi; RUVOLO, Adhemar C. Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila motmorilonita/LLDPE e com Hexaniobato de Potássio/LLDPE: Caracterização das propriedades mecânicas e de transporte. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 37–44, 2014.

KOSHY, Koshy. **Application of organophilic clay.** 1993. 50 f. - New Jersey Institute of Technology, 1993.

KRISTÓF, János *et al.* Separation of Adsorbed and Intercalated Hydrazine in Hydrazine-Hydrate Intercalated Kaolinite by Controlled-Rate Thermal Analysis. **Langmuir**, v. 18, n. 4, p. 1244–1249, 2002.

LAGALY, G. Clay-organic interactions. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 311, n. 1517, p. 315–332, 1984.

LEAL, Paulo Vitor Brandão *et al.* Effect of dimethyl sulfoxide intercalation into kaolinite on etheramine adsorption: experimental and theoretical investigation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105503, 2021.

LEHMANN, M. *et al.* Particle Size and Shape Characterization of Kaolins-Comparison of Settling Methods and Laser Diffraction. **Key Engineering Materials**, v. 264–268, p. 1387–1390, 2004.

LEONEL, E. C. *et al.* Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 267–272, 2014.

LETAIEF, Sadok *et al.* Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 95–101, 2008.

LETAIEF, Sadok; DETELLIER, Christian. Clay–Polymer Nanocomposite Material from the Delamination of Kaolinite in the Presence of Sodium Polyacrylate. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10975–10979, 2009.

LI, Zhaohui *et al.* FTIR and XRD Investigations of Tetracycline Intercalation in Smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 58, n. 4, p. 462–474, 2010.

LI, Yanfeng *et al.* Kaolinite intercalation precursors. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 6, p. 779–786, 2009.

LI, Zhenyuan; PAN, Zhidong; WANG, Yanmin. Enhanced adsorption of cationic Pb(II) and anionic Cr(VI) ions in aqueous solution by amino-modified nano-sized illite-smectite clay. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 11, p. 11126–11139, 2019.

LIANG, Xiulin; LI, Qiang; FANG, Ying. Preparation and Characterization of Modified Kaolin by a Mechanochemical Method. **Materials**, v. 16, n. 8, p. 3099, 2023.

LIU, Qinfu *et al.* Thermal behavior of kaolinite–urea intercalation complex and molecular dynamics simulation for urea molecule orientation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, n. 1, p. 189–196, 2014.

LIU, Xiaoxu; LIU, Xiaowen; HU, Yuehua. Investigation of the thermal behaviour and decomposition kinetics of kaolinite. **Clay Minerals**, v. 50, n. 2, p. 199–209, 2015.

LOMBARDI, Kátia C. *et al.* Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 2, p. 270–275, 2002.

LORENZ-FONFRIA, Victor A. Infrared Difference Spectroscopy of Proteins: From Bands to Bonds. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 7, p. 3466–3576, 2020.

LUO, Shunjie *et al.* Effects of Typical Solvents on the Structural Integrity and Properties of Activated Kaolinite by Wet Ball Milling. **Nanomaterials**, v. 12, n. 23, p. 4255, 2022.

LYON, T. L.; BUCKMAN, H. O.; BRADY, N. C. **The Nature and Properties of Soil**. 5<sup>th</sup>. ed. New York, NY: MacMillan Publishing Company, 1950.

MACHT, Felix *et al.* Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N<sub>2</sub>) and -liquid (EGME) adsorption methods. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 1, p. 20–26, 2011.

MACKENZIE, R. C. The Classification and Nomenclature of Clay Minerals. **Clay Minerals**, v. 4, n. 21, p. 52–66, 1959.

MADHURAMBAL, G; MARIAPPAN, M. Growth and characterization of urea-thiourea non-linear optical organic mixed crystal. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 48, p. 264–270, 2010.

MAFF. **Modern farming and the soil: report of the Agricultural Advisory Council on soil structure and soil fertility**. London, UK: HMSO, 1970.

MAHDAVI, Fariba; ABDUL, Rashid; KHANIF, Yusop. Intercalation of urea into kaolinite for preparation of controlled release fertilizer. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 20, n. 2, p. 207–213, 2014.

MAHMOUD ZAGHLOUL, Mahmoud Yousry; YOUSRY ZAGHLOUL, Moustafa Mahmoud; YOUSRY ZAGHLOUL, Mai Mahmoud. Developments in polyester composite materials – An in-depth review on natural fibres and nano fillers. **Composite**

**Structures**, v. 278, p. 114698, 2021.

MAKÓ, Éva *et al.* Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 367–373, 2009.

MAKÓ, Éva *et al.* Mechanochemical intercalation of low reactivity kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 24–31, 2013.

MAKÓ, Éva *et al.* Nanoscale structural and morphological features of kaolinite nanoscrolls. **Applied Clay Science**, v. 198, p. 105800, 2020.

MAKÓ, Éva; KOVÁCS, András; KRISTÓF, Tamás. Influencing parameters of direct homogenization intercalation of kaolinite with urea, dimethyl sulfoxide, formamide, and N-methylformamide. **Applied Clay Science**, v. 182, p. 105287, 2019.

MANGONI, Ana Paula; DIAS, Patrícia Moura; CONSTANTINO, Vera R. Leopoldo. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. **Eclética Química**, v. 40, n. 21, p. 192–203, 2015.

MAÑOSA, Jofre *et al.* Kaolinite structural modifications induced by mechanical activation. **Applied Clay Science**, v. 238, p. 106918, 2023.

MARCHESI, Stefano *et al.* Bifunctional Paramagnetic and Luminescent Clays Obtained by Incorporation of Gd<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> Ions in the Saponite Framework. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 14, p. 10749–10756, 2021.

MARSH, Alastair *et al.* Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 250–261, 2018.

MARTIN, R.T. *et al.* Report of the clay minerals society nomenclature committee: Revised classification of clay materials. **Clays and Clay Minerals**, v. 39, n. 3, p. 333–335, 1991.

MARUOKA, Luz M.A. *et al.* Effect of thermal annealing on kaolin from the Amazon region, aiming at the production of geopolymer. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 25, p. 2471–2485, 2023.

MBEY, J.A. *et al.* An insight on the weakening of the interlayer bonds in a Cameroonian kaolinite through DMSO intercalation. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 327–335, 2013.

MBEY, Jean-Aimé *et al.* DMSO Intercalation in Selected Kaolinites: Influence of the Crystallinity. **ChemEngineering**, v. 4, n. 4, p. 66, 2020.

MENG, Nannan *et al.* Electrosynthesis of urea from nitrite and CO<sub>2</sub> over oxygen vacancy-rich ZnO porous nanosheets. **Cell Reports Physical Science**, v. 2, n. 3, p. 100378, 2021.

MERINSKA, D. *et al.* Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. **Composite Interfaces**, v. 9, n. 6, p. 529–540, 2002.

MICHELS, L. *et al.* Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 8775, 2015.

MITCHELL, James K.; SOGA, Kenichi. **Fundamentals of Soil Behavior**. 3<sup>rd</sup>. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

MOHAMMED, Isah *et al.* A Surface Charge Approach to Investigating the Influence of Oil Contacting Clay Minerals on Wettability Alteration. **ACS Omega**, v. 6, n. 19, p. 12841–12852, 2021.

MORENO-MAROTO, José Manuel; ALONSO-AZCÁRATE, Jacinto. What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems. **Applied Clay Science**, v. 161, n. April, p. 57–63, 2018.

MURRAY, Haydn H. Applied Clay Mineralogy. *In*: MURRAY, Haydn H. (org.). **Developments in Clay Science**. 1<sup>st</sup>. ed. Bloomington, USA: Elsevier B.V., 2006. v. 2, p. 180.

MURRAY, Haydn H. Kaolin Applications. *In*: MURRAY, Haydn H. (org.). **Developments in Clay Science**. Bloomington, U.S.A.: Elsevier B.V., 2006. v. 2, p. 85–109.

MURRAY, Haydn H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, n. 5–6, p. 207–221, 2000.

NANDIYANTO, Asep Bayu Dani; OKTIANI, Rosi; RAGADHITA, Risti. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. **Indonesian Journal of Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 97, 2019.

NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; DESAI, S. Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 8, p. 947–959, 2008.

OLEJNIK, S. *et al.* Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 241–249, 1968.

OLEJNIK, S.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. The Intercalation of Polar Organic Compounds into Kaolinite. **Clay Minerals**, v. 8, n. 4, p. 421–434, 1970.

ÓZE, Csilla; MAKÓ, Éva. Optimization of Grinding Parameters for the Mechanochemical Activation of Kaolin with the Addition of Trass. **Minerals**, v. 13, n. 7, p. 20, 2023.

PĂCURARIU, Cornelia; LAZĂU, Ioan; LAZĂU, Radu. Kinetic studies of the dehydroxylation and crystallization of raw kaolinite and fluorides-modified kaolinite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, n. 1, p. 239–246, 2017.

PAIVA, P.R.P.; MONTE, M.B.M.; FALCÃO, G.F. Modificação química do caulim pelo método de intercalação. *In*: , 2005, Natal-RN. **XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Natal-RN: ENTMME, 2005. p. 474–481.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PAZOS, M. Carolina *et al.* Multiple pollutants removal by functionalized heterostructures based on Na-2-Mica. **Applied Clay Science**, v. 196, p. 105749, 2020.

PEI, Penggang *et al.* Using thiol-functionalized montmorillonites for chemically immobilizing Hg in contaminated water and soil: A comparative study of intercalation and grafting functionalization. **Applied Clay Science**, v. 216, p. 106381, 2022.

PICCOLO, Patrícia de Oliveira *et al.* Development of translucent ceramic tiles from modified porcelain stoneware tile paste. **Journal of Building Engineering**, v. 45, p. 103543, 2022.

PINTER JUNIOR, Jamilson *et al.* Novel approach to ensure the dimensional stability of large-format enameled porcelain stoneware tiles through water absorption control. **Open Ceramics**, v. 9, p. 100203, 2022.

PRASAD, M.S.; REID, K.J.; MURRAY, H.H. Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay Science**, v. 6, n. 2, p. 87–119, 1991.

PTÁČEK, Petr *et al.* The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis. **Powder Technology**, v. 204, n. 2–3, p. 222–227, 2010.

RAMLLI, M A; BASHIRAH, N A A; ISA, M I N. Ionic Conductivity and Structural Analysis of 2-hydroxyethyl Cellulose Doped with Glycolic Acid Solid Biopolymer Electrolytes for Solid Proton Battery. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 440, p. 012038, 2018.

RESENDE, Ricardo Felipe *et al.* Anionic collector adsorption onto bentonites and potential applications in the treatment of mining wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 629, p. 127401, 2021.

RICHARD, Diego; RENDTORFF, Nicolás M. First principles study of structural properties and electric field gradients in kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 67–73, 2019.

RIEDER, Milan. Nomenclature of the Micas. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n. 5, p. 586–595, 1998.

RIELLO, P. Quantitative Analysis of Amorphous Fraction in the Study of the Microstructure of Semi-crystalline Materials. *In*: MITTEMEIJER, E.J.; SCARDI, P. (org.). **Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. v. 68, p. 167–184.

RIETVELD, Hugo M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 2, n. 65, p. 65–71, 1969.

ROSA, M. S. L. *et al.* Doxazosin adsorption in natural, expanded, and organophilized

vermiculite-rich clays. **Cerâmica**, v. 68, n. 385, p. 75–83, 2022.

ROY, Tapas Kumar. Influence of Sand on Strength Characteristics of Cohesive Soil for Using as Subgrade of Road. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 104, p. 218–224, 2013.

SAHNOUNE, F. *et al.* Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 3, p. 1067–1072, 2012.

SAIKIA, Pallabi. Clay nanostructures for biomedical applications. *In*: KHAN, Raju; BARUA, Shaswat (org.). **Two-Dimensional Nanostructures for Biomedical Technology**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020. p. 137–172.

SAIKIA, Bhaskar J.; PARTHASARATHY, Gopalakrishnarao. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **Journal of Modern Physics**, v. 01, n. 04, p. 206–210, 2010.

SAMYN, Pieter; SCHOUKENS, Gustaaf; STANSSENS, Dirk. Kaolinite Nanocomposite Platelets Synthesized by Intercalation and Imidization of Poly(styrene-co-maleic anhydride). **Materials**, v. 8, n. 7, p. 4363–4388, 2015.

SÁNCHEZ-SOTO, Pedro J. *et al.* Effects of Dry Grinding on the Structural Changes of Kaolinite Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 7, p. 1649–1657, 2004.

SANTOS, Pécio de Souza. **Ciências e tecnologia de argilas**. 2ª ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher Ltda, 1989. v. 1

SARKAR, Pritha *et al.* Effect of clay-zwitterionic interactions in controlling the viscoelastic properties in organomodified clays. **iScience**, v. 26, n. 12, p. 108388, 2023.

SCOPUS. **Functionalization + intercalation + clay + kaolinite + kaolin**. 2023. Disponível em: <https://www.scopus.com/>. Acesso em: 27 jul. 2023.

SEIFI, S. *et al.* Kaolin intercalated by urea. Ceramic applications. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 579–585, 2016.

SHIRAZI, Mostafa A.; BOERSMA, Larry. A Unifying Quantitative Analysis of Soil Texture. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 1, p. 142–147, 1984.

SIBOLD, Nathalie *et al.* Montmorillonite for clay-polymer nanocomposites: Intercalation of tailored compounds based on succinic anhydride, acid and acid salt derivatives—a review. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 1–2, p. 130–138, 2007.

SINGH, Namrata *et al.* Arsenic mediated modifications in *Bacillus aryabhatai* and their biotechnological applications for arsenic bioremediation. **Chemosphere**, v. 164, p. 524–534, 2016.

SINHA RAY, Suprakas; OKAMOTO, Masami. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

SIVAPULLAIAH, P. V. Surprising Soil Behaviour: Is It Really!!!. **Indian Geotechnical Journal**, v. 45, n. 1, p. 1–24, 2015.

SMITH, C. R. Base Exchange Reactions of Bentonite and Salts of Organic Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 56, n. 7, p. 1561–1563, 1934.

SOLEIMANPOUR MOGHADAM, Nona; AZADMEHR, Amirreza; HEZARKHANI, Ardeshir. Extended release of 6-aminopenicillanic acid by silanol group functionalized vermiculite. **Journal of Dispersion Science and Technology**, p. 1–14, 2021.

SONDI, I.; STUBIČAR, M.; PRAVDIĆ, V. Surface properties of ripidolite and beidellite clays modified by high-energy ball milling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 127, n. 1–3, p. 141–149, 1997.

SOPICKA-LIZER, Małgorzata. **High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders**. 1<sup>st</sup>. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010.

STOKES, George Gabriel. **On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1844.

STONE, Robert L. Differential Thermal Analysis of Kaolin Group Minerals Under Controlled Partial Pressures of H<sub>2</sub>O. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 35, n. 4, p. 90–99, 1952.

SUN, Dewen *et al.* Characterization of exfoliated/delamination kaolinite. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 1, p. 101–104, 2011.

TARAPOW, J. A.; BERNAL, C. R.; ALVAREZ, V. A. Mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites: Effect of clay content, polymer/clay compatibility, and processing conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 768–778, 2008.

TASSONGWA, Bernard *et al.* Physico-chemistry and geochemistry of Balengou clay deposit (West Cameroon) with inference to an argillic hydrothermal alteration. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 349, n. 5, p. 212–222, 2017.

THENDRAL, M; MARIAPPAN, M; SELVARAJAN, Ganesan. Synthesis growth and characterization of a new NLO material: Thiourea ureamanganese chloride. **International Journal of Chemical and Pharmaceutical Science**, v. 7, n. 4, p. 16–19, 2016.

THOMAS, R.; SHOEMAKER, C. B.; ERIKS, K. The molecular and crystal structure of dimethyl sulfoxide, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SO. **Acta Crystallographica**, v. 21, n. 1, p. 12–20, 1966.

THOMPSON, J. G. Crystal Structure of Kaolinite: Dimethylsulfoxide Intercalate. **Clays and Clay Minerals**, v. 33, n. 6, p. 490–500, 1985.

TIRONI, A. *et al.* Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 343–350, 2012.

TONLÉ, Ignas K. *et al.* Nanohybrid Kaolinite-Based Materials Obtained from the Interlayer Grafting of 3-Aminopropyltriethoxysilane and Their Potential Use as

Electrochemical Sensors. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 26, p. 6629–6636, 2007.

TSAI, W. T.; LAI, C. W.; HSIEN, K. J. Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 29–34, 2003.

TYLER, Scott W.; WHEATCRAFT, Stephen W. Fractal Scaling of Soil Particle-Size Distributions: Analysis and Limitations. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, n. 2, p. 362–369, 1992.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. **The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays**. Boulder, Colorado, U.S.A: Westview Press Inc., 1981.

VALÁŠKOVÁ, M. *et al.* Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. **Applied Clay Science**, v. 35, n. 1–2, p. 108–118, 2007.

VIJAYARAGAVAN, R. *et al.* Mineralogical characterization studies on unburnt ceramic product made from rock residue additives by FT-IR spectroscopic technique. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**, v. 22, p. 62–70, 2013.

WANG, Hongyan *et al.* Characterization and thermal behavior of kaolin. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, n. 1, p. 157–160, 2011.

WANG, Jie *et al.* Energetics, Interlayer Molecular Structures, and Hydration Mechanisms of Dimethyl Sulfoxide (DMSO)–Kaolinite Nanoclay Guest–Host Interactions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 40, p. 9973–9981, 2021.

WIEWIORA, A; BRINDLEY, G. W. Potassium acetate intercalation in kaolinite and its removal; effect of material characteristics. *In:* , 1969, Tokyo, Japan. **Proceedings of the International Clay Conference**. Tokyo, Japan: 1969. p. 723–733.

WILSON, M. J .; WILSON, L.; PATEY, I . The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones: a critical review with some new insights. **Clay Minerals**, v. 49, n. 2, p. 147–164, 2014.

WORRAL, W.E. **Clays and Ceramic Raw Materials**. 1<sup>st</sup>. ed. London, UK: John Wiley & Sons Inc, 1975.

WYPYCH, Fernando; DE FREITAS, Rilton Alves. Layered double hydroxides and hydroxide salts: Structure and properties. *In:*  **Developments In Clay Science**. Boca Raton, FL: Elsevier B.V, 2022. p. 317–350.

XIE, Xiulan; HAYASHI, Shigenobu. NMR Study of Kaolinite Intercalation Compounds with Formamide and Its Derivatives. 1. Structure and Orientation of Guest Molecules. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 29, p. 5949–5955, 1999.

YILMAZ, Yahya Yasin *et al.* 4-aminothiophenol-intercalated montmorillonite: Organic-

inorganic hybrid material as an immobilization support for biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 307, p. 127665, 2020.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1992.

ZAHARIA, A. *et al.* New organophilic kaolin clays based on single-point grafted 3-aminopropyl dimethylethoxysilane. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 38, p. 24908–24916, 2015.

ZAMAN, Izzuddin *et al.* From clay to graphene for polymer nanocomposites—a survey. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 5, p. 429, 2014.

ZHANG, Shuai *et al.* Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 234–240, 2015.

ZHANG, Jing *et al.* Hectorite: Synthesis, modification, assembly and applications. **Applied Clay Science**, v. 177, p. 114–138, 2019.

ZHANG, Shuai *et al.* Intercalation of dodecylamine into kaolinite and its layering structure investigated by molecular dynamics simulation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 345–350, 2014.

ZHANG, Shuai *et al.* Mechanism Associated with Kaolinite Intercalation with Urea: Combination of Infrared Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 1, p. 402–409, 2017.

ZHU, Xiaoyan; YAN, Chunjie; CHEN, Jieyu. Application of urea-intercalated kaolinite for paper coating. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 114–119, 2012.