

03TCQ. Propiedades finales de materiales compuestos a base de polietileno de alta densidad con arcilla illítica y metacaolín

Final properties of composite materials based on high density polyethylene filled with illite clay and metakaolin

Olivia V. López¹, Ma. Gabriela Passaretti¹, Cecilia I. Paulo³, Andrés E. Ciolino^{1,3},
Mario D. Ninago^{1,4}, Marcelo A. Villar^{1,3}

1. Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km. 7, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
2. Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro, CIFICEN (UNCPBA-CONICET), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Av. del Valle 5737, (7400) Olavarría, Buenos Aires, Argentina.
3. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
4. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Universidad Nacional de Cuyo (FCAI-UNCuyo), Bernardo de Irigoyen 375, (5600) San Rafael, Mendoza, Argentina. mninago@fcai.uncu.edu.ar

Resumen

Los compuestos poliméricos son materiales reforzados con bajas concentraciones de cargas. Actualmente, los rellenos más utilizados son los de tipo mineral debido a su bajo costo y alta disponibilidad. La arcilla illita (AI) es un silicato de la familia de las micas, mientras que el metacaolín (MC) es un aluminosilicato activado obtenido por calcinación del caolín. En este trabajo, se realizó la caracterización estructural de partículas de AI y MC mediante Difracción Laser (DL), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y Difracción de Rayos X (XRD). Por DL se observó una distribución de partículas bimodal para AI y unimodal para MC. Se prepararon compuestos con dos concentraciones de relleno (1 y 5 % p/p de MC y AI) en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE). Los materiales obtenidos resultaron homogéneos, translúcidos y fáciles de manipular. Aunque por SEM se evidenció una buena distribución de los rellenos en la matriz, los resultados obtenidos a partir de ensayos de tracción revelaron una reducción en la ductilidad final de las películas de HDPE. La presencia de partículas de AI y MC incrementó tanto la capacidad de barrera a la radiación como la opacidad de las películas, comparado con los valores obtenidos para la matriz de HDPE, sin comprometer significativamente la transparencia.

Palabras clave: Metacaolín, arcilla illítica, compuestos poliméricos, propiedades finales.

Abstract

Polymeric composites are reinforced materials with low filler concentration. Currently, mineral clays are the most used materials as fillers of composites due to their relative low cost and high availability. Illite clay (AI) is a silicate of the mica family; meanwhile metakaolin (MK) is an activated aluminosilicate, obtained by the calcination of kaolin. In this work, a structural characterization of AI and MK particles were performed by Laser Diffraction (LD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transformed Infrared (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD). LD test showed a unimodal particle distribution for MK and bimodal particle distribution for AI. Both fillers were incorporated to a high density polyethylene (HDPE) matrix at two concentrations (1 and 5 % w/w). Obtained composites resulted homogeneous, translucent, and easy to handle. A good distribution of both fillers in the HDPE matrix was observed by SEM. However, it was evidenced a reduction in the films ductility by the addition of both minerals. Notwithstanding AI and MK particles acted as physical barrier against both UV and visible radiation increasing UV barrier capacity and opacity of HDPE based materials, without compromising films transparency.

Keywords: Metakaolin, illite clay, polymeric composites, final properties

1. Introducción

El interés industrial en compuestos de matriz polimérica con cargas minerales ha aumentado considerablemente en las últimas décadas debido a la versatilidad de usos y aplicaciones que presentan este tipo de materiales (Dubois, 2002; Gopakumar, 2002). Actualmente, los materiales más utilizados como carga en los compuestos poliméricos y de mayor interés comercial, son los rellenos de tipo mineral. Por otra parte, la obtención de minerales es una de las actividades mineras con mayor desarrollo en la zona centro de la provincia de Buenos Aires, donde cerca de 13 M tn de material es triturado, empleando a más de 2.500 personas (Minería Metalífera y Rocas de Aplicación, 2016). Por lo tanto, el potencial geológico argentino ofrece reservas minerales de bajo costo que pueden ser claves para el desarrollo de nuevos materiales.

El metacaolín es un aluminosilicato activado y ampliamente utilizado en la formulación de cementos, que se obtiene por calcinación térmica de caolín. Este proceso, produce una transformación de su estructura cristalina, que ayuda a mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad final del hormigón (Sujjavanich, 2017; da Silva Andrade, 2018). La arcilla illítica es un silicato de la familia de las micas, formado por una capa octaédrica de aluminio intercalada entre dos capas de sílice (Zhang, 2016). Se usa comúnmente en la industria cosmética como un aditivo en máscaras faciales, champú y jabones, así como también en la formulación de materiales compuestos (Jurgelanea, 2017).

Por otra parte, el poli(etileno), PE, es uno de los polímeros “commodities” más empleado en la fabricación de envases y productos. Su amplia versatilidad proviene de su buena resistencia química, inocuidad, baja permeabilidad al vapor de agua, excelente capacidad como aislante eléctrico y ligereza de peso. Dependiendo de las condiciones de polimerización, se pueden obtener PEs con diferente grado y tipo de ramificaciones, lo que da lugar a materiales de diferente densidad y cristalinidad (Horst, 2012).

Aunque el PE y sus diferentes variedades han sido extensamente estudiadas, la búsqueda de nuevos usos y aplicaciones es permanente. En las últimas décadas, se han empleado distintos métodos de modificación para obtener nanocompuestos de polietileno/mont-morillonita y polietileno/bentonita mediante mezclado con materiales inorgánicos (Horst, 2012; Ninago, 2017). Sin embargo, el empleo de arcilla illítica y metacaolín como relleno mineral en la formulación de compuestos, es una alternativa escasamente estudiada. Así el objetivo de

este trabajo fue obtener y caracterizar materiales compuestos a base de polietileno de alta densidad (HDPE) y partículas minerales de metacaolín y arcilla illítica. Además, se analizó la influencia de la carga sobre la estructura y las propiedades mecánicas y ópticas del HDPE.

2. Materiales y métodos

Se empleó un polietileno comercial de alta densidad (NG7000, Dow-Polisur S.A.) con un índice de fluidez de 11 a 190 °C/21,6 Kg ASTM D1238 y dos tipos de partículas minerales: arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC) provenientes de la ciudad de Olavarría (Buenos Aires, Argentina).

La morfología de las partículas se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con detector de electrones secundarios a 10 kV. Las muestras fueron previamente dispersadas, empleando un flujo de aire, sobre una cinta adhesiva conductora de aluminio (3M®) y recubiertas con una capa de oro mediante sputtering. Además, se complementó la caracterización por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro Nicolet 520 FT-IR en el rango 400-4000 cm^{-1} .

La identificación de la estructura cristalina de las partículas fue estudiada por Difracción de Rayos X (XRD). Los difractogramas se obtuvieron usando un difractor Philips PW1710, provisto de un tubo y ánodo de cobre, operando a 45 KV, 30 mA y 2 θ variando desde 5 hasta 40°.

La distribución de tamaño de partículas se determinó a través de ensayos de Difracción Laser (LD), empleando un equipo Horiba Partica LA-950.

Para la preparación de los compuestos se procesaron en fundido mezclas de HPDE con AI y MC (0, 1 y 5 % p/p) empleando una mezcladora Atlas Laboratory a 160 °C y 40 rpm durante 15 min. Los materiales obtenidos se denominaron HDPE-#AI y HDPE-#MC (el símbolo # representa la cantidad de relleno incorporado; 0, 1 y 5 % p/p). Las películas se obtuvieron mediante termo-compresión en una prensa hidráulica a 160 °C y 180 kg cm^{-2} durante 6 minutos.

La distribución de partículas en la matriz de HDPE se estudió mediante SEM, evaluándose además la homogeneidad y apariencia de los materiales obtenidos. Se empleó un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con detector de electrones secundarios. Las películas fueron crio-fracturadas y recubiertas con una fina capa de oro mediante sputtering.

El comportamiento mecánico de las películas se estudió a partir de ensayos de tracción realizados en una máquina universal Instron 3369 a 25 °C. Se registraron las curvas de tensión deformación y a partir de las mismas se calculó el módulo elástico (E), el esfuerzo de tensión máximo (σ) y la elongación a la rotura (ϵ). De cada muestra se ensayaron al menos 10 probetas, reportándose el valor promedio obtenido.

La capacidad de barrera a la radiación UV, la opacidad y la transparencia de las películas fue estudiada por Espectroscopia UV-Vis. Así, se obtuvieron espectros de absorción entre 200 y 800 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160, empleando una cubeta de cuarzo. La opacidad de las películas se calculó a partir del área bajo la curva registrada entre 400 y 700 nm, de acuerdo al método reportado por Piermaria *et al.* (2011). Mientras que la transparencia se evaluó a 600 nm, teniendo en cuenta el espesor de las películas. Las muestras se analizaron al menos por triplicado.

El color de las películas se determinó en un colorímetro Hunterlab UltraScan XE en modo transmitancia. Se registraron la luminosidad *L* y los parámetros de cromaticidad *a* (verde-rojo) y *b* (amarillo-azul) de la escala Hunter. Se realizaron al menos 10 determinaciones en diferentes puntos al azar y se calcularon los valores promedio de las mismas.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan las micrografías SEM correspondientes a las partículas de arcilla illítica y metacaolín. Para la arcilla illítica se observaron agregados pseudo-esféricos, presentando una distribución de partículas donde coexisten entidades pequeñas e irregulares así como también partículas de mayor tamaño. Por otra parte, aunque las partículas de metacaolín exhibieron una morfología irregular, se observa una distribución más homogénea en cuanto al tamaño de las partículas.

Los espectros FTIR de las partículas minerales se presentan en la Figura 2. Entre las bandas más importantes detectadas para la arcilla illítica, se encuentra la señal en 3440 cm^{-1} que se atribuye principalmente al estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH). En la región de 1611 cm^{-1} aparece una pequeña señal asociada a moléculas de agua adsorbidas físicamente sobre las laminillas de la arcilla illítica. Por otra parte, la presencia de bandas en 530 y 470 cm^{-1} confirmaron los enlaces Al-OH propios de los aluminosilicatos. Finalmente, a 1000 cm^{-1} se observa una banda intensa de absorción atribuida a los enlaces Si-O-Si (Sedmale, 2017).

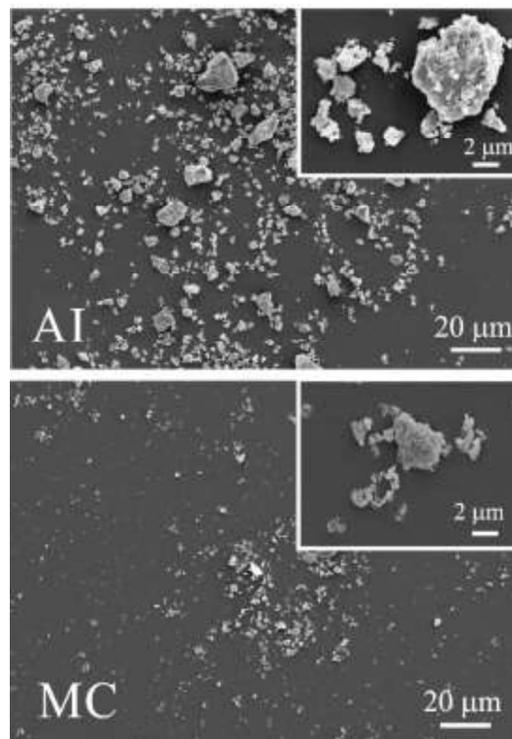


Figura 1. Micrografías SEM de partículas de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC).

En el caso del metacaolín, se identificaron las bandas típicas del mineral a 3420 cm^{-1} (deformación -OH), 1612 cm^{-1} (vibración del enlace del agua absorbida en la superficie o atrapada en las cavidades), 1097 cm^{-1} (vibración de los enlace Si-O-Si y Si-O-Al) y 685 cm^{-1} (vibración simétrica del enlace Si-O) (Belmokhtar, 2017).

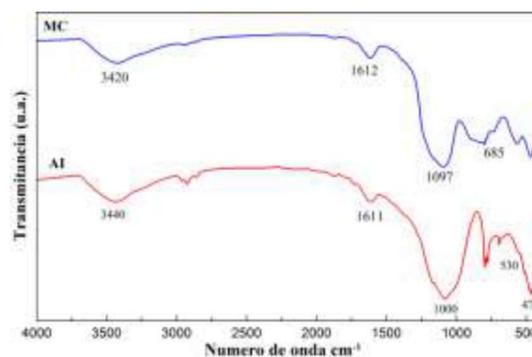


Figura 2. Espectros FTIR de la arcilla illítica (AI) y del metacaolín (MC).

Para complementar la caracterización estructural de las partículas minerales estudiadas se llevó a cabo un estudio cristalográfico mediante XRD. La Figura 3 presenta los difractogramas correspondientes a la arcilla illítica y al metacaolín. En el caso de la arcilla

illítica, se pueden apreciar picos característicos ubicados en ángulos $2\theta = 19,7^\circ$ y $34,9^\circ$ que pueden atribuirse a las reflexiones características de la esmectita e illita, respectivamente (Wang, 2017). Por otra parte, el metacaolín presentó señales de difracción en el rango 2θ entre 18° y 38° , que es característico de fases amorfas que se encuentran presentes en metacaolines (Kenne Diffó, 2015). Además, a partir del espectro se detectaron impurezas de mica, cuarzo y caolinita.

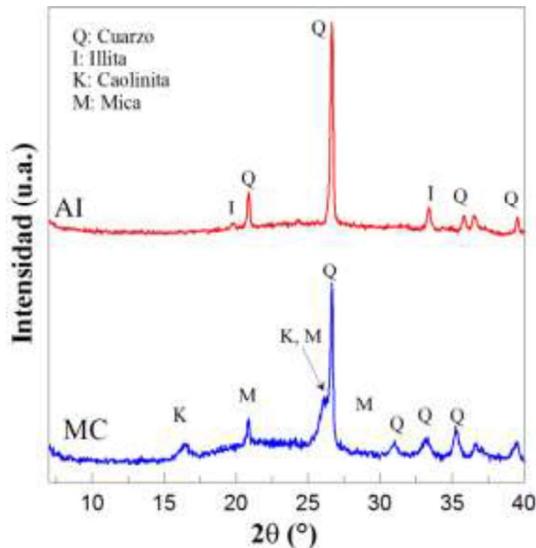


Figura 3. Difractogramas XRD de la arcilla illítica (AI) y del metacaolín (MC).

En la Figura 4, se muestran las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas por difracción láser (LD) para AI y MC. En el caso de AI se observó una distribución bimodal de partículas, con tamaños promedio de $\sim 8,7 \mu\text{m}$ y $\sim 40,1 \mu\text{m}$. Cabe destacar que, en esta muestra la proporción de partículas de menor tamaño representó más del 50 % del total de la muestra.

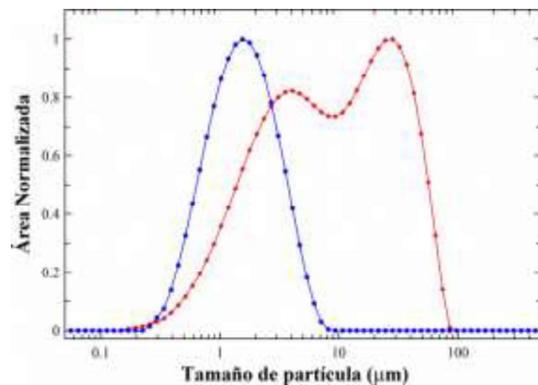


Figura 4. Distribución de tamaño de partículas de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC).
Símbolos: (●) AI y (●) MC

Por otra parte, las partículas de MC presentaron una única población de partículas con un tamaño promedio de $\sim 1,0 \mu\text{m}$. Como puede observarse, los valores obtenidos por DL resultaron menores a los observados por SEM. Esto podría estar relacionado con la mejor dispersión de las partículas durante el ensayo en flujo de aire en el equipo de difracción.

Las películas de los compuestos a base de HDPE, con arcilla illítica y metacaolín resultaron homogéneas, translúcidas, flexibles y de color amarillo-rojizo y gris-azulado, respectivamente. En la Figura 5 y 6 se presentan las micrografías SEM de la superficie de fractura de las películas obtenidas. En ambos compuestos se observó una buena distribución de las partículas en la matriz. En este aspecto, Suhaida *et al.* (2011) reportaron que la forma irregular de las partículas provee un área superficial suficiente que permite que el relleno se disperse bien y se fije de manera adecuada a la matriz.

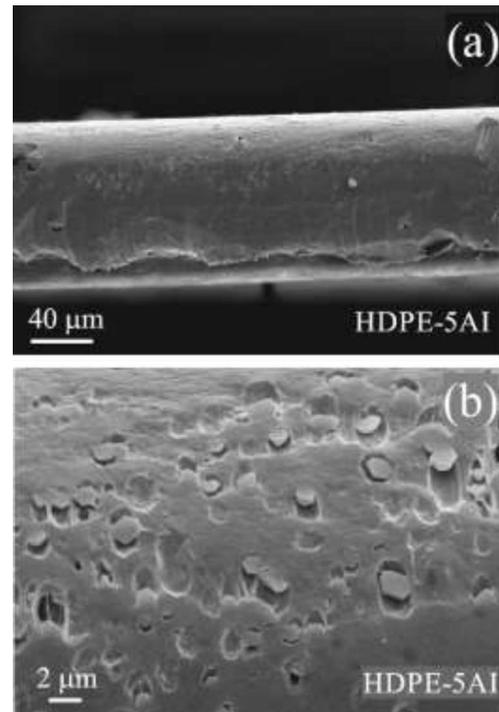


Figura 5. Micrografías SEM de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) con 5 % p/p de arcilla illítica (AI): (a) 600x y (b) 10000x.

En los compuestos HDPE-5AI si bien se evidenció una buena dispersión de las partículas, se detectó la presencia de micro-aglomerados de arcilla illítica (Figura 5a). La formación de aglomerados podría relacionarse con el carácter hidrofílico de las partículas minerales en contraste con la naturaleza hidrofóbica de la matriz sintética. La ocurrencia de estos aglomerados conduce al desprendimiento de

las láminas que conforman la arcilla illítica, formándose así pequeños poros e intersticios que conducen a una baja interacción entre la matriz y el relleno mineral (Figura 5b).

Los compuestos con 5 % p/p de metacaolín presentaron una superficie de fractura con mayores irregularidades (Figura 6a) y la ausencia de aglomerados. Además, se observó una mejor adhesión entre la interfase partículas-HDPE, (Figura 6b). Esta interfase continua es típica de partículas que se encuentran bien adheridas a una matriz polimérica, donde las fuerzas de adhesión son mayores a las fuerzas de fractura (Castillo, 2013).

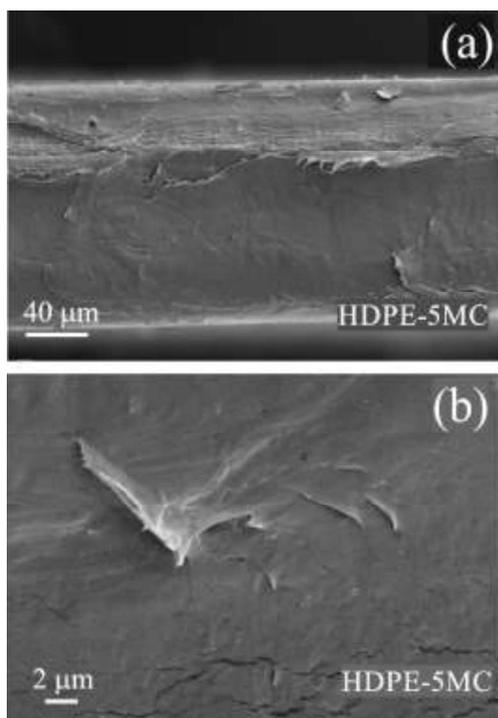


Figura 6. Micrografías SEM de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) con 5 % p/p de metacaolín (MC): (a) 600x y (b) 10000x.

Las propiedades mecánicas de las películas de HDPE y de los compuestos con arcilla illítica y metacaolín se presentan en la Tabla 1.

Los valores de resistencia a la tracción y módulo elástico de los compuestos no presentaron cambios significativos a partir de la incorporación de los rellenos a la matriz. Con respecto a la elongación a la rotura, la incorporación de partículas produjo una reducción de esta propiedad en todos los compuestos estudiados. Para el caso de las formulaciones con 1 y 5 % p/p de AI, la elongación a la rotura se redujo en un 93 y 90 %, respectivamente. Mientras que la adición de 1 y 5 % p/p de MC produjo una disminución de dicha propiedad en un 84 y 57 %,

respectivamente. Este efecto podría estar asociado a los diferentes tamaños que presentaron los rellenos estudiados y la baja compatibilidad que existen entre los rellenos naturales y la matriz sintética (Pegoretti, 2007). En este sentido, Sarifuddin *et al.* (2013) reportaron una disminución en el desempeño mecánico de la matriz polimérica debido a este fenómeno de incompatibilidad.

Tabla 1. Propiedades mecánicas y transparencia de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) y compuestos de HDPE con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC)

Muestra	σ (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)	Transparencia (mm ⁻¹)
HDPE	21 ± 1	1089 ± 65	670 ± 21	1,72 ± 0,06
HDPE-1AI	21 ± 2	940 ± 70	66 ± 4	1,65 ± 0,07
HDPE-5AI	21 ± 2	1151 ± 47	40 ± 3	2,4 ± 0,07
HDPE-1MC	20 ± 1	850 ± 98	285 ± 21	1,37 ± 0,16
HDPE-5MC	23 ± 2	1091 ± 60	104 ± 9	1,70 ± 0,17

Resistencia a la tracción (σ), Módulo elástico (E) y máxima elongación a la rotura (ϵ).

El efecto de la incorporación de partículas minerales sobre las propiedades ópticas de las películas de HDPE se muestra en la Figura 7. Los valores de luminosidad de la matriz de HDPE se vieron ligeramente reducidos en un 10 y 5 %, para las muestras con 5 % p/p de AI y MC, respectivamente (Figura 7a). Con respecto a los parámetros de cromaticidad, el efecto más notorio se evidenció en los valores de *b*. En este sentido, las muestras con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica presentaron incrementos en los valores de *b* en 5 y 15 veces, respectivamente. Mientras que las muestras con 1 y 5 % de MC mostraron un incremento de 2,5 y 5 veces respecto a los valores obtenidos para la matriz de HDPE (Figura 7b). Así, la incorporación de las partículas favoreció el desarrollo de materiales con una tonalidad hacia la gama del amarillo-rojizo para los compuestos con arcilla illítica y gris-azulado en los compuestos con metacaolín. Siendo este resultado coherente con la apariencia final de las películas.

Los espectros UV-Vis de los materiales que pueden actuar como barrera a la radiación UV presentan un pico de absorción entre 250 y 300 nm. En este sentido, todos los materiales estudiados presentaron dicho pico localizado en esa región, confirmando así su capacidad de absorción de radiación UV (Figura 7). Así, la opacidad y la absorción a la radiación UV se incrementó en los compuestos de manera creciente con la concentración de partículas. Para un 5 % p/p de AI y MC, se observó un incremento en la absorción de 1,4 veces respecto del valor obtenido para la matriz de HDPE. Este efecto puede atribuirse a que la presencia de las partículas

obstaculiza el pasaje de la radiación visible y UV a través de la matriz de HDPE. Resultados similares se han reportado en la literatura para compuestos poliméricos reforzados con partículas minerales (Mbey, 2012; Ninago, 2017). Por otra parte, la determinación de la opacidad en materiales compuestos que pueden ser usados como envases, puede considerarse como un parámetro relevante debido a que esta propiedad influye en la aceptabilidad del producto envasado por parte del consumidor.

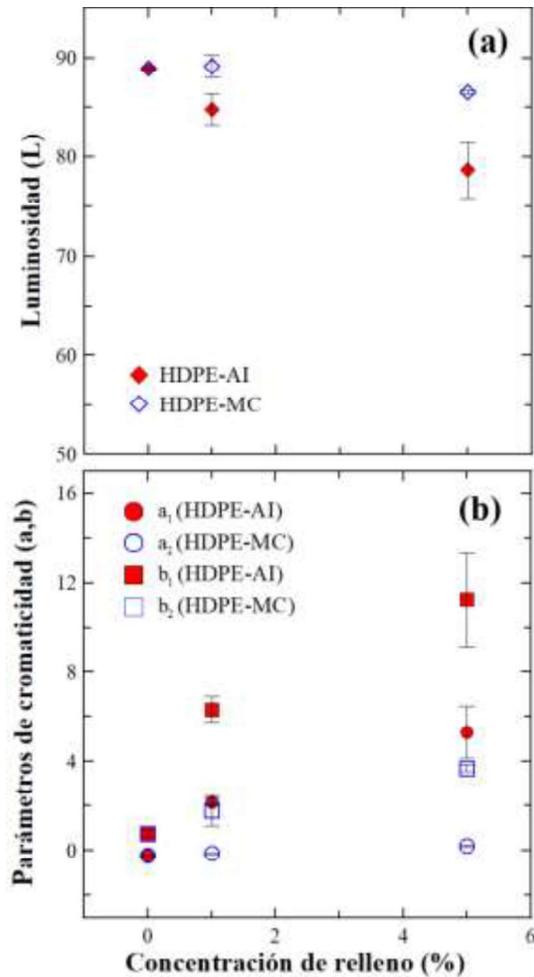


Figura 7. Parámetros de color de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) y compuestos de HDPE con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC): (a) Luminosidad, L y (b) cromaticidad (a_1 y a_2) rojo-verde; (b_1 y b_2) amarillo-azul.

En la Figura 8 se muestran los valores de opacidad para los compuestos procesados con 1 y 5 % p/p de relleno, respecto de los valores obtenidos para la matriz de HDPE. Las películas del material compuesto HDPE-5AI presentaron un incremento en la opacidad de un 38 %, comparado con el valor obtenido en la matriz de HDPE (Figura 8a); mientras que

para el material compuesto HDPE-5MC el aumento en la opacidad fue de tan sólo 18 % (Figura 8b).

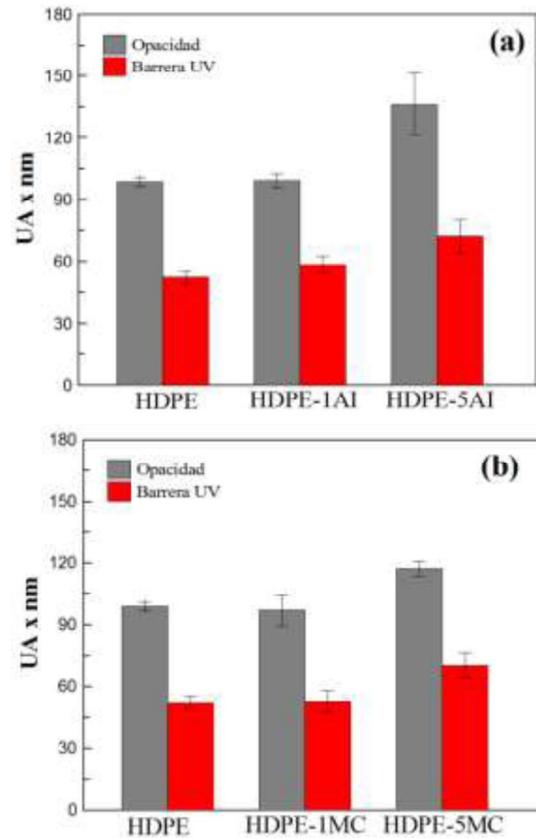


Figura 8. Capacidad de barrera a la radiación UV y opacidad de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) y compuestos de HDPE con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC)

Por otra parte, la incorporación de 5 % p/p de AI dio como resultado una disminución de la transparencia debido a un aumento en la absorción a 600 nm. Sin embargo, para los otros materiales estudiados no se observaron cambios significativos (Tabla 1). Estos cambios en las propiedades ópticas podrían atribuirse a varios factores: el tamaño del relleno, su disposición espacial, como así también a la distribución y dispersión del mismo dentro de la matriz (Kampeerappun, 2007). De esta manera, partículas más grandes que la longitud de onda de la luz visible podrían obstruir el paso de la misma, otorgándole a las películas a base de polietileno de alta densidad, una funcionalidad adicional.

4. Conclusiones

En este trabajo se demostró la factibilidad de procesar polietileno de alta densidad en presencia de diferentes cargas minerales. Las películas obtenidas por termo-compresión resultaron translúcidas y fáciles de manipular. La incorporación de partículas

minerales condujo a un mayor desarrollo de color hacia la tonalidad amarillo-rojizo para los compuestos con arcilla illítica y gris-azulado para los compuestos con metacaolín. La eficiencia del procesamiento térmico se reflejó en la homogeneidad de las superficies de fractura y en la buena distribución de ambas cargas en la matriz de HDPE.

A partir de los resultados obtenidos se evidenció que la incorporación de arcilla illítica y metacaolín incrementa la capacidad de absorción de la radiación UV, otorgándole a las películas a base de polietileno una funcionalidad adicional, convirtiéndolos en materiales aptos para ser empleados en envases de productos que puedan ser susceptibles a la rancidez oxidativa catalizada por luz UV.

5. Referencias

- Belmokhtar N; Ammari M; Brigui J; Ben allal L. (2017). *Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge*. Construction and Building Materials. 146, 621–629.
- Castillo LA; Barbosa SE; Capiati NJ. (2013). *Surface-Modified Talc Particles by Acetoxy Groups Grafting: Effects on Mechanical Properties of Polypropylene/Talc Composites*. Polymer Engineering and Science. 53, 89-95.
- da Silva Andrade D; da Silva Rêgo JH; Morais PC; Frias Rojas M. (2018) *Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica*. Construction and Building Materials, 159, 18–26.
- Dubois AMP; Garces TSJ; Jerome R. *Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties*. Polymer, 43, 2123–2132
- Gopakumar TG; Lee JA; Kontopoulou M; Parent JS. (2002). *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*. Polymer, 43 (20), 5483–5491.
- Horst MF; Quinzani LM; Failla MD. (2012) *Rheological and barrier properties of nanocomposites of HDPE and exfoliated montmorillonite*. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 27 (1), 106-125.
- Jurgelanea I; Sevjakova V; Dzene L. (2017) *Influence on illitic clay addition on the stability of sunflower oil in water emulsion*. Colloids and Surfaces A. 529, 178-184.
- Kampeerapappun PP; Aht-Ong D; Pentrakoon D; Srikulkit K. (2007). *Preparation of cassava starch / montmorillonite composite film*. Carbohydrate Polymers, 67. 155-163.
- Kenne Dikko BB; Elimbi A; Cyr M; Dika Manga J; Tchakoute Kouamoacé M. (2015). *Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers*. Journal of Asian Ceramic Societies, 3, 130-138.
- Mbey JA; Hoppe S; Thomas F. (2012). *Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties*. Carbohydrate Polymers, 88 (1). 213-222.
- Ministerio de Hacienda y Finanzas Públicas. Presidencia de la Nación. *Minería Metalífera y Rocas de Aplicación*. Informes de cadenas de valor. AÑO 1 - N° 2. Mayo 2016
- Ninago MD; López OV; Passaretti MG; Horst MF; Lassalle VL; Carbajal Ramos I; Di Santo R; Ciolino AE; Villar MA. (2017). *Mild microwave-assisted synthesis of aluminum-pillared bentonites Thermal behavior and potential applications*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 129 (3), 1517-1531.
- Pegoretti A; Dorigato A; Penati A. (2007). *Tensile mechanical response of polyethylene – clay nanocomposites*. eXPRESS Polymer Letters, 1 (3), 123-131.
- Piermaría J; Bosch A; Pinotti A; Yantorno O; García MA.; Abraham A. (2011). *Kefiran films plasticized with sugars and polyols: water vapor barrier and mechanical properties in relation to their microstructure analyzed by ATR/FT-IR spectroscopy*. Food Hydrocolloids, 25 (5), 1261-1269.
- Sarifuddin N; Ismail H. (2013). *Comparative study on the effect of bentonite or feldspar filled low-density polyethylene / thermoplastic sago starch / kenaf core fiber composites*. BioResources, 8, (3), 4238-4257.
- Sedmale G; Randers M; Rundans M; Seglins V. (2017). *Application of differently treated illite and illite clay samples for the development of ceramics*. Applied Clay Science. 146, 397–403.
- Suhaida SI; Ismail H; Palaniandy S. (2011). *Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds*. Polymer Testing, 30 (2), 251-259.

Sujjavanich S; Suwanvitaya P; Chaysuwan D; Heness G. (2017) *Synergistic effect of metakaolin and fly ash on properties of concrete*. Construction and Building Materials. 155, 830-837.

Wang W; Tian G; Zong L; Zhou Y; Kang Y; Wang Q; Wang A. (2017) *From illite / smectite clay to mesoporous silicate adsorbent for efficient removal of chlortetracycline from water*. Journal of Environmental Sciences, 51, 31-43.

Zhang S; Sheng JJ; Qiu Z. (2016) *Water adsorption on kaolinite and illite after polyamine adsorption*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 142, 13-20.