

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional**

**Tecnologia em Química e Bioquímica**

**THIAGO LUIZ MORAES MONTEIRO**

**Funcionalização de bentonita para o acoplamento em  
matrizes poliméricas**

Versão corrigida da Dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:  
**18/11/2019**

THIAGO LUIZ MORAES MONTEIRO

**Funcionalização de bentonita para o acoplamento em  
matrizes poliméricas**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química  
da Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Mestre em Ciências, Área de  
Concentração Tecnologia em Química e  
Bioquímica*

*Orientadora: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino*

São Paulo

2019



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente eu agradeço a Deus, a força que move o universo e que me permitiu dar esse passo. Eu nunca imaginei que poderia estar escrevendo notas de agradecimento de uma Dissertação de Mestrado Profissional em Química na USP, e também nunca imaginei que aprenderia o que aprendi, ou que vivenciaria o que eu vivencie nesses três anos de Mestrado. Fico feliz em saber que os caminhos Dele são mais altos do que os meus.

Eu quero agradecer muito a Buntech por me proporcionar essa possibilidade e pela confiança depositada em mim. Há muitas pessoas nessa empresa que me ajudaram muito, mas de todas as pessoas que eu posso citar, um é excepcional: Ricardo, muito obrigado por todo o seu apoio, paciência e dedicação. Este trabalho é fruto do seu trabalho! Um agradecimento muito especial a todo o time Buntech, dos quais eu cito em especial a Ana, a Fernanda, a Lilian, o Hebert, o Fernando, o Alexandre e a Marisol, que me deram muito suporte durante todo este trabalho.

Agradeço a minha orientadora, professora Vera, que me abriu as portas do Laboratório de Sólidos Lamelares, eu me sinto realmente honrado, e que com muita paciência me auxiliou neste trabalho. Muito obrigado aos meus colegas de laboratório: Vanessa, Denise, Vagner, Mariana, Caroline, Victor e Ricardo, que me acolheram e me ajudaram muito em todas as muitas dúvidas que eu tive.

Agradeço ao Programa de Mestrado Profissional e a toda comunidade USP pelo trabalho e dedicação.

Agradeço a toda minha família, em especial, meus pais Joab e Nanci, e meu irmão Luiz. Vocês são minha casa e fundamento.

Enfim, agradeço a todos os meus amigos pelo suporte e a todos que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

## RESUMO

Monteiro, T.L.M. **Funcionalização de bentonita para o acoplamento em matrizes poliméricas.** 2019. 131 p. Dissertação (Mestrado Profissional) - Programa de Pós-Graduação de Tecnologia em Química e Bioquímica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A bentonita, uma argila predominantemente composta por montmorilonita, é adicionada em algumas fórmulas de detergentes comerciais como alternativa para o pós-tratamento superficial das fibras de tecidos base algodão para a suavização. Este estudo tem como objetivo modificar, por um processo conveniente para a produção em larga escala, as superfícies da montmorilonita com 3-aminopropiltriétoxisilano (APTS), para aumentar sua afinidade por matrizes poliméricas sintéticas. A argila sódica *in natura* Argel CN 35 foi modificada por dois processos diferentes: (i) o primeiro envolve reações em bancada por um processo que faz uso de altas quantidades de solvente, (ii) o segundo processo explorou reações em uma extrusora de dupla rosca objetivando diminuir a quantidade de solvente a fim de tornar essas reações mais factíveis para um processo de larga escala. Para as reações em solvente foram modificados os seguintes parâmetros experimentais: tempo de reação, valor de pH do meio, tipo de solvente e catalisador (ácido cítrico). A argila *in natura* e os produtos das reações de funcionalização foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de absorção de gás (N<sub>2</sub>), análise termogravimétrica simples (TG) e acoplada à espectrometria de massas (TG-MS). Os dados de DRX mostraram que todos os produtos de reação de funcionalização obtidos entre 6 e 8 h apresentaram espaçamento basal maior que a argila *in natura* (ca. 20 Å e 13,6 Å, respectivamente), indicando que o APTS é intercalado nas condições estudadas. Segundo as curvas TG-MS, as reações de funcionalização realizadas entre 8 e 6 h levaram à incorporação de cerca de 10 % (massa/massa) de APTS, sendo que dessa porcentagem, aproximadamente 20% se decompõe entre 200 e 350°C, 40 % se decompõe entre 350 e 520°C (com liberação de fragmento oriundo de reação de eliminação de Hoffman) e 40 % se decompõe entre 520 e 800°C. As reações realizadas entre 15 min e 1 h levaram à incorporação de 7% de material orgânico, sem alteração da quantidade de APTS intercalado, indicando que a intercalação do mesmo é preferencial e ocorre antes de sua condensação com as lamelas. Os espectros FTIR evidenciaram a condensação do APTS aos grupos -OH estruturais do argilomineral. Uma das amostras funcionalizadas e a argila *in natura* foram tratadas termicamente a 200, 350, 520, 600 e 800°C e os produtos caracterizados por DRX e FTIR. A amostra funcionalizada calcinada a 520°C apresenta *d* (001) igual a aproximadamente 17 Å, ausência tanto do pico de difração de raios X relativo ao plano 060 e quanto das bandas no infravermelho dos grupos -OH estruturais, corroborando com a proposta de intercalação do APTS e a ligação aos grupos -OH da montmorilonita. Para as reações em extrusora foi empregada menor quantidade de APTS (em relação à massa da argila) em comparação àquela usada no processo com alta quantidade de solvente. Segundo as curvas TG e dados de DRX, foi incorporado aproximadamente 2% de material orgânico, sem indícios de intercalação de APTS. As amostras funcionalizadas foram aplicadas em tecidos pela mimetização da técnica *pad-dry-cure* e analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Observou-se um aumento na capacidade de adesão e de deposição das argilas modificadas em ambos os tecidos avaliados (em comparação à argila *in natura*). Porém, após 5 ciclos de lavagens, apenas a argila modificada em solvente manteve uma fração ainda aderida às fibras, sugerindo que a incorporação do APTS nas argilas modificadas por extrusão não atingiu o patamar suficiente para serem mantidas fortemente aderidas às fibras têxteis estudadas.

**Palavras-chave:** bentonita, 3-aminopropiltriétoxisilano, argila organofílica, poliéster.

## ABSTRACT

Monteiro, T. L. M. **Bentonite functionalization for polymeric matrices coupling**. 2019. 131p. Professional Master Thesis - Graduate Program Technology in Chemistry and Biochemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Bentonite, a clay predominantly composed of montmorillonite, is added in some commercial detergent formulas as an alternative to the surface post-treatment of cotton-based fabric fibers for softening. This study aims to modify, by a convenient process for large scale production, the surfaces of montmorillonite with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) to increase its affinity for synthetic polymeric matrices. The Argel CN 35 sodium clay *in natura* was modified by two different processes: (i) the first one involved bench reactions by a process that uses high amounts of solvent, (ii) the second one explored reactions in a twin screw extruder aiming to decrease the amount of solvent in order to make these reactions more feasible for a large scale process. For the solvent reactions, the following experimental parameters were modified: reaction time, pH value of the environment, type of solvent and catalyst (citric acid). Clay *in natura* and the products of functionalization reaction were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared vibrational spectroscopy (FTIR), gas absorption analysis ( $N_2$ ), simple thermogravimetric analysis (TG) and coupled to mass spectrometry (TG-MS). XRD data showed that all products of functionalization reaction obtained between 6 and 8 h presented higher basal spacing than clay *in natura* (ca. 20 Å and 13.6 Å, respectively), indicating that APTS is intercalated under the studied conditions. According to TG-MS curves, the functionalization reactions performed between 8 and 6 h led to the incorporation of about 10% (mass / mass) of APTS and, from this percentage, approximately 20% decomposes between 200 and 350°C, 40% decomposes between 350 and 520°C (with release of fragment generated by Hoffman elimination reaction) and 40% decomposes between 520 and 800°C. Reactions carried out between 15 min and 1 h led to the incorporation of 7% of organic material, without changing the amount of intercalated APTS, indicating that the intercalation is preferential and occurs before its condensation with the layer sites. FTIR spectra showed APTS condensation to the structural -OH groups of the clay mineral. One of the functionalized samples and clay *in natura* were thermal treated at 200, 350, 520, 600 and 800°C, and the products were characterized by XRD and FTIR. The functionalized sample calcined at 520°C presents  $d(001)$  equal to approximately 17 Å, absence of both the X-ray diffraction peak related to the 060 plane and the infrared bands of the structural -OH groups, corroborating the proposed APTS intercalation and bonding to montmorillonite -OH groups. For the extruder reactions, a smaller amount of APTS was used (in relation to the clay mass) compared to that one used in the high solvent process. According to TG curves and XRD data, approximately 2% of organic material was incorporated, with no evidence of APTS intercalation. The functionalized samples were applied to fabrics by mimicking the *pad-dry-cure* technique and analyzed by scanning electron microscopy. There was an increase in the adhesion and deposition capacity of the modified clays in both fabrics evaluated (compared to clay *in natura*). However, after 5 washing cycles, only the clay modified in solvent maintained a fraction still adhered to the fibers, suggesting that the incorporation of APTS in the clays modified by extrusion did not reach the enough level to be strongly adhered to the studied textile fibers.

**Keywords:** bentonite, 3-aminopropyltriethoxysilane, organophilic clay, polyester.

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E UNIDADES

**%:** Porcentagem

**°C:** Graus Celsius

**°C/min:** Graus Celsius por minuto

**µm:** Micrômetro

**A:** Ampère

**Å:** Angstron

**APTS:** 3-aminopropiltrietoxisilano

**BET:** Braunauer, Emmet e Teller

**C:** Coulomb

**J:** Joule

**m:** Metro

**cm:** Centímetro

**CTC:** Capacidade de troca catiônica

**DRX:** Difração de raios X

**DTG:** 1ª derivada da curva termogravimétrica

**EDS** ou **EDX:** Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

**eV:** Elétron-volt

**EtOH:** Etanol

**EXT<sub>n</sub>:** Prefixo das reações feitas em extrusora (ou controle das mesmas)

**F<sub>n</sub>:** Prefixo das reações feitas em agitação submersas em solvente.

**FTIR:** Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

**g:** Gramas

**g/mol:** Gramas por mol

**ICP-OES:** Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

**keV:** Kiloelétron-volt

**kV:** Kilovolt

**mA:** Miliampère

**mbar:** Milibar

**MEV:** Microscopia eletrônica de varredura

**mL:** Mililitro

**mL/min:** Mililitro por minuto

**mm:** Milímetro

**mm<sup>2</sup>:** Milímetros quadrado

**µm:** Micrômetro

**mmol:** Milimol

**mol/L:** Mol por litro

**nm:** Nanômetro

**nm/s:** Nanômetro por segundo

**PET:** Poli(tereftalato de etileno)

**pH:** Potencial Hidrogeniônico

**TG:** Termogravimetria

**TG-MS:** Termogravimetria acoplada à espectrometria de massas



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	9
1.1. Tema e organização desta Dissertação .....	9
1.2. Fibras Têxteis.....	11
1.2.1. Algodão .....	11
1.2.2. Poliéster.....	13
1.3. Bentonita.....	15
1.4. Bentonita para pós-tratamento de fibras têxteis.....	21
1.5. Silanos.....	23
1.6. Silanização de argilas.....	28
1.7. Justificativa .....	32
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	36
2.1. Objetivo geral .....	36
2.2. Objetivos específicos .....	36
<b>3. MATERIAS E MÉTODOS</b> .....	37
3.1. Materiais e reagentes .....	37
3.2. Reações de funcionalização em solvente.....	37
3.2.1. Procedimento para reações de funcionalização em solvente .....	37
3.2.2. Caracterizações de argila <i>in natura</i> e dos produtos das reações de funcionalização de argila em solvente.....	39
3.2.2.1. Determinação de capacidade de troca catiônica .....	39
3.2.2.2. Determinação de composição química da argila .....	41
3.2.2.3. Difractometria de raios X.....	41
3.2.2.4. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier .....	42
3.2.2.5. Determinação de área superficial específica e tamanho de partícula .....	42
3.2.2.6. Análise térmica .....	43
3.2.2.6.1. Análises termogravimétricas .....	43
3.2.2.6.2. Análises termogravimétricas acopladas à espectrometria de massas .....	43
3.2.2.6.3. Tratamento térmico das argilas.....	43
3.3. Reações de funcionalização de argila em extrusora .....	44
3.3.1. Procedimento para reações de funcionalização de argila em extrusora .....	44
3.3.2. Caracterizações de produtos das reações de funcionalização de argila em extrusora .....	45
3.4. Simulação de processo <i>pad-dry-cure</i> em tecidos .....	46
3.4.1. Tecidos e pré-tratamentos .....	46

3.4.2. Impregnação de argila nos tecidos.....	46
3.4.3. Avaliação de adesão e deposição de argila nos tecidos.....	47
3.4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva .....	47
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>49</b>
4.1. Caracterização da argila <i>in natura</i> .....	49
4.2. Reações de funcionalização de argila em solvente .....	50
4.3. Reações de funcionalização em extrusora.....	91
4.4. Simulação de processo <i>pad-dry-cure</i> em tecidos .....	100
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>115</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>122</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Tema e organização desta Dissertação

Tecidos (têxteis) são estruturas planas produzidas pelo entrelaçamento de fios constituídos pelas fibras têxteis, que são a estrutura básica dos produtos têxteis. As fibras têxteis são constituídas por milhões de longas cadeias moleculares cujo arranjo, orientação e características físico-químicas são responsáveis pelas propriedades das mesmas (NEEDLES, 1986).

As cadeias poliméricas das fibras têxteis são comumente divididas em duas grandes classes: naturais (lã, seda e fibras de celulose como algodão e linho, por exemplo) e sintéticas (poliésteres, poliamidas, poliácridatos, poliolefinas e elastômeros) (NEEDLES, 1986).

O algodão é o principal representante das fibras de origem natural e responde por aproximadamente 50% da produção mundial de fibras têxteis. Esse material é basicamente constituído por celulose, cujo grande número de grupos OH e regiões amorfas é responsável pela alta reatividade do algodão (frente aos diversos tratamentos químicos usados pela indústria têxtil como o tingimento e o amaciamento) e pela sua alta capacidade de absorver água (NEEDLES, 1986; ALCANTARA, DALVIN, 1995; FERGUSSON, 2008).

Os tecidos sintéticos respondem pela maior porcentagem da outra metade do mercado de fibras. Esse notável desempenho mercadológico pôde ser alcançado devido às propriedades únicas das fibras sintéticas como: alta uniformidade, alta resistência mecânica, alta elasticidade, alta resistência à formação de rugas, custo relativamente baixo, processamento conveniente e passível de customização e fácil reciclagem. No entanto, algumas características desvantajosas também são encontradas em fibras sintética como: alta hidrofobicidade, acúmulo de carga estática, baixa transpirabilidade (fatores ligados ao desconforto característico dos tecidos

sintéticos) e alta resistência a agentes químicos, dificultando os processos utilizados para dar acabamentos específicos aos tecidos (GUBTIZ; CAVACO PAULO, 2007).

A mencionada alta resistência dos sintéticos a agentes químicos dificulta o pós tratamento industrial dos mesmos, responsáveis por conferir às fibras propriedades como cor, lubricidade, resistência a chamas e a agentes microbiológicos e, também dificulta o pós tratamento caseiro (o que é feito pelo próprio consumidor para manutenção dos tecidos) no qual detergentes, amaciantes e *bleaches* (agentes de remoção de manchas/sujidades) são usados (ZOLLER, 2009).

Este trabalho objetiva fornecer uma solução industrialmente viável para aumentar a afinidade de argilominerais (mais especificamente a montmorilonita) com as fibras poliméricas dos tecidos sintéticos e torná-los assim uma alternativa eficaz para o pós-tratamento de tecidos sintéticos. A bentonita já é usada para o pós-tratamento (doméstico, sendo adicionada principalmente em detergentes em pó) de tecidos base algodão (ZOLLER, 2009), espera-se que as modificações propostas neste trabalho permitam que esse benefício possa ser explorado em tecidos sintéticos também.

Este trabalho toma como representante das fibras naturais o algodão e, como representante das fibras sintéticas, o poliéster; uma breve discussão sobre a estrutura e as propriedades dessas fibras é feita nos itens 1.2.1 e 1.2.2, respectivamente. A estrutura e as propriedades do mineral explorado neste trabalho, a bentonita, são resumidas no item 1.3, seguido pela discussão no item 1.4 de seus efeitos sensoriais sobre as fibras têxteis.

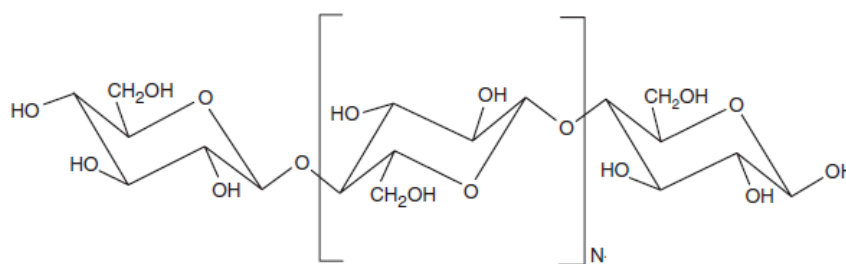
Os agentes de modificação e o processo de modificação da bentonita com o objetivo de aumentar sua adesão superficial em fibras poliméricas, assim como o atual estado da arte, são introduzidos nos itens 1.5 e 1.6, respectivamente. No item 1.7 são apresentadas as justificativas para este estudo bem como o uso de argilominerais modificados no tratamento superficial de tecidos e o maquinário industrial para tal.

As reações de modificação da bentonita são apresentadas em duas partes: a primeira parte (tópicos 3.2 e 4.2) discute as reações que são feitas submersas em solvente, objetivando identificar os sítios acessados durante as reações, os parâmetros reacionais que podem interferir sobre o direcionamento das reações e o efeito das mesmas na estrutura do argilomineral; a segunda parte (tópicos 3.3 e 4.3) leva em consideração os parâmetros reacionais discutidos para as reações submersas em solvente e os aplica (em nível introdutório) a reações de modificação usando um aparato industrial (a saber, uma extrusora de dupla rosca). A avaliação de afinidade dos argilominerais modificados (em comparação aos argilominerais *in natura*) em fibras de algodão e de poliéster são discutidos nos tópicos 3.4 e 4.4.

## **1.2. Fibras Têxteis**

### **1.2.1. Algodão**

A celulose, principal constituinte da fibra de algodão, é um carboidrato polimérico (polissacarídeo) linear cujo as unidades são unidas umas às outras por ligações glicosídicas $\beta$  1,4. A quantidade dos monômeros de glicose em uma fibra celulósica varia entre 1000 e 18000 unidades. O arranjo linear da celulose permite uma distribuição uniforme dos grupos hidroxila, permitindo a interação dos mesmos com os grupos hidroxila das cadeias adjacentes por ligações de hidrogênio. Essas interações intermoleculares somadas à alta linearidade da celulose são responsáveis pela natureza cristalina das fibras celulósicas (NEEDLES, 1986; REIS, 2016). A **Figura 1** mostra a estrutura molecular da celulose.



**Figura 1** – Estrutura molecular da celulose (adaptada de LEWIN, 2006).

As áreas cristalinas geradas pelas ligações intermoleculares de hidrogênio são chamadas de microfibras, que se alinham para formar unidades cristalinas maiores. É sugerido que essas unidades maiores são dispostas em forma espiralar dentro das fibras. Entre as regiões cristalinas do algodão (cerca de 70%) são encontradas as regiões amorfas, constituídas por espaços vazios e irregularidades, que facilitam a penetração de corantes e outros produtos químicos. A extensão das regiões cristalinas é determinante nas propriedades físicas da fibra de algodão (NEEDLES, 1986; LEWIN, 2006).

Cada unidade de glicose na cadeia celulósica tem um grupamento hidroxila primário e dois secundários, que são responsáveis pela alta afinidade da cadeia por água. É relatado que o algodão pode absorver de 25% a 50% de água em relação à sua massa. A alta capacidade de absorção do algodão o torna muito confortável e agradável ao toque, ainda permite sua aplicação em roupas e peças nos quais a absorção de umidade é importante como em lençóis e toalhas. De igual forma, a alta afinidade de algodão por água torna lento o processo de secagem desse tipo de tecido. A ausência de abrasão durante o uso de tecidos de algodão contribui para o já citado conforto proporcionado por esse tipo de fibra (NEEDLES, 1986).

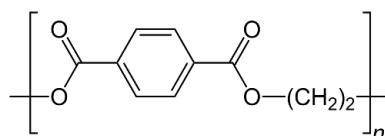
De acordo com CHEN *et al.* as ligações intermoleculares de hidrogênio das fibras de celulose podem ser quebradas e refeitas quando aplicado um estresse externo (como uma compressão por exemplo), e algumas das ligações que são formadas durante a compressão são mantidas intactas mesmo após o cessar do estresse aplicado; a formação de tais ligações é

responsável pela baixa recuperação de forma (ou formação de vincos) característica dos tecidos de algodão, gerando a necessidade de passar as peças desse tipo de tecido antes do uso.

O algodão apresenta uma satisfatória estabilidade térmica, pois suas propriedades são mantidas inalteradas mesmo sob aquecimento (120°C) por períodos moderados. Diferente de tecidos sintéticos como o poliéster, o algodão quase não acumula eletricidade estática. O algodão é bastante resistente à luz (radiação solar), a álcalis e a ácidos (porém pode ser hidrolisado por ácidos fortes concentrados). Soluções diluídas de agentes oxidantes não afetam de forma importante o algodão, mas, assim como o observado para ácidos, o uso de soluções concentradas de agentes oxidantes o torna mais sensível a tais agentes (NEEDLES, 1986).

### 1.2.2. Poliéster

Poliésteres são polímeros resultantes da reação de condensação que ocorre entre pequenas moléculas, na qual a ligação entre as mesmas é feita pela formação de grupos ésteres. As fibras de poliéster do tipo poli(tereftalato de etileno) (PET) têm posição dominante no campo das fibras de poliéster. Embora outros tipos de fibras tenham sido utilizados com diversos graus de sucesso prático, poucas destas se tornaram comercialmente importantes. Por isso, neste trabalho tomaremos como padrão as fibras do tipo PET (COOK, 1968). A estrutura molecular do PET é exibida na **Figura 2**.



**Figura 2** – Estrutura molecular do polietileno tereftalato.

O PET é sintetizado a partir da reação de condensação do ácido tereftálico ou derivado, com o etileno glicol. As fibras de poliéster do tipo PET apresentam alta resistência à abrasão; essa resistência é superior à encontrada em grande parte das fibras comerciais (sendo as poliamidas importantes exceções). Esse tipo de fibra também apresenta baixa capacidade de absorção de água, propriedade que afeta seu uso prático. As propriedades mecânicas da fibra são praticamente inalteradas quando em contato com umidade, assim como a força de tensão e o alongamento das mesmas. Os tecidos de poliéster do tipo PET apresentam boa estabilidade dimensional durante o processamento e lavagem (COOK, 1968).

Tecidos à base de PET apresentam superfície hidrofóbica e inerte, sem grupos reativos, isto é, grupos polares tais como ácidos carboxílicos ou grupos OH, o que resulta em uma superfície de baixa capacidade de absorção de água (KUHR *et al.* 2016; RICCARDI *et al.* 2003).

A baixa absorção de umidade confere ao PET a capacidade de secagem rápida; tal propriedade está relacionada ao fácil cuidado do tecido. Assim como outras fibras hidrofóbicas, o poliéster tende a acumular carga de eletricidade estática gerando um toque desconfortável ao usuário desse tipo de tecido. As roupas compostas por fibras de poliésteres também podem atrair sujidades mais rapidamente do que as roupas compostas por tecidos que não acumulam tanta carga eletrostática, como o algodão (COOK, 1968).

Fibras de baixa absorção de umidade tendem a ser insatisfatórias frente ao contato direto com a pele. Como essas peças não absorvem a perspiração, a água gerada pela sudorese fica presa entre o tecido e a pele, levando à sensação de umidade pelo usuário (COOK, 1968).

O poliéster apresenta alta resistência à luz mesmo após exposição prolongada. Ele também apresenta alta resistência a agentes oxidantes e redutores, o que significa que a fibra pode suportar processos de branqueamento e de remoção de sujidades (“*bleaching*”) mais severos do que os normalmente empregados para outras fibras têxteis (COOK, 1968).



O poliéster, como qualquer éster, está sujeito à hidrólise, que pode ser catalisada por água, álcalis ou ácidos. Todas essas substâncias podem promover a hidrólise do PET (embora de formas e grandezas diferentes). Sob influência de ácidos, a degradação da fibra ocorrerá em função da severidade da condição em que a fibra é exposta e, exceto em condições extremas, a taxa de hidrólise ácida do PET é bastante baixa; em álcalis as fibras de poliéster também apresentam resistência satisfatória considerando os propósitos de uma fibra têxtil. No entanto a resistência do PET a álcalis é menor do que a resistência do mesmo a ácidos (COOK, 1968).

A maior parte dos tecidos que contém poliéster do tipo PET são laváveis e, em blendas, a natureza do outro componente é, normalmente, o que controla o comportamento do tecido frente às diferentes condições de lavagem. É importante ressaltar que o PET apresenta alta resistência a ataques químicos, e por isso, nenhum dos componentes de detergentes comumente usados trará deterioração significativa para os tecidos de poliéster. Normalmente as peças à base de PET não necessitam ser passadas antes do uso (COOK, 1968).

### **1.3. Bentonita**

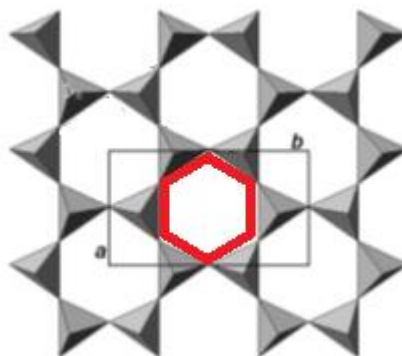
A bentonita é uma argila constituída predominantemente por minerais do tipo esmectita, mais especificamente, a montmorilonita. Uma argila pode ser composta por partículas de um ou mais argilominerais; esse termo comumente refere-se a filossilicatos que conferem plasticidade à argila e que endurecem sob secagem ou queima (BERGAYA *et al.* 2006). Sendo a montmorilonita o principal constituinte de bentonitas, as discussões neste trabalho serão feitas considerando as propriedades desse argilomineral.

Argilominerais são constituídos por silicatos de alumínio hidratados que podem conter elementos alcalinos e alcalino-terrosos. As argilas podem ainda conter matéria orgânica, sais

solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais ou ainda minerais não cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989).

A estrutura dos filossilicatos é baseada em folhas contendo tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  e octaedros de  $[\text{MO}_4(\text{OH})_2]$  que podem se condensar em estruturas 1:1 ou 1:2 para dar origem às seguintes formas anisotrópicas (formas nas quais uma dimensão é muito diferente da outra):tetraedro:octaedro ou tetraedro:octaedro:tetraedro (BERGAYA *et al.* 2006).

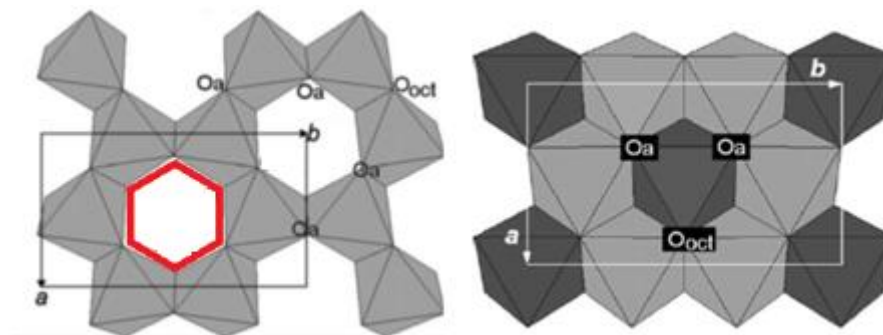
Cada tetraedro possui um elemento (normalmente silício) coordenado a quatro átomos de oxigênio. O tetraedro se liga aos tetraedros adjacentes pelo compartilhamento de seus três vértices (átomos basais de oxigênio) formando hexágonos em um padrão bidimensional “infinito” (BERGAYA *et al.* 2006), como mostrado na **Figura 3**.



**Figura 3** - Padrão bidimensional hexagonal (destacado em vermelho) formado pelas ligações dos vértices dos tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  (adaptada de BERGAYA *et al.* 2006).

Os octaedros apresentam frequentemente como cátion central os íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ; porém outros cátions como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  já foram identificados nas folhas (BERGAYA *et al.* 2006). Os átomos centrais do octaedro estão coordenados a seis átomos de oxigênio e a ligação com os octaedros adjacentes é feita pelo compartilhamento de suas arestas, formando folhas de simetria hexagonal (SANTOS, 1989; BERGAYA *et al.* 2006) como exemplificada na **Figura 4**. As folhas contendo os octaedros são

classificadas como trioctaédricas quando apresentam todos os sítios octaédricos preenchidos, como observado na estrutura da brucita  $[Mg_3(OH)_6]$ , ou dioctaédricas quando apenas 2/3 dos sítios octaédricos são preenchidos, como na estrutura da gibbsita  $[Al_2(OH)_6]$  (SANTOS, 1989; BRUCE e O'HARE, 1997; BERGAYA *et al.* 2006).



**Figura 4** – Estrutura da gibbsita (à esquerda) como exemplo de folhas dioctaédricas, com destaque em vermelho para o padrão hexagonal das cavidades relativas aos sítios vazios. Estrutura da brucita (à direita) como exemplo de folhas trioctaédricas (adaptada de BERGAYA *et al.* 2006).

A composição das folhas de octaedros e tetraedros e o modo como as mesmas são arranjadas dá origem às diferentes famílias de argilominerais (SANTOS, 1989). No processo de formação geológica das esmectitas, reações de substituições isomórficas (isto é, substituição por átomos de raio atômico similar) podem ocorrer nos tetraedros e nos octaedros, o que causa o característico excesso de cargas negativas na lamela dessa família de argilominerais (FERREL, 1984; SANTOS, 1989, BERGAYA *et al.* 2006).

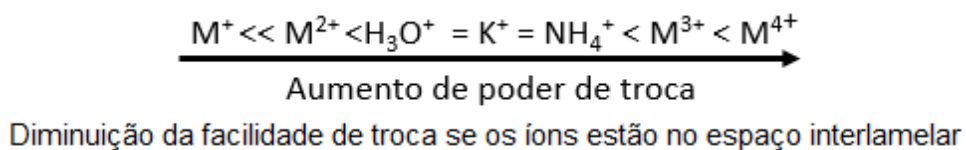
As esmectitas são filossilicatos formados por duas folhas de tetraedros de silicato e uma folha central de octaedros, unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (SANTOS, 1989). A carga de lamela de esmectitas varia de 0,2 a 0,6 mol de carga negativa por meia cela unitária (BERGAYA *et al.* 2006).

A fórmula geral das esmectitas dioctaédricas é descrita como:

$(M^{+(x+y)} \times nH_2O)(R^{3+(2-y)+R^{2+y}})(Si^{4+(4-x)}Al^{3+x})O_{10}(OH)_2$ , na qual  $R^{3+}$  é referente aos cátions trivalentes dos octaedros e  $R^{2+}$  aos cátions divalentes que, pelo processo de substituição isomórfica, substituíram alguns dos cátions trivalentes do octaedro. A somatória das substituições isomórficas que ocorrem nas folhas de tetraedros e octaedros  $(x+y)$  é igual ao excesso de cargas negativas das esmectitas, que por sua vez é igual ao número de cátions (se monovalentes  $[M^+]$ ) alocados principalmente nos espaços entre as lamelas, chamados “espaços interlamelares” (FERREL, 1984; BERGAYA *et al.* 2006). Os cátions interlamelares são bem mais fracamente ligados à estrutura do filossilicato do que os cátions das lamelas e, por isso, podem ser facilmente trocados (BRUCE e O’HARE, 1997). A interação eletrostática entre os cátions interlamelares e a lamela da montmorilonita está relacionada com a carga e com o raio do íon intercalante pela expressão da energia potencial de Coulomb (equação 1) (ATKINS, JONES, 2012).

$$E_C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}} \quad \text{Equação 1}$$

Nessa expressão,  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas sobre os dois íons (positiva para o cátion e negativa para o ânion),  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,859 \times 10^{-2} C^2 J^{-1} m^{-1}$ ),  $r$  é a distância entre os dois íons e  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio no qual estão os íons. A equação (1) mostra que a força da interação eletrostática é diretamente proporcional à carga dos íons e inversamente proporcional a soma dos seus raios iônicos, confirmando a maior capacidade de troca de cátions interlamelares observada para soluções contendo cátions de pequeno raio iônico e alta carga elétrica (BRUCE e O’HARE, 1997). A **Figura 5** compara a força de cátions de diferentes cargas em trocar os cátions interlamelares e, de forma similar, mostra que quando esses cátions estão intercalados, segue-se uma ordem reversa na facilidade de troca dos mesmos (BRUCE e O’HARE, 1997).



**Figura 5** – Propriedades de troca de cátions de argilominerais (adaptada de BRUCE e O’HARE, 1997).

A aparente posição anômala dos íons  $H_3O^+$ ,  $K^+$  e  $NH_4^+$  na **Figura 5** é devida ao quase perfeito encaixe dessas espécies nas cavidades hexagonais dos silicatos voltados para os espaços interlamelares (BRUCE e O’HARE, 1997). A posição dos cátions interlamelares é dependente da hidratação do argilomineral e do tamanho dos cátions; os íons  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$  (cátions interlamelares típicos de montmorilonita) se assentam nas cavidades hexagonais do argilomineral seco e são movidos aos espaços interlamelares propriamente ditos à medida que o argilomineral é hidratado (BRUCE e O’HARE, 1997).

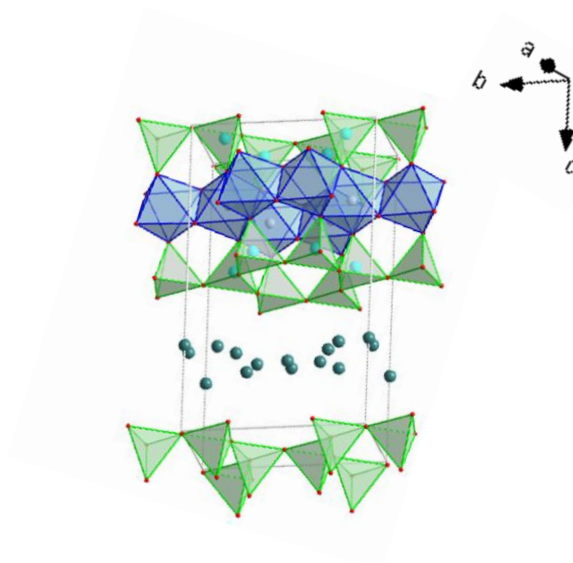
A montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas (BERGAYA *et al.* 2006). A folha de octaedros das montmorilonitas tem como ocupação cátions  $Al^{3+}$  que, pelo processo de substituição isomórfica, são trocados por cátion  $Mg^{2+}$  e/ou  $Fe^{2+}$ , levando a uma deficiência de aproximadamente 0,66 mol de carga positiva por cela unitária (SANTOS, 1989). Embora substituições isomórficas possam ocorrer também nos tetraedros, a carga de lamela da montmorilonita é comumente classificada como procedente de substituições nos octaedros (SANTOS, 1989; BERGAYA *et al.* 2006). A carga de lamela é uma das características mais importantes dos argilominerais da classe das esmectitas e é resultante, como discutido, das substituições isomórficas nos tetraedros e octaedros e de defeitos estruturais. A carga negativa da lamela desse tipo de argilomineral é classificada como heterogênea, pois a densidade de carga é diferente entre regiões da mesma lamela e, também, é diferente entre as lamelas (FERRELL, 1984). As propriedades de carga de lamela implicam em importantes

propriedades na argila, tais como inchamento, comportamento reológico e a capacidade de troca de cátions (BERGAYA *et al.* 2006).

Quando a montmorilonita anidra é colocada em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, levando ao aumento do espaçamento basal. Nessas condições os cátions interlamelares estão susceptíveis a serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica (SANTOS, 1989).

Outra característica marcante das esmectitas está ligada à sua estrutura cristalina. Esse grupo de argilominerais apresenta eixos cristalográficos  $a$  (5,17 Å) e  $b$  (8,95 Å) fixos, porém seu eixo  $c$  é variável. Moléculas de água, diferentes cátions inorgânicos e compostos orgânicos podem adentrar no espaço interlamelar e alterar o espaçamento basal, afetando assim o eixo cristalográfico  $c$  (BRUCE, O'HARE, 1997). A cela unitária da montmorilonita é exibida na

**Figura 6.**



**Figura 6** – Cella unitária da montmorilonita e indicação de eixos cristalográficos da mesma (figura de autoria própria).

O empilhamento das lamelas da montmorilonita é sugerido ser desordenado, dando origem a uma estrutura chamada de *turbostrática*. Esse padrão foi sugerido devido aos

diferentes tipos de picos observados no difratograma de raios X de argilas ricas em montmorilonita, que mostram dois tipos distintos de picos: os simétricos, cujo a posição do mesmo (no difratograma de raios X) varia com a quantidade de água na amostra, e os assimétricos, cujo a posição (no difratograma de raios X) não é afetada pela água. Ao primeiro tipo são atrelados os planos  $00\ell$  paralelos às lamelas (planos basais); esses picos são denominados como reflexões basais e atribui-se a variação de posição dos mesmos à penetração de água (e outras substâncias) entre as lamelas; e, ao segundo tipo (picos assimétricos), são atrelados os planos bidimensionais (hk) não basais das lamelas irregularmente sobrepostas (BROWN, 1972). Como regra geral, as reflexões (hk) não basais são características do mineral e as reflexões basais ( $00\ell$ ) são características de sua condição (BROWN, 1972).

#### **1.4. Bentonita para pós tratamento de fibras têxteis**

A bentonita (montmorilonita) comumente aparece em formulações de detergentes em pó com o objetivo de conferir maciez aos tecidos lavados com os mesmos. De acordo com a literatura (ZOLLER, 2009), o detergente em pó Tide com um toque de Downy (produto do grupo Procter & Gamble), utiliza, como agente amaciante, argilas compostas preferencialmente por montmorilonita, tal como a bentonita.

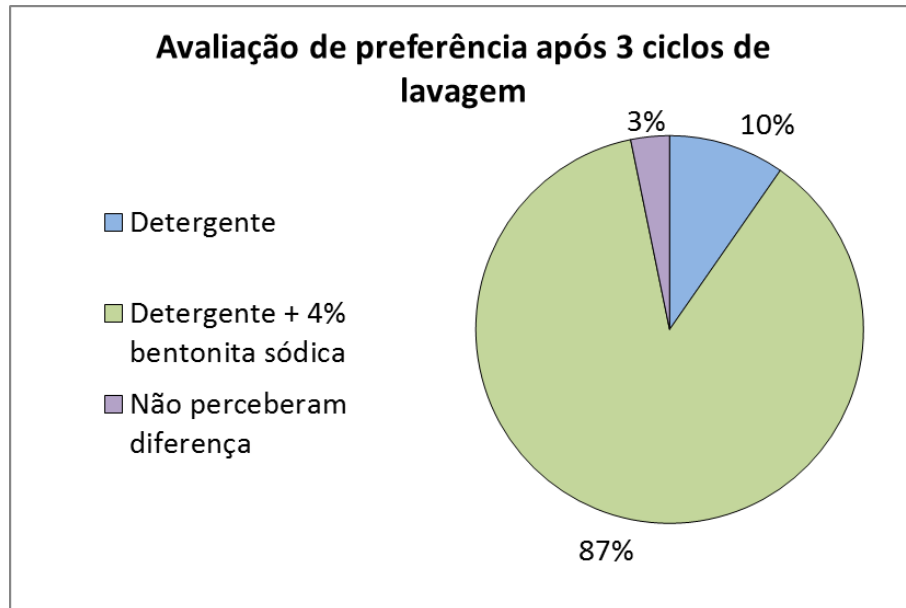
Os clássicos agentes de maciez baseados em íons quaternários de amônio não podem ser utilizados em associação direta com detergentes comuns, pois esses são constituídos em grande parte por surfactantes aniônicos, enquanto os quaternários de amônio apresentam carga positiva. Quando esses surfactantes são utilizados em associação, devido à atração das cargas, há a formação de um complexo que impede a ação de ambos, diminuindo a capacidade de detergência dos surfactantes aniônicos e a capacidade amaciante dos quaternários de amônio (ZOLLER, 2009).

A incompatibilidade entre os quaternários de amônio e os detergentes faz necessária a utilização dos quaternários de amônio em um segundo momento. Porém, ao contrário dos quaternários de amônio, a bentonita não apresenta incompatibilidade com nenhum dos componentes formadores dos detergentes, possibilitando seu uso concomitante com esses. Isso gera uma diminuição de custos para o usuário, pois ele não necessitará de uma segunda fase de lavagem para o amaciamento do tecido (como necessário no uso de amaciantes clássicos) gerando economia de água (CARRION-FITE, 2014). A ação amaciante da bentonita, no entanto, é inferior à observada para os quaternários de amônio. Porém o impacto ambiental da bentonita pode ser considerado em muitas ordens de grandeza menor do que os dos quaternários de amônio (ZOLLER, 2009).

HIDALGO explica que o desempenho de maciez da bentonita é devido à dispersão da argila quando adicionada na água de lavagem, que então cobre as fibras de algodão e facilita o deslizamento entre as fibras levando a uma sensação melhorada do tecido. Apesar de o mecanismo pelo qual a bentonita apresenta tal desempenho (de maciez) em fibras de algodão não ser plenamente elucidado, tais resultados são reprodutíveis em análises sensoriais nos quais o desempenho de maciez da bentonita é estatisticamente avaliado.

A **Figura 7** mostra um estudo de avaliação sensorial (BUNTECH, 2017) de preferência por comparação de tecidos de algodão lavados com e sem bentonita. Nessa avaliação, 31 painelistas avaliaram toalhas (codificadas) de algodão lavadas apenas com detergente padrão de mercado e com detergente padrão de mercado mais 4% de argila sódica natural; os painelistas avaliaram ambas as toalhas e ao fim, apontaram a toalha mais macia.





**Figura 7** – Resultado de análise sensorial realizado comparando tecidos 100% algodão, tratados com e sem bentonita (adaptada de BUNTECH, 2017).

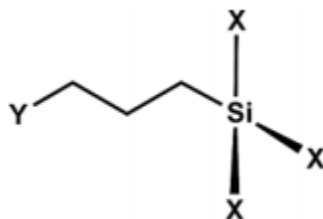
### 1.5. Silanos

Os silanos são agentes de acoplamento que apresentam capacidade de formar ligações estáveis entre materiais orgânicos e inorgânicos (ARKLES, 2015). Os silanos organofuncionais podem ser usados como promotores de adesão sob uma variedade de circunstâncias, podendo ser utilizados como: modificadores de superfície, *primers* ou adesivos, dependendo da espessura do material ligante na interface (PLUEDDEMANN, 1991).

Um modificador de superfície, teoricamente, pode ser uma camada monomolecular, mas na prática é comum haver várias camadas. Nesse caso a função do silano é apenas modificar quimicamente a superfície sem contribuir com qualquer propriedade do filme. Um *primer*, no entanto, apresenta espessura de 0,1 a 10 micrometros de espessura e deve apresentar propriedades mecânicas de filme adequadas tais como rigidez, força de tração e dureza para suportar a carga mecânica quando um compósito é estressado, por exemplo. Entende-se como

adesivo um material que preenche lacunas e é usado para ligar sólidos como metais, cerâmicas e madeiras, cujas superfícies sólidas não conseguem se adaptar umas às outras quando em contato (PLUEDDEMANN, 1991).

Silanos apresentam a fórmula geral  $Y-(CH_2)_nSi(X)_3$  (**Figura 8**). Os grupos representados por X são hidrolisáveis e então são condensados com grupos OH na superfície de uma determinada matriz formando uma ligação estável. Esse grupo hidrolisável é normalmente um halogênio ou um alcóxido. Os silanos comerciais apresentam geralmente grupos alcóxidos (RO-) como grupos hidrolisáveis; o grupo funcional representado por Y está firmemente ligado ao átomo central de silício por uma cadeia carbônica curta. Esse grupo funcional (Y) se liga em uma segunda matriz (normalmente um polímero) e deve apresentar compatibilidade adequada com o material a ser trabalhado. A ligação com o polímero ocorre devido a reações químicas de condensação entre o grupo funcional Y e grupos OH expostos, ou interações físico-químicas como ligações de hidrogênio, interações ácido-base e interações eletrostáticas. Alguns exemplos do grupo Y são aminas (-NH<sub>2</sub>) e tióis (-SH) (XANTHOS, 2005).

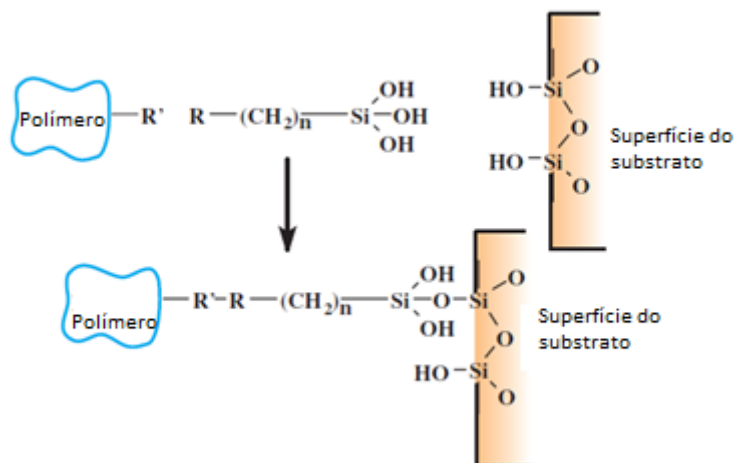


**Figura 8** – Estrutura básica de um silano (adaptada de XANTHOS, 2005).

A variedade de grupos organofuncionais disponíveis nos silanos promove pelo menos um (frequentemente, vários) agente de acoplamento que é altamente reativo para cada tipo de sistema de polímeros ou matrizes (STERMAN; MARSDEN, 1966).

A reação de silanos com um determinado substrato pode levar a diversos resultados tais como a alteração de propriedades de molhabilidade ou alteração de propriedades de adesão do

substrato em questão, incluindo a mencionada habilidade de criar ligações entre materiais orgânicos e inorgânicos atuando como um agente de acoplamento (ARKLES, 2015). A **Figura 9** exemplifica o modo de atuação dos silanos como agentes de acoplamento.



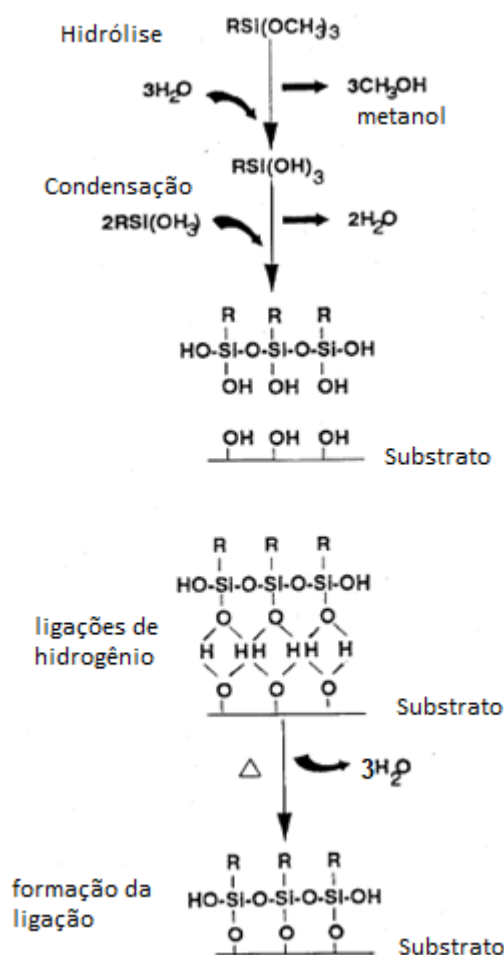
**Figura 9** – Esquema simplificado de ligação entre polímero e um determinado substrato através do acoplamento com um silano (adaptada de ARKLES, 2015).

A reação de silanização de superfícies é classicamente descrita em quatro passos. O primeiro é referente à hidrólise dos grupos hidrolisáveis/alcóxidos (ARKLES, 2015). Trialcoxisilanos são hidrolisáveis em água e geram os correspondentes silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) que podem se condensar e formar os grupos siloxanos ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ). Ambas as reações (hidrólise e condensação) são fortemente dependentes do valor de pH do meio. No entanto, sob condições ideais, a reação de hidrólise é relativamente rápida (escala de alguns minutos), enquanto as reações de condensação são bem mais lentas (escala de horas) (PLUEDDEMANN, 1991).

Após a hidrólise dos dois primeiros grupos hidrolisáveis do silano, inicia-se o processo de condensação e formação de oligômeros (WITUCKI, 1993). A reatividade do silano está relacionada com a densidade de carga positiva do silício e o seu raio atômico, que contribuem para que sofram reações de ataque nucleofílico. Os oligômeros formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila na superfície do substrato e, durante o processo de secagem, há a

formação da ligação covalente com o substrato e a concomitante perda de moléculas de água (ARKLES, 2015).

Apesar desses passos serem descritos sequencialmente, tais reações podem ocorrer simultaneamente após o passo de hidrólise dos grupos alcóxidos. Em geral há apenas uma ligação formada entre o organosilano e o substrato; os dois outros grupos hidroxila remanescentes se apresentam na forma condensada ou estão livres. O grupo funcional Y (**Figura 8**) se mantém disponível para reação ou interação com outras fases/substratos (ARKLES, 2015). A **Figura 10** resume os quatro passos envolvidos na condensação dos silanos com os grupos -OH de um determinado substrato.



**Figura 10** – Os quatro passos da reação de silanização de uma superfície (adaptada de WITUCKI,1993).

O grupo hidrolisável X (**Figura 8**) tem uma influência significativa na taxa de hidrólise dos silanos. Os grupos metóxi ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) apresentam alta reatividade enquanto grupos etóxi ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ) apresentam reatividade inferior aos grupos metóxi. Como espécie menos reativa, pode-se citar o grupo propóxi ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) (XANTHOS, 2005).

A taxa de hidrólise, como mencionado anteriormente, está intimamente relacionada ao valor do pH do meio. Em valores de pH extremos (altos ou baixos), a taxa de hidrólise é maior do que a observada em meios neutros, nos quais os silanos apresentam maior estabilidade. A forte dependência da taxa de reação em relação ao valor do pH é explicada pelo mecanismo de substituição nucleofílica envolvido na hidrólise de alcóxissilanos em meios ácidos (XANTHOS, 2005).

A natureza do ácido presente na reação também afeta o comportamento da hidrólise. Resultados experimentais da hidrólise de trialcoxissilanos indicaram um tipo de “formação micelar” nos quais as moléculas de silano são rodeadas por uma camada limitante de fase, semelhante à estrutura observada em surfactantes. Como resultado, o sistema todo é aparentemente homogêneo. Nesse modelo, o ataque das moléculas de água ao átomo de silício é mais difícil devido à camada limite. Como consequência, um ácido inorgânico totalmente dissociado encontra dificuldade de exercer seu papel catalítico nessa “cápsula apolar”. No entanto, o caráter anfifílico do ácido acético (por exemplo) facilita a transferência de prótons para o centro da reação (XANTHOS, 2005).

O efeito do valor de pH na estabilidade do silanol formado é diferente do observado para os silanos. Os silanóis apresentam maior estabilidade em valores de pH ao redor de 3 e sua reatividade é maior em valores de pH mais baixos do que 1,5 ou maiores do que 4,5. A condensação dos silanóis para a formação de oligômeros de siloxanos pode gerar redes bidimensionais ou tridimensionais (XANTHOS, 2005). Essa reação de polimerização é difícil

de ser controlada, mas pode ser amenizada com a adição de uma variável quantidade de um solvente orgânico polar como a acetona ou etanol (VOORT; VANSANT, 1997).

Alguns grupos de polímeros saturados (como poliamidas, poliésteres e policarbonato) aparentemente não apresentam sítios para a formação de ligações covalentes com a porção funcional do silano. Nesses casos a adesão do mesmo ainda pode ser promovida pela formação de ligações de hidrogênio ou outras interações físico-químicas com a superfície do mesmo. Também é descrita a possibilidade para reações de condensação nos grupos de fim de cadeia, aminoalquilsilanos, cloroalquilsilanos e isocianatosilanos são os candidatos mais comuns para esses tipos de polímeros (STERMAN; MARSDEN, 1966).

### **1.6. Silanização de argilas**

A modificação superficial e estrutural de argilas tem sido amplamente discutida. Tais modificações podem apresentar como objetivo a sua compatibilização com matrizes poliméricas, a mudança de afinidade por solventes, a adição de grupos funcionais, e comumente a troca de cátions interlamelares por espécies aplicáveis para diversos seguimentos (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; PAIVA *et al.*, 2008). O método mais comum de modificação de argilas com o objetivo de modificar seu caráter de hidrofílico para hidrofóbico é baseado na troca de cátions inorgânicos interlamelares por cátions orgânicos. Esse processo é comumente chamado de organofilização. Essa modificação causa uma maior compatibilização das argilas com matrizes poliméricas; tal processamento é especialmente interessante no estudo e manufatura de nanocompósitos argila/polímeros (PAIVA *et al.* 2008).

A funcionalização de argilominerais consiste em uma reação na qual a molécula do agente modificador é ligada quimicamente à lamela do mineral, dando assim novas funções à argila. No processo de troca iônica, no qual geralmente quaternários de amônio são trocados

pelos íons interlamelares da argila, não há formação de ligações fortes, apenas interações eletrostáticas formadas pela carga positiva dos quaternários e o excesso de carga negativa nas lamelas das argilas. Já no processo de funcionalização, ligações químicas com caráter covalente ocorrem entre a superfície da argila e a molécula do modificador, tornando o processo irreversível (PAIVA *et al.* 2008; BERTUOLI, 2014).

A reação de funcionalização entre a montmorilonita e os silanos é possível devido à presença de sítios provenientes de grupos OH estruturais nas folhas de tetraedros e octaedros. Esses sítios podem ser encontrados em toda a superfície da montmorilonita (em defeitos estruturais: ligações de siloxanos rompidas) e nas arestas da mesma; a funcionalização ocorre então quando o grupo silanol gerado na hidrólise se condensa aos grupos OH superficiais da argila (BERTUOLI, 2014; HE *et al.* 2005).

A reação de funcionalização de argilas segue os quatro passos descritos no item 1.5 (Figura 10): hidrólise, condensação, formação de ligação de hidrogênio e formação de ligações covalentes. Porém, diversos estudos que sondaram esse tema mostram que muitos fatores reacionais têm interferência significativa na reação de funcionalização de argilas, mais especificamente, de montmorilonitas.

Como já citado, o valor do pH exerce papel fundamental na reação de funcionalização, pois a reatividade dos silanos é altamente afetada por tal parâmetro. Em valores de pH extremos são verificadas as maiores taxas de reatividade/hidrólise dos silanos (XANTHOS, 2005). O valor do pH também tem uma forte influência sobre a ionização dos grupos Y das moléculas dos agentes modificadores (ATKINS, JONES, 2012), o que pode afetar a força dirigente da reação de modificação da argila. Uma parte dos octaedros da montmorilonita pode ser consumida quando exposta a ácidos fortes e, ainda, o íon  $H_3O^+$  pode ser intercalado e deslocar cátions e espécies intercalados (BRUCE e O'HARE, 1997). SHEN *et al.* funcionalizaram montmorilonitas com APTS depois de modificar suas superfícies por um processo de ativação

ácida com diversas concentrações de  $H_2SO_4$ . Foi observado que a quantidade de silanos condensados aos grupos OH da montmorilonita foi aumentada (em relação ao APTS condensado aos grupos OH da montmorilonita não ativada). A maior área superficial e a elevação de defeitos estruturais da montmorilonita, causadas pela ativação ácida, elevou a quantidade de grupos OH expostos e conseqüentemente a quantidade de silanos condensados às mesmas.

Em um estudo realizado por SU *et al.* foi evidenciada a influência dos solventes utilizados na reação de funcionalização. Esse estudo mostrou que solventes de baixa constante dielétrica facilitam a intercalação, a hidrólise e a condensação das moléculas de silano, levando a uma alta incorporação de silanos na argila, assim como a formação de oligômeros de siloxanos nos espaços interlamelares. Quando são utilizados solventes polares próticos de alta constante dielétrica, no entanto, há uma diminuída extensão da hidrólise e formação de ligações de hidrogênio entre os grupos organofuncionais dos silanos e o solvente (os tornando menos móveis). Tais fatos levam a uma baixa carga de silano incorporado na argila, assim como uma baixa condensação entre as moléculas de silano. A presença de água na solução reacional, no entanto, proporciona uma maior difusão de silano para o espaço interlamelar da argila, resultando no aumento do seu espaço basal.

A reação de funcionalização ocorre principalmente na superfície externa da argila e é altamente dependente da área da superfície acessível (HERRERA *et al.* 2005). DANIEL *et al.* realizaram um estudo no qual a reação de modificação de uma Laponita com um silano (dimetiloctilmetoxisilano) foi feita sob agitação ultrassônica, e foi concluído que as amostras que passaram por tal processo (em comparação as amostras que não foram agitadas dessa forma) apresentaram um maior teor de silanos incorporados às lamelas da Laponita. Esse fato foi causado pela esfoliação forçada (desagregando os tactóides) e a conseqüente exposição de sítios reativos Si-OH causada pela agitação ultrassônica, comprovando que a agitação e a



exposição das superfícies da argila, tal como apontado por HERRERA *et al.*, é um fator importante a ser considerado na reação de funcionalização de argilas.

São descritos três sítios na argila que são acessados pela reação de funcionalização com silanos: a região interlamelar, as superfícies externas e as arestas (HE *et al.* 2005).

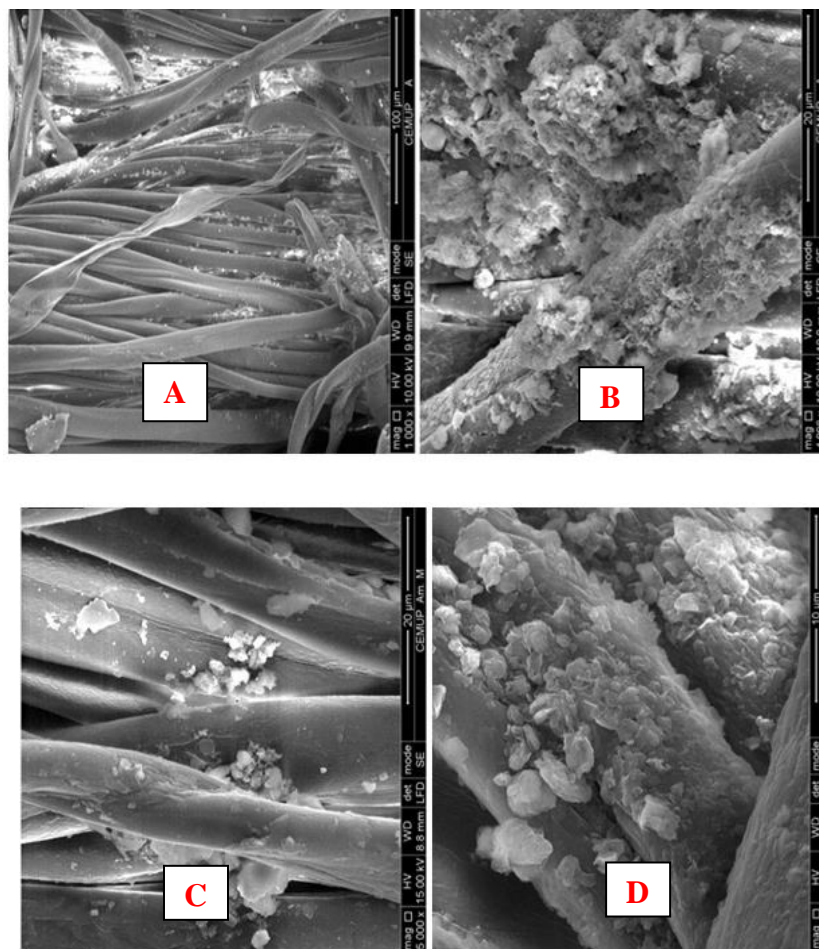
As argilas do grupo das esmectitas, como a montmorilonita ou a Laponita, contêm uma quantidade relativamente baixa de grupos hidroxila localizados nas arestas dos tactóides e, por isso, podem condensar apenas uma pequena porção dos silanos. Para superar a baixa reatividade das esmectitas, são comumente empregadas reações sol-gel para a funcionalização dessas (HERRERA *et al.* 2005). Reação sol gel é o nome dado a qualquer processo que envolve uma solução que sofre transição para uma massa rígida e porosa, um gel (ELLIS *et al.* 1993).

Outro fator importante no controle da reação de funcionalização é a temperatura. Um estudo realizado por PISCITELI *et al.* mostrou que altas temperaturas (por exemplo, 130°C) levam a um aumento na quantidade de silanos incorporados à argila. No mesmo estudo também foi demonstrado que, ao contrário do que se esperava, quanto maior a cadeia orgânica do silano, menor é o espaçamento entre as lamelas da montmorilonita modificada. A explicação para tal fato está na tendência de silanos de cadeia longa interagirem entre si por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas devido à presença de um ou dois grupos funcionais Y em suas cadeias. Por outro lado, moléculas menores como o 3-aminopropiltriétoxissilano, que apresentam apenas um grupo funcional, favorecem o enfraquecimento da atração entre as lamelas e, conseqüentemente, geram um maior valor de espaçamento basal.

Segundo um estudo realizado por SALON e BELGACEM, o tempo que o silano fica em contato com o solvente tem alta influência no seu estado de hidrólise. Foi observado que após uma hora, uma solução de 3 – aminopropiltriétoxissilano (em água) apresentou cerca de 80% das moléculas como silanol (com os três grupos etóxi hidrolisados).

## 1.7. Justificativa

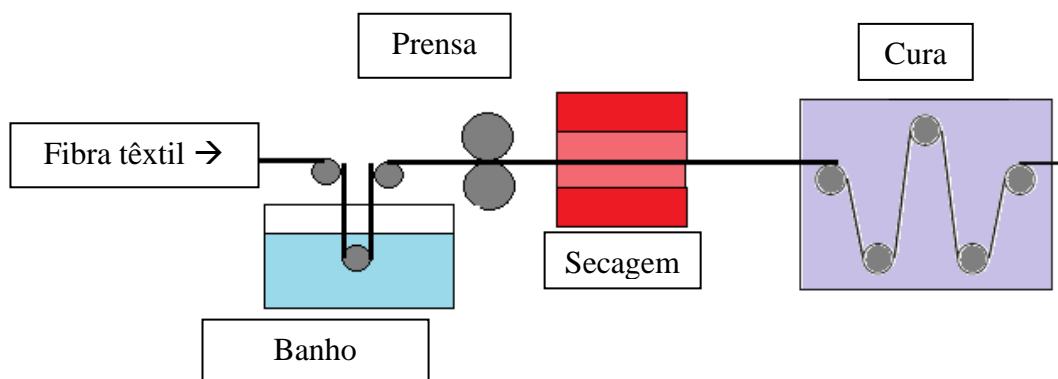
No ano de 2014, MONTEIRO *et al.* realizaram um estudo no qual uma argila montmorilonita foi quimicamente modificada por um processo de funcionalização com silanos (tal como discutido no tópico 1.6) e em seguida essa argila modificada e a argila não modificada foram usadas para impregnar tecidos de algodão (pelo mesmo processo). Ao comparar o comportamento de adesão de ambas as argilas, os autores concluíram que as argilas funcionalizadas tiveram uma maior adesão às fibras de algodão devido à formação de ligações covalentes com as fibras, de tal forma que, mesmo após dez ciclos de lavagens domésticas, as partículas de argila modificada foram mantidas no tecido. As micrografias expostas na **Figura 11** foram retiradas do estudo de MONTEIRO *et al.*, 2014, e mostram a adesão superior da argila modificada em comparação à argila não modificada.



**Figura 11** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de tecido de algodão, A: com argila *in natura* após um ciclo de lavagem; B: com argila funcionalizada após um ciclo de lavagem; C: com argila *in natura* após dez ciclos de lavagens; D: com argila funcionalizada após dez ciclos de lavagens (adaptada de MONTEIRO *et al.*,2014).

Ao funcionalizar uma bentonita com um silano é esperado que o comportamento que MONTEIRO *et al.* relatou para fibras de algodão também ocorra em fibras sintéticas (tal como poliéster), mesmo que em grandezas diferentes, pois o processo de funcionalização de argilas com silano apresenta como uma de suas maiores vantagens a possibilidade da atuação do silano como agente de acoplamento entre a argila e uma segunda matriz, como as fibras têxteis de poliéster.

Para garantir a adesão da bentonita funcionalizada nas fibras têxteis por um tratamento superficial (tal como discutido por MONTEIRO *et al.*), elas podem ser impregnadas e avaliadas após submetidas a um processo industrial de pós-tratamento superficial de tecidos chamado “*pad-dry-cure*”, que é esquematizado na **Figura 12**.



**Figura 12** – Esquema de um processo de *pad-dry-cure*.

Esse processo é geralmente empregado para o pós-tratamento superficial de tecidos por via úmida no qual o tecido é exposto a um banho químico (com compostos variados de acordo com o objetivo do tratamento) e depois é prensado por dois rolos, secado e curado (se necessário) (VIGNESHWARAN *et al.* 2010). Esse processo deve garantir o contato da bentonita funcionalizada com o tecido e gerar condições adequadas para que haja o acoplamento da mesma à fibra. A adesão da bentonita funcionalizada após o processo de *pad-dry-cure* seguido por alguns ciclos de lavagens deve ser avaliada pela comparação do comportamento da mesma com o comportamento da argila *in natura* que a originou.

O processo de funcionalização de bentonita é geralmente descrito como uma reação em solvente e com uma baixa quantidade de sólidos no qual, após o fim da reação, a bentonita funcionalizada é recolhida por filtração ou floculação. No entanto, devido à alta quantidade de

resíduo de solvente e o seu alto volume para obtenção de baixos volumes de produto, tal processo se torna demasiadamente caro para aplicação em larga escala.

XANTHOS cita que a reação de silanização de *fillers* (compostos usados como “carga”) para o acoplamento dos mesmos em matrizes poliméricas pode ser feita *via* extrusão. Nesse caso, o silano é diretamente adicionado ao polímero antes ou junto com os *fillers*, sendo esse processo mais amplamente utilizado em sistemas envolvendo resinas e *fillers* devido à sua alta simplicidade e baixo custo. Considerando a viabilidade desse processo, este estudo avaliou as variáveis controláveis para as reações de funcionalização em sistemas submersos (tal como amplamente discutido na literatura) de modo a entender quais condições são mais eficientes para uma reação de funcionalização ser satisfatória quando feita sob um processo de extrusão. Pretendeu-se gerar assim um processo viável e de baixo custo para a funcionalização de bentonita em larga escala, visando dar origem a um argilomineral capaz de se aderir satisfatoriamente a fibras têxteis sintéticas quando aplicado a processos industriais de pós-tratamentos superficiais de tecidos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

A presente Dissertação de Mestrado tem como objetivo modificar as superfícies de bentonitas por um processo aplicável para larga escala, a fim de aumentar a adesão da mesma em fibras têxteis naturais (algodão) e sintéticas (poliéster), possibilitando o uso desse argilomineral em processos (industriais e domésticos) de tratamento superficial de tecidos.

### 2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sondar o direcionamento e a efetividade da reação de funcionalização da bentonita frente a alguns parâmetros reacionais (solvente, tempo de reação e o valor pH do meio reacional);
- Caracterizar a bentonita funcionalizada (e *in natura*) com métodos analíticos adequados para elucidar os sítios alcançados pelas reações de funcionalização e como a modificação dos mesmos afeta a estrutura e as propriedades da bentonita;
- Investigar a capacidade de adesão em fibras têxteis naturais e sintéticas da bentonita funcionalizada (em comparação com a argila *in natura*) quando a mesma é aplicada em processos industriais de pós-tratamento superficial de tecidos (como o *pad-dry-cure*).

### 3. MATERIAS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais e reagentes

Os materiais e os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais estão listados na **Tabela 1**. Nenhum reagente foi purificado previamente.

**Tabela 1:** Materiais e reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.

Material/reagente	Descrição	Procedência
Argel CN 35	Bentonita sódica	Buntech
3-aminopropiltriétoxissilano	Silquest - Silane A1100	Momentive
Etanol absoluto P.A.	99,30%	Química Moderna
Pirofostato de sódio	Solução 2% (m/m)	Dinâmica
Azul de metileno	Solução 0,01 mol/L	Merck
Reagente de Nessler	Solução alcalina de $[HgI_4]^{2-}$	Anidrol
Ácido cítrico P. A.	-	Dinâmica
Ácido clorídrico	Solução 1 mol/L	Dinâmica

#### 3.2. Reações de funcionalização em solvente

##### 3.2.1. Procedimento para reações de funcionalização em solvente

A argila bentonita Argel CN 35 *in natura* em fragmentos foi moída em moinho de pinos (modelo confidencial) e classificada em peneira de malha 0,075 mm. Após a classificação, 5 g de massa seca da argila e 5 g de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) grau industrial foram adicionados em 250 mL de solvente ou mistura de solventes. Os parâmetros usados nas reações de funcionalização são descritos na **Tabela 2**.

**Tabela 2:** Parâmetros experimentais empregados nas reações de funcionalização de argila Argel CN 35 em solvente.

Reação	Solvente	Catalisador	pH	Tempo de reação
F1	Etanol (75%)	-	11	8 h
F2	Água destilada	-	11	8 h
F3	Água destilada	0,5 g ácido cítrico	11	8 h
F4	Etanol (75%)	-	11	6 h
F5	Etanol (75%)	-	3	6 h
F6	Etanol (75%)	-	7	6 h
F1-1h	Etanol (75%)	-	11	1h
F1-30m	Etanol (75%)	-	11	30 m
F1-15m	Etanol (75%)	-	11	15 m

As reações foram feitas em balões sob aquecimento (60°C) com agitação mecânica de 400 RPM. A **Figura 13** mostra os meios reacionais das reações de funcionalização feitas para este estudo.



**Figura 13** - Reações de funcionalização de argila em solvente feitas paralelamente.



Após o tempo de reação (**Tabela 2**) as argilas modificadas foram recolhidas por filtração sob pressão reduzida, usando filtro de papel (Papel filtro quantitativo, faixa preta, filtração rápida, poros de 28  $\mu\text{m}$ ). Nesse processo, as argilas foram lavadas com 200 mL do solvente usado em sua modificação. Após o processo de filtragem, as argilas foram recolhidas e secas em estufa a 90°C por 1 hora. Após a secagem, as argilas modificadas foram moídas em almofariz e classificadas em peneira de malha 0,075 mm.

### **3.2.2. Caracterizações de argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização de argila em solvente**

A capacidade de troca catiônica (CTC) e a composição química da argila *in natura* foram determinadas por titulação com azul de metileno e espectroscopia ótica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado conforme descrito nos tópicos 3.2.2.1 e 3.2.2.2, respectivamente, antes de seu uso para as reações de funcionalização. Após as reações de funcionalização a argila *in natura* e o produtos das reações de funcionalização de argila foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia vibracional no infravermelho, absorção de gás ( $\text{N}_2$ ) e análise térmica, conforme descrito nos tópicos 3.2.2.3; 3.2.2.4; 3.2.2.5 e 3.1.2.6, respectivamente.

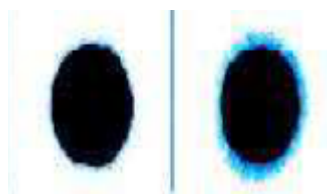
#### **3.2.2.1. Determinação de capacidade de troca catiônica**

Para a obtenção do valor de capacidade de troca catiônica da argila, utilizou-se a metodologia proposta pela Comissão de Estudo de Matérias Primas (2015), a qual é baseada em uma titulação de troca de cátions com azul de metileno, como descrito a seguir.

Uma amostra de 0,50 g de argila (em massa seca) foi transferida para um copo de aço inoxidável com 5 g de sílica isenta de argilominerais e 20 mL de solução de pirofosfato de sódio e 90 mL de água destilada. O copo foi levado a uma chapa de aquecimento e quando a suspensão atingiu ponto de fervura, a mesma foi mantida por 3 minutos. Depois o copo de aço inoxidável foi levado ao resfriamento com água em temperatura ambiente. Após o resfriamento, o copo com a suspensão foi colocado em um agitador mecânico e a suspensão foi mantida sob agitação até o fim do procedimento de titulação.

Uma bureta de 50 mL foi preenchida com a solução de azul de metileno (0,01 mol/L) e foi posicionada sobre o copo de aço inoxidável (com a suspensão sob agitação). Adicionou-se 1 mL da solução de azul de metileno no copo e, após 2 minutos, com auxílio de um bastão de vidro, uma gota da suspensão foi depositada sobre um papel de filtro (GE-Whatman n°40).

No papel de filtro, verificou-se se a gota gerou um halo azul claro, o que indica o ponto final da titulação. Quando a argila é saturada pela troca de seus cátions interlamelares com as moléculas do azul de metileno, o corante passa a se difundir da argila para o papel formando um halo azul claro como mostra a **Figura 14**.



**Figura 14** – Gota sem halo (esquerda) e gota com halo azul (direita) indicando o fim da titulação

(adaptada de CEMP, 2015).

O procedimento de adição de 1 mL da solução de azul de metileno, agitação por 2 minutos e avaliação da gota em papel de filtro é repetido até que haja o aparecimento do halo azul claro (que indica o fim da titulação). Após o aparecimento do halo como mostrado na

**Figura 14**, a agitação foi mantida por mais 2 minutos a fim de se verificar a persistência do halo. Se o halo foi mantido, anota-se o volume da bureta, mas caso ele desapareça, adiciona-se mais 1 mL de solução de azul de metileno e repete-se o procedimento de averiguação de halo. O volume de solução de azul de metileno necessário para obtenção do halo persistente multiplicado por 2 se refere à capacidade de troca catiônica da argila em mmols de carga positiva/100 g de argila.

### **3.2.2.2. Determinação de composição química da argila**

A composição química da argila (Argel CN 35) foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em equipamento Spectro, modelo Arcos da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sendo os seguintes elementos sondados: silício, alumínio, magnésio, ferro, cálcio, sódio e potássio.

### **3.2.2.3. Difratometria de raios X**

Os difratogramas de raios X das amostras foram registrados no difratômetro de raios X Rigaku, modelo Miniflex, com comprimento de onda de 1,54056 Å gerados por um ânodo de Cu ( $K\alpha$ ), empregando tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. Usou-se faixa de varredura de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $70^\circ$  com passo de  $0,03^\circ$  a cada segundo.

Os planos  $d$  de reflexão correspondentes aos picos dos difratogramas foram calculados de acordo com a lei de Bragg (equação 2).

$$n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$$

Equação 2

#### **3.2.2.4. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier**

Os espectros no infravermelho foram registrados em espectrômetro Cary 630 FTIR da Agilent Technologies, com sensor de reflectância total atenuada, utilizando 260 *scans* para a obtenção dos espectros.

Os espectros foram registrados na região entre 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.2.2.5. Determinação de área superficial específica e tamanho de partícula**

A análise de área superficial específica das argilas e dos materiais híbridos foi determinada por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando o analisador de área superficial ASAP 2020N da Micromeritics. As amostras (aproximadamente 0,4 g) foram aquecidas a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 horas sob pressão reduzida antes das medidas de adsorção. A área superficial específica foi determinada pelo método BET.

### **3.2.2.6. Análise térmica**

#### **3.2.2.6.1. Análises termogravimétricas**

As curvas termogravimétricas foram obtidas em balança termogravimétrica modelo TGA-50 da Shimadzu, utilizando cadinho de platina, em atmosfera de N<sub>2</sub>, fluxo de gás de 50 mL/min; taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalo de temperatura de 25°C a 800°C, usando aproximadamente 4 mg de amostra.

#### **3.2.2.6.2. Análises termogravimétricas acopladas à espectrometria de massas**

O produto da reação F1 foi avaliado em um segundo equipamento: a termobalança TGA/DSC modelo 490 PC Luxx, da Netzsch acoplado a um espectrômetro de massa QMS – 403 Aelos empregando cadinho de alumina, com fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C. A mesma análise foi repetida nas mesmas condições, mas em atmosfera de ar sintético.

#### **3.2.2.6.3. Tratamento térmico das argilas**

A argila *in natura* e a argila modificada F1 foram calcinadas em forno tubular (Linderber Blue M da ThermoScientific) com fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e isoterma de 30 minutos em 200°C, 350°C, 520°C, 600°C e 800°C. As temperaturas de isoterma foram determinadas a partir dos eventos observados pela curva DTG das análises termogravimétricas descritas no item 3.2.2.6.1.

As argilas tratadas termicamente foram analisadas por difratometria de raios X e por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho como descritos nos itens 3.2.2.3 e 3.2.2.4, respectivamente.

### 3.3. Reações de funcionalização de argila em extrusora

#### 3.3.1. Procedimento para reações de funcionalização de argila em extrusora

A argila bentonita Argel CN 35 *in natura* em fragmentos foi moída em moinho de pinos (modelo confidencial) e classificada em peneira de malha 0,075 mm. Após a classificação, 2820 g de massa seca (descontando água de hidratação) da argila foi misturada com uma mistura previamente preparada (1 h) de 180 g de APTS e 960 g de solvente. Os diferentes parâmetros usados nas reações em extrusora são descritos na **Tabela 3**.

**Tabela 3:** Parâmetros de reações de funcionalização de argila em extrusora.

Reação	Solvente	Processo
EXT1	Etanol (75%)	Extrusão
EXT2	Etanol (75%)	Mistura simples
EXT3	Água destilada	Extrusão
EXT4	Água destilada	Mistura simples

As misturas para as reações EXT 1 e 3 foram usadas para alimentar uma extrusora de dupla rosca de laboratório (modelo confidencial). A mistura foi extrusada por um caminho de 50 cm e ao final foi pressionada contra um bocal com aberturas de diâmetro de 0,3 cm (**Figura 15**). As amostras EXT 1 e EXT3 foram passadas pela extrusora 2 vezes; ao final da segunda

passagem, os materiais extrusados foram armazenados em filmes plásticos ao abrigo de luz por 24 horas. Após esse período, os materiais foram secos em estufa (90°C por 1 hora), moídos em almofariz e classificados em peneira de malha 0,075 mm.

As misturas para as reações EXT 2 e EXT4, que não passaram por processo de extrusão, foram apenas armazenadas em filme plástico ao abrigo de luz por 24 horas. Após esse período, os materiais foram secos em estufa (90°C por 1 hora), moídos em almofariz e classificados em peneira de malha 0,075 mm.



**Figura 15** – Bocal da extrusora durante reação de funcionalização de argila.

### **3.3.2. Caracterizações de produtos das reações de funcionalização de argila em extrusora**

Os produtos das reações de funcionalização de argila em extrusora foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, absorção de gás (N<sub>2</sub>) e análises termogravimétricas, conforme descrito nos tópicos 3.2.2.3; 3.2.2.4 e 3.2.2.5 e 3.2.2.6.1; respectivamente.

### **3.4. Simulação de processo *pad-dry-cure* em tecidos**

#### **3.4.1. Tecidos e pré-tratamentos**

Três amostras de 15 cm x 15 cm de malha branca 100% algodão (comercial) e 3 amostras de 15 x 15 cm de tecido 100% poliéster (comercial) foram mantidas submersas em etanol 99,3% por 30 minutos para remoção de sujidades e vestígios de compostos oleosos, seguido pela submersão de ambos os tipos de tecido em água destilada por mais 30 minutos para a remoção do etanol. Em seguida os tecidos foram secos em estufa a 100°C por 15 minutos.

#### **3.4.2. Impregnação de argila nos tecidos**

A argila *in natura* e as argilas F1 e EXT1 foram usadas para preparar suspensões a 5% (em massa) em água destilada (*slurry*). Duas amostras de cada tipo de tecido (algodão e poliéster) foram mergulhadas por 30 segundos em 100 mL dos *slurries* das argilas e em seguida os tecidos foram prensados no aparato exposto na **Figura 16**. Esse processo foi feito duas vezes para cada amostra de tecido para garantir a deposição das partículas de argila nas fibras têxteis.





**Figura 16-** Aparato utilizado para prensar os tecidos (simulação de etapa de prensagem do processo de *pad-dry-cure*) após impregnação dos tecidos com os *slurries*.

Após prensados, os tecidos foram secos em estufa a 100°C por 15 minutos. Após a secagem dos tecidos, 1 amostra de cada tratamento foi lavada (separadamente) 5 vezes em máquina de lavar Brastemp (Top-load, 9 kg), em baixo nível de água e ciclo diário, utilizando 100 g de detergente líquido (Tixan Ypê), e após o ciclo de lavagem, as tecidos foram secos em estufa a 100°C por 15 minutos.

### **3.4.3. Avaliação de adesão e deposição de argila nos tecidos**

#### **3.4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva**

As micrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento Zeiss Leo 440 (Cambridge, England) com detector Oxford (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 15kV, corrente de 2,82A e I probe de 200pA. As amostras foram recobertas com 6 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e

mantidas em dessecador até o momento de análise. As condições de metalização foram as seguintes: pressão na câmara =  $2,00 \times 10^{-2}$  mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição 0,60 nm/s.

As análises de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX) foram realizadas em um equipamento EDX Link Analytical (Isis System Series 300) com detetor de SiLiPentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV a 5,9 keV e área de  $10 \text{ mm}^2$ , acoplado a um Microscópio Eletrônico. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 15 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de  $320 \times 320 \text{ cm}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização da argila *in natura*

Considerando a fórmula média de meia cela unitária da montmorilonita como descrita por SANTOS, isto é,  $(Al^{3+}_{1,67}Mg^{2+}_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$  (massa molar: 357 g/mol) e, ainda, uma amostra composta inteiramente por esse argilomineral, a deficiência de 0,33 mol de carga positiva por meia cela unitária levaria a uma CTC de aproximadamente 92 mmol de carga positiva/100 g de argila. Esse valor, portanto, pode ser tomado como típico para amostras de argilas ricas em montmorilonita.

O valor obtido para a CTC da argila *in natura* Argel CN 35 após a titulação com azul de metileno foi de 120 mmols de carga positiva /100 g de argila. Esse valor é mais alto do que o esperado segundo a fórmula média da cela unitária proposta por SANTOS, ainda mais considerando que a argila Argel CN 35 contém, além da montmorilonita, outros minerais satélites. No entanto, sabe-se que a montmorilonita pode apresentar vários graus de substituição isomórfica com outros cátions além do  $Mg^{2+}$  (como o  $Fe^{2+}$ ) (BERGAYA *et al.* 2006), o que terá influência direta no valor de CTC desse argilomineral. A partir de tais observações é entendido que a bentonita Argel CN 35 contém uma grande quantidade de montmorilonita com um grau de substituição isomórfica maior do que o descrito por SANTOS, o que leva ao alto valor de CTC para essa argila, mesmo ela não sendo composta inteiramente por montmorilonita.

Segundo FERRELL, cerca de 20% da capacidade experimental de troca de cátions da montmorilonita é proveniente das arestas e defeitos estruturais, sendo o restante devido às cargas trocáveis provenientes dos espaços interlamelares. Apesar dessa observação, trataremos neste trabalho o resultado da titulação de azul de metileno como sendo potencialmente referente

aos sítios interlamelares já que não foram feitos estudos adicionais para diferenciar os sítios externos e internos de troca de cátions.

A análise elementar da argila *in natura* por ICP-OES exibida na **Tabela 4** mostra altos teores de magnésio e ferro, provavelmente alocados nos octaedros pelo processo de substituição isomórfica. Se esses cátions pertencem à lamela, espera-se alto teor de cátion necessários para neutralizar a carga negativa. Observa-se alto teor de sódio, juntamente com cálcio e potássio, que devem estar alocados nos espaços interlamelares.

**Tabela 4:** Análise elementar (ICP-OES) da argila *in natura* Argel CN 35.

Elemento	%
Silício	22,83
Alumínio	9,25
Ferro	2,85
Sódio	2,82
Magnésio	1,48
Cálcio	1,03
Potássio	0,26

A argila *in natura* Argel CN 35 não passa por processos de purificação e pode conter outros minerais além da montmorilonita e, por isso, os dados de análise química elementar não necessariamente refletem a composição da montmorilonita presente na amostra, sendo apenas um indicativo da mesma.

#### 4.2. Reações de funcionalização de argila em solvente

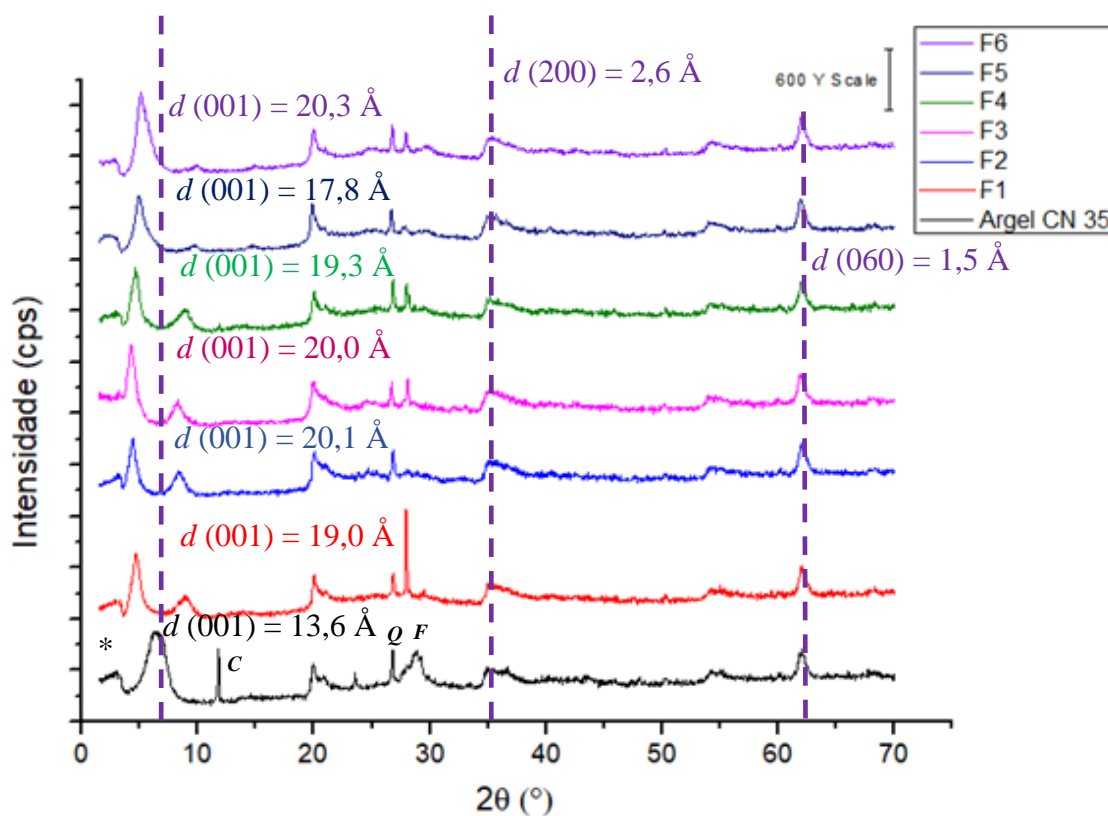
Com base no valor de CTC obtida na titulação de azul de metileno, entende-se que o total de cargas positivas trocáveis em uma amostragem de 5 g da argila Argel CN 35 é de 6

mmol enquanto a quantidade de potenciais cargas positivas de uma amostra de 5 g de APTS (massa molar: 221 g/mol) é de 22,6 mmol. Assumindo que cada molécula de APTS em um meio reacional tem potencial para apresentar 1 carga positiva devido à protonação da amina primária e, ainda, considerando que o principal mecanismo de intercalação de espécies catiônicas é baseado em uma interação eletrostática no qual cada carga negativa da lamela é neutralizada por uma carga positiva do composto intercalante (FERRELL, 1994), as reações efetuadas contam com um excesso de aproximadamente 4 vezes de APTS em relação à estequiometria de troca iônica. Em termos de massa, o material final teria aproximadamente 5 g APTS/(5 g Argel + 5 g APTS), ou seja, 50% de APTS (não considerando moléculas de água de hidratação). Porém, o grupo de interesse do APTS para conferir funcionalidade ao argilomineral é o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (26% da massa molar do APTS), que corresponde a 13% da mistura inicial usada neste estudo.

É esperado que o mencionado excesso de APTS (em relação à CTC da argila Argel CN 35) favoreça a modificação das superfícies externas e arestas da montmorilonita pois, segundo HE *et al.* (2005), a intercalação ocorre antes da interação do APTS com os demais sítios.

Segundo HE *et al.* (2003); He *et al.* (2005); HERREIRA *et al.*, PISCITELI *et al.*, SU *et al.*, BERTUOLI e PRAMONO *et al.*, o APTS, além dos espaços interlamelares, pode também interagir com as arestas e defeitos estruturais das superfícies externas e internas que exponham os grupos OH das folhas dos tetraedros e octaedros. Os silanos podem também ser adsorvidos nas superfícies externas das lamelas e ainda podem se condensar formando oligômeros que podem ser intercalados ou agir como pontes entre as lamelas de diferentes tactóides. As técnicas descritas a seguir objetivaram identificar os sítios da montmorilonita que são acessados pela reação de funcionalização com o APTS, mensurar a quantidade de APTS em cada sítio e, ainda, investigar a ordem de rapidez com que os diferentes sítios são ocupados.

A difratometria de raios X foi a primeira técnica utilizada na avaliação das argilas modificadas objetivando sondar as alterações na estrutura de empilhamento das lamelas da montmorilonita em decorrência das reações de funcionalização. As lamelas da montmorilonita são fracamente ligadas umas às outras (SANTOS, 1989), facilitando a esfoliação desse grupo de argilominerais e possibilitando a fácil intercalação de substâncias orgânicas polares entre suas lamelas. Quando esse evento ocorre é esperado um aumento no espaço interlamelar, que pode ser detectado pelo deslocamento do pico referente ao plano basal (001) da montmorilonita para ângulos ( $2\theta$ ) mais baixos em um difratograma de raios X. A **Figura 17** mostra os difratogramas da argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização F1, F2, F3, F4, F5 e F6.



**Figura 17** – Difratogramas de raios-X da argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização: F1(EtOH/pH-11/8h); F2(H<sub>2</sub>O/pH-11/8h); F3 (H<sub>2</sub>O/pH-11+ácido cítrico/8h); F4(EtOH/pH-11/6h); F5 (EtOH/pH-3/6h) e F6 (EtOH/pH-7/6h). \* = artefato do equipamento; C = plano (001) da caulina; Q = plano (101) do quartzo; F = plano (020) do feldspato.

A montmorilonita apresenta geralmente um pico de difração característico e intenso referente ao plano basal (001), cujo espaçamento denominado  $d$  (obtido pela lei de Bragg [equação 2]) é de aproximadamente 14 Å (SANTOS, 1989; COELHO, 2012). Esse pico foi observado na argila *in natura* em ( $2\theta$ ) 6,51 que corresponde ao valor de espaçamento basal de 13,6 Å, compatível com os dados de literatura de  $d$  (001) de montmorilonitas sódicas (BRINDLEY e BROWN, 1980; SANTOS, 1989; BERGAYA *et al.*, 2006; COELHO, 2012).

A **Tabela 5** mostra as distâncias interplanares calculadas para os principais picos observados nos difratogramas de raios X da argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização. A indexação dos picos dos difratogramas de raios X (**Figura 17**) foi feita utilizando como base os trabalhos de BRINDLEY, BROWN, 1980 e SANTOS, 1989.

**Tabela 5** – Valores de espaçamentos  $d$  da argila *in natura* Argel CN 35 e dos produtos das reações de funcionalização.

	Argel CN 35		F1		F2		F3		F4		F5		F6	
	$2\theta$	$d$ (Å)	$2\theta$	$d$ (Å)	$2\theta$	$d$ (Å)	$2\theta$	$d$ (Å)	$2\theta$	$d$ (Å)	$2\theta$	$d$ (Å)	$2\theta$	$d$ (Å)
$d$ (001) - M	6,51	13,57	4,65	19,00	4,39	20,12	4,26	20,74	4,58	19,29	4,96	17,80	4,35	20,30
$d$ (002) - M	-	-	8,93	9,90	8,31	10,63	8,27	10,69	8,75	10,10	9,72	9,10	8,51	10,38
$d$ (100) - Q	19,91	4,46	20,03	4,43	20,03	4,43	19,96	4,44	20,03	4,43	19,85	4,46	19,85	4,47
$d$ (020) - M														
$d$ (130) - M	35,08	2,56	34,94	2,57	35,07	2,56	35,14	2,55	35,14	2,55	35,00	2,56	35,00	2,56
$d$ (200) - M														
$d$ (060) - M	62,01	1,50	62,01	1,50	62,01	1,50	62,01	1,50	62,01	1,50	61,95	1,50	61,93	1,50

M = montmorilonita; Q = quartzo.

Após as reações de funcionalização com o agente de acoplamento APTS foi possível observar que, para todas as variações de parâmetros experimentais, houve um deslocamento do pico relativo ao plano (001) para ângulos mais baixos, revelando um aumento no espaçamento interlamelar ( $d$  (001) igual a aproximadamente 20 Å), indicando a intercalação do 3-aminopropiltrietoxisilano entre as lamelas.

O APTS possui valor de pKa igual a 7,6 (WILLIAMS *et al.* 2013). Considerando o valor de pH dos meios reacionais (11 para as reações F1, F2, F3 e F4) e fazendo uso da equação de Henderson-Hasselbach (equação 3) (ATKINS, JONES, 2012), é possível assumir que praticamente todas as moléculas de APTS estão com seus grupamentos amino na forma não protonada (-NH<sub>2</sub>). A equação 3 resulta uma relação de 10<sup>3,4</sup>:1 de proporção entre [-NH<sub>2</sub>]:[-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>], e mesmo assim para as quatro reações em pH 11 há um elevado aumento do espaço interlamelar, sugerindo a entrada do APTS no mesmo. O APTS em sua forma neutra foi capaz de adentrar nos espaços interlamelares sugerindo que o mecanismo pela qual a intercalação do mesmo ocorre não é por um processo de troca de cátions. O APTS é uma espécie polar que pode interagir com a lamela aniônica e com os cátions interlamelares. Há água no espaço interlamelar que também interage com o APTS por ligações de hidrogênio.

O elevado valor de pH para as reações F1, F2, F3 e F4 é causado pela adição do próprio APTS, que por apresentar um grupo amino, age como uma base fraca em solução.

$$pH = pKa + \log \left( \frac{[forma\ básica]}{[forma\ ácida]} \right) \quad \text{Equação 3}$$

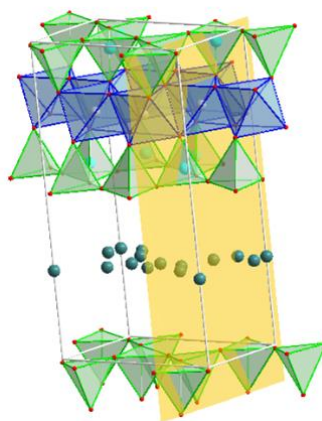
Um resultado de intercalação semelhante foi observado no estudo do qual a metodologia utilizada para realizar as reações de funcionalização foi adaptado. Observaram um aumento do espaço interlamelar de 12 Å da argila *in natura* (Cloisite-Na<sup>+</sup> da Southern Clay Products Inc.) para 21 Å para a argila modificada (BERTUOLI, 2014).

Nos estudos feitos por SU *et al.* e PISCIELI *et al.*, nos quais foram usados os solventes glicerol, etanol, isopropanol, tolueno e ciclohexano, o DRX de todos os produtos das reações de funcionalização mostrou o deslocamento do pico referente ao plano (001) para ângulos menores, indicando aumento do espaço interlamelar e a importância desse sítio na funcionalização de montmorilonita como APTS.



Os difratogramas de raios X exibidos na **Figura 17** mostram que para todas as reações de funcionalização houve deslocamento do pico referente ao eixo cristalográfico  $c$ , a reflexão basal do plano (001), e não houve deslocamento de picos relacionados aos eixos  $a$  e  $b$  da cela unitária da montmorilonita, pois os picos referentes aos planos (200) e (060) foram mantidos tal como observado para a argila *in natura* (**Tabela 5**). Esse resultado sugere que nenhuma das variáveis estudadas para as reações afetou a estrutura da lamela da montmorilonita.

O plano (060) é referente ao eixo cristalográfico  $b$  (**Figura 18**) da cela unitária da montmorilonita, e a sua posição é dependente da composição dos octaedros (BROWN, 1989) podendo inclusive ser utilizada para averiguar se o argilomineral é trioctaédrico ou dioctaédrico (SANTOS, 1989; ALABARSE, 2009). Por isso, esse pico de difração de raios X será usado para sondar a organização dos octaedros nos produtos das reações de funcionalização e nos eventos de tratamento térmico.



**Figura 18** – Representação da cela unitária da montmorilonita com plano (060) destacado em amarelo (figura de autoria própria).

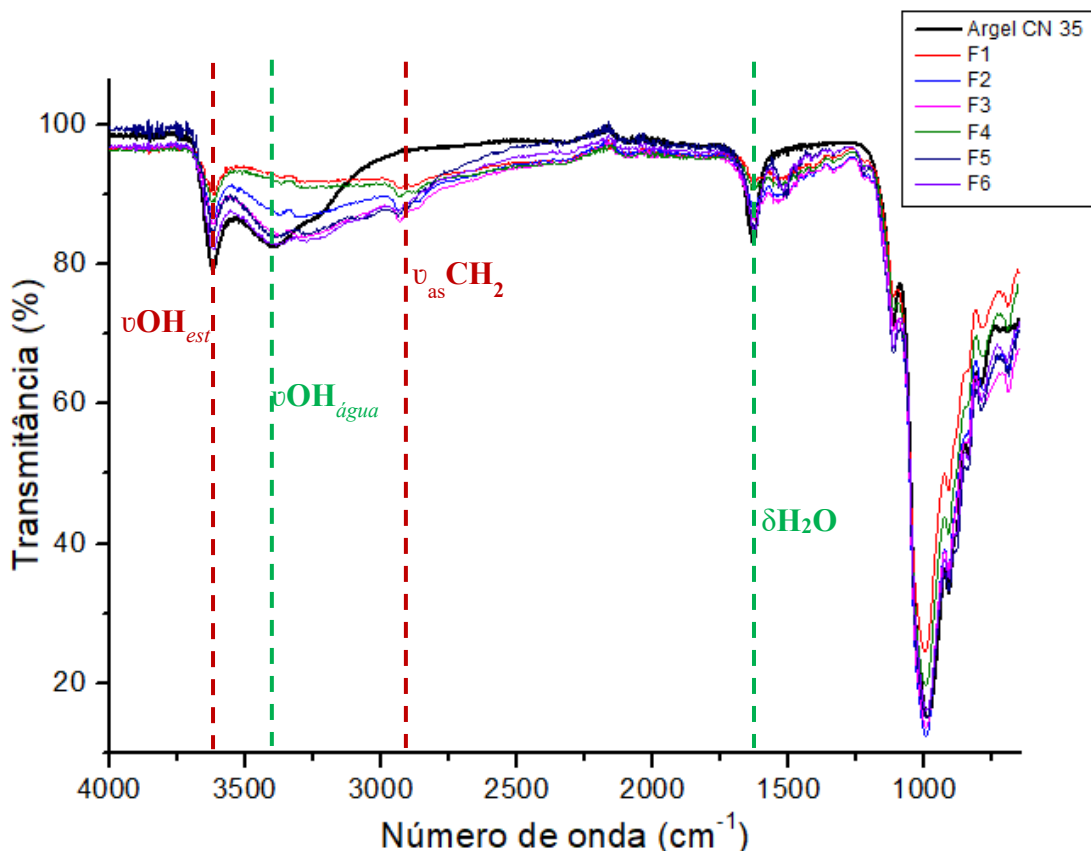
O mesmo deslocamento do plano basal para os produtos das reações F1, F2, F3, F4 e F6 sugere que as variáveis estudadas não afetaram o modo de intercalação do APTS. O produto da reação F5, no entanto, apresentou espaçamento basal um pouco menor do que os demais

produtos (aproximadamente 2 Å menor), sugerindo que o valor de pH mais baixo dessa reação (pH igual a 3), ao causar a protonação da amina primária do APTS, alterou o modo como o mesmo interage com as lamelas da montmorilonita e, conseqüentemente, o seu arranjo no meio interlamelar. Os espectros vibracionais das amostras (**Figura 19**) confirmam que o grupo amino do APTS para o produto da reação F5 é diferente dos demais, conforme será discutido adiante.

Os difratogramas de raios X de todos os produtos das reações de funcionalização mostram o aparecimento dos picos relativos ao plano (002), não observados para a argila *in natura*. A presença desse pico de difração sugere que as reações de funcionalização não só incorporaram grupos orgânicos entre as lamelas, mas também modificaram seu perfil de organização de empilhamento.

Nas referências da literatura utilizadas neste trabalho, os picos referentes ao plano 002 não foram citados, porém os trabalhos de SU *et al.*, BERTUOLI e SHEN *et al.* mostram esses picos nos difratogramas de raios X de suas argilas funcionalizadas.

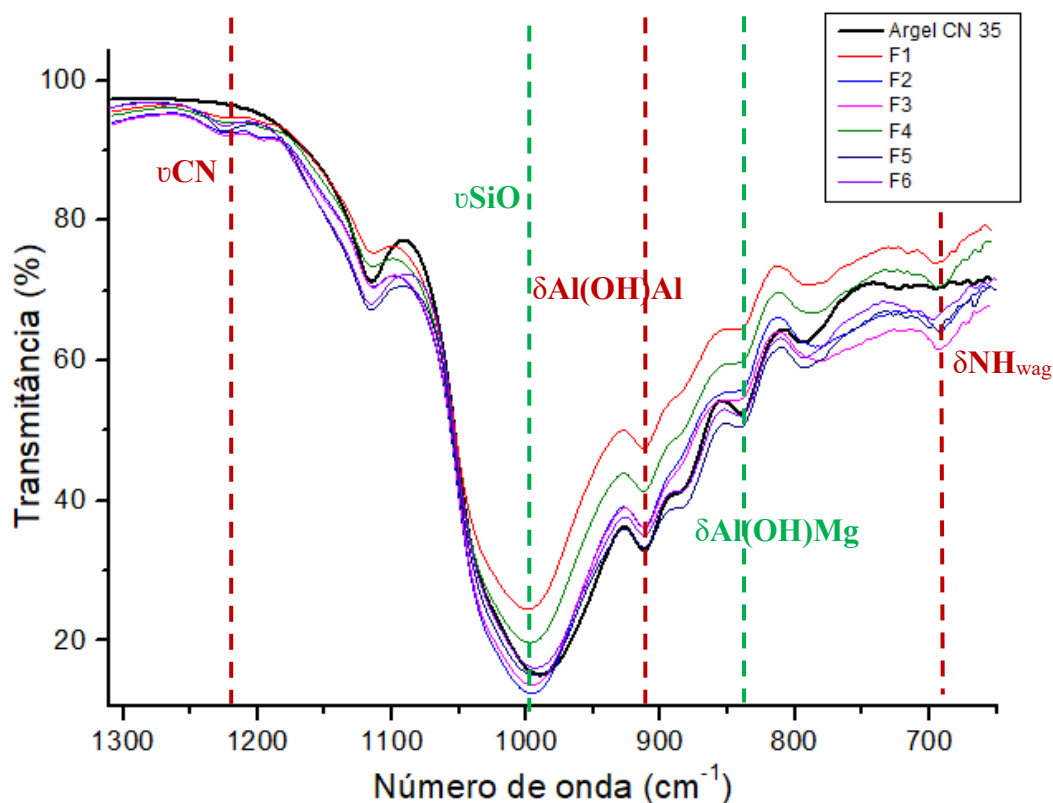
As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho tiveram como objetivo sondar os grupos funcionais incorporados à argila pelas reações de funcionalização. Os espectros da argila *in natura* e dos produtos das reações F1, F2, F3, F4, F5 e F6 são exibidos na **Figura 19**.



**Figura 19** – Espectros vibracionais no infravermelho da argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização F1(EtOH/pH-11/8h); F2(H<sub>2</sub>O/pH-11/8h); F3 (H<sub>2</sub>O/pH-11+ácido cítrico/8h); F4(EtOH/pH-11/6h); F5 (EtOH/pH-3/6h) e F6 (EtOH/pH-7/6h).as: antissimétrico; est: estrutural.

Nos espectros exibidos na **Figura 19** foi possível observar as bandas provenientes das vibrações dos grupos funcionais da argila. A banda observada na região de 3620 cm<sup>-1</sup> é proveniente do estiramento dos grupos OH estruturais da montmorilonita (BODOARDO *et al.* 1994; KLOPROGUE, 2005; ZHIRONG, 2011); em 3400 cm<sup>-1</sup> pode ser observada uma banda larga atribuída ao estiramento da ligação OH das moléculas de água aderidas às superfícies da argila e, em 1640 cm<sup>-1</sup>, a banda relativa à deformação angular de água (ALI FIL *et al.* 2015; ZHIRONG, 2011). As esmectitas dioctaédricas, como a montmorilonita apresentam uma banda intensa bastante característica na região de 1000 a 1040 cm<sup>-1</sup> proveniente do estiramento das ligações SiO dos tetraedros. No entanto, a posição exata dessa banda é dependente da estrutura química da argila como um todo (ZHIRONG, 2011; KLOPROGUE, 2005). Essa banda, nas

amostras em questão, é observada ao redor de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . No espectro da argila *in natura*, quase que encobertos pela banda de SiO, pode-se diferenciar as bandas referentes às vibrações dos grupamentos Al(OH)Al e Al(OH)Mg em  $915\text{ cm}^{-1}$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (WILSON, 1994), relativas à estrutura dos octaedros (Figura 20).



**Figura 20** – Espectros de absorção no infravermelho da argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização F1(EtOH/pH-11/8h); F2(H<sub>2</sub>O/pH-11/8h); F3 (H<sub>2</sub>O/pH-11+ácido cítrico/8h); F4(EtOH/pH-11/6h); F5 (EtOH/pH-3/6h) e F6 (EtOH/pH-7/6h), com destaque na região de 1300 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . wag: dobramento para fora do plano (*wagging*).

Os produtos das seis reações de funcionalização mantiveram as bandas observadas na argila *in natura*, porém com uma notável diminuição das bandas relativas à água. Esse dado pode ser explicado pelo aumento da hidrofobicidade superficial que as reações de funcionalização trouxeram à argila ao incorporar moléculas orgânicas. Como o APTS pode se

condensar às arestas e grupos -OH expostos nas superfícies externas e também pode ser intercalado e alocado nos espaços interlamelares, é esperado que a estrutura como um todo se torne mais hidrofóbica, resultando na diminuição de água não estrutural. Houve também uma notável diminuição na intensidade das bandas relativas aos grupos OH estruturais em 3620  $\text{cm}^{-1}$ . Essa diminuição é explicada pela ancoragem dos silanos nesses sítios, levando, portanto, à uma diminuição de grupos OH estruturais livres e a consequente diminuição da intensidade dessas bandas. HERREIRA *et al.* associaram a diminuição das bandas dos grupos OH estruturais e a aparição da banda na região espectral de cadeias carbônicas alifáticas à formação de ligações covalentes nas arestas do argilomineral formando a ligação  $\equiv\text{Si-O-Si-C}$ . A **Tabela 6** compara as intensidades relativas da banda de grupos OH estruturais (3620  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras funcionalizadas (cuja intensidade deve ser afetada à medida que esses sítios são ocupados pela condensação com o APTS) em função da banda de estiramento de SiO (1000  $\text{cm}^{-1}$ ), cuja intensidade não deveria ser afetada pela funcionalização. A comparação da intensidade relativa da banda dos grupos OH estruturais das diferentes reações de funcionalização mostra com mais clareza quais os parâmetros experimentais contribuíram mais efetivamente para a condensação do APTS aos sítios -OH.

**Tabela 6:** Intensidade relativa das bandas em 1000  $\text{cm}^{-1}$  e 3620  $\text{cm}^{-1}$  da argila *in natura* Argel CN 35 e dos produtos das reações de funcionalização: F1(EtOH/pH-11/8h); F2(H<sub>2</sub>O/pH-11/8h); F3 (H<sub>2</sub>O/pH-11+ácido cítrico/8h); F4(EtOH/pH-11/6h); F5 (EtOH/pH-3/6h) e F6 (EtOH/pH-7/6h).

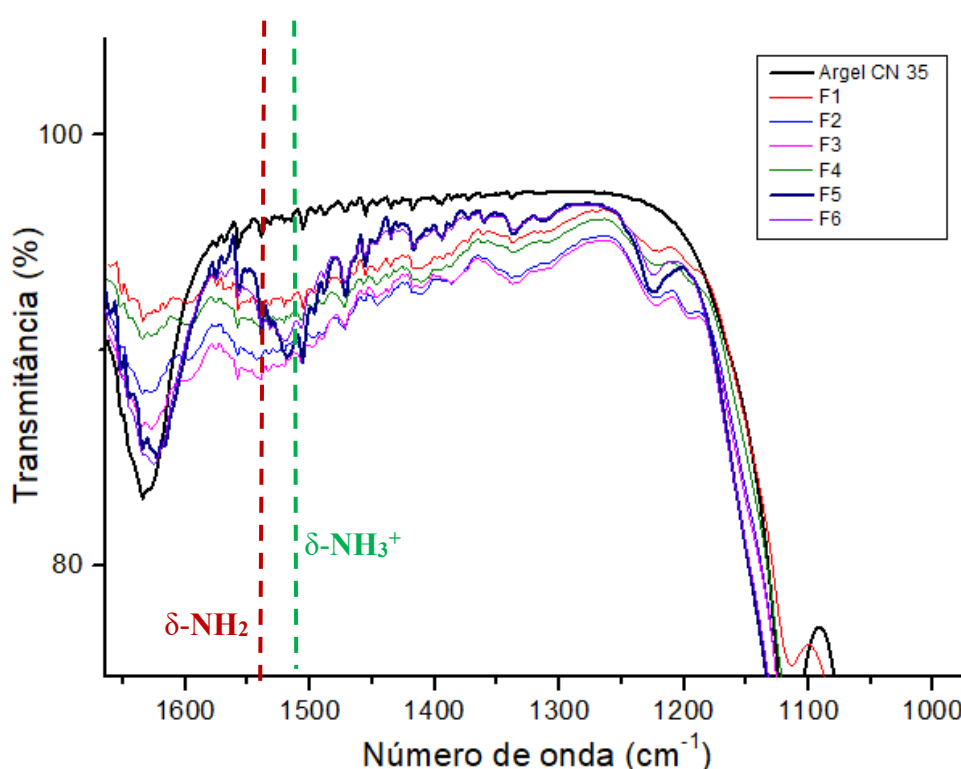
Intensidade relativa: $\text{Intensidade}_{1000 \text{ cm}^{-1}} / \text{Intensidade}_{3620 \text{ cm}^{-1}}$						
Argel CN 35	F1	F2	F3	F4	F5	F6
4,25	7,5	6,44	6,14	7,27	6,44	4,66

As reações que fizeram uso de solução hidroetanólica (F1 e F4), sem ajuste do valor de pH, apresentaram diminuição mais intensa das bandas relativas aos grupos OH estruturais. As intensidades relativas descritas na **Tabela 6** sugerem que o uso da solução hidroetanólica favoreceu a reação do APTS com os grupos OH da argila (em relação ao uso da água como solvente). Esse dado é convergente com os resultados obtidos por SU *et al.* que sugeriram que o aumento da constante dielétrica de solventes polares próticos diminui a quantidade de silanos ligados às bordas da argila devido à formação de ligações de hidrogênio entre o solvente e os grupamentos amino dos silanos, tornando-os menos móveis e dificultando seu acesso aos sítios nas lamelas. Como os solventes polares próticos apresentam dipolos, eles também podem solvatar os grupos silanóis da superfície da montmorilonita, tornando-os menos disponíveis para se condensarem com os silanos. A argila F6, cujo o meio reacional foi ajustado para um valor de pH igual a 7, mostrou a menor diminuição de intensidade da banda referente aos grupos OH estruturais (**Tabela 6**), convergente com a descrição de XANTHOS que aponta que em valores de pH próximos da neutralidade, a hidrólise dos silanos a silanóis (a espécie que se condensa aos grupos OH estruturais) é mais lenta. A menor quantidade de APTS hidrolisado no produto da reação F6 explicaria a menor reação com os grupos OH estruturais da argila.

Para todos os produtos das reações de funcionalização foram identificadas bandas provenientes de grupos orgânicos do 3-aminopropiltriétoxissilano (**Figuras 20 e 21**): as bandas em cerca de  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento antissimétrico de  $-\text{CH}_2$  e do dobramento de  $-\text{NH}_2$ , respectivamente (BERTUOLI, 2014; SILVERSTEIN *et al.*, 2005). As mesmas bandas também foram identificadas por PISCITELI *et al.*, e SU *et al.* em montmorilonitas modificadas com o APTS, comprovando a presença de grupos orgânicos nas argilas modificadas e indicando que a modificação foi bem-sucedida nas seis reações. Também foram observadas, para os produtos de todas as reações de funcionalização em solvente, bandas

de estiramento da ligação CN em  $1220\text{ cm}^{-1}$  e de dobramento para fora do plano de  $\text{-NH}_2$  em  $690\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN *et al.*, 2005), mostradas nas **Figuras 20 e 21**.

Para a reação em que o valor de pH foi ajustado para 3, houve o deslocamento da banda relativa ao dobramento da amina (de  $1540\text{ cm}^{-1}$  para  $1510\text{ cm}^{-1}$ ) devido à sua protonação em baixos valores de pH, gerando a espécie  $\text{-NH}_3^+$ . A **Figura 21** evidencia o deslocamento da banda de dobramento do grupamento amino no espectro da amostra da reação F5.



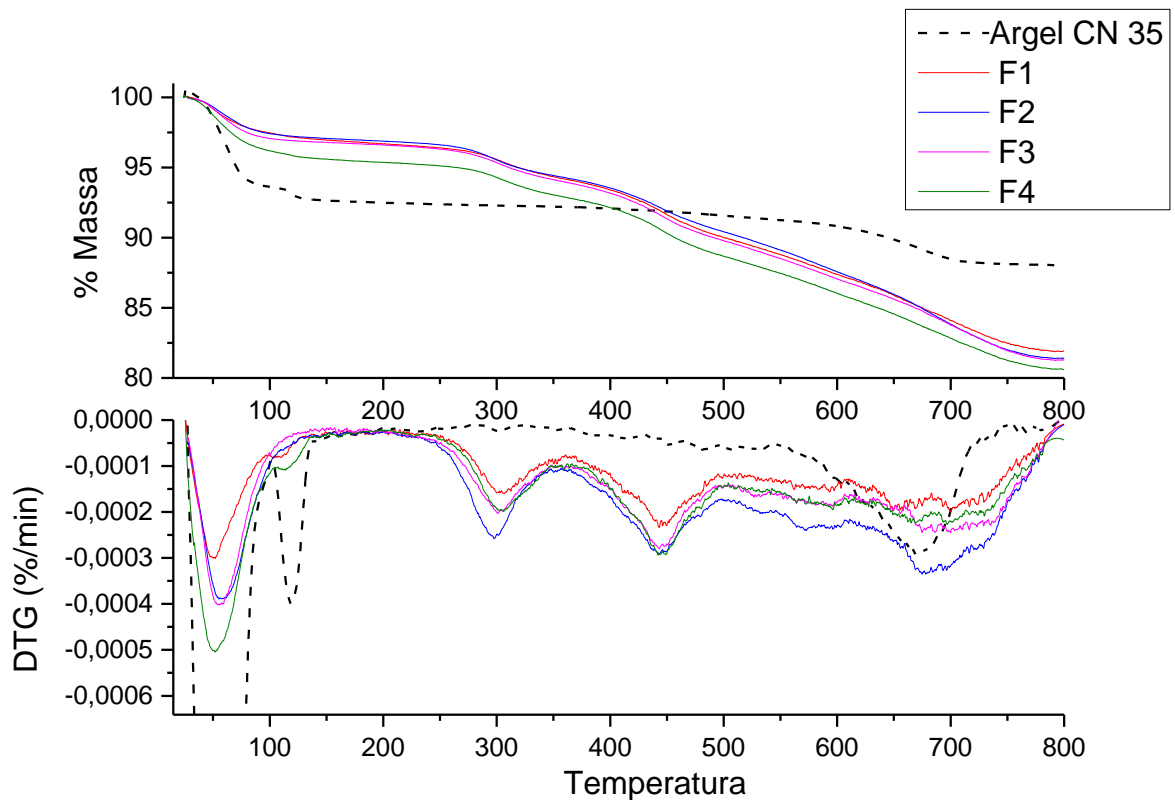
**Figura 21** – Espectros de absorção no infravermelho da argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização F1(EtOH/pH-11/8h); F2(H<sub>2</sub>O/pH-11/8h); F3 (H<sub>2</sub>O/pH-11+ácido cítrico/8h); F4(EtOH/pH-11/6h); F5 (EtOH/pH-3/6h) e F6 (EtOH/pH-7/6h), com destaque na região de  $1600\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ .

A diferenciação do perfil espectral pela protonação da amina primária para a reação F5 corrobora com os dados do difratograma de raios X dessa amostra, que evidencia um espaçamento basal diferente quando comparado ao das outras amostras. A conformação do APTS no espaço interlamelar pode ser diferente quando ele é intercalado em sua forma

protonada, alterando o valor do espaçamento basal. CHANG *et al.* usaram uma amina de cadeia longa em meio de valor de pH ácido para promover a protonação da mesma e sua consequente entrada no espaço interlamelar por um processo de troca de cátions (a amina protonada do APTS deve seguir esse mesmo mecanismo). Na intercalação, por troca de cátions, a espécie trocada pelo cátion interlamelar interage eletrostaticamente com a lamela da montmorilonita (FERRELL, 1994). Essa mudança de interação com a lamela (em relação ao APTS não protonado) leva ao espaçamento basal diferenciado para F5 observado no difratograma de raios X exposto na **Figura 17**.

Os dados de análise térmica expostos a seguir foram importantes na sondagem e quantificação do APTS incorporado na montmorilonita. Pela comparação da primeira derivada das curvas termogravimétricas da argila *in natura* (curvas DTG) com os produtos das reações de funcionalização, foi possível observar que houve o aparecimento de novos eventos de decomposição térmica provenientes da incorporação de grupos orgânicos na argila. A comparação dos eventos térmicos da argila *in natura* Argel CN 35 com os produtos das reações F1, F2, F3 e F4 é exibida na **Figura 22**.





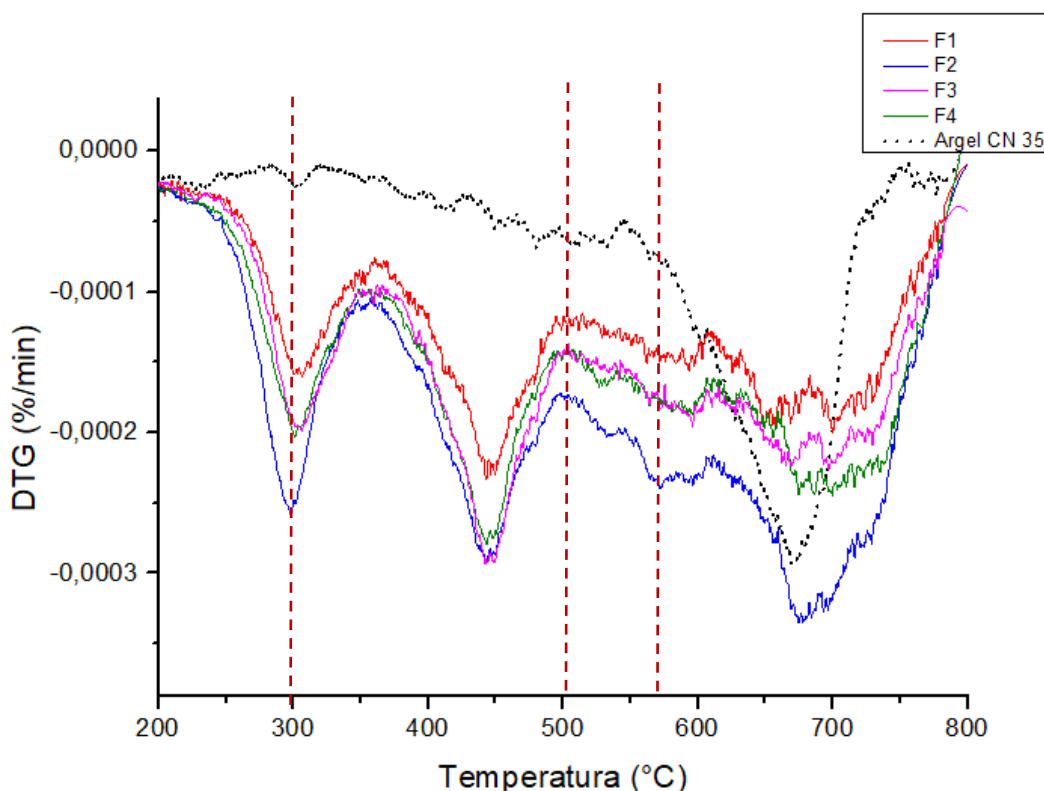
**Figura 22** – Curvas TG e curvas DTG em  $N_2$  da argila *in natura* Argel CN 35 e dos produtos das reações F1(EtOH/pH-11/8h); F2( $H_2O$ /pH-11/8h)O-8h); F3 ( $H_2O$ /pH-11+ácido cítrico/8h) e F4(EtOH/pH-11/6h).

A argila Argel CN 35 apresenta três eventos térmicos característicos. O primeiro evento, que ocorre até cerca de  $100^\circ C$ , é relativo à perda de água fracamente adsorvida na superfície da argila (STUCKI, BISH, 1990; PISCITELI *et al.* 2010; SU *et al.* 2013; BERTUOLI, 2014). O evento seguinte, que ocorre até cerca de  $140^\circ C$ , se refere à perda de água interlamelar fortemente ligada aos cátions interlamelares; esse evento de perda pode ser identificado e separado da água superficial fracamente ligada à lamela (STUCKI, BISH, 1990; MAGALHÃES, 2016). O terceiro e último evento ocorre na faixa de temperatura de  $600^\circ C$  a  $800^\circ C$  com pico DTG em  $675^\circ C$ , que corresponde à desidroxilação estrutural da montmorilonita (STUCKI e BISH, 1990; BERTUOLI, 2014; PRAMONO *et al.* 2017).

Para os produtos das reações de funcionalização, foram observados três novos eventos (a partir de  $200^\circ C$ ) provenientes da incorporação de porções orgânicas nas superfícies da argila.

Para os quatro produtos das reações em solvente sem ajuste de valor de pH, observou-se uma diminuição acentuada no evento que é relacionado à perda de água interlamelar (pico DTG em 120°C) que pode ser explicada pela incorporação de grupamentos orgânicos nos espaços interlamelares da montmorilonita, aumentando a hidrofobicidade desse ambiente, expulsando com mais facilidade as moléculas de água ali presentes.

Os eventos de decomposição térmica dos produtos das reações F1, F2, F3 e F4 observados na **Figura 22** são atribuídos à decomposição das moléculas de silano fisicamente adsorvidas, intercaladas e/ou funcionalizadas (ligadas quimicamente) na montmorilonita, segundo a literatura (SHANMUGHARAJ *et al.* 2006, PISCITELI *et al.* 2010; SU *et al.* 2013; BERTUOLI, 2014). Esses eventos podem ser mais facilmente visualizados na **Figura 23**.



**Figura 23** - Primeira derivada das curvas termogravimétricas (N<sub>2</sub>), comparando os eventos de decomposição térmica da argila *in natura* com os produtos das reações F1(EtOH/pH-11/8h); F2(H<sub>2</sub>O/pH-11/8h)O-8h); F3 (H<sub>2</sub>O/pH-11+ácido cítrico/8h) e F4(EtOH/pH-11/6h).

Estudos já mencionados anteriormente propõem os possíveis sítios de interação dos silanos com a argila relacionados aos eventos térmicos exibidos na **Figura 23**. O evento caracterizado pelo pico DTG em de cerca de 300°C seria relativo à decomposição térmica dos silanos adsorvidos na superfície externa da argila (SU *et al.* 2013; BERTUOLI, 2014). O evento caracterizado pelo pico DTG em cerca de 450°C seria relativo à decomposição térmica dos silanos intercalados (PISCITELI *et al.* 2010; SU *et al.* 2013; BERTUOLI, 2014). Já o evento observado em cerca de 560 °C seria atribuído à decomposição dos silanos ligados covalentemente à argila (PISCITELI *et al.* 2010; SU *et al.* 2013; BERTUOLI, 2014). De acordo com SU *et al.* os picos na curva DTG relacionados à desidroxilação estrutural da montmorilonita podem sofrer alterações devido ao consumo de alguns grupos OH estruturais durante a reação de funcionalização. A **Tabela 7** mostra os valores de perda de massa de acordo com os eventos térmicos citados acima.

**Tabela 7** – Valores de perda de massa associados aos eventos observados pela primeira derivada das curvas termogravimétricas da argila *in natura* Argel CN 35, e dos produtos das reações F1, F2, F3 e F4.

	Perda de massa (%)					% Massa perdida a partir de 200°C	% funcionalização
	Até 200°C	200 - 350°C	350 - 520°C	520 - 600°C	600 - 800°C		
<b>Argel CN 35</b>	7,6	0,2	0,8	0,6	2,8	4,4	
<b>F1</b>	3,3	2,3	4,8	2,2	5,4	14,7	10,3
<b>F2</b>	3,1	2,4	4,5	2,4	5,6	14,9	10,5
<b>F3</b>	3,4	2,5	4,8	2,2	5,8	15,3	10,9
<b>F4</b>	4,6	2,3	4,9	2,2	5,4	14,8	10,4

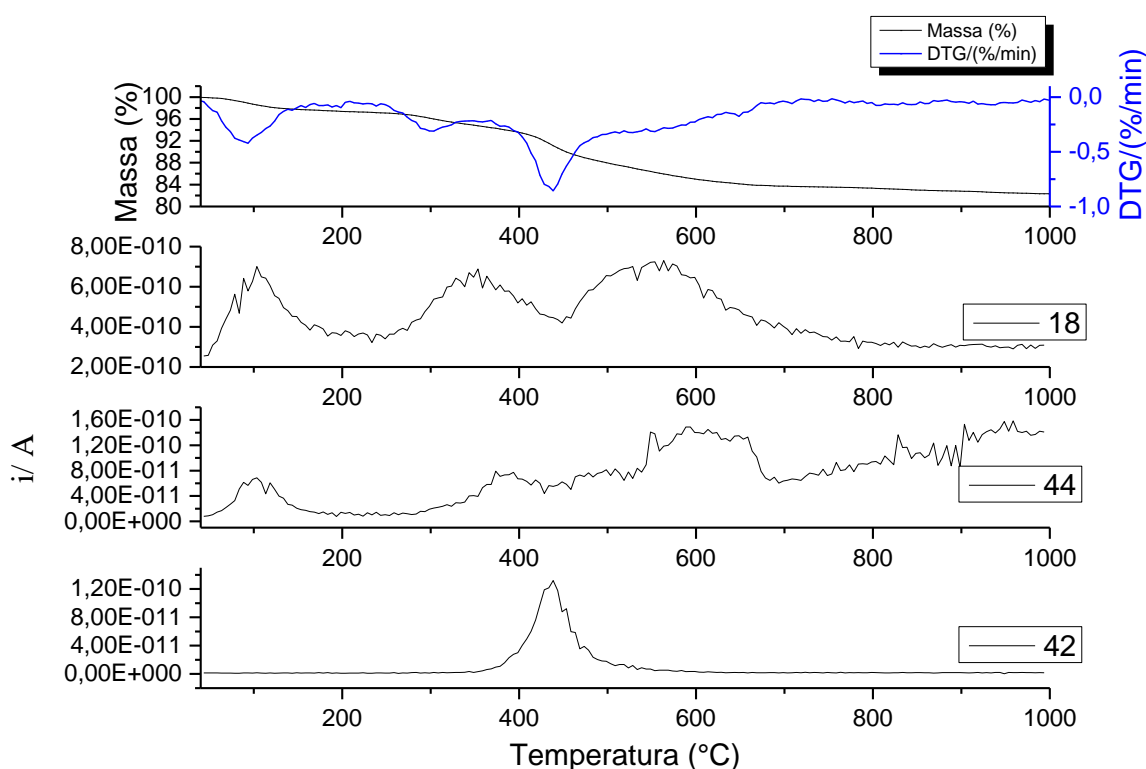
O cálculo da quantidade de APTS incorporado à argila (% funcionalização) foi proposto por PISCITELI levando em consideração as perdas de massa que ocorrem no intervalo de 200°C a 600°C. No entanto, as curvas termogravimétricas dos produtos das reações de funcionalização mostram uma constante perda de massa até 800°C (**Figura 22**) que pode ser proveniente também da decomposição térmica de material orgânico incorporado à argila. Por

isso, o cálculo descrito nesta Dissertação para a porcentagem de funcionalização considera os valores de perda de massa até 800°C, corrigindo-os pela subtração da massa perdida na argila *in natura* que é decorrente do processo de desidroxilação. A subtração do valor 4,4 % é superestimado uma vez que, em 100 % de argila funcionalizada, uma porcentagem um pouco menor corresponde à fração inorgânica.

Para os produtos das quatro reações, foram observados eventos de decomposição térmica bastante semelhantes, indicando que as variáveis estudadas entre as reações F1, F2, F3 e F4 não afetam de forma significativa o direcionamento das reações frente aos diversos sítios passíveis de funcionalização da montmorilonita. A **Tabela 7** também mostra que a maior parte dos silanos incorporados na argila durante as reações de funcionalização são relativos aos eventos que ocorrem entre 350°C e 800°C, que são atribuídos aos silanos nos espaços interlamelares (350°C a 520°C) (SU *et al.* 2013; PISCITELI *et al.* 2010; BERTUOLI, 2014) e aos silanos ligados covalentemente à argila (520°C a 800°C) (PISCITELI *et al.* 2010; SU *et al.* 2013; BERTUOLI, 2014). Esse último evento, de acordo com a **Tabela 7**, se inicia em 520°C e adentra a região caracterizada pela desidroxilação da argila, embora os artigos indicados só o considere até 600°C.

Considerando a proposta da literatura, a **Tabela 7** mostra que para todas as reações houve cerca de 10 % de incorporação de silanos nas lamelas da argila (% funcionalização). As análises termogravimétricas sugerem, então, que 20 % dos silanos incorporados estão apenas adsorvidos, 40 % estão intercalados entre as lamelas e os outros 40 % estão ligados covalentemente às lamelas da montmorilonita. Apesar dos eventos de decomposição térmica serem diferenciados e classificados sequencialmente, nota-se que a curva DTG (**Figura 23**) não chega à linha de base depois de cada evento, sugerindo que os eventos de decomposição térmica se sobrepõem.

Para sondar mais detalhadamente os eventos de decomposição térmica dos materiais resultantes das reações de funcionalização em solvente, o produto da reação F1 foi analisado também em termobalança acoplada a um espectrômetro de massas. Nessa técnica foi feita a sondagem do espectro de massas dos gases liberados durante a decomposição térmica da argila F1. Foram observados os seguintes fragmentos:  $m/z = 18$  ( $H_2O$ ),  $m/z = 44$  ( $CO_2$ ) e, também, um fragmento com razão  $m/z = 41/42$  (ambos os fragmentos mostraram o mesmo pico na mesma região, provavelmente sendo a molécula intacta e seu respectivo íon) de identidade a ser proposta. Outros fragmentos podem ser formados, mas a baixa quantidade não permitiria a identificação. Os eventos termogravimétricos e os fragmentos sondados pelo espectrômetro de massas são exibidos na **Figura 24**.

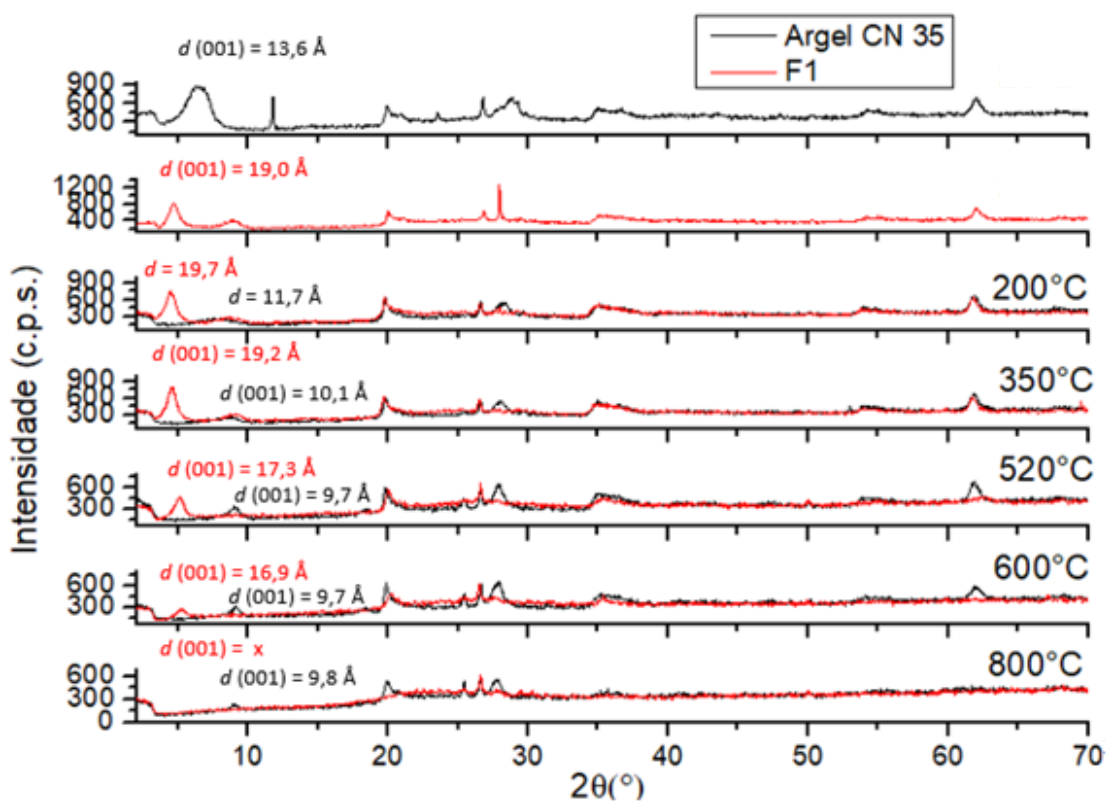


**Figura 24** – Curva termogravimétrica e curva da primeira derivada ( $N_2$ ) do produto da reação F1 registrada com um equipamento acoplado a espectrômetro de massas (curvas MS).

Os dados de análise termogravimétrica mostrados na **Figura 24** indicam que todos os eventos de decomposição térmica da amostra F1 geram apenas gás carbônico e água, exceto pelo evento que ocorre entre 350°C e 520°C, que gerou também um fragmento de  $m/z = 41/42$ . O fato do material orgânico liberado nesse intervalo exibir um mecanismo de decomposição térmica diferente dos demais (já que o fragmento liberado é diferente dos demais) sugere que a perda dessa fração é proveniente de um sítio diferenciado dos sítios dos demais eventos. Esse dado é convergente com os dados de literatura descritos neste trabalho que apontam o evento de decomposição térmica para esse intervalo de temperatura (350°C - 520°C) como sendo representante da decomposição do APTS intercalado. A mudança do perfil de decomposição térmica de compostos orgânicos em matrizes inorgânicas é considerada uma das evidências da intercalação dos mesmos já que o ambiente ao redor da molécula intercalada se torna diferente do encontrado quando a mesma está em seu estado natural (FERRELL, 1994). ENDO *et al.* por exemplo, notou que cumarinas cuja temperatura de decomposição térmica é de 75°C sob condições normais, passavam a ser degradadas em 300°C quando intercaladas em Laponita, mais uma vez apontando que a mudança do perfil de decomposição térmica para o APTS no intervalo em discussão foi causada pela intercalação do mesmo nos espaços interlamelares da montmorilonita. Quando essa análise (TG-MS) foi repetida em atmosfera de ar sintético ( $O_2 + N_2$ ) os mesmos eventos térmicos e os mesmos fragmentos foram observados, gerando um resíduo de cor preta muito semelhante ao observado para as curvas em atmosfera de  $N_2$ . Devido à semelhança, a curva TG-MS em ar sintético não é mostrada nesta Dissertação. Sugere-se então que os eventos de decomposição térmica são principalmente clivagens promovidas pelo calor e pouco dependem de  $O_2$ .

Para uma melhor compreensão dos sítios em que as reações de funcionalização ocorrem, o produto da reação F1 (representante das reações F1, F2, F3 e F4) e a argila *in natura* (Argel CN 35) foram tratados termicamente em forno tubular sob atmosfera de  $N_2$  nos valores de

temperatura que representam o fim dos eventos térmicos discutidos. As temperaturas dos tratamentos térmicos foram: 200°C (término do evento de água adsorvida e intercalada), 350°C (término do evento atribuído à decomposição térmica do APTS fracamente adsorvido na superfícies externas da montmorilonita), 520°C (término do evento atribuído à decomposição térmica do APTS intercalado [cuja decomposição mostrou um fragmento de  $m/z = 41/42$ ]), 600°C (temperatura de início do processo desidroxilação da montmorilonita) e 800°C (término do último evento de decomposição térmica exibido na **Figura 23**). Os produtos dos tratamentos térmicos foram analisados por difratometria de raios X (**Figura 25**).



**Figura 25** – Difratogramas de raios X da argila *in natura* Argel CN 35 e da amostra F1 antes do tratamento térmico e após o aquecimento a 200°C, 350°, 520°C, 600°C e 800°C.

A **Figura 25** mostra que após o aquecimento a 200°C, o espaçamento basal da argila *in natura* diminui de 13,6 Å para 11,7 Å devido à perda de moléculas de água intercaladas,

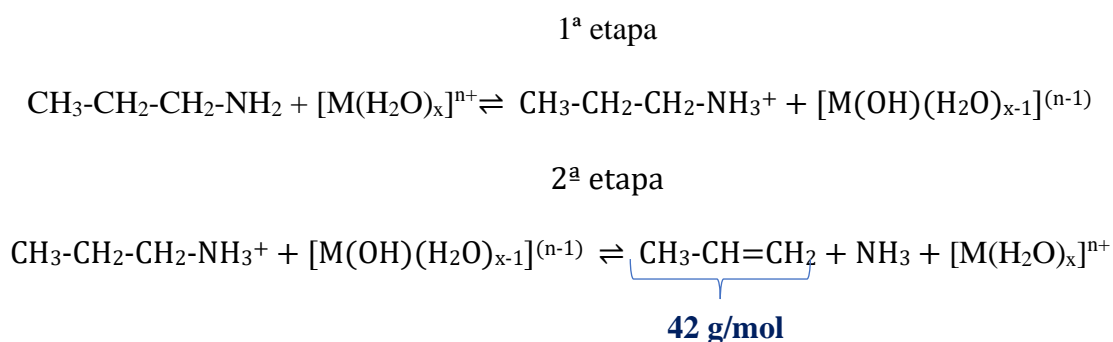
conforme esperado (SANTOS, 1989); não foram observadas outras mudanças no perfil do difratograma da mesma. Para a amostra F1 não foram observadas mudanças no perfil do difratograma em relação ao difratograma da mesma antes do aquecimento. Após o aquecimento a 350°C, a temperatura proposta para o término do primeiro evento atribuído à decomposição do APTS adsorvido nas superfícies externas da montmorilonita, não foi observada diminuição do plano (001) para F1, indicando que o material orgânico decomposto nesse intervalo de temperatura de fato não estaria intercalado mas adsorvido nas superfícies externas; também não foi observada mudança no pico relativo ao plano (060) da montmorilonita.

Após a calcinação dos materiais a 520°C, temperatura atribuída ao término do evento de decomposição térmica do APTS intercalado (o mesmo que liberou fragmento  $m/z = 41/42$ ) foi observada uma diminuição do espaço interlamelar para a argila modificada F1 (deslocamento do pico referente ao plano (001) para ângulos maiores de  $2\theta$ ), sugerindo que o fragmento observado ( $m/z = 41/42$ ) é proveniente da decomposição térmica do APTS intercalado. No entanto, o plano basal da argila F1 ainda se manteve maior do que o da argila *in natura* quando calcinada sob a mesma temperatura (520°C), sugerindo que, apesar de haver decomposição do APTS nesse intervalo de temperatura, que levou à diminuição do plano basal de 19,2 Å para 17,3 Å, alguma espécie resultante da decomposição foi mantida intercalada, evitando o colapso da estrutura (na argila *in natura*, nessa temperatura, o valor de  $d$  (001) é 9,7 Å).

XIE *et al.* sugeriram um mecanismo de reação para a decomposição térmica de cátions de quaternários de amônio ( $R_4N^+$ ) intercalados em montmorilonita, que envolve a Eliminação de Hofmann. Nessa reação ocorre a extração de cátion hidrogênio do carbono beta do quaternário de amônio por um ânion básico como um hidróxido, levando à formação de uma olefina e de uma molécula contendo uma amina com 3 grupos substituintes ( $R_3N$ ). KRESNAWAHJUESA *et al.* propõem o mesmo mecanismo para a decomposição térmica de



propilamina em zeólitas, no qual tal como observado nas curvas TG-MS expostas anteriormente (**Figura 24**), houve a liberação de uma olefina de  $m/z = 41$ . Porém, no mecanismo proposto por KRESNAWAHJUESA, a decomposição térmica da propilamina ocorre em 2 etapas; na primeira etapa, a propilamina é protonada pelos sítios de Brönsted da zeólita e, no segundo passo, as bases conjugadas dos sítios de Brönsted (deficientes em prótons), extraem o hidrogênio do carbono beta da amina protonada (tal como descrito por XIE *et al.*), formando uma olefina, a saber o *propeno* ( $m/z = 41/42$ ), e liberando amônia. Esse mesmo mecanismo (descrito na **Figura 26**) é proposto neste trabalho para a porção orgânica do APTS intercalada. Os principais sítios de acidez de Brönsted na montmorilonita são derivados da dissociação das moléculas de água da camada de hidratação dos cátions trocáveis (BRUCE e O'HARE, 1997). Para a amostra F1, como o mecanismo de intercalação do APTS não é por troca de cátions, espera-se que os cátions interlamelares ainda estejam, em sua maioria, alocados nos espaços interlamelares, fornecendo, portanto, os sítios ácidos de Brönsted para a protonação da amina, como no mecanismo descrito por KRESNAWAHJUESA.



**Figura 26** – Mecanismo de decomposição térmica proposto para a porção orgânica do APTS intercalado.

A reação descrita na **Figura 26** é sugerida ocorrer apenas no espaço interlamelar entre 350°C e 520°C (atmosfera N<sub>2</sub>), já que só nesse intervalo o espectrômetro de massa apontou

liberação de fragmento  $m/z= 41/42$  e, somente após o citado intervalo de temperatura, foi observado deslocamento do pico referente ao plano (001) no difratograma de raios X (**Figura 25**), indicando a diminuição do espaço interlamelar.

O mecanismo proposto parte da cadeia de 3 carbonos e uma amina primária (propilamina) já separada da porção silanol do APTS. A ligação entre os átomos de silício e carbono ( $293 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) é mais fraca que a ligação entre dois átomos de carbono ( $332,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) (LIDE, 2003), favorecendo a prévia quebra da cadeia do APTS, dividindo-o na porção sílica e na porção de amina de cadeia curta. A porção sílica se manteria intercalada, explicando o espaço interlamelar ainda maior ( $17,3 \text{ \AA}$ ) do que o espaçamento basal da argila *in natura* após o citado intervalo de temperatura ( $9,7 \text{ \AA}$ ).

Com o objetivo de suportar o mecanismo de decomposição térmica proposto para o APTS intercalado (**Figura 26**), algumas gotas de reagente de Nessler (solução alcalina de  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ) foram gotejadas em um kitassato com água destilada. O tubo de saída de gás do forno tubular, no qual as calcinações foram feitas, foi mergulhado na solução do kitassato, e repetiu-se a calcinação de F1 a  $520^\circ\text{C}$ , com isoterma de 30 minutos. O tetraiodomercurato(II) reage com amônia com a formação de um precipitado amarelado (LEONARD, 1961; KRUG *et al.* 1979), segundo o mecanismo descrito na Equação 4.



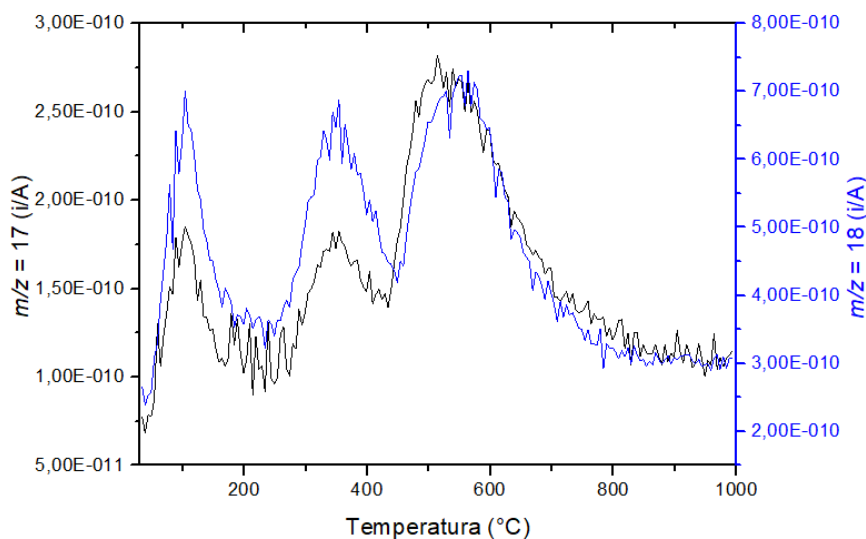
Espera-se que durante a calcinação de F1 a  $520^\circ\text{C}$  haja liberação de amônia como proposto pela reação mostrada na **Figura 26**. Portanto, quando o gás recolhido do forno tubular é borbulhada no kitassato com a mistura incolor de água e reagente de Nessler, a solução se torna turva e amarelada, confirmando a liberação de  $\text{NH}_3$ . A **Figura 27** mostra uma foto do

kitassato com solução turva e amarelada após a isoterma feita a 520°C, confirmando a liberação de NH<sub>3</sub> no evento de decomposição térmica que ocorre entre 350°C e 520°C.



**Figura 27** – Solução de reagente de Nessler após borbulhamento do gás recolhido do forno tubular durante a calcinação da amostra F1 a 520°C.

Não foi possível confirmar a liberação de NH<sub>3</sub> na espectrometria de massas acoplada à termogravimetria pois o fragmento  $m/z = 17$  pode ser proveniente da liberação de NH<sub>3</sub> mas também pode ser proveniente da fragmentação de moléculas de água (fragmento OH). A similaridade do perfil das curvas MS dos fragmentos  $m/z$  17 e 18 (**Figura 28**) sugere que elas são provenientes de uma mesma espécie, nesse caso, a água, cuja alta liberação encobre a curva MS de NH<sub>3</sub>.



**Figura 28** – Curvas MS de espectrometria de massas acoplada as curvas TG da amostra F1.

Após o fim do evento de decomposição térmica do APTS intercalado (520°C), observa-se que o pico (060) no difratograma de raios X (**Figura 25**) da argila modificada F1 é quase que totalmente extinto enquanto o mesmo pico para a argila *in natura*, após calcinação a 520°C, foi mantido inalterado. Como já discutido, o plano (060) é intimamente relacionado com a organização da folha octaédrica da montmorilonita, e a ausência do mesmo na argila modificada F1 (em comparação com a argila *in natura* [sob 520°C]) sugere que o processo de desidroxilação da montmorilonita se inicia em temperatura inferior a 600°C.

A decomposição térmica do APTS intercalado parece afetar a organização intra-lamela da montmorilonita. Sugere-se então que o APTS intercalado teve acesso às camadas de octaedros condensando-se as mesmas, e que ao ser forçadamente removido (por decomposição térmica) levou a um precoce início do processo de desidroxilação da montmorilonita.

HE *et al.* (2005) propuseram que o APTS pode se ligar a sítios silanóis expostos nos espaços interlamelares. Porém, silanóis estariam em quantidade muito baixa no espaço interlamelar uma vez que seriam originários de defeitos. Neste estudo, no entanto, é sugerido que o APTS interlamelar se liga principalmente a sítios aluminóis dos octaedros, expostos nas cavidades hexagonais das folhas de tetraedros [SiO<sub>4</sub>] (**Figura 29**) voltada para os espaços

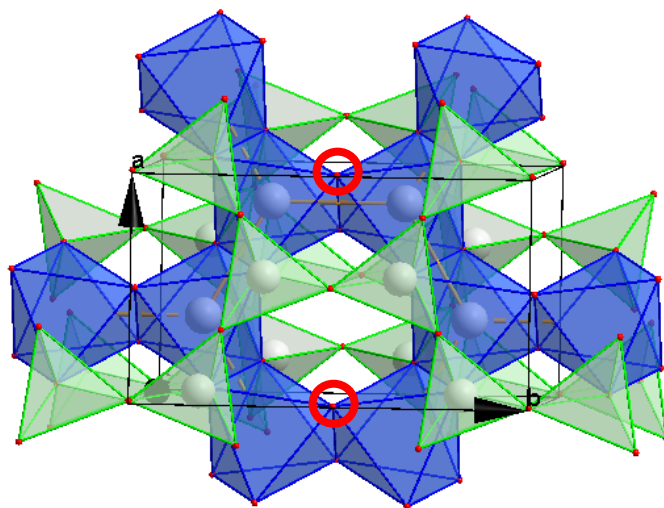
interlamelares. SHEN *et al.* (2007) também notaram uma diminuição da temperatura de desidroxilação da montmorilonita após sua modificação com silanos e sugeriram como a causa desse fenômeno a penetração de porções dos silanos nas cavidades hexagonais das folhas de tetraedros. ZHU *et al.* também propuseram a penetração de alguns grupamentos nas cavidades hexagonais das folhas de octaedros quando a montmorilonita é modificada com espécies orgânicas (sais de quaternário de amônio).

As cavidades hexagonais têm diâmetro de aproximadamente 0,2 nm (MANGONI, 2014) e podem acomodar algumas espécies. No entanto, não foram encontrados estudos que relatam como a porção silanol (de um silano hidrolisado, por exemplo) adentra tais cavidades para formar as ligações com a folha de octaedros do tipo Al-O-Si; portanto, estudos adicionais devem ser feitos para um melhor entendimento da acessibilidade dos sítios aluminóis expostos nessas cavidades.

As sugeridas ligações Al-O-Si ao serem rompidas pela alta temperatura (350 – 520°C), devido à ligação mais forte entre o silício e o oxigênio (536 kJ.mol<sup>-1</sup>) em comparação com o alumínio e o oxigênio(511 kJ.mol<sup>-1</sup>) (LIDE, 2003), levam o oxigênio da ligação a ser mantido com o silício originalmente do APTS, alterando o número de coordenação do cátion Al<sup>3+</sup> (anteriormente coordenado com 6 átomos de oxigênio, passaria a se coordenar com apenas 5 átomos de oxigênio).

Segundo a proposta de Pauling, uma estrutura iônica deve ser estável se a soma das forças das ligações eletrostáticas procedente de todos os cátions vizinhos que alcançam um ânion, é igual a sua carga formal, mas oposta em sinal (FERRELL, 1994; MÜLLER, 2006). O fato de um cátion octaédrico Al<sup>3+</sup> estar coordenado com 5 átomos em uma rede de cátions Al<sup>3+</sup> coordenados com 6 átomos ligados uns aos outros por suas arestas causa uma distribuição assimétrica de cargas nos octaedros levando a necessidade de um novo arranjo dos cátions e ânions da camada octaédrica para estabilizar novamente a estrutura (FERRELL, 1994). Esse

rearranjo da camada octaédrica (que é o processo que ocorre após o início do processo de desidroxilação da argila) afeta a organização do eixo  $b$  da cela unitária da montmorilonita, que se reflete no difratograma de raios X como o desaparecimento do pico relativo ao plano (060), assim como observado para F1 em temperatura superior a 520°C.



**Figura 29**–Possíveis sítios aluminós dos octaedros acessíveis pelas cavidades hexagonais dos tetraedros mesma (figura de autoria própria).

A 600°C, temperatura que marca o início do processo de desidroxilação da montmorilonita, observa-se para a Argel CN 35 *in natura* a manutenção do pico relativo ao plano (060) no difratograma de raios X (**Figura 25**), evidenciando que mesmo no início do processo de desidroxilação, ao menos uma fração da estrutura da camada octaédrica é mantida. A extinção do pico (060) só ocorre após a calcinação da argila *in natura* a 800°C.

Após a calcinação a 800°C, verifica-se que a argila *in natura* mantém o pico relativo ao plano basal, mas com baixa intensidade, indicando que o empilhamento das lamelas foi parcialmente mantido, mesmo após o processo de desidroxilação da argila. Para a argila modificada F1, no entanto, verifica-se que a argila já não apresenta o pico relativo ao plano basal quando aquecida a 800°C.

Os espectros vibracionais no infravermelho, obtidos após os tratamentos térmicos nas temperaturas referentes ao término dos eventos de decomposição térmica apontados pela curva DTG (**Figura 23**), são exibidos na **Figura 30**.

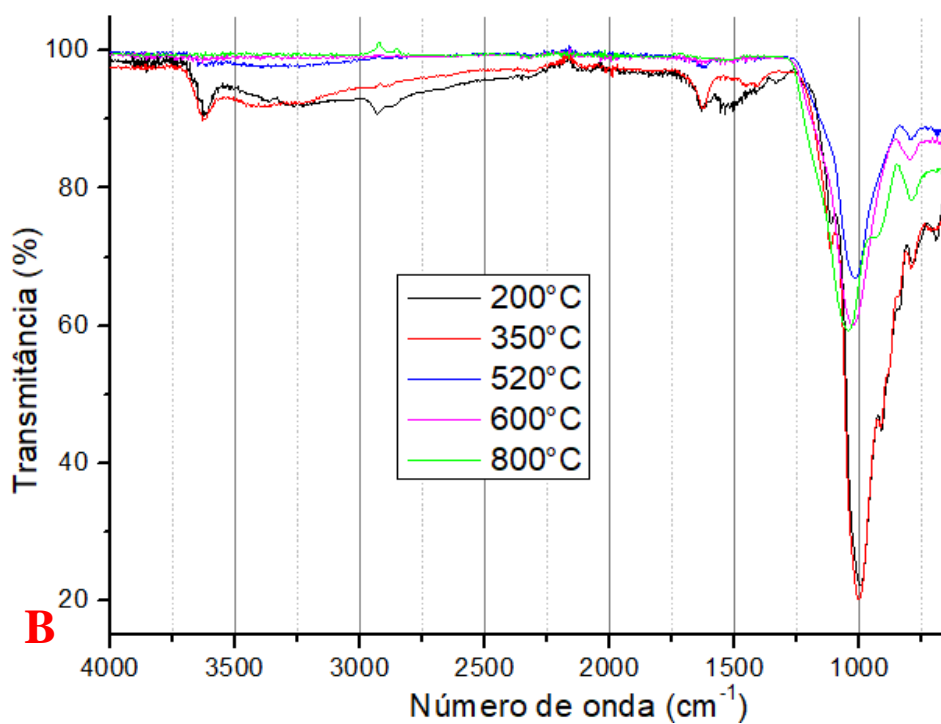
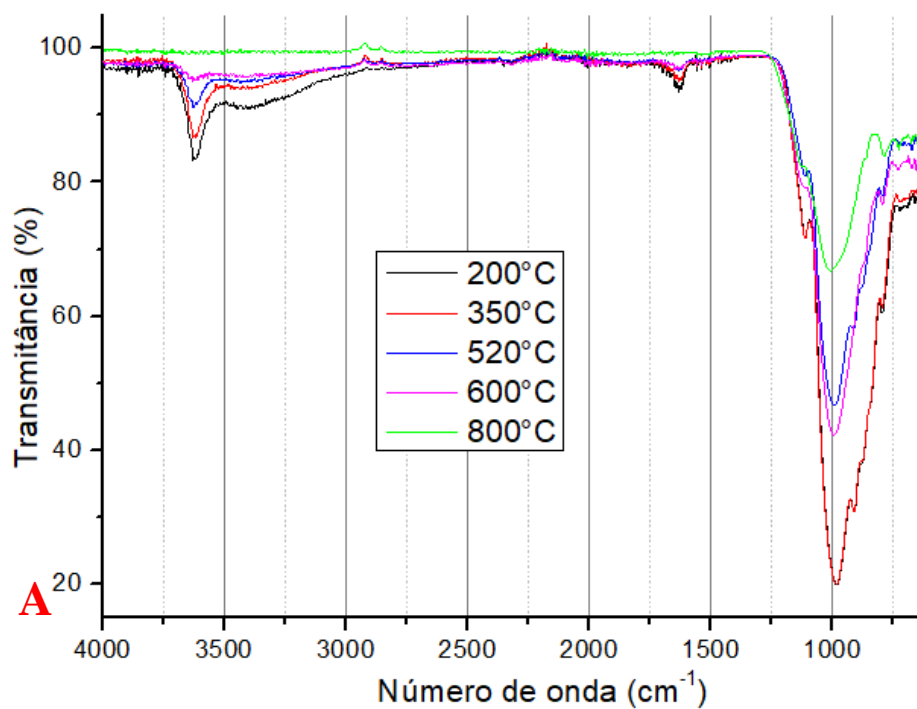


Figura 30 – Espectros de absorção no infravermelho da argila *in natura* Argel CN 35 (A) e da amostra F1 (B) a 200°C, 350°, 520°C, 600°C e 800°C.



Os espectros exibidos na **Figura 30** mostram que a banda relativa à porção orgânica da argila modificada F1 em  $2930\text{ cm}^{-1}$  (estiramento antissimétricos de  $\text{CH}_2$ ) pode ser claramente visualizada até  $200^\circ\text{C}$  (término do evento de perda de água adsorvida e intercalada); logo após o primeiro evento de decomposição térmica do APTS, entre  $200^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ , descrito como a decomposição da porção de APTS mais fracamente ligada à argila, observa-se que ainda há absorção nessa região, sugerindo (como esperado) que há APTS remanescente na argila em temperaturas acima de  $350^\circ\text{C}$ .

O espectro da amostra F1 representado pela linha azul (tratamento a  $520^\circ\text{C}$ ), confirma que o processo de desidroxilação da montmorilonita se iniciou precocemente nesse intervalo de temperatura. A  $520^\circ\text{C}$  a argila *in natura* ainda mostra as bandas de absorção dos grupos OH estruturais ao redor de  $3620\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de SiOH e AlOH),  $915\text{ cm}^{-1}$  (dobramento de Al(OH)Al) e  $847\text{ cm}^{-1}$  (dobramento de Al(OH)Mg) (BODOARDO *et al.* 1994; KLOPROGUE, 2005; ZHIRONG, 2011; WILSON, 1994; MALHOTRA, OGLOZA, 1989). A  $520^\circ\text{C}$ , para F1 já quase não se identificam as bandas acima mencionadas que são relacionadas à estrutura da camada octaédrica, corroborando os dados de difração de raios X que apontem uma parcial desidroxilação nessa temperatura.

É importante ressaltar que a perda de material orgânico até  $520^\circ\text{C}$  na argila F1 representa cerca de 60% do material orgânico incorporado à argila, isso é, em temperatura superior, há pelo menos 40% do material orgânico incorporado pela reação de funcionalização remanescente na argila e é surpreendente que essa quantidade de material orgânico (pelo menos 4% em massa) não seja detectada pela técnica espectroscópica de absorção no infravermelho.

A literatura (PISCITELI *et al.* 2010; SU *et al.* 2013; BERTUOLI, 2014, PRAMONO *et al.* 2018) descreve o evento de decomposição térmica cujo pico da DTG está em aproximadamente  $560^\circ\text{C}$ , como o evento de decomposição do APTS covalentemente ligado às superfícies (internas ou externas) da montmorilonita. Porém, a ausência de bandas de

grupamentos orgânicos no espectro do material que chega a essa temperatura não parece suportar a existência de moléculas intactas de APTS ou de ligações da mesma com a montmorilonita. O espectro de massas acoplado à análise termogravimétrica, no entanto, aponta perda de CO<sub>2</sub>, suportando que de fato ocorre decomposição térmica de material orgânico; é sugerido portanto, que esse evento de decomposição térmica não se trata de rupturas de ligação entre o APTS e a montmorilonita, mas sim da decomposição térmica de formas amorfas de carbono elementar (já que não foram observados novos picos no difratograma de raios X) ou adsorvidos na argila ou intercalados (já que o espaço interlamelar é mantido maior do que o observado para a argila *in natura*).

Apesar de não terem sido encontradas evidências espectroscópicas de que o APTS está quimicamente ligado à montmorilonita em temperaturas superiores a 520°C, a presença de material orgânico nesta alta temperatura sugere que a porção de APTS que o originou estava de fato mais fortemente ligado à lamela (em comparação com a fração que é apenas adsorvida e é decomposta em temperatura entre 200°C e 350°C).

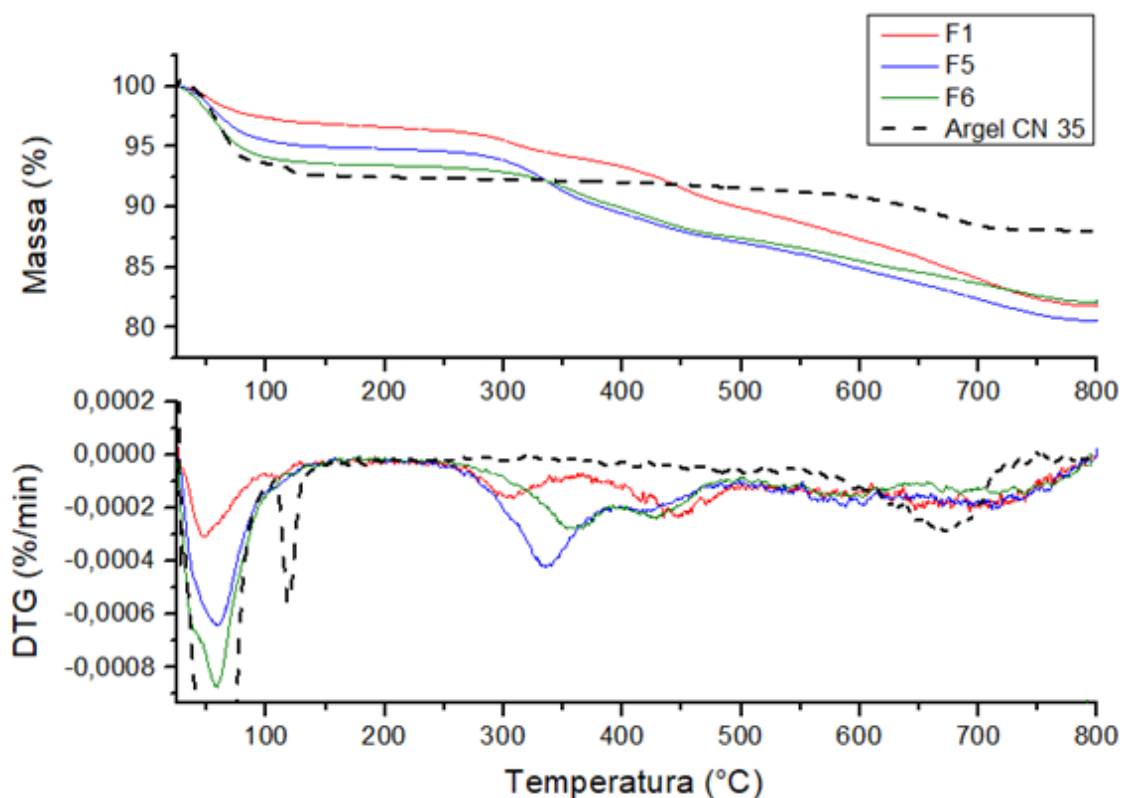
Não foram feitas análises posteriores para confirmar a presença de carbono elementar na amostra após calcinação a 520°C e, embora a cor (preto) da amostra após calcinação (**Figura 31**) suportar a sugestão em discussão, ensaios adicionais devem ser feitos para sondar a forma do material orgânico presente na argila nessa temperatura.



**Figura 31** – F1 (à direita) e argila *in natura* (à esquerda) após calcinação sob 520°C. O mesmo padrão de cor é mantido para as amostras após calcinação sob 800°C.

Sob 600°C, temperatura que marca o início do processo de desidroxilação da montmorilonita *in natura*, observa-se ainda um resquício das bandas relativas ao estiramento dos grupos OH estruturais ( $3620\text{ cm}^{-1}$ ), evidenciando que mesmo no início do processo de desidroxilação, ao menos uma fração da estrutura da camada octaédrica é mantida. Os sinais espectroscópicos da desorganização da estrutura da camada octaédrica para a argila *in natura* (após a desidroxilação da montmorilonita) só são completamente observados após a calcinação da argila *in natura* a 800°C, quando não são mais observadas bandas de absorção no espectro relativas aos grupos OH estruturais das folhas de octaedros ( $\text{AlOH}$ ,  $\text{Al(OH)Al}$ ;  $\text{Al(OH)Mg}$ ) (**Figura 30**).

Não foram observadas diferenças na quantidade de APTS intercalada (**Tabela 7**) ou no modo de organização da lamela da montmorilonita entre as reações F1, F2, F3 e F4 (**Figura 17**). Porém, ao acidificar o meio reacional (reações F5 e F6) foram observadas mudanças no perfil da curva termogravimétrica, como mostra a **Figura 32**.



**Figura 32** - Curvas termogravimétricas e primeira derivada (DTG) da argila *in natura* Argel CN 35 e dos produtos das reações F1(EtOH/pH-11/8h), F5 (EtOH/pH-3/6h) e F6 (EtOH/pH-7/6h).

As curvas DTG das amostras F5 e F6 mostraram que os três eventos de decomposição térmica já observados para as reações F1, F2, F3 e F4 foram deslocados. O primeiro evento, referente à decomposição térmica do APTS adsorvido nas superfícies externas da montmorilonita, foi estendido até aproximadamente 400°C (para F1, F2, F3 e F4, o evento é finalizado em 350°C). O deslocamento desse evento sugere o aumento da estabilidade térmica do APTS (protonado) com a superfície externa da argila. A **Tabela 8** mostra que, além do citado alongamento, as reações F5 e F6 levaram ao aumento da incorporação de APTS nesse sítio.

**Tabela 8** - Perda de massa associada aos eventos observados pela primeira derivada das curvas termogravimétricas da argila *in natura* Argel CN 35, e dos produtos das reações F1, F5 e F6.

	Perda de massa (%)					% massa perdida a partir de 200°C	% funcionalização
	Água	APTS adsorvido	APTS intercalado	Desd + Decomposição de C			
	Até 200°C	200 - 400°C	400 - 500°C	500 - 600°C	600 - 800°C		
Argel CN 35	7,5	0,3	0,4	1,0	2,8	4,5	
F5	5,2	5,3	2,4	2,2	4,3	14,2	9,8
F6	6,6	3,5	2,5	1,9	3,4	11,3	6,8
	Até 200°C	200 - 350°C	350 - 520°C	520 - 600°C	600 - 800°C		
Argel CN 35	7,6	0,2	0,8	0,6	2,8	4,4	
F1	3,3	2,3	4,8	2,2	5,4	14,7	10,3

Desd: Desidroxilação; C: material orgânico

Como observado na **Tabela 8**, para a argila F5 (feita em meio reacional de valor de pH igual a 3), obtêm-se o dobro da quantidade APTS adsorvida nas superfícies externas (5,3 %) em comparação com as argilas F1 a F4 (aproximadamente 2,4 %). O valor de pH mais baixo do meio reacional faz com que as moléculas de APTS fiquem majoritariamente em seu estado protonado ( $-\text{NH}_3^+$ ). Utilizando a equação 3, é possível chegar à relação  $[-\text{NH}_2]:[-\text{NH}_3^+]$  para a amostra F5 de  $10^{-4,6}:1$ .

Com as moléculas positivamente carregadas de APTS (no valor de pH da reação F5) esperava-se que, por um mecanismo de troca de cátions, os sítios interlamelares fossem preferenciais, causando um aumento da porção orgânica intercalada. Porém, como mostra a **Tabela 8**, a porção orgânica referente ao segundo evento de decomposição térmica do APTS (relativo às moléculas intercaladas) diminuiu (em relação às reações feitas em valores de pH alcalinos), sugerindo que as moléculas ionizadas de APTS foram prioritariamente atraídas para as superfícies externas negativamente carregadas da montmorilonita. O mecanismo de intercalação para F5, como já discutido, é sugerido ser dirigido por um processo de troca

catiônica (diferente das demais reações) o que causa um espaçamento basal diferente para esta amostra (17,8 Å) em relação aos demais materiais modificados (aproximadamente 20 Å).

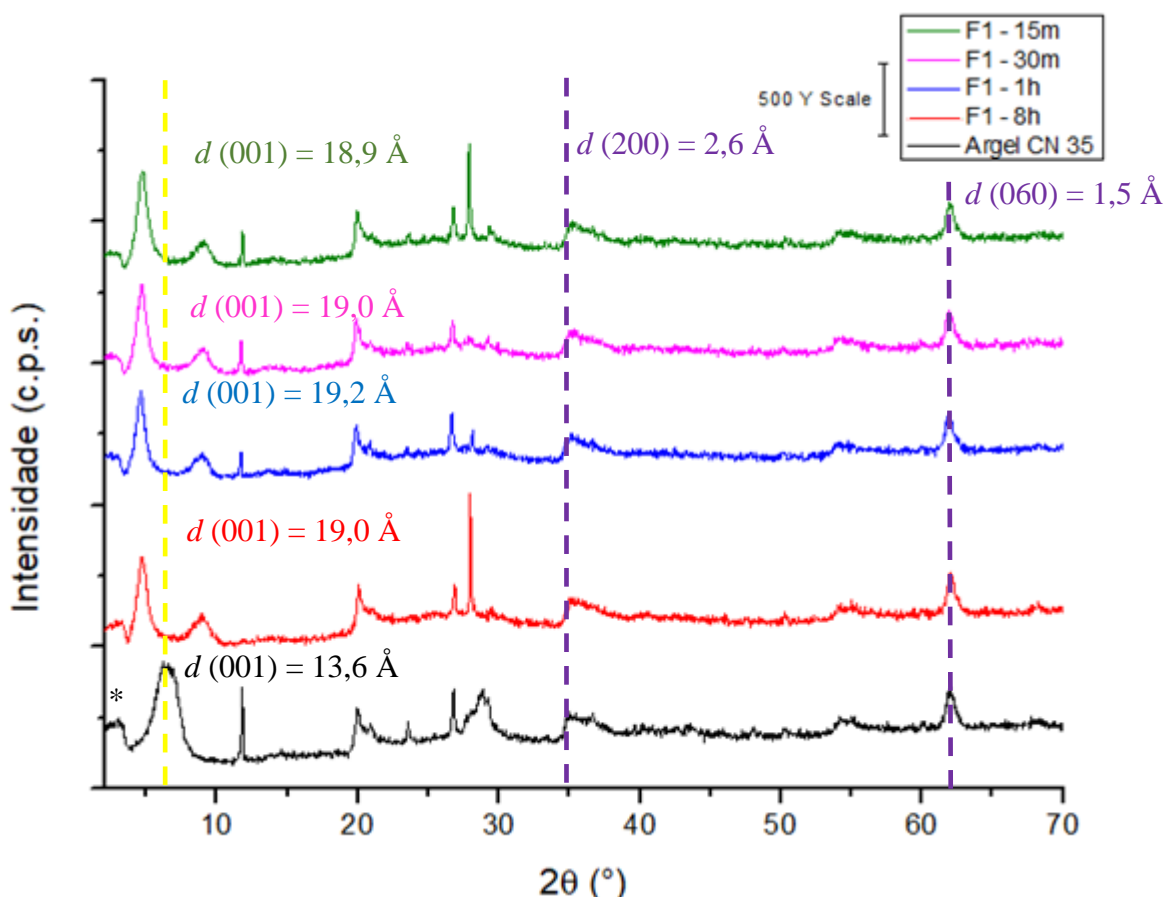
Para a reação F6, como o valor do pH reacional é semelhante ao valor do pKa do APTS, espera-se que a relação de  $[-NH_2]$  e  $[-NH_3^+]$  seja de aproximadamente de 1:1, o que explica o aspecto intermediário da curva DTG de F6. Para F6, assim como para F5, houve um deslocamento do primeiro evento de decomposição térmica do APTS. Porém o aumento da quantidade de moléculas de APTS adsorvidas nas superfícies externas foi mais discreto (em comparação a F5). A **Tabela 8** mostra uma quantidade semelhante de APTS decomposto entre 400°C e 500°C (em relação a F5), que é atribuído à decomposição das moléculas que são intercaladas. Porém, para F6 não houve modificação no espaçamento basal (em relação a F1), indicando que o mecanismo de entrada no espaço interlamelar foi mantido tal como para F1.

A **Tabela 8** mostra ainda que a reação de funcionalização feita sob pH neutro é a que leva a um menor grau de incorporação de APTS na argila (6,8 %), que pode ser explicada pela baixa taxa de hidrólise dos silanos nessa faixa de pH (XANTHOS, 2005). A hidrólise dos silanos leva à formação da espécie silanol ( $\equiv Si-OH$ ), que é a espécie que é capaz de formar ligações com as arestas da montmorilonita, grupos OH provenientes de defeitos estruturais e grupos OH dos octaedros que são expostos através dos hexágonos de  $[SiO_4]$ . A baixa taxa de hidrólise em pH 7 diminui a possibilidade da ligação dos mesmos com os referidos sítios da montmorilonita, levando à diminuição da quantidade de material orgânico incorporado à argila como observado na **Tabela 8** para a reação F6 (pH = 7).

O evento relacionado à desidroxilação da argila *in natura*, observado com início em aproximadamente 600°C, não é visível para as argila F5 e F6, pois como já discutido, a decomposição do APTS intercalado acelera o processo de desidroxilação da montmorilonita, tornando esse evento mais distribuído na curva DTG, causando sua ausência nessa curva na região ao redor de 600°C.

Como já mencionada, a espécie hidrolisada do APTS que contém o grupo silanol é a espécie que pode ser condensada aos grupos OH estruturais e formar assim ligações covalentes com as lamelas da montmorilonita. A baixa concentração dessa espécie no meio reacional de F6 (devido ao valor de pH igual a 7) explica a menor quantidade de perda de massa observada na TG entre 500 e 800°C (em comparação às demais reações) e, semelhantemente, a alta quantidade da espécie silanol nas demais reações (já que a taxa de hidrólise de silanos é alta em valores extremos de pH [XANTHOS, 2005]) é o que causa a alta quantidade de material orgânico perdido nesse mesmo intervalo de temperatura. Portanto, sugere-se que o pH neutro durante a funcionalização dificulta a condensação dos silanos aos grupos OH estruturais da montmorilonita.

A reação F1 foi repetida em tempos mais curtos de reação (1 hora, 30 minutos e 15 minutos) para averiguar os sítios preferenciais para o acoplamento do APTS na montmorilonita. O difratograma de raios X exibido na **Figura 33** mostra que a intercalação do APTS ocorre de forma muito rápida, pois mesmo na reação que foi feita em apenas 15 minutos, o pico relativo ao plano basal já foi deslocado para menores valores de ângulos de  $2\theta$ .

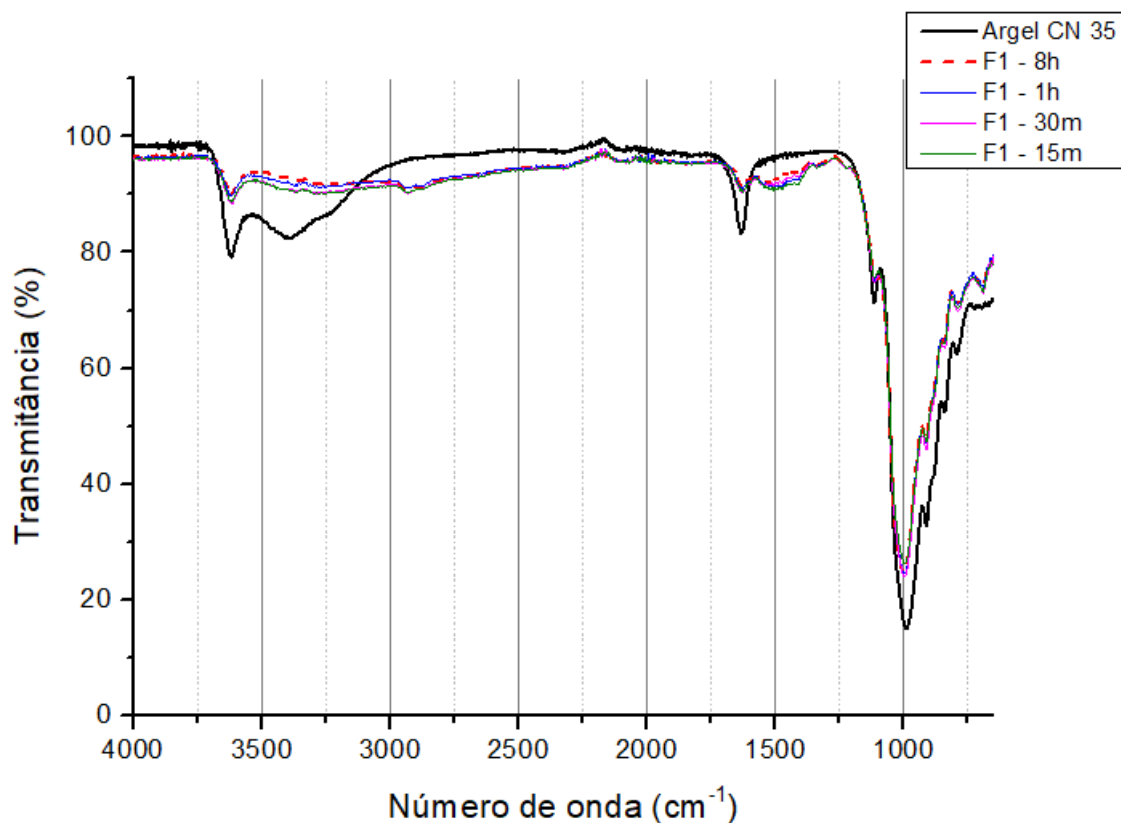


**Figura 33** - Difratogramas de raios X da argila *in natura* e dos produtos das reações F1 de funcionalização em diferentes tempos de reação. \* artefato do equipamento.

Tal como observado para as reações F1 a F6, não foram observadas modificações nos eixos  $a$  e  $b$  da cela unitária da montmorilonita, apenas o aumento do eixo  $c$  (espaçamento basal), indicando que houve intercalação do APTS. Assim como nas demais reações de funcionalização, foram observados picos relativos ao plano 002 sugerindo que a mesma modificação do padrão de organização do empilhamento das lamelas observado para reações feitas em 8h e 6h também ocorrem para as reações em menor tempo (até 15 minutos).

Os espectros no infravermelho exibidos na **Figura 34** mostram que não houve diferença entre as bandas apresentadas pela argila F1 (8 horas de reação) e pelas argilas funcionalizadas em 1 hora, 30 minutos ou 15 minutos.





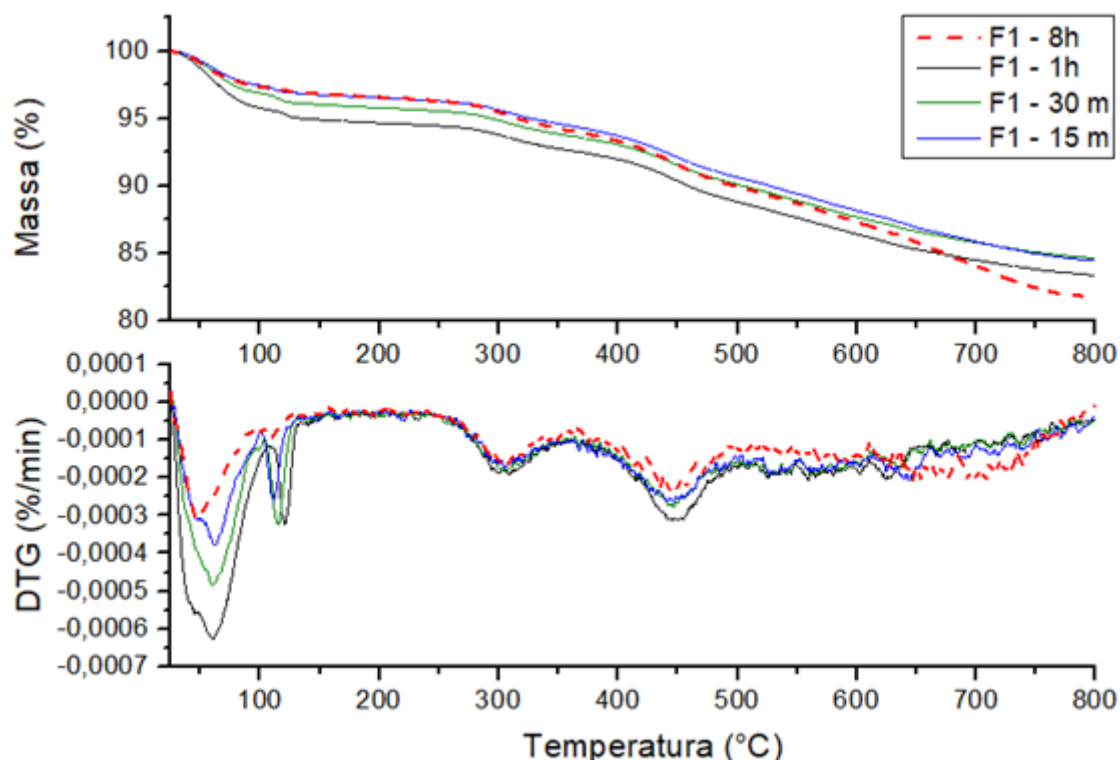
**Figura 34** – Espectros vibracionais no infravermelho da argila *in naturae* dos produtos das reações F1 de funcionalização em diferentes tempos de reação.

As intensidades relativas da banda dos grupos OH estruturais das amostras F1 em diferentes tempos de reação, mostrada na **Tabela 9**, sugere que os sítios -OH das lamelas da montmorilonita são ocupados desde 15 minutos de reação e após 1 hora; a espectroscopia vibracional no infravermelho já aponta uma ocupação semelhante dos grupos OH estruturais à observada em 8 horas de reação.

**Tabela 9** – Intensidade relativa das bandas em  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$  da argila *in natura* Argel CN 35 e dos produtos das reações F1 de funcionalização em diferentes tempos de reação.

Intensidade relativa: $\text{Intensidade}_{1000\text{ cm}^{-1}}/\text{Intensidade}_{3620\text{ cm}^{-1}}$				
Argel CN 35	F1	F1 – 1h	F1 – 30m	F1 – 15m
4,25	7,5	7,4	6,6	6,6

As curvas termogravimétricas das amostras das reações F1 em tempos diferentes (8 horas, 1 hora, 30 minutos e 15 minutos) são comparadas na **Figura 35**. As curvas DTG das mesmas mostram claramente que os eventos de decomposição térmica não são modificados em função do tempo de reação. Observa-se modificação apenas na região referente às moléculas de água que são liberadas abaixo de 200°C.



**Figura 35** - Curvas termogravimétricas e primeira derivada (DTG) dos produtos das reações de funcionalização em menores intervalos de tempo.

A **Tabela 10** mostra as perdas de massa, como feito para a argila F1, nos três eventos observados acima de 200°C. O primeiro intervalo (200°C – 350°C) é relativo à decomposição do APTS adsorvido nas superfícies externas da argila; o segundo intervalo (350°C – 520°C) está associado à decomposição do APTS intercalado enquanto o terceiro intervalo (520°C – 800°C) é atribuído à desidroxilação da argila *in natura* e à decomposição de material orgânico gerado na decomposição do APTS em temperaturas inferiores.

**Tabela 10**–Valores de perda de massa associadas aos eventos observados nas curvas termogravimétricas da argila *in natura* Argel CN 35 e dos produtos das reações de funcionalização em diferentes intervalos de tempo.

	Perda de massa (%)						% Massa perdida a partir de 200°C	% funcionalização
	até 100°C	100 - 200°C	200 - 350°C	350 - 520°C	520 - 600°C	600 - 800°C		
Argel CN 35	6,4	1,1	0,2	0,8	0,6	2,8	4,4	
F1- 8h	2,6	0,8	2,3	4,8	2,2	5,4	14,7	10,3
F1 - 1h	4,2	1,1	1,9	4,4	1,9	3,1	11,3	6,9
F1 - 30 m	3,1	1,1	1,9	4,2	2,0	3,1	11,2	6,8
F1 - 15 m	2,5	1,0	1,9	4,4	2,0	3,7	12,1	7,7

As análises termogravimétricas (**Tabela 10**) confirmam que os sítios interlamelares são prontamente ocupados (desde 15 minutos de reação) visto que não foram observadas grandes diferenças entre as quantidade de material orgânico liberado entre 350°C e 520°C, que é o intervalo de temperatura sugerido ser responsável pela decomposição térmica do APTS intercalado. Esse dado é convergente com as observações feitas por HE *et al.* em 2005, no qual foi proposto que a intercalação dos silanos nos espaços interlamelares ocorre antes (e preferencialmente) da condensação das moléculas de silano com as superfícies externas da argila. O aumento do tempo reacional, como evidenciado pelos dados da **Tabela 10**, eleva a quantidade de material orgânico liberado entre 520°C e 800°C.

A **Tabela 10** mostra que as perdas de massa, independentemente do tempo de reação, foram muito semelhantes para os eventos térmicos que ocorrem entre 200 e 350°C e entre 350 e 520°C, porém a reação feita em 8 horas mostra um aumento significativo na quantidade de material orgânico volatilizado entre 520 e 800°C, de modo que não parece haver uma correlação entre a quantidade de material orgânico decomposto nos dois primeiros eventos e a quantidade de material orgânico decomposto no último evento (520°C a 800°C).

Sugere-se então que a formação do material orgânico (supostamente carbono elementar) em temperaturas acima de 520°C é proveniente de decomposição térmica do APTS que é mais fortemente ligado à argila e que não foi completamente perdido entre 200 e 520°C, mas sim termicamente decomposto à formas de carbono elementar, que por sua vez é termicamente decomposto em temperaturas superiores a esse intervalo.

Considerando que o material orgânico decomposto entre 520°C e 800°C é relativo ao APTS que é condensado à grupos hidroxila das lamelas da montmorilonita, é sugerido que esse sítio, dentre os discutidos, é o de mais difícil acesso, ainda que os dados de espectroscopia vibracional no infravermelho suportem sua ocupação desde 15 minutos de tempo de reação.

As reações de funcionalização em solvente foram feitas usando proporção de 1:1 em massa entre argila e APTS. Em adicionando 100 g de APTS (massa molar: 221 g), cerca de 40 % do mesmo é perdido na forma de etanol após o seu processo de hidrólise, gerando a espécie  $(\text{HO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (massa molar: 137 g). As reações de funcionalização mostraram nas curvas TG perda de aproximadamente 10 % de material orgânico. No entanto, a fração de material orgânico propriamente dito no  $(\text{HO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  é de apenas 43 % (o restante representa a porção inorgânica da molécula, que não é volatilizada por tratamento térmico). Portanto, se 10 % de material orgânico foi observado nas amostras funcionalizadas, há cerca de 23 % de incorporação do APTS hidrolisado.

Considerando que cada molécula de APTS tem potencial para apresentar uma carga positiva, uma amostra de 100 g de argila modificada teria 167 mmols de APTS hidrolisado e, portanto, 167 mmols de carga positiva disponível. Perfazendo 77 % da amostra (considerando os 23 % de incorporação de APTS hidrolisado) a argila apresenta 92 mmols de cargas positivas trocáveis mostrando que a incorporação de APTS hidrolisado na mesma foi superior à sua CTC, confirmando que o principal mecanismo de incorporação do APTS em montmorilonita não é

por um processo de troca de cátions, pois se fosse esse o caso, deveria ser observado saturação da quantidade de APTS incorporado à argila após atingir a CTC.

### **4.3. Reações de funcionalização em extrusora**

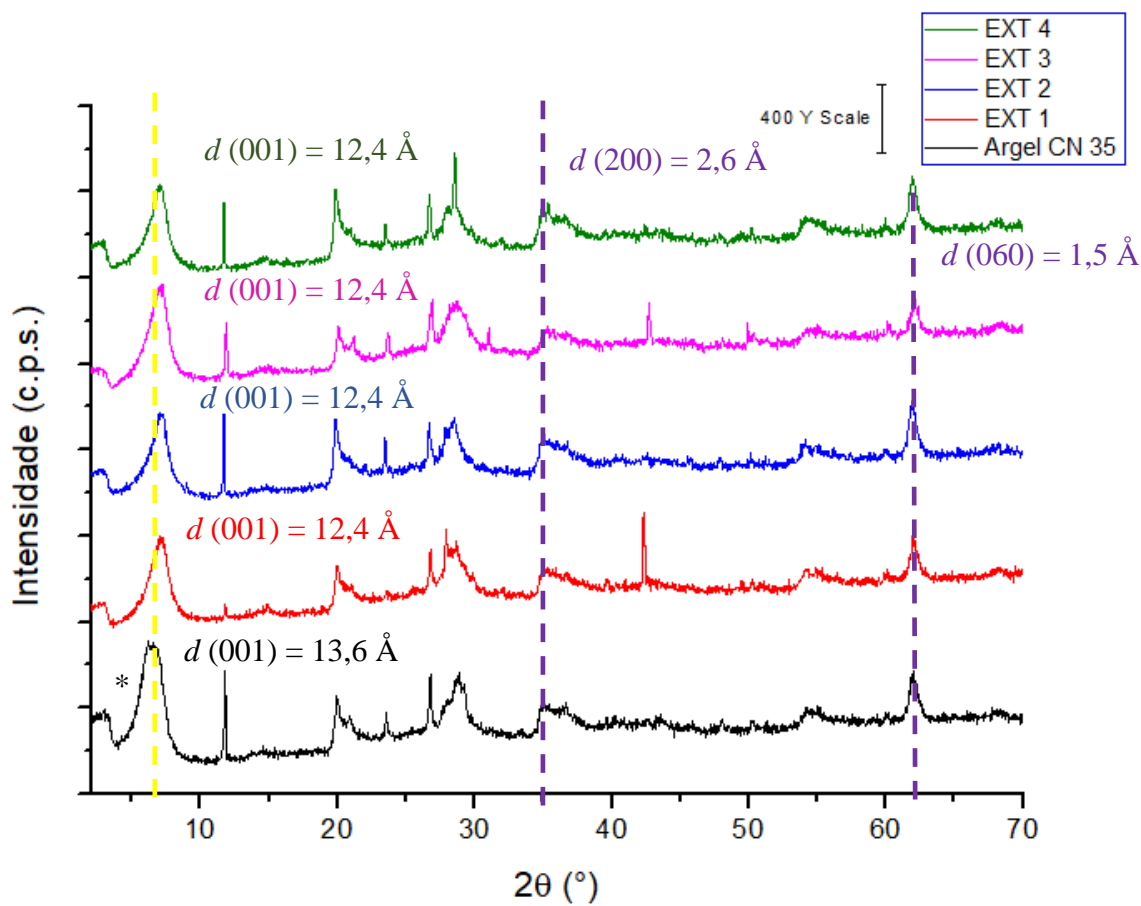
As reações de funcionalização feitas em extrusora objetivam a modificação das arestas da montmorilonita para aumentar sua afinidade por matrizes poliméricas e têxteis. Visando um processo simples e aplicável para a produção desse tipo de material em larga escala, este tópico introduz a reação de funcionalização de montmorilonita com APTS em extrusora, objetivando controlar: a quantidade de APTS usada durante a reação (para controle de custo); a quantidade de solvente usado para a reação (para controle de impactos ambientais, custos e evitando a complexidade do tratamento do efluente); e o direcionamento da reação para as superfícies externas da montmorilonita.

Conforme descrito no item anterior (4.1), a reação de funcionalização submersa em solvente usando uma proporção de 1:1 em massa entre argila e APTS, levou a 10% de funcionalização (perda de matéria orgânica), ou 23 % de incorporação de APTS hidrolisado. Considerando que 10% de material orgânico é incorporado à argila, uma fração de aproximadamente 40% dessa massa é relativa ao material orgânico que é intercalado, ou seja, aproximadamente 60% do total de material orgânico incorporado à argila modificou os sítios externos, isso é 6% em massa. Logo, a porcentagem de APTS escolhida para ser adicionada ao processo de funcionalização em extrusora (cujo objetivo é modificar apenas as bordas da montmorilonita) foi de 6% em massa.

O item 4.1 mostra que assim como proposto por HE (2005) a intercalação do APTS (em reações submersas em solvente [etanol ou água]) ocorre antes da condensação do mesmo com as bordas da montmorilonita. No entanto, na reação em extrusora, cuja quantidade de solvente

é menor (apenas o suficiente para dar “plasticidade” à massa extrusada), é esperada uma menor exposição dos sítios interlamelares e, devido ao processo de cisalhamento intrínseco da extrusão de dupla rosca, espera-se uma maior exposição dos sítios externos, pois é descrito que a área interfacial do material exhibe uma relação linear com a deformação causada pelo processo de extrusão (LAWAL; KALYON, 1995).

O difratograma de raios X exibido na **Figura 36** compara os perfis de difração de raios X para a argila *in natura* e para os produtos das reações de funcionalização em extrusora, evidenciando que não houve aumento do espaço interlamelar para nenhum dos processos e, assim como observado para as reações descritas no item 4.1, a estrutura da cela unitária não foi modificada nos eixos a e b, pois os picos relativos aos planos (200) e (060), respectivamente, foram mantidos intactos.



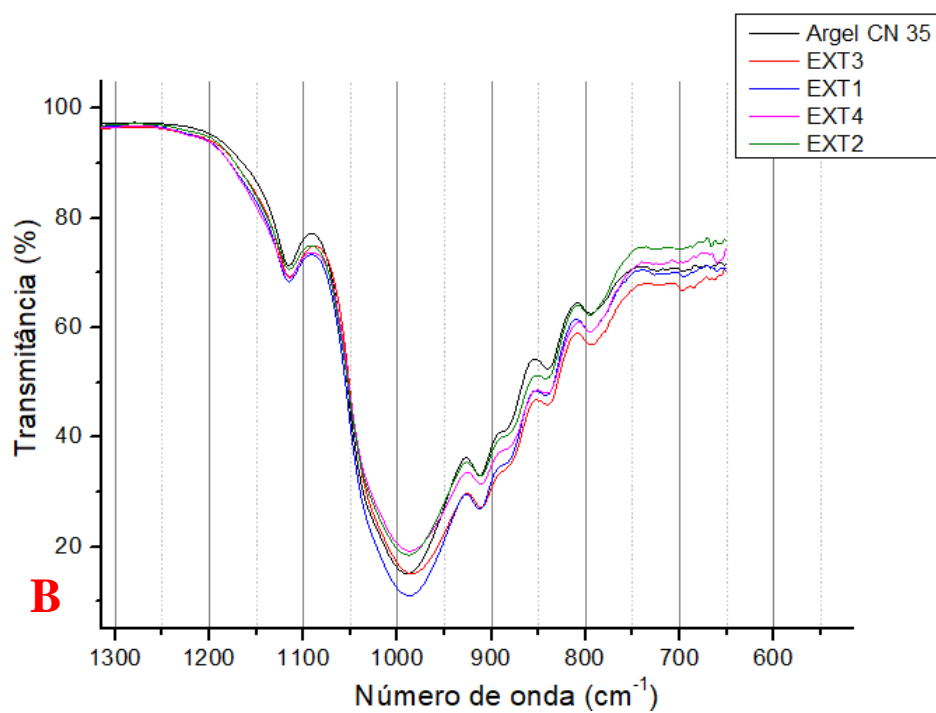
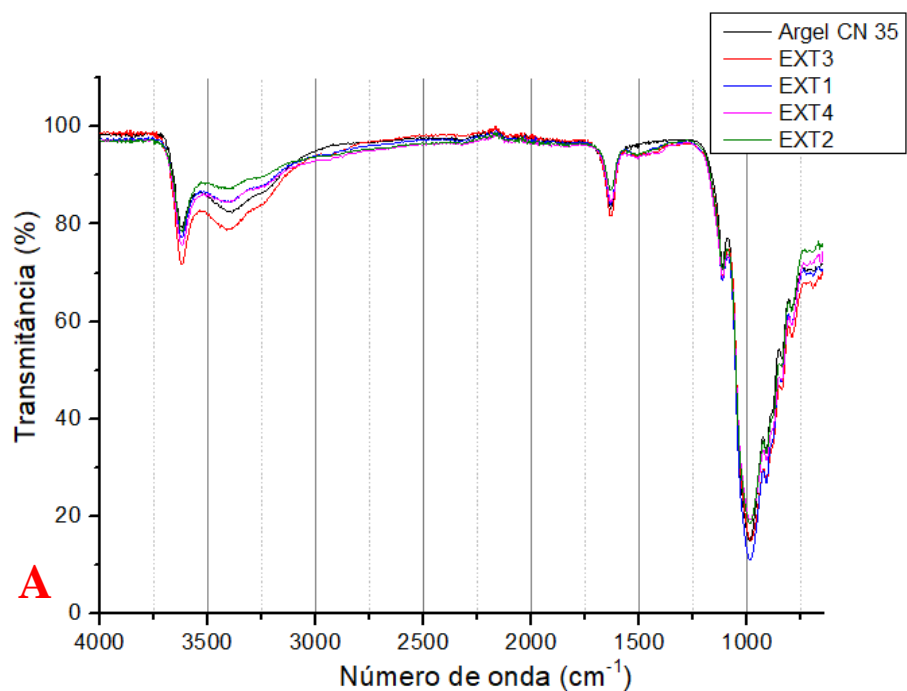
**Figura 36** – Difratomogramas de raios X da argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização feitas em extrusora. \* artefato do equipamento.

Diferente do observado para as reações de funcionalização feitas submersas em solvente, não foram observados os sinais harmônicos do plano basal para a argila EXT1 (plano 002), indicando que não houve diferenciação no grau de organização do empilhamento das lamelas, como proposto para as reações descritas no tópico 4.1, sugerindo que essa organização é dependente da intercalação do APTS e do conseqüente aumento do espaçamento basal.

Os espectros de absorção no infravermelho (**Figura 37**) não mostram diferenças entre as argilas modificadas em extrusora, nem mesmo entre as que foram extrusadas de fato (EXT1 e EXT3) e as que foram apenas misturadas (EXT2 e EXT4), usadas aqui como um “grupo controle” na avaliação do processo de extrusão. Para todos os casos, observa-se duas bandas (diferentes da argila *in natura*) pouco intensas nos intervalos de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  e de

1560  $\text{cm}^{-1}$  a 1300  $\text{cm}^{-1}$  provenientes do estiramento antissimétrico de  $\text{CH}_2$  e do dobramento de  $\text{NH}_2$ , respectivamente. (BERTUOLI, 2014; SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Não foi observado, para nenhuma das argilas modificadas em extrusora, diminuição (ou diminuição de intensidade relativa) das bandas de grupos OH estruturais em 3620  $\text{cm}^{-1}$  (comportamento diferente do observado para as argilas modificadas submersas em solvente) sugerindo uma baixa ocupação desses sítios (HERREIRA, 2005).

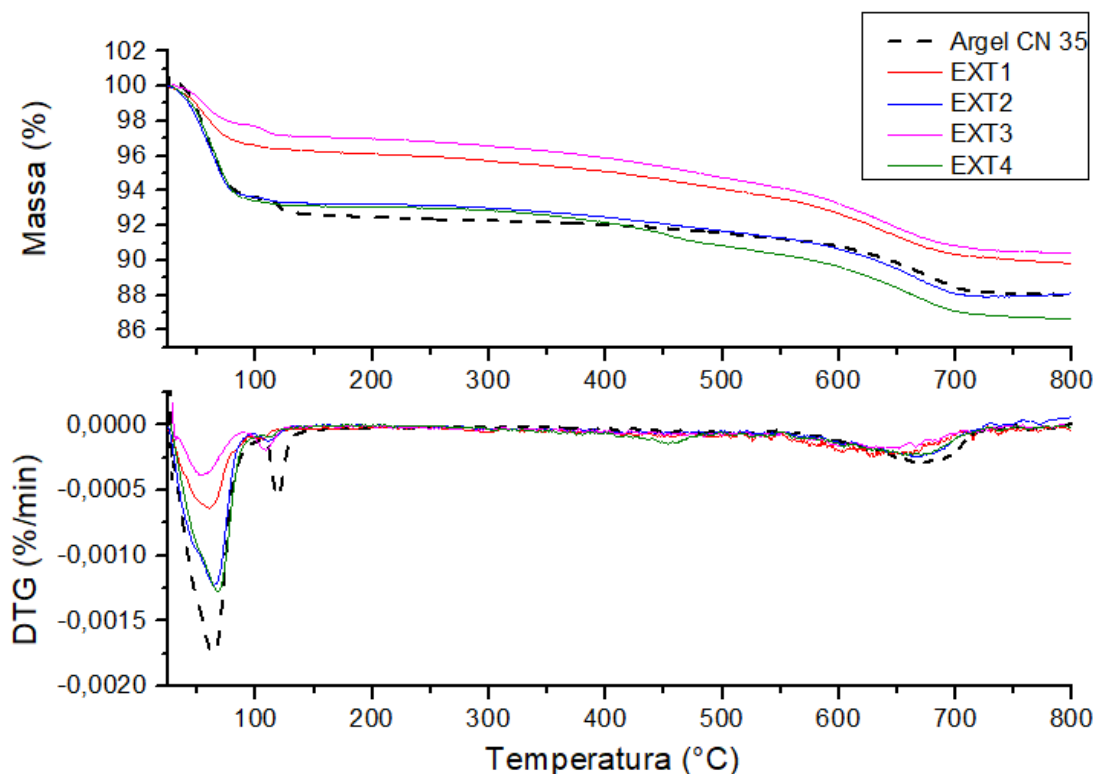




**Figura 37** - Espectros vibracionais no infravermelho da argila *in natura* e dos produtos das reações de funcionalização em extrusora: A (4000 – 650 cm<sup>-1</sup>) e B (1300 – 650 cm<sup>-1</sup>).

Comparando a primeira derivada das curvas termogravimétricas da argila *in natura*, com a argila modificada F1 e os produtos das reações de funcionalização em extrusora (**Figura**

38), foi observado que os eventos de decomposição térmica para F1 não se repetiram para as argilas modificadas em extrusora.



**Figura 38** – Curvas termogravimétricas e primeira derivada das mesmas da argila *in natura* Argel CN 35 e dos produtos das reações de funcionalização em extrusora.

O perfil da curva DTG (em temperaturas superiores a 200°C) das argilas modificadas em extrusora (EXT1 e EXT3) e por mistura simples (EXT2 e EXT4) é muito semelhante ao da argila *in natura*, sugerindo que, se alguma porcentagem de APTS foi incorporado à superfície externa da argila, o sítio acessado foi o mesmo. A **Tabela 11** compara as perdas de massas de F1, EXT1, EXT2, EXT3, EXT4 e Argel CN 35 (argila *in natura*), separando as perdas pelos intervalos de temperatura de decomposição térmica observada para F1 apenas para fins comparativos (pois as argilas modificadas em extrusora não apresentaram picos diferenciados na curvas DTG relativos à decomposição térmica de compostos orgânicos). Observa-se que

para EXT1, EXT3 e EXT4 foram incorporados aproximadamente 2% de material orgânico, com a perda de massa homogeneamente distribuída entre 200°C e 600°C, sendo a perda nesse intervalo (até 800°C) explicada pelo processo de desidroxilação. O resíduo das análises térmicas mostrou coloração acinzentada.

A inflexão das curvas DTG das duas argilas modificadas em extrusora e das duas argila modificadas por mistura simples em aproximadamente 600°C (como na argila *in natura*) sugere que o processo de desidroxilação da montmorilonita não foi deslocado para temperaturas inferiores, como observado para as reações descritas no item 4.1, que tiveram seu processo de desidroxilação parcialmente antecipado devido à decomposição térmica do material intercalado. Essa proposta suporta os dados de difração de raios X que apontam que não houve intercalação de material orgânico nas argilas modificadas por processo de extrusão.

**Tabela 11**—Valores de perda de massa associados aos eventos observados pela primeira derivada das curvas termogravimétricas da argila *in natura* Argel CN 35, e dos produtos das reações de funcionalização em extrusora.

		Perda de massa (%)					% Massa perdida a partir de 200°C	% funcionalização
		Até 200°C	200 - 350°C	350 - 520°C	520 - 600°C	600 - 800°C		
Argel CN 35		7,6	0,2	0,8	0,6	2,8	4,4	
F1		3,3	2,3	4,8	2,2	5,4	14,7	10,3
Extrusão	EXT1	3,9	0,7	1,5	1,2	2,9	6,3	1,9
	EXT2	6,8	0,5	1,2	0,9	2,5	5,1	0,7
	EXT3	3,0	0,7	1,7	1,3	2,9	6,6	2,2
	EXT4	6,5	0,5	1,9	1,0	3,0	6,4	2,0

A argila EXT2, que é o controle de processo de EXT1 (ou seja, não foi utilizado processo de extrusão, e sim uma mistura simples) levou à incorporação de uma menor quantidade de APTS e mostrou que para essas condições (solução hidroetanólica como solvente), a exposição dos sítios da montmorilonita pelo processo de extrusão auxilia na incorporação de material orgânico nas superfícies externas da mesma. Um resultado diferente

foi observado entre as argilas EXT3 (água como solvente) e EXT4 (controle de processo de EXT3), no qual o uso do processo de extrusão não levou a diferenciação na quantidade de material orgânico incorporado à argila. Devido aos baixos valores de material orgânico liberado e aos erros de quantificação, essas análises precisariam ser repetidas para comprovação.

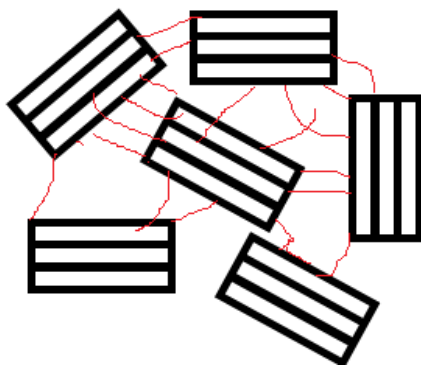
O APTS, durante a reação de funcionalização, sofre processo de hidrólise de seus grupamentos éteres liberando 3 moléculas de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) que representam 40% da massa do APTS e que provavelmente são volatilizadas durante a reação e secagem. Após a hidrólise do APTS, 60% de sua massa se mantém na argila (3,6 % em massa de argila funcionalizada, considerando o que foi adicionado de APTS nas reações em extrusora [6 %]). A porção sílica das moléculas de APTS se mantém na argila durante o tratamento térmico e a porção orgânica (que é decomposta e liberada na forma de gás) do APTS representa 43 % de sua massa, que representa cerca de 1,6 % em massa da argila funcionalizada em extrusora. Essa porcentagem é aproximadamente o valor esperado para perda de orgânicos nas análises termogravimétricas das argilas funcionalizadas em extrusora (ou por processo controle). Portanto, apesar da diferença de APTS dosado em relação ao material orgânico discriminado pela **Tabela 11**, há uma boa correlação entre a porcentagem teórica de material orgânico que deveria ser identificada na amostra ao adicionar 6 % de APTS no processo de extrusão e a porcentagem de material orgânico que foi instrumentalmente identificado nas amostras funcionalizadas.

A **Tabela 12** mostra os dados das análises de absorção de gás nitrogênio para algumas das argilas modificadas deste estudo.

**Tabela 12** – Dados de tamanho de partícula e área superficial específica entre a argila *in natura* Argel CN 35 e as argilas modificadas F1, F1 – 15 min, F5 e EXT1.

	Argel CN 35	F1	F1 - 15 m	F5	EXT1
Área superficial (BET)	69 m <sup>2</sup> /g	7,0 m <sup>2</sup> /g	1,6 m <sup>2</sup> /g	3,4 m <sup>2</sup> /g	4,9 m <sup>2</sup> /g
Tamanho de partícula	0,087 μm	0,85 μm	3,8 μm	1,8 μm	1,2 μm

Para todas as amostras em contato com APTS houve diminuição da área superficial e aumento no tamanho de partícula (em comparação com a argila *in natura*), sugerindo que o APTS nas bordas e superfícies externas da montmorilonita pode atuar como um agente de acoplamento entre as próprias partículas de montmorilonita, preenchendo os espaços entre os diferentes tactóides e assim bloqueando o acesso de N<sub>2</sub> às superfícies, como exemplificado na **Figura 39**.



**Figura 39** – Exemplificação de APTS (linhas vermelhas) acoplando tactóides de montmorilonita (retângulos pretos) uns aos outros.

Uma diminuição semelhante da área superficial da montmorilonita após a modificação com silanos também foi observada por SONG e SANDI, no qual foi relatado que argilas de 74 m<sup>2</sup>/g após alguns tipos de modificação com silanos mostraram área de 4 m<sup>2</sup>/g.

Embora para as quatro argilas modificadas que tiveram sua superfície sondada por absorção de gás tenham sido observados aumento do tamanho da partícula e diminuição da área superficial (em comparação a argila *in natura*) pelo mecanismo proposto na **Figura 39**, não foi encontrada uma correlação clara entre essas duas grandezas e os parâmetros variados nas reações de funcionalização (processo, pH e tempo de reação). Portanto é entendido que, estudos adicionais devem ser feitos para entender a correlação entre as características de superfície de argilas modificadas com silanos e a sondagem da mesma por absorção de gás (N<sub>2</sub>).

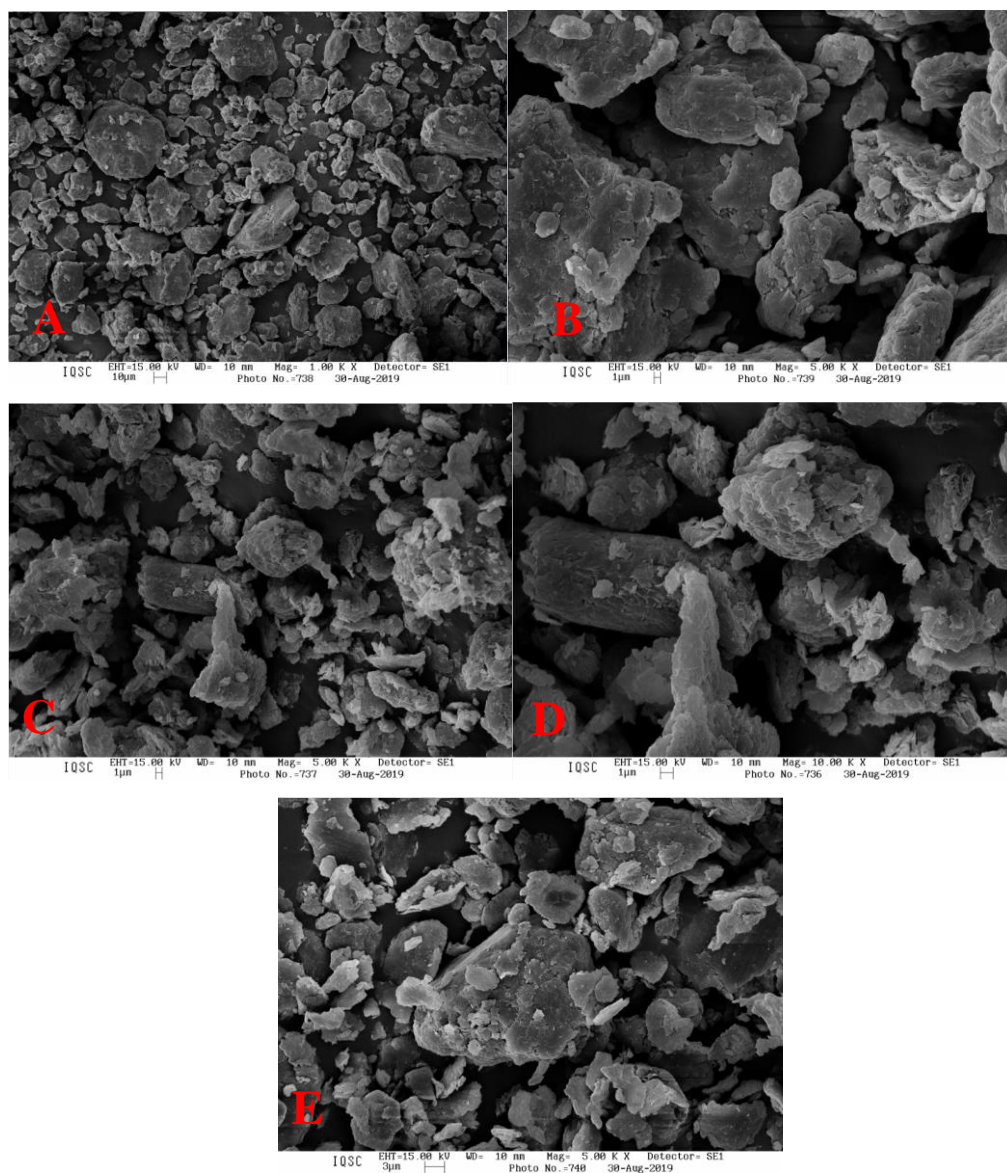
#### **4.4. Simulação de processo *pad-dry-cure* em tecidos**

As micrografias eletrônicas de varredura exibidas na **Figura 40** comparam os aglomerados de partículas da argila *in natura* e das argilas modificadas F1 e EXT1. Esses aglomerados são constituídos por tactóides que por sua vez são formados pelo empilhamento das unidades elementares, que no caso das esmectitas tem espessura de cerca de 10 Å e 2 µm de diâmetro (MAGALHÃES 2016). Tal como observado por BERTUOLI, a argila *in natura* apresentou aglomerados maiores do que os observados para as argilas funcionalizadas.

Espera-se que o processo de agitação submerso em solvente (solução hidroetanólica) para F1 e o cisalhamento do processo de extrusão para EXT1 colaborem para a desagregação dos tactóides explicando a diminuição dos aglomerados (em comparação com a argila *in natura* observada na **Figura 40**). Não foram observadas diferenças morfológicas entre os aglomerados das amostras.

O tamanho dos aglomerados evidenciados pela **Figura 40** não está diretamente relacionado ao tamanho de partícula obtido pela sonda da superfície pela adsorção de gás (N<sub>2</sub>). Apesar dos aglomerados da argila *in natura* serem maiores do que os observados para as argilas modificadas, é descrito na **Tabela 12** que o tamanho de partícula para a argila *in natura* é 10

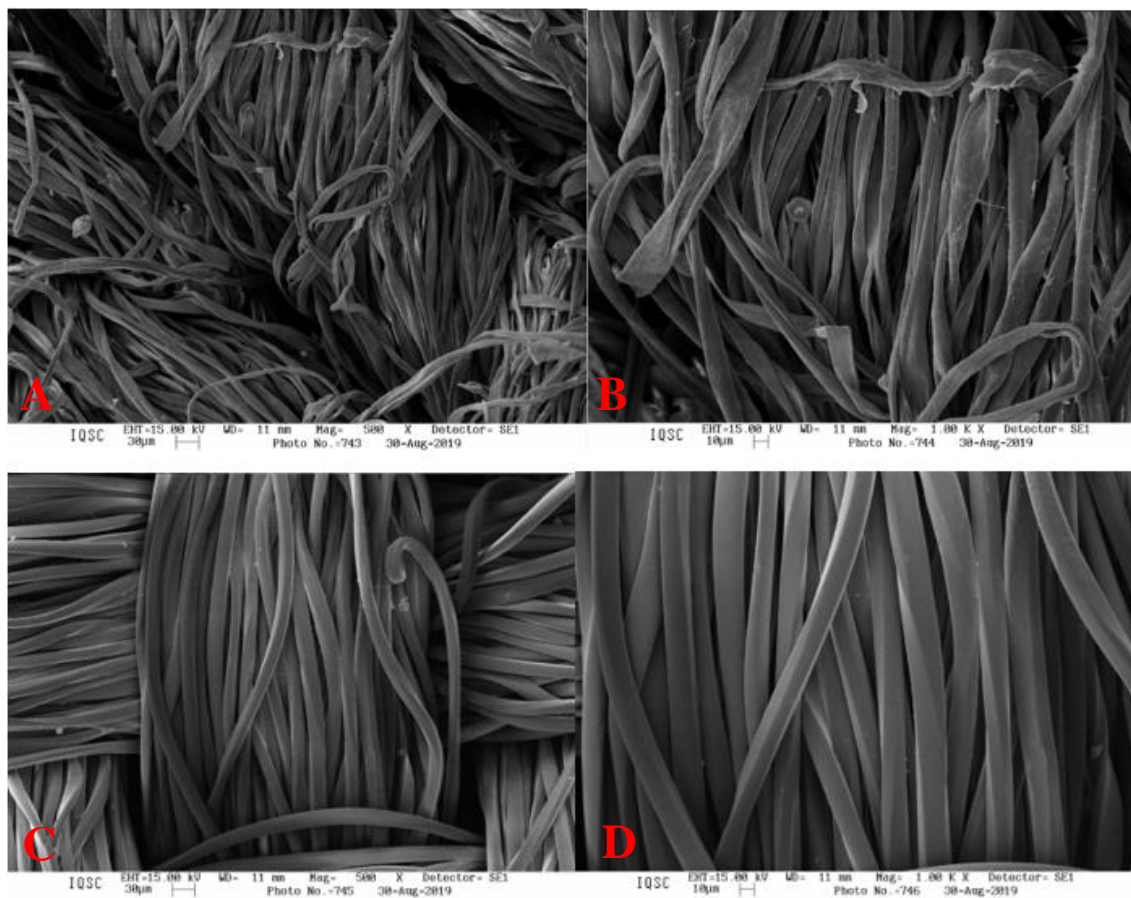
vezes menor do que o observado para argila F1, o que significa que as moléculas de  $N_2$  conseguem penetrar em parte dos aglomerados. O maior tamanho de partícula apontado pelas argilas modificadas segundo a adsorção de  $N_2$  (apesar de apresentarem aglomerados menores [Figura 40]) sugere que o APTS, atuando classicamente como um agente de acoplamento (PLUEDDEMANN, 1991) uniu os tactóides de tal forma que o gás sonda ( $N_2$ ) não conseguiu penetrar entre os mesmos, diferenciando essa união de partículas intimamente ligadas, como uma única unidade de partícula.



**Figura 40** – Micrografias eletrônicas de varredura de: A. Argila *in natura* (aumento 1000 X). B. Argila *in natura* (aumento 5000 X). C. F1 (aumento 5000 X). D. F1 (aumento 10000 X). E. EXT1 (aumento 5000 X).

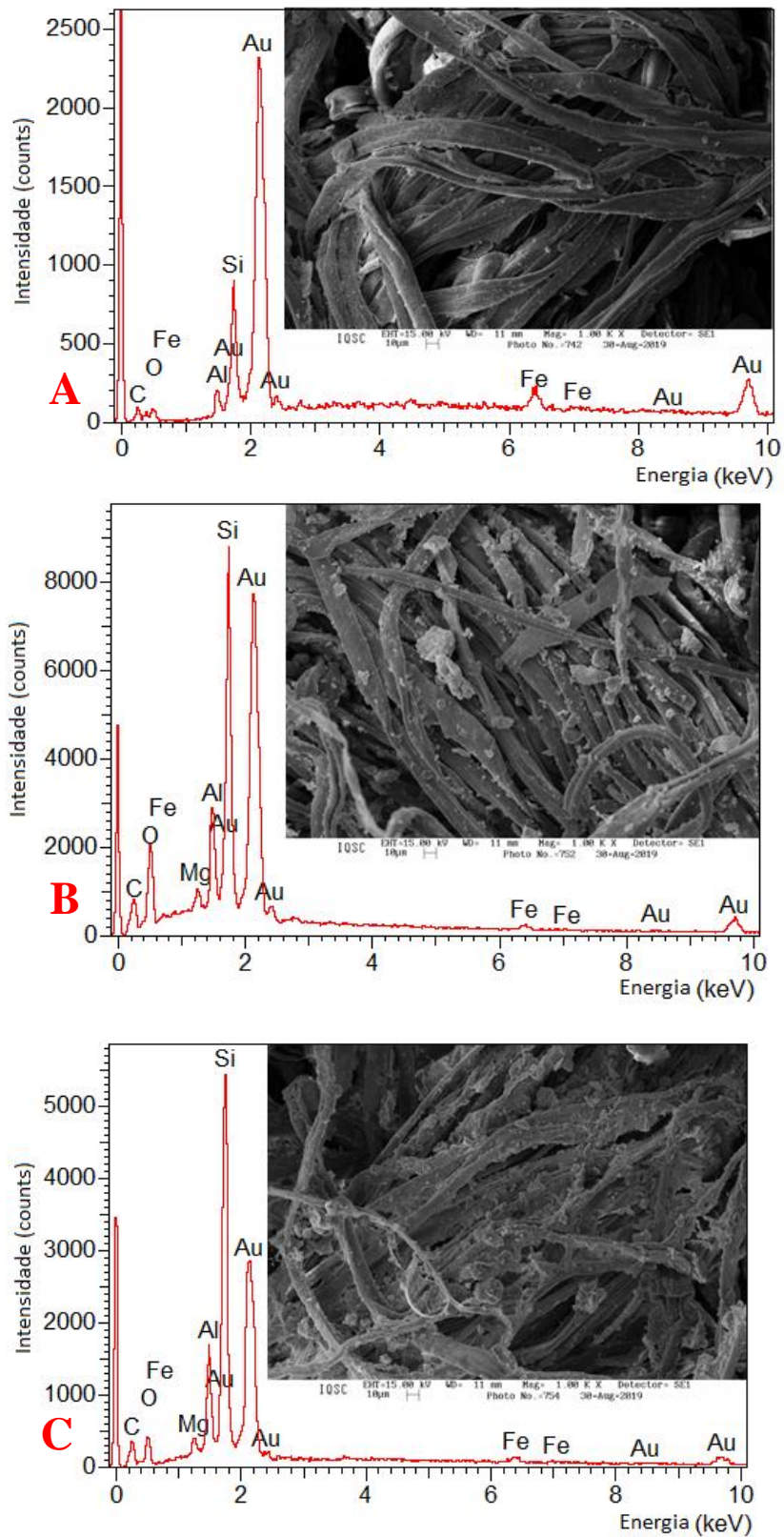
A aplicação da argila *in natura* e das argilas modificadas F1 e EXT1 na forma de um *slurry* pelo processo *pad-dry-cure* foi feita visando favorecer e garantir o contato da argila (*in natura* e funcionalizada) com o tecido e a consequente formação de ligações ou interações com o mesmo. A **Figura 41** mostra as micrografias de varredura das fibras de algodão e de poliéster antes da aplicação das argilas pelo processo de *pad-dry-cure*.





**Figura 41** – Micrografias eletrônicas de varredura de: A. Fibras de algodão (aumento 500 X). B. Fibras de algodão (aumento de 1000 X). C. Fibras de poliéster (aumento 500 X). D. Fibras de poliéster (1000 X).

Após a aplicação das argilas em tecido de algodão pelo processo de *pad-dry-cure*, observou-se uma mudança visual bastante drástica em relação ao perfil de posição das três amostras avaliadas, como mostra a **Figura 42**.



**Figura 42** – Micrografias eletrônicas de varredura com espectro de energia dispersiva acoplado de: A: Argila *in natura* em fibra de algodão (aumento 1000 X). B: F1 em fibra de algodão (aumento de 1000 X). C: EXT1 em fibra de algodão (aumento de 1000 X).

A **Figura 42** mostra que houve uma deposição mais intensa para a argila F1 comparado à argila *in natura*. Esse mesmo padrão de deposição foi relatado por MONTEIRO *et al.* em um estudo de imobilização de argilas modificadas com silanos em fibras de algodão. De acordo com os autores, os silanos incorporados na argila aumentaram sua afinidade pelos grupos celulósicos das fibras de algodão devido à formação de ligações covalentes com a porção funcional ou silanol dos silanos. MONTEIRO *et al.* fizeram um pré-tratamento das fibras de celulose com NaOH para aumentar a quantidade de grupos OH disponíveis para o acoplamento. Ainda são propostos mecanismos secundários de interações argila modificada-algodão baseados em ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas.

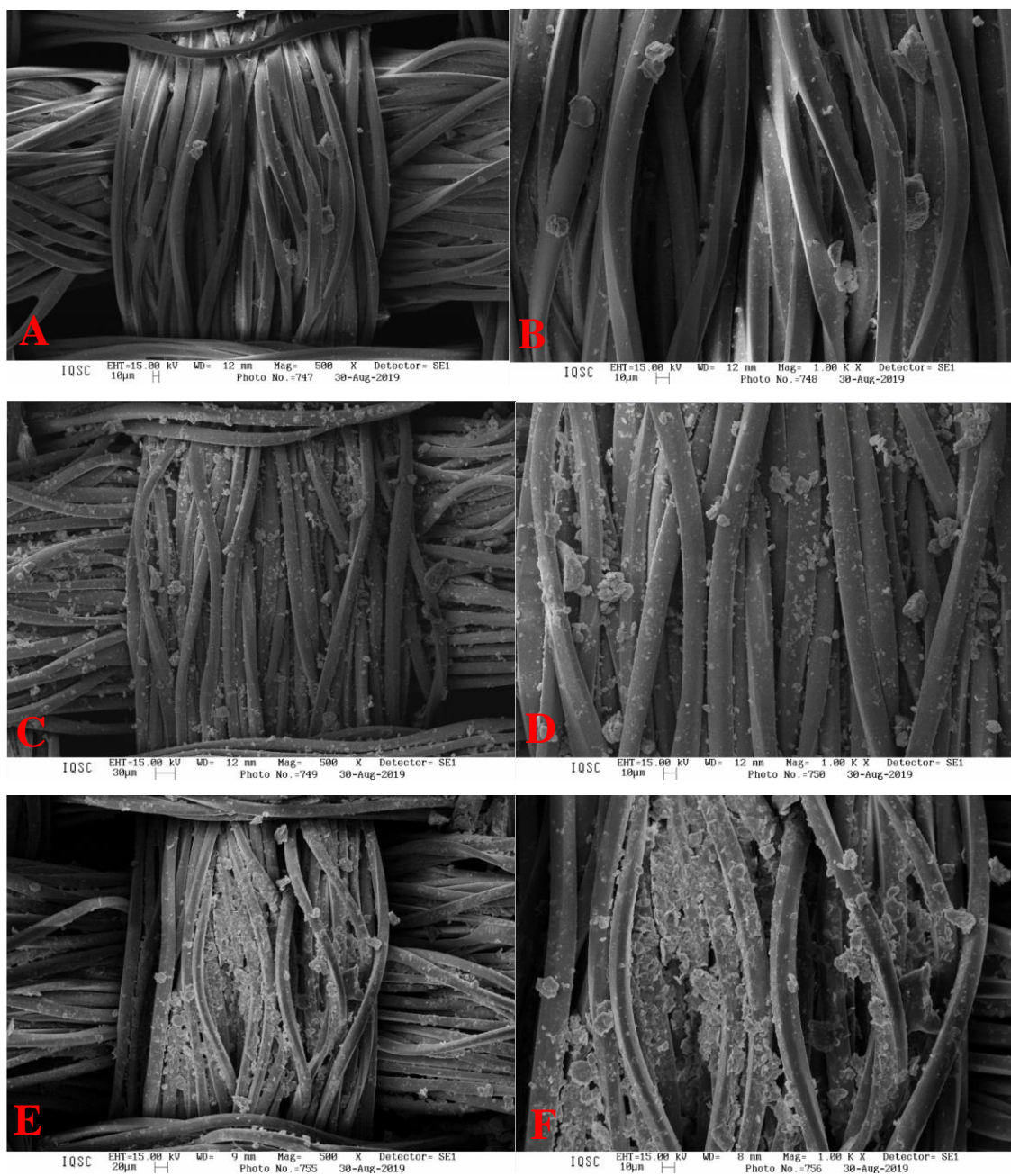
Embora com uma porcentagem de APTS incorporado à argila muito menor do que F1, a argila modificada pelo processo de extrusão (EXT1) mostrou um padrão de deposição aparentemente mais intenso do que o observado para F1. Diferente do observado para as demais amostras, nas quais os aglomerados de argila são facilmente identificados, para EXT1, a deposição foi tão intensa que os aglomerados na fibra parecem formar uma camada homogênea, evidenciando que mesmo os 2% de APTS incorporados nas superfícies externas da montmorilonita são suficientes para aumentar a adesão da mesma às fibras de celulose, ou seja, as reações de funcionalização não precisam acessar os sítios interlamelares quando se objetiva aumentar a afinidade da argila por uma matriz celulósica em um processo de tratamento superficial como o *pad-dry-cure*.

A mais alta intensidade de pico de silício nos espectros de energia dispersiva (**Figura 42**) para as micrografias dos tecidos tratados com as argilas modificadas F1 e EXT1 (em comparação com a argila *in natura*) também apontam para a maior quantidade das mesmas nas fibras de algodão.

A deposição das argilas sobre as fibras de poliéster, tal como observado para as fibras de algodão, foi maior após os processos de funcionalização das argilas (**Figura 43**). Como os

tecidos de poliéster são bastante inertes e apresentam poucos (ou nenhum) grupos reativos (KUHR *et al*, 2016; RICCARDI *et al*, 2003), é esperado uma baixíssima afinidade da argila *in natura* pelas fibras de poliéster e uma maior afinidade para as argilas modificadas, pois essas, por terem grupos orgânicos e funcionais (-NH<sub>2</sub>) expostos em suas superfícies externas, geram mais possibilidades de interações com a fibra polimérica (em comparação com a argila *in natura*) (WANG, 2013).

As **Figuras 43.A e 43.B** mostram uma baixa deposição da argila *in natura* na fibra de poliéster e, assim como o observado para as fibras de algodão, houve uma intensificação da deposição quando as argilas modificadas F1 e EXT1 foram utilizadas.



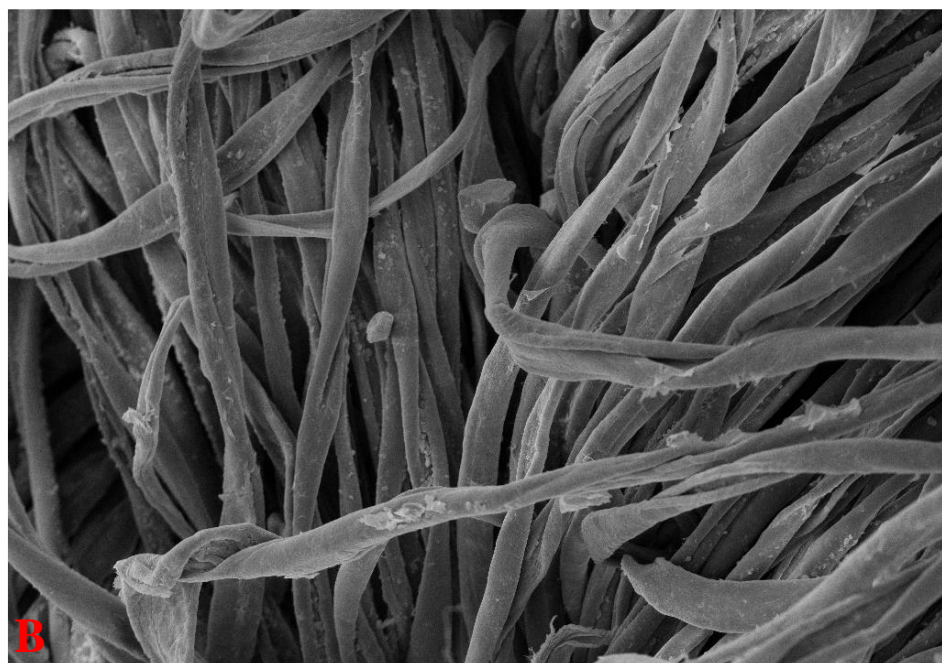
**Figura 43** – Micrografias eletrônicas de varredura de: A e B: argila *in natura* em fibras de poliéster (aumento de 500 X e 1000 X). C e D: F1 em fibras de poliéster (aumento de 500 X e 1000 X). F e G: EXT1 em fibras de poliéster (aumento de 500 X e 1000 X).

Seguindo a metodologia proposta por MONTEIRO *et al.* para avaliar a natureza da interação argila-algodão, os tecidos tratados com as dispersões de argila por *pad-dry-cure* foram lavados (em ciclos domésticos de lavagem, feitas em máquinas de lavar comerciais) 5 vezes

(no estudo em discussão, foram feitas 10 lavagens). Após os ciclos de lavagem, a superfície dos tecidos foi novamente sondada por microscopia eletrônica de varredura. As **Figuras 44, 45, 46 e 47** comparam em pares a deposição remanescente das argilas modificadas (F1 e EXT1) com a deposição remanescente argila *in natura* após os 5 ciclos de lavagens, para ambos os tipos de fibra: algodão e poliéster.

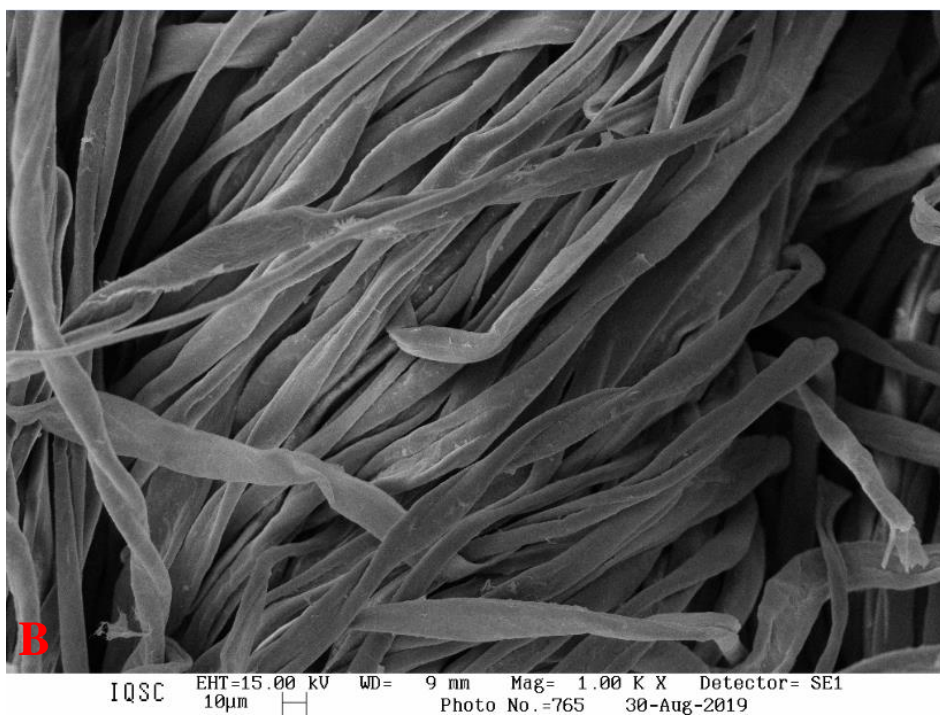
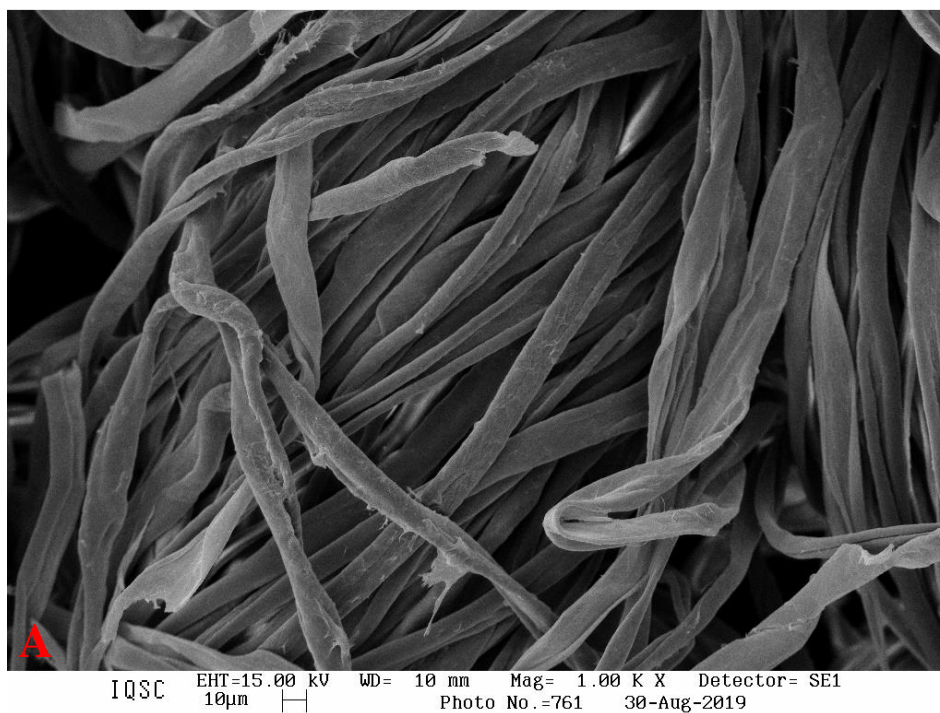


IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 mm Mag= 1.00 K X Detector= SE1  
10µm Photo No.=761 30-Aug-2019



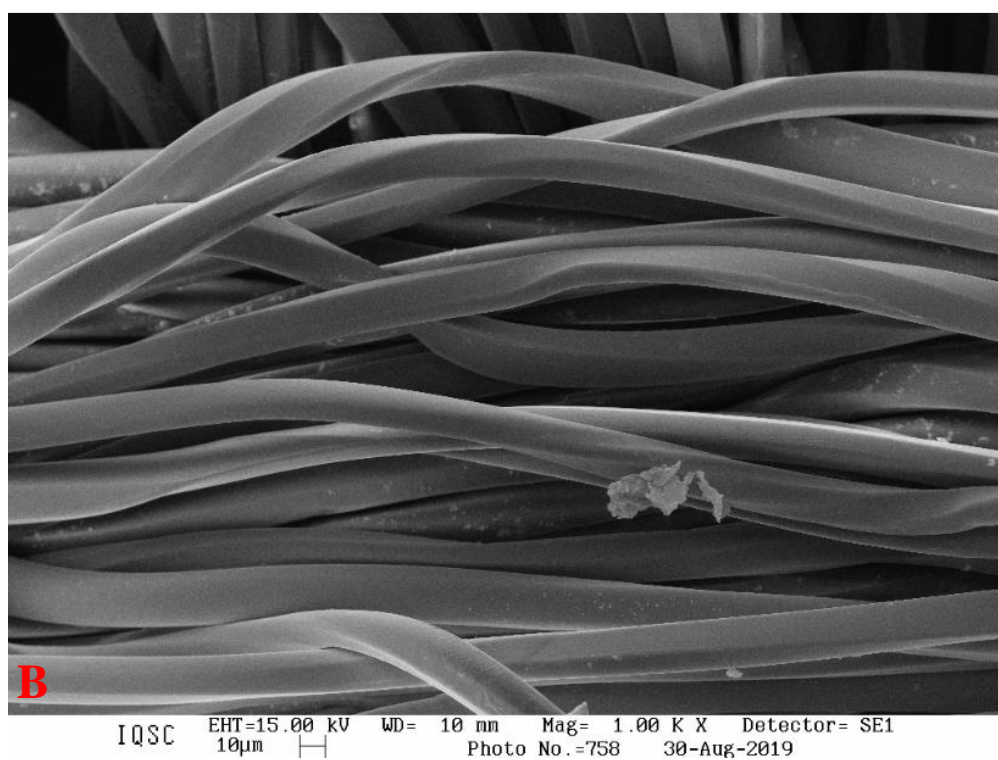
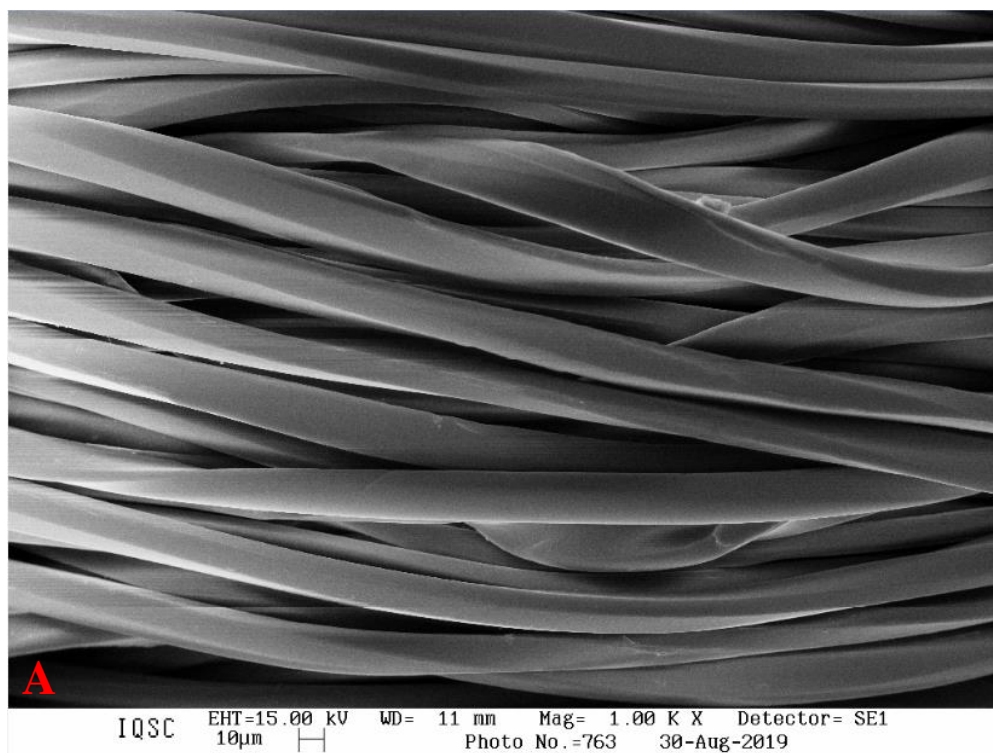
IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 mm Mag= 1.00 K X Detector= SE1  
10µm Photo No.=759 30-Aug-2019

**Figura 44** – Micrografias eletrônicas de varredura de: A: argila *in natura* em fibra de algodão após lavagens (aumento 1000 X). B:F1 em fibra de algodão após lavagens (aumento de 1000 X).

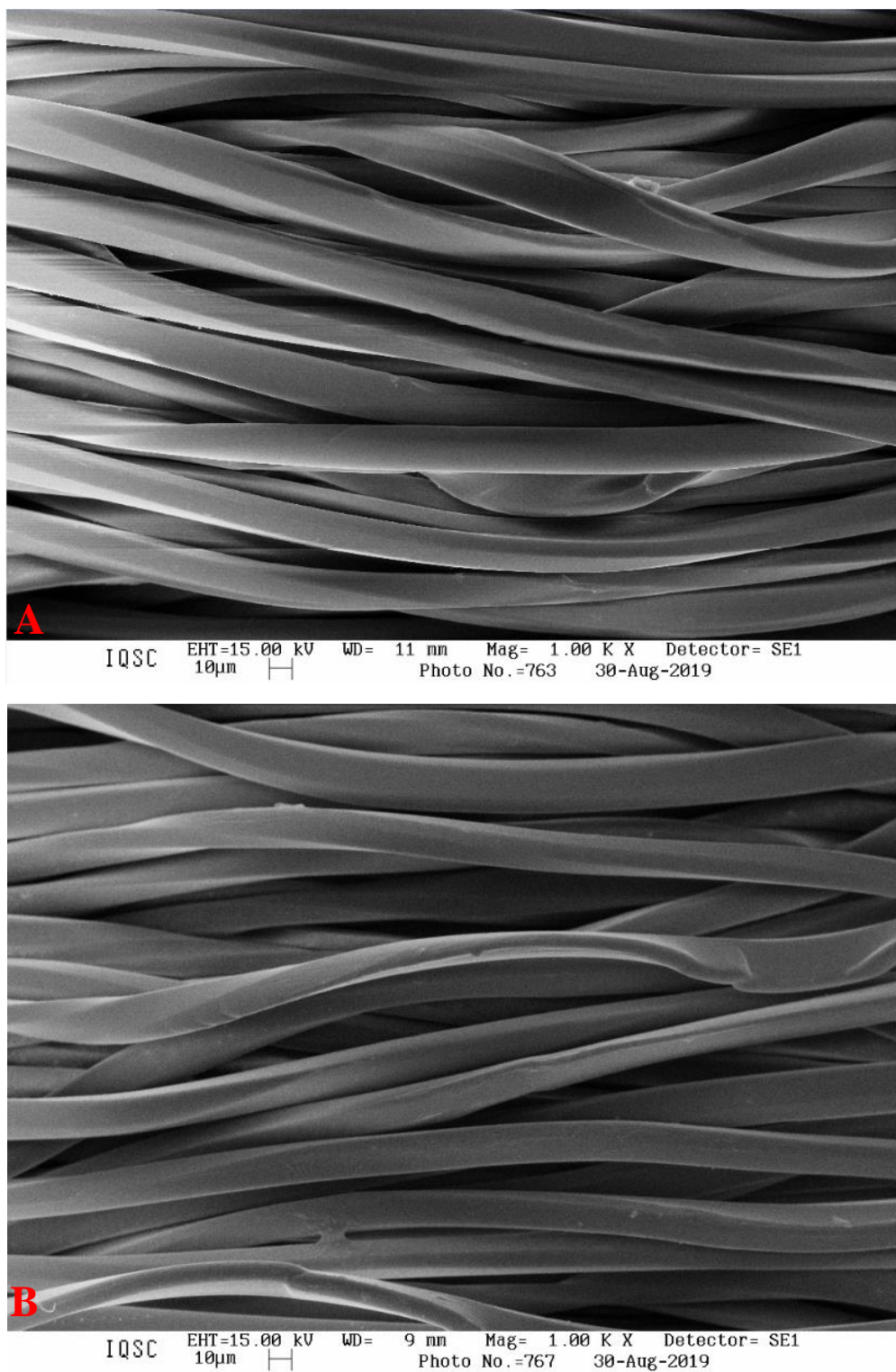


**Figura 45**– Micrografias eletrônicas de varredura de: A: argila *in natura* em fibra de algodão após lavagens (aumento 1000 X). B: EXT1 em fibra de algodão após lavagens (aumento de 1000 X).





**Figura 46** – Micrografias eletrônicas de varredura de: A: argila *in natura* em fibra de poliéster após lavagens (aumento 1000 X). B:F1 em fibra de poliéster após lavagens (aumento de 1000 X).



**Figura 47** – Micrografias eletrônicas de varredura de: A: argila *in natura* em fibra de poliéster após lavagens (aumento 1000 X). B: EXT1 em fibra de poliéster após lavagens (aumento de 1000 X).

As **Figuras 44.A e 45.A** mostram que não há deposição remanescente nas fibras de algodão tratadas com a argila *in natura* após as 5 lavagens e, para a argila modificada F1, nota-se que a maior parte dos aglomerados antes observados foram removidos pelos processos de lavagem. Essa porção (removida durante as lavagens), não quantificada neste estudo, é atribuída à fração de partículas de argila modificada que, assim como a argila *in natura*, associou-se às fibras de celulose apenas por ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas. As partículas remanescentes após 5 lavagens, observados na **Figura 44.B**, são, assim como classificadas por MONTEIRO *et al.*, aquelas que foram ligadas covalentemente os grupos OH da celulose, sendo o APTS o agente de acoplamento usado na modificação superficial da argila, responsável pela habilidade da argila modificada em formar ligações de caráter covalente com as fibras de algodão (ARKLES, 2015).

Pode-se observar que as partículas de argila modificada que foram eficientemente acopladas às fibras de celulose são exibidas na **Figura 44.B** como pequenos pontos brancos que podem ser atreladas às partículas primárias de aproximadamente 0,8  $\mu\text{m}$  apontadas pela **Tabela 12** para a argila F1, sugerindo que as ligações mais fortes não são formadas pela interação do aglomerado de argila modificada-fibra, como exibido na **Figura 42.B**, e sim pela interação unidade primária de argila modificada-fibra.

A **Figura 45.B** mostra que a argila modificada pelo processo de extrusão (EXT1), apesar de ter exibido um padrão de deposição acentuado após o processo de *pad-dry-cure*, não gerou partículas capazes de formar ligações de caráter covalente com a fibra de algodão, sendo indiferenciável da argila *in natura* após as 5 lavagens. Nesse caso há uma clara invalidação da premissa lógica de que a maior deposição (em relação à argila *in natura*) é causada pela maior capacidade do mineral em formar ligações de caráter covalente com a fibra de algodão, a maior incorporação de APTS na argila, por outro lado, parece favorecer a formação deste tipo de ligação.

De maneira semelhante ao que foi observado nas fibras de algodão, não foram encontradas partículas remanescentes de argila *in natura* após as 5 lavagens das fibras de poliéster (**Figuras 46.A e 47.A**). No entanto, para a argila F1, pode-se observar pequenos pontos brancos na micrografia exposta na **Figura 46.B**, que sugerem que essa pequena fração de partículas primárias de montmorilonita funcionalizada com APTS, não quantificada neste estudo, foi capaz de formar ligações fortes, mais especificamente, ligações covalentes com os grupos terminais das cadeias de PET, formando grupamentos amida, levando à resistência das partículas primárias de argila modificada nas fibras mesmo após os 5 ciclos de lavagem.

A **Figura 47.B** mostra que a argila modificada EXT1 não foi capaz de formar ligações fortes com a fibra de poliéster, e após os 5 ciclos de lavagem, assim como a argila *in natura*, foi completamente removida do tecido, confirmando que a mesma, apesar de suficientemente funcionalizada para promover uma intensificação do padrão de deposição, quando aplicada por um processo de *pad-dry-cure* (ou semelhante), não apresentou a taxa de funcionalização necessária para promover (ou facilitar) a formação de ligações covalentes com as fibras de poliéster).

## 5. CONCLUSÕES

As reações de funcionalização submersas em solvente mostraram que independentemente da variável reacional avaliada neste trabalho (dentre as variáveis consideradas: pH, tempo de reação, solvente e adição de ácido cítrico como catalisador), o APTS é sempre intercalado nos espaços interlamelares da montmorilonita, causando seu aumento e o conseqüente deslocamento do pico relativo ao plano (001) no difratograma de raios X para ângulos de  $2\theta$  menores.

O alto valor de pH dos meios reacionais das reações F1, F2, F3 e F4 não é capaz de protonar a amina primária das molécula de APTS e ainda assim, as análises termogravimétricas e de difração de raios X apontam para a intercalação do APTS, sugerindo que, para essas reações, o mecanismo (principal) de intercalação não é por um processo de troca de cátions. O espaçamento de  $d(001)$  foi o mesmo para F1, F2, F3, F4 e F6 ( $d(001)$  de aproximadamente 20 Å), indicando os parâmetros variados para essas reações (pH [11 e 7], tempo de reação [8 horas e 6 horas], solvente [água ou solução hidroetanólica] e adição de ácido cítrico como catalisador) não afetaram a conformação do APTS intercalado. Para essas reações também não foram observadas mudanças ou deslocamentos das reflexões não basais nos difratograma de raios X, indicando a preservação da cela unitária da montmorilonita. Esperava-se que a presença de um ácido orgânico (ácido cítrico) acelerasse a hidrólise ácido do APTS, porém a quantidade adicionada desse ácido ao meio reacional não teve influência no valor de pH do meio e não foram encontrados indícios para suportar que nas condições ensaiadas o ácido cítrico exerceu seu papel catalítico sobre a hidrólise do APTS. O meio alcalino das reações F1, F2, F3 e F4 proporcionou a hidrólise básica dos silanos.

Todos os produtos das reações de funcionalização (submersos em solvente) mostram o aparecimento dos picos relativos ao plano (002) (que não são observados para a argila *in natura*)

sugerindo que as reações de funcionalização aumentaram o grau de organização do empilhamento das lamelas. Esse pico apareceu somente nas reações submersas em solvente nas quais foram observadas intercalação do APTS, sugerindo que essa organização é dependente da intercalação do APTS. O aparecimento do pico relativo ao plano (002) no difratograma de raios X de argilas modificadas com silanos não foi discutido por nenhum dos trabalhos utilizados como referência para este estudo, portanto, as conclusões relativas a essa tema devem ser tomadas como introdutórias, fazendo-se necessários estudos adicionais para validar a correlação entre o aparecimento de sinais harmônicos no difratograma de raios X e o grau organização das lamelas.

Os espectros vibracionais no infravermelho das argilas F1, F2, F3, F4, F5 e F6 mostraram para todas as reações de funcionalização submersas em solvente, bandas de absorção dos grupos orgânicos do APTS incorporado à argila em  $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $1540\text{ cm}^{-1}$ ,  $1220\text{ cm}^{-1}$  e  $690\text{ cm}^{-1}$  provenientes do estiramento antissimétricos de  $-\text{CH}_2$ , dobramento de  $-\text{NH}_2$ , estiramento de CN e dobramento para fora do plano de  $\text{NH}_2$ , respectivamente. Os espectros FTIR também mostraram, principalmente para as reações na qual uma solução hidroetanólica foi usada como solvente, uma acentuada diminuição das bandas de absorção dos grupos OH estruturais em  $3620\text{ cm}^{-1}$  sugerindo a condensação do APTS nesses sítios formando estruturas do tipo  $\equiv\text{Si-O-Si-C}$  e/ou  $\text{Al-O-Si-C}$ .

As curvas termogravimétricas de F1, F2, F3 e F4 apontaram pelo menos 10% de material orgânico incorporado à argila e suas curvas DTG mostraram três eventos adicionais de decomposição térmica (não presentes na argila *in natura*): o primeiro evento ( $200^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ ) é relativo principalmente à decomposição térmica do APTS adsorvido nas superfícies externas e responde por 20 % do material orgânico incorporado a argila; o segundo evento ( $350^\circ - 520^\circ\text{C}$ ) é relativo principalmente à decomposição térmica do APTS intercalado e responde por aproximadamente 40 % do material orgânico incorporado à argila; e o terceiro (e último) evento

(520°C – 800°C) envolve a temperatura de desidroxilação da montmorilonita (600°C) e é relativo à decomposição térmica de material orgânico sugerido ser proveniente da decomposição do APTS (em temperaturas inferiores a 520°C) que foi mais fortemente ligado às lamelas da montmorilonita e responde pelos 40 % restantes de material orgânico incorporado a argila. Os eventos de decomposição térmica e as perdas de massa foram semelhantes para F1, F2, F3 e F4, indicando que as variáveis estudadas entres essas reações (tempo de reação [8 horas e 6 horas], solvente [água e solução hidroetanólica] e uso de ácido cítrico como catalisador) não afetaram o direcionamento das reações frente aos diversos sítios passíveis de funcionalização da montmorilonita.

As análises dos produtos tratados termicamente (nas temperaturas que marcam o término dos eventos de decomposição térmica apontados pelas curvas DTG) sugerem fortemente que a perda de massa no intervalo compreendido entre 350°C e 520°C é de fato proveniente da decomposição térmica do APTS intercalado, pois somente após esse intervalo de temperatura houve diminuição do espaço interlamelar da argila modificada (no difratograma de raios X). No citado intervalo também foi observado um fragmento de  $m/z = 41/42$  no espectro de massas, que só apareceu nesse intervalo sugerindo que o mecanismo de decomposição térmica do APTS intercalado é diferente do mecanismo de decomposição térmica do APTS não intercalado.

Para a porção intercalada do APTS é sugerido um mecanismo (já proposto para decomposição térmica de sais de quaternários de amônio intercalados) chamado de Eliminação de Hofmann que é baseado na extração de um átomo de hidrogênio do carbono beta do nitrogênio da cadeia por uma base, levando à formação de uma olefina e de uma molécula de amônia, sendo a olefina proposta para a decomposição térmica do APTS por esse mecanismo o  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  (42 g/mol) responsável pelo fragmento observado no espectro de massas dos gases liberados. A liberação de amônia ( $\text{NH}_3$ ) foi confirmada pelo reagente de Nessler. O

mecanismo proposto para a decomposição térmica do APTS por Eliminação de Hofmann considera que a cadeia de 3 carbonos e uma amina primária é previamente separada da porção sílica do APTS devido a ligação mais fraca entre os átomos de silício e carbono (do que entre dois átomos de carbono), que pode ser mais facilmente rompida pela alta temperatura, dividindo o APTS na porção sílica (que é mantida intercalada) e na porção de amina de cadeia curta que é termicamente decomposta e eliminada da amostra. Os sítios ácidos de Brønsted da montmorilonita (referente à dissociação de moléculas de água da esfera de hidratação dos cátions interlamelares) são sugeridos ser os responsáveis pela protonação da amina primária do APTS, seguido pela remoção de um dos hidrogênios do carbono  $\beta$  por sua base conjugada.

É sugerido que a decomposição térmica do APTS intercalado afeta a organização dos octaedros da montmorilonita, pois o difratograma de raios X do produto calcinado a 520°C apresenta pico de baixa intensidade referente ao plano 060 (enquanto na mesma temperatura para a argila *in natura*, esse pico é mantido intacto). O plano 060 é intimamente relacionado com a estrutura lamelar da montmorilonita e a ausência do mesmo sugere que o processo de desidroxilação da montmorilonita ocorreu (ou se iniciou) precocemente no evento de decomposição térmica descrito entre 350°C e 520°C.

Os espectros FTIR confirmaram a desidroxilação antecipada da argila modificada pois, quando calcinada a 520°C já não se diferenciou em seu espectro as bandas de absorção dos grupos OH estruturais, apenas uma pequena absorção perto da linha da base (enquanto argila *in natura*, calcinada nessa mesma temperatura, mantém as bandas de absorção das dos grupos OH estruturais da montmorilonita). Sugere-se então que o APTS intercalado teve acesso às camadas de octaedros pelas cavidades hexagonais dos tetraedros e se condensou à elas e, ao ser forçadamente removido (por decomposição térmica), manteve na porção sílica do APTS um dos oxigênios de coordenação dos cátion dos octaedros causando uma distribuição assimétrica



de cargas nos octaedros, levando ao início precoce do processo de desidroxilação da montmorilonita.

Não foram encontradas evidências espectroscópicas para suportar a existência de moléculas de APTS condensada às lamelas da montmorilonita em temperaturas superiores a 520°C (como relatado pelas referências utilizadas para esta Dissertação). No entanto, os dados de TG-MS confirmam a perda de material orgânico até 800°C. Sugere-se, portanto, que a fração de material orgânico presente na argila em temperaturas superiores a 520°C, provavelmente proveniente da decomposição do APTS covalentemente ligado à lamela, está em uma forma amorfa de carbono. Portanto, os eventos de decomposição térmica que ocorrem entre 520°C e 800°C (desconsiderando a desidroxilação da montmorilonita) não se referem à quebra de ligação entre o APTS e a lamela, mas sim à decomposição das formas amorfas de carbono ainda presentes na argila.

A reação F5 (pH = 3) apresentou espaçamento basal diferente ( $d(001)$  de aproximadamente 18 Å) das demais reações de modificação (submersas em solvente) ( $d(001)$  de aproximadamente 20 Å), sugerindo que o valor pH mais baixo dessa reação, ao causar a protonação da amina primária do APTS, altera o modo como o mesmo interage com as lamelas da montmorilonita e, conseqüentemente, seu mecanismo de intercalação e sua conformação no espaço interlamelar, levando a um espaçamento basal diferenciado.

Os eventos de decomposição térmica também foram apontados ser diferentes quando o valor de pH do meio reacional é de aproximadamente 3. O primeiro evento, referente à decomposição térmica do APTS adsorvido nas superfícies externas é estendido até 400°C, o que sugere uma mais estável interação entre o APTS e as superfícies externas da montmorilonita enquanto a porção orgânica de APTS intercalada foi diminuída, sugerindo que o baixo valor de pH das reações de funcionalização, ao promover a protonação das moléculas de APTS, causou

uma atração das mesmas pelas superfícies negativamente carregadas da montmorilonita, dirigindo a reação de funcionalização para as superfícies externas.

As curvas termogravimétricas para as reações de funcionalização submersas em solvente em tempos reacionais mais curtos (1 hora, 30 minutos e 15 segundos) mostram que, mesmo após 15 minutos de reação, a porcentagem de APTS que é intercalada não é alterada (em relação as reações feitas em 8 e 6 horas), mas a porcentagem de carbono elementar (material orgânico decomposto entre 520°C e 800°C), sugerido ser proveniente da decomposição do APTS covalentemente ligado à lamela da montmorilonita, diminui, sugerindo que a intercalação do APTS ocorre antes da sua condensação com a lamela da montmorilonita.

As reações de funcionalização em extrusora não mostraram eventos de decomposição térmica diferenciados, foram apontados apenas 2 % de perda de material orgânico (sugerido ser proveniente da incorporação de APTS nas superfícies externas) distribuídos homogeneamente entre 200°C e 600°C, mostrando que o parâmetro (solvente [água e solução hidroetanólica]) variado entre as reações de extrusão não tiveram influência no direcionamento ou na quantidade de APTS incorporado à argila.

As micrografias mostraram de forma bastante evidente que as argilas modificadas (em solvente e em extrusora) tiveram uma maior adesão e deposição sobre as fibras de algodão e de poliéster do que a argila *in natura*. As reações de funcionalização incorporam na argila grupos que auxiliam a interação delas com as fibras dos tecidos por alguns mecanismos como por exemplo, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e até ligações covalentes. A maior deposição da argila modificada em extrusora (em comparação a argila *in natura*) confirma que apenas os sítios externos da montmorilonita precisam ser modificados com o APTS para que a adesão no tecido (por tratamento superficial) seja favorecida.

Após os ciclos de lavagem, observou-se que a maior parte dos aglomerados de argila que foram impregnados pelo processo de *pad-dry-cure* foram removidos das superfícies das

fibras. Porém para a argila modificada em solvente (F1), foram observadas pequenas partículas mantidas ligadas às fibras de celulose e de poliéster após as lavagens. Essa fração (não quantificada neste trabalho) atribuiu-se a capacidade de formação de ligações covalentes com as fibras têxteis.

A argila modificada em extrusora, tal como a argila *in natura*, foi completamente removida das fibras após as lavagens, isso é, embora 2% de incorporação de material orgânico na argila tenham sido suficientes para aumentar o perfil de adesão dela em ambas as fibras, essa porcentagem não foi suficiente para promover o acoplamento em fibras de algodão e poliéster em processos de tratamento superficiais de fibras têxteis como o *pad-dry-cure*.

A funcionalização de bentonitas (montmorilonita) por extrusão mostrou um potencial de aplicação prático bastante importante neste estudo, pois mesmo quando apenas aproximadamente 2% de APTS foram incorporados a mesma, já foi possível observar uma adesão favorecida em fibras de algodão e de PET. A reação em extrusão ainda faz uso de uma menor quantidade de solvente, o que a torna mais viável para aplicação em larga escala.

Visto que o meio reacional em extrusora não é equivalente ao meio reacional submerso em solvente, é sugerido que, tal como são estudados os parâmetros reacionais para os processos submersos em solvente, os parâmetros envolvidos na reação de funcionalização em extrusora sejam avaliados com o objetivo de tornar o produto proveniente desse processo tão adequado (a nível de acoplamentos com fibras têxteis) quanto o modificado de forma submersa, porém com o custo e facilidade de um processo que usa uma baixa quantidade de solvente e praticamente não gera resíduos.

## 6. REFERÊNCIAS

ALABARSE, Frederico Gil. **Análise da estabilidade estrutural da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas**. Dissertação de mestrado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2009.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320 – 330, 1996.

ALI FIL, Baybarset *al.* Characterization and Electrokinetic Properties of Montmorillonite. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 46, n. 2, p. 258 – 263, 2015.

ARKLES, Barry. **Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries**. Gelest, Inc. 2015.

ATKINS, Peter William; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BERGAYA, F. *et al.* **Handbook of Clay Science**, Volume 1. 1 ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.

BERTUOLI, Paula Tibola. **Desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base poliéster contendo montmorilonita funcionalizada com silano**. Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul. 2014.

BODOARDO, Silvia *et al.* IR study of Brönsted acidity of Al-pillared montmorillonite. *Journal of catalysis*, v. 147, p. 223 – 230, 1994.

BRINDLEY, G. W; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980.

BROWN, George. **The X-ray identification and crystal structures of clay minerals**. London: Mineralogical Society, 1972.

BRUCE, Duncan W; O'HARE, Dermot. **Inorganic Materials**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1997.

BUNTECH - **Relatório Interno 7 (Softgel)**, 2017.

CARRION-FITE, Francisco-Javier. The Detergency of Surfactant Mixtures and Bentonites on Cotton Fabric. **TensideSurfactantsDetergents**, v. 51, p. 126-132, 2014.

CHANG, Jin-Hae *et al.* Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). **Polymer**, v. 44, p. 3715 – 3720, 2003.

CHEN, Wei *et al.* Molecular modeling of cellulose in amorphous state. Part I: model building and plastic deformation study. **Polymer**, v. 45, p. 1063–1071, 2004.

COELHO, Ana Flávia Pattaro. **Desenvolvimento de nanocompósitos de Nylon 6 em um reator de bancada em batelada: polimerização in situ em unidade experimental**.

Dissertação de mestrado apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2012.

COMISSÃO DE ESTUDOS DE MATÉRIAS PRIMAS (CEMP), São Paulo. CEMP 063; Bentonita para Fundição – **Determinação da Adsorção de Azul de Metileno**. São Paulo, 2015. 2p.

COOK, J. Gordon. **Handbook of textile fibres**. 4 ed. Volume 2: Man-made fibres. Nova Jersey: Textile Book Service, 1968.

DANIEL, Lisa M. *et al.* Edge-modification of laponite with dimethyloctylmethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 302–309, 2008.

ELLIS, Arthur B. **Teaching general chemistry: a materials science companion**. Washington: American Chemical Society, 1993.

ENDO, Tadashi *et al.* The fluorescence properties of coumarine dye intercalated in a swelling clay. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 50, n. 2, p. 133 - 137, 1989.

FERGUSON; Stanley Macarthur. **The effect of laundry detergents and residual alkali on the light fastness of reactive dyes on 100% cotton**. Dissertação de mestradoapresentado a *School of Fashion &Textilesn Design & Social Context Portfolio da RMIT University*.

FERRELL, R. E. CMS workshop lectures volume 6: **Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals**. Boulder: The Clay Minerals Society, 1994.

GUEBITZ, Georg M; CAVACO-PAULO, Artur. Enzymes go big: surface hydrolysis and functionalisation of synthetic polymers. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 1, p. 32-38, 2007.

HE, Hongping *et al.* Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 171–176, 2005.

HE, Wentao *et al.* Influence of Reaction Conditions on the Grafting Pattern of 3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane on Montmorillonite. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 34, n. 1, p. 112 – 116, 2013.

HERRERA, Norma Negrete *et al.* Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 863-871, 2005.

HIDALGO, Alberto F. Detergents in Latin America. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 64, n. 2, p. 264-268, 1987.

KLOPROGGE, J. Theo. CMS workshop lectures volume 13: **The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides**. Aurora: The Clay Minerals Society, 2005.

KRESNAWAHJUESA, O. *et al.* A simple, inexpensive, and reliable method for measuring Brönsted-acid site densities in solid acids. **Catalysis Letters**, v. 82, n. 3-4, p. 155 - 160, 2002.

KRUT, F. J. *et al.* Determination of ammonia in low concentrations with Nessler's reagent by flow injection analysis. **Analyst**, v. 104, p. 47 – 54, 1979.

KUHR, Marlena *et al.* Methods for a permanent binding of functionalized micro-particle on polyester fabric for the improvement of the barrier effect. **Journal of Industrial Textiles**, v. 46, n. 2, p. 643–663, 2016.

LAWAL, Adenm; KALYON, Dilhan M. Mechanisms of mixing in single and co-rotating twin screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 17, p. 1325 – 1338, 1995.

LEONARD, Reid H. Quantitative range of Nessler's reaction with ammonia. **Clinical Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 417 – 422.

LEWIN, Menachem. **Cotton Fiber Chemistry and Technology**. Milton Park: Taylor & Francis, 2006.

LIDE, David R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84 ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.



MAGALHÃES, Vladmir Alvim Vieira. **Bentonita sódica com propriedade antibacteriana para inibição de biocorrosão em poços tubulares profundos**. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, 2016.

MALHOTRA, V. M; OGLOZA, A. A. FTIR spectra of hydroxyls and dihydroxylation kinetics mechanism in montmorillonite. **PhyChemMinerals**, v. 16, p. 386 – 393, 1989.

MANGONI, Ana Paula. **Materiais híbridos baseados em argilas catiônicas e espécies com potencial terapêutico**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2014.

MONTEIRO, A. *et al.* Efficient immobilization of montmorillonite onto cotton textiles through their functionalization with organosilanes. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 304-314. 2014.

MÜLLER, Ulrich. Inorganic structural chemistry. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

NEEDLES, Howard L. **Textile fibers, dyes, finishes, and processes** – A concise guide. New Jersey: Noyes Publications, 1986.

PAIVA, Lucilene Betega de *et al.* Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24. 2008.

PISCITELLI, Filomena *et al.* Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, p. 108 – 115, 2008.

PLUEDDEMANN, Edwin P. **Silane coupling agents**. 2 ed. Nova York: Plenum Press, 1991.

PRAMONO, E. *et al.* Thermal properties of Bentonite Modified with 3-aminopropyltrimethoxysilane. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 333, p. 1 – 6, 2017.

REIS, Crisleine Zottis dos. **Bioalvejamento enzimático de tecidos de malha de algodão**. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

RICCARDI, Claudia *et al.* Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 211, p. 386–397, 2003.

SALON, Marie-Christine Brochier; BELGACEM, Mohamed Naceur. Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, p. 147-154, 2010.

SANTOS, Pécisio de Souza. **Ciência e tecnologia de argilas**, volume 1. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SHANMUGHARAJ, A. M. *et al.* Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 854–859, 2006.

SHEN, Wei *et al.* Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 268–273, 2007.

SHEN, Wei *et al.* Preparation and characterization of 3 aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite. **Chinese Science Bulletin**, v. 54, n. 2, p. 265 – 271, 2009.

SILVERSTEIN, Robert M. *et al.* **Spectrometric identification of organic compounds**. 7 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

SONG, Kang; SANDI, Giselle. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 2, p. 119 – 125, 2001.

STERMAN, Samuel; MARSDEN, James G. Silane coupling agents. **Industrial and engineering chemistry**, v. 58, n. 3, p. 33-37, 1966.

STUCKI, J. W; BISH, D. L. CMS workshop lectures volume 3: **Thermal analysis in clay science**. Boulder: The Clay Minerals Society, 1990.

SU, Linna *et al.* Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 391, p. 16-20, 2013.

TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela Albuquerque. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817. 2009.

VIGNESHWARAN, Nadanathangam *et al.* Application of Metallic Nanoparticles in Textiles. **Nanotechnologies for the Life Sciences**, 2010.

VOORT, P. Van Der; VANSANT, E. F. Silylation of the Silica Surface A Review. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 17, p. 2723-2752, 1996.

WANG, Jiaoning; MAO, Zhiping. Modified montmorillonite and its application as a flame retardant for polyester. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 1 – 8, 2014.

WILLIAMS, Sophie E. *et al.* Controlling the Nanoscale Patterning of AuNPs on Silicon Surfaces. **Nanomaterials**, v. 3, p. 192-203, 2013.

WILSON, M. J. **Clay mineralogy**: Spectroscopic and chemical determinative methods. Oxford: Chapman & Hall, 1994.

WITUCKI, Gerald L. A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. **Journal of coatings technology**, v. 65, n. 822, p. 57-60, 1993.

XANTHOS, Marino. **Functional fillers for plastics**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

XIE, Wei *et al.* Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chem. Mater**, v. 13, p. 2979 – 2990, 2001.

ZHIRONG, Liu *et al.* FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II) loaded Na-bentonite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 79, p. 1013– 1016, 2011.

ZHU, Jianxi *et al.* Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA<sup>+</sup> pillared montmorillonites. **Chinese Science Bulletin**, v. 48, n. 4, p. 368-372, 2003.

ZOLLER, Uri. **Handbook of detergents part E: applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009.