

Francielle Girardi

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILA CAULÍNICA:
OCLUSÃO DE AGENTES TENSOATIVOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos.

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Girardi, Franciélle

Modificação superficial de argila caulinítica: Oclusão de agentes tensoativos / Franciélle Girardi ; orientador, Ayres Ferreira Morgado ; co-orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza. - Florianópolis, SC, 2013.

113 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Argila caulinítica. 3. Intercalação. 4. Tensoativos. I. Morgado, Ayres Ferreira. II. Souza, Antônio Augusto Ulson de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Francielle Girardi

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILA CAULÍNICA:
OCLUSÃO DE AGENTES TENSOATIVOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutora, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 11 de setembro de 2013.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.º Ayres Ferreira Morgado, Dr.º
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.º Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.º
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.º Carlos Eduardo Maduro de Campos, Dr.º
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

*Dedico aos meus pais, **Valdir e Leninha**,
pela força, carinho e amor incondicional.
Por estarem sempre ao meu lado, por me
ensinarem a nunca desistir dos meus
sonhos e principalmente de me
confortarem nas horas mais difíceis.
As minhas irmãs, **Grazi e Dani**, pelo
incentivo constante, pela amizade,
carinho, paciência e admiração.
Aos meus irmãos, **Junior e Neto**, pelas
brincadeiras, broncas, admiração e
incentivos das mais diferentes formas.
Ao meu sobrinho, **Mawan**, pelo carinho e
amor incondicional.
Ao meu namorado, **César**, por toda
paciência, compreensão, incentivo e
admiração.
Não chegaria aqui,
senão por vocês.*

AGRADECIMENTOS

À *DEUS*, pela minha vida, por tudo que tem me ensinado e proporcionado a cada dia.

Aos professores *Ayres, Antônio Augusto e Carlos*, pela orientação, ajuda e paciência.

Às minhas amigas e amigo: *Crisleine, Danielle, Fernanda, Gabriela, Munique, Rafaela, Ricardo*, pela paciência, compreensão, carinho e principalmente por passar por tantos momentos alegres e também difíceis, junto a mim.

Aos amigos que fiz convivendo no LabMassa: *Adriana, Ana Paula, Artur, Cleuzir, Diego, Fabíola, Hevelin, Ingrid, Josilma, Laís, Maria Alice, Maria Fernanda, Mateus, Simone*, por todas as risadas e conhecimento ali adquiridos, além das comemorações e encontros fora.

Aos IC's, *Julie e Julio*, que não mediram esforços para me ajudarem nessa pesquisa.

Ao *Programa de Pós-graduação em Engenharia Química* da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade.

Ao *CNPq e Capes*, pelo incentivo à pesquisa.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

As argilas são compostas, no geral, de silicatos hidratados de alumínio ou argilominerais que comumente atingem certa plasticidade quando umedecidas. O que diferencia uma argila de outra é o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer dentro desta estrutura do alumínio, por magnésio ou ferro, e do silício, por alumínio ou ferro, principalmente. A argila caulinitica possui partículas de caulinita formadas normalmente por placas hexagonais. A maioria das partículas grandes tende a formar empilhamentos de partículas menores. Além disso, as argilas cauliniticas possuem baixa capacidade de troca catiônica e menor plasticidade comparativa entre as argilas, devido à forte ligação entre as camadas de clivagem. A modificação estrutural das argilas cauliniticas, pela intercalação de agentes tensoativos, visa estudar/entender a capacidade de dispersão em pastas/soluções aquosas. Os agentes tensoativos são substâncias orgânicas que ficam intercaladas nas lamelas da argila, que aumentam o espaçamento basal entre elas. Essas substâncias químicas tensoativas foram incorporadas na argila de duas formas, a primeira foi misturar o tensoativo à argila e, em seguida, acrescentá-la à pasta, na segunda forma, o tensoativo modificou a argila por um processo de adsorção. Embora o espaçamento das lamelas da argila seja limitado, foi possível a intercalação de partículas serem formadas entre as lamelas com o tratamento dos tensoativos. Os agentes tensoativos conferiram um aumento do espaçamento basal das argilas, o que foi confirmado nos testes de difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, mostrando que a capacidade da argila de intercalar substâncias orgânicas depende da composição química de sua superfície. Além do mais, a intercalação de agentes tensoativos na argila diminuiu a cristalinidade da caulinita, relacionada a um menor espaço para as vibrações e estiramentos de seus grupos de átomos e ligações. Desta maneira foi possível relacionar que as moléculas dos tensoativos interagem com estas hidroxilas.

Palavras-chave: argila caulinitica, intercalação, tensoativos.

ABSTRACT

The clays are generally composed of hydrated aluminum silicates or clay minerals that commonly affect certain plasticity when moist. What differentiates a clay is another type of structure and substitutions that may occur inside the structure of aluminum magnesium or iron and silicon to aluminum or iron mainly. The kaolinite has particles usually formed by hexagonal plates. The majority of large particles tend to form stacks of smaller particles. Furthermore, kaolinitic clays have low cation exchange capacity and lower plasticity clays between due to the strong link between the layers of cleavage. Structural modification of kaolinitic clays by intercalation of surfactants aims to study/understand the dispersal capacity in folders/aqueous solutions. The surfactants are intercalated organic substances in the clay lamellae, increasing the basal spacing between them. These chemicals have been incorporated in the clay surfactant in two ways. The first way was to mix the surfactant to the clay and then add the pasta. The second surfactant forms the clay modified by an adsorption process. Although the spacing of the lamellar clay is limited, it was possible to merge particles are formed between the lamellae of the surfactant treatment. The surfactants conferred an increased basal spacing of the clays, making methods on the practical and attractive environment. Analyses of X-ray diffraction, absorption spectroscopy in the infrared and scanning electron microscopy showed that the capacity of the clay interlayer organic substances depends on the chemical composition of its surface. Furthermore, interleaving surfactants in clay decreased the crystallinity of kaolinite, related to the shortest and stretching vibrations of its atoms and groups of links, to relate this way it was possible that molecules of these surfactants interact with hydroxyl groups.

Keywords: kaolinite, intercalation, surfactant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidades estruturais dos argilominerais: (a) tetraedro SiO_4 e (b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros SiO_4 . Círculos vazios são os átomos de oxigênio e círculos cheios são átomos de silício.....	30
Figura 2 – Unidades estruturais dos argilominerais: (a) octaedro $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ e $\text{Mg}_3(\text{OH})_8$ e (b) folha de arranjo hexagonal de octaedros. Círculos maiores são os átomos de oxigênio e círculos menores são átomos de alumínio, magnésio ou ferro.....	30
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita.....	30
Figura 4 – Cella unitária da caulinita.....	31
Figura 5 - Representação esquemática de um tensoativo.....	37
Figura 6 - Quadro plano para Estampagem.....	46
Figura 7 - Equipamento de secagem RAMA.....	49
Figura 8 - Equipamento de impregnação Foulard.....	49
Figura 9 - Viscosímetro ViscoTester ThermoHaake e Spindle L4.....	50
Figura 10 – Esquema de preparo da pasta de estampar a partir do tensoativo em pó.....	53
Figura 11 - Esquema de preparo da pasta de estampar a partir da preparação da solução de tensoativo.....	54
Figura 12 – Esquema dos ensaios cinéticos e isotermas.....	57
Figura 13 - Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240.....	58
Figura 14 - Estamparia em quadro plano.....	59
Figura 15 - Impregnação do amaciante no tecido de algodão estampado.....	60
Figura 16 - Difratoograma de raios X da argila caulinitica natural.....	61
Figura 17 – Difratoogramas de raios-X das amostras de argilas cauliniticas natural e modificadas com tensoativos.....	63
Figura 18 – Detalhe dos difratogramas de raios-X das amostras de argilas cauliniticas natural e modificadas com tensoativos (agora na mesma escala).....	64
Figura 19 - Detalhe dos difratogramas de raios-X das amostras de argilas cauliniticas natural e modificadas com tensoativos do pico 2 na mesma escala.....	65
Figura 20 - Difratoograma de raios-X das amostras de argila caulinita natural, caulinita tratada com tensoativo catiônico (TC) e do tensoativo catiônico em pó.....	65
Figura 21 - Difratoogramas de raios-X das amostras de argila caulinita natural, caulinita tratada com tensoativo aniônico 2 (TA2) e somente o tensoativo aniônico 2 (TA2) em pó.....	67

Figura 22 - Determinação do ponto de carga zero da argila caulinitica.	69
Figura 23 – Espectro de FTIR da caulinita natural.....	72
Figura 24 – Espectro de FTIR da caulinita tratada com o tensoativo catiônico (TC).	74
Figura 25 – Espectro de FTIR da caulinita tratada com o tensoativo não iônico 1 (TN1).	75
Figura 26 – Espectro de FTIR da caulinita tratada com o tensoativo aniônico 1 (TA1).	76
Figura 27 - Micrografia obtida em MEV com aumento de 5000 x (a) da argila natural, (b) da argila tratada com tensoativo catiônico (TC), (c) da argila tratada com tensoativo não iônico 2 (TN2) e (d) da argila tratada com tensoativo aniônico 2 (TA2).	78
Figura 28 – Espectro EDS da amostra natural da argila caulinitica.	79
Figura 29 – Espectro EDS da amostra da argila caulinitica tratada com tensoativo catiônico (TC).	79
Figura 30 - Micrografia obtida em MET das argilas: (a) caulinitica natural, (b) tratada com tensoativo catiônico, (c) tratada com tensoativo não iônico 2 e (d) tratada com tensoativo aniônico 2.	81
Figura 31 - Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para o tensoativo catiônico (TC) e tensoativo não iônico 2 (TN2).	82
Figura 32 - Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o tensoativo catiônico (TC) e tensoativo não iônico 2 (TN2).	83
Figura 33. Viscosidade da pasta pura em diferentes velocidades de rotação.	87
Figura 34 - Viscosidade média das pastas com os aditivos tensoativos.	88
Figura 35 - Pasta de estampar com 1 % argila in natura e tecido de algodão estampado.	90
Figura 36 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado com 1 % argila e 1 % tensoativo (0,1 g argila + 0,1 g tensoativo em 10 g de pasta).	91
Figura 37 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado com argila e tensoativo CTAB em pó (ensaio (4) 0,5 g argila + 0,1 g tensoativo e ensaio (7) 1 g argila + 0,1 g tensoativo em 10 g de pasta).	91
Figura 38 - Pasta de estampar e tecido estampado com 10 % argila e solução de tensoativo CTAB (ensaio (10) 1 g argila + 0,5 mL tensoativo e ensaio (11) 1 g argila + 1,5 mL tensoativo em 10 g de pasta).	93
Figura 39 - Tecidos estampados com pasta contendo 1 % argila e tensoativo não iônico 1 (ensaios (1) 0,1 g argila + 0,1 mL tensoativo, (2) 0,1 g argila + 0,5 mL tensoativo, (3) 0,1 g argila + 1 mL tensoativo, (4) 0,1 g argila + 1,5 mL tensoativo, em 10 g de pasta).	94

Figura 40 - Tecidos estampados com pasta contendo 5 % argila e tensoativo não iônico 1 (ensaios (5) 0,5 g argila + 0,5 mL tensoativo, (6) 0,5 g argila + 1 mL tensoativo, (7) 0,5 g argila + 1,5 mL tensoativo, em 10 g de pasta).	94
Figura 41 - Tecidos estampados com pasta contendo 10 % argila e tensoativo não iônico 1 (ensaios (8) 1 g argila + 1 mL tensoativo, (9) 1 g argila + 1,5 mL tensoativo, em 10 g de pasta).	95
Figura 42 - Pasta de estampar com 1 % argila mais 0,03 % tensoativo aniônico e tecido de algodão estampado.	96
Figura 43 - Pasta de estampar com 10 % argila e 0,6 % (m/m) T/A e tecido de algodão estampado.	96
Figura 44 - Pasta de estampar com 10 % argila mais 0,9 % tensoativo aniônico e tecido de algodão estampado.	97
Figura 45 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (1) (0,1 g argila + 0,5 mL tensoativo em 10 g pasta).	97
Figura 46 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (2) (0,1 g argila + 1 mL tensoativo em 10 g pasta).	98
Figura 47 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (3) (0,1 g argila + 1,5 mL tensoativo em 10 g pasta).	98
Figura 48 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (4) (1 g argila + 1,5 mL tensoativo em 10 g pasta).	99
Figura 49 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (5) (1 g argila + 1 mL tensoativo em 10 g pasta).	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas diferenças características reticulares de minerais de cerâmica.....	33
Tabela 2 - Principais agentes tensoativos empregados nos métodos analíticos.....	39
Tabela 3 - Valores HLB e sua aplicação.....	39
Tabela 4 – Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio.....	41
Tabela 5 - Principais aditivos utilizados nas pastas de estamparia, com as funções e características químicas de cada um.....	43
Tabela 6 - Dados característicos da argila caulínica fornecidos pela empresa Paraná Mineração Ltda.....	45
Tabela 7 - Características Físico-Químicas do tensoativo não iônico...	47
Tabela 8 - Características do tensoativo aniônico.....	48
Tabela 9 - Características do amaciante.....	48
Tabela 10 - Ensaio de estampagem com CTAB em pó.....	54
Tabela 11 - Ensaio de estampagem com CTAB (solução mãe de 0,1 M).....	55
Tabela 12 - Ensaio de estampagem (solução mãe 0,5 %)......	55
Tabela 13 - Ensaio de estampagem (solução mãe 1 %)......	56
Tabela 14 - Ensaio de estampagem com solução tensoativo aniônico 0,5 % (v/v).	56
Tabela 15 - Parâmetros da difração de raios-X para a amostra de argila caulínica natural estudada nessa tese.....	62
Tabela 16 – Posição 2 θ do pico característico da argila caulínica, distância interplanar e variação relativa da distância basal das amostras estudadas nessa tese.....	67
Tabela 17 - Potencial zeta da argila natural e tratada com tensoativos.	68
Tabela 18 – Bandas dos picos mais intensos dos espectros de FTIR das argilas e respectivas atribuições.....	70
Tabela 19 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem para os tensoativos catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2).	83
Tabela 20 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem para os tensoativos catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2).	84
Tabela 21 – Valores dos parâmetros de ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich para os tensoativos catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2).	85
Tabela 22 - Viscosidade média das pastas com os aditivos tensoativos.....	88

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CTAB – Brometo de Cetiltrimetil Amônio
CTC – Capacidade de Troca Catiônica
DMSO – Dimetilsulfóxido
DRX – Difração de Raios-X
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR – Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho
HLB – Balanço Hidrofílico-Lipofílico
IR – Espectroscopia de Infravermelho
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP – Laboratório de Controle de Processos
LDRX – Laboratório de Difração de Raios-X
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NMF – N-metilformamida
NMR – Ressonância Magnética Nuclear
PCZ – Ponto de Carga Zero
PZ – Potencial Zeta
rpm – Rotação por minuto
SDS – Dodecil Sulfato de Sódio
TA1 – Tensoativo Aniônico 1
TA2 – Tensoativo Aniônico 2
TC – Tensoativo Catiônico
TN1 – Tensoativo Não Iônico 1
TN2 – Tensoativo Não Iônico 2
UV – Ultravioleta
v/v – volume/volume

LISTA DE SÍMBOLOS

- (001) – plano cristalográfico basal
 $a(z)$ – eixo na direção z da cela unitária
 $b(x)$ – eixo na direção x da cela unitária
 $c(y)$ – eixo na direção y da cela unitária
 d – distância/espacamento basal; distância interplanar
 d_{001} – distância basal no plano cristalográfico 001
 α – ângulo na direção z da cela unitária
 β – ângulo na direção x da cela unitária
 γ – ângulo na direção y da cela unitária
 ξ – potencial zeta
 θ – ângulo de difração
 λ – comprimento de onda dos raios-X incidentes
 n – ordem de reflexão
 n_F – constante que indica a intensidade de adsorção ($n_F > 1$ isoterma favorável; $n_F \leq 1$ isoterma desfavorável)
 C_e – concentração da fase líquida no equilíbrio, (g/L)
 K_F – constante de Freundlich, (L/g)
 K_L – constante de equilíbrio de Langmuir, (L/g)
 $q_{máx}$ quantidade máxima da fase líquida adsorvida por unidade de massa do adsorvente, (g/g)
 R_L – fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 Objetivo Geral.....	26
1.1.2 Objetivos Específicos.....	26
1.1.3 Contribuições do Trabalho.....	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 ARGILAS CAULÍNÍTCAS	29
2.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILAS.....	35
2.2.1 Tensoativos	37
2.3 ADSORÇÃO.....	40
2.3.1 Isoterma de Langmuir	40
2.3.2 Isoterma de Freundlich.....	41
2.4 TESTE DE ESTAMPARIA.....	42
2.4.1 Pasta de Estampagem.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	44
3.1.1 Argila caulínítica.....	44
3.1.2 Estamparia.....	45
3.1.2.1 Estampagem em Quadro Plano	45
3.1.2.2 Pasta base de Estampagem.....	46
3.1.3 Material Têxtil	46
3.1.4 Agentes Tensoativos utilizados no Processo de Modificação Superficial - Oclusão na Argila Caulínítica	46
3.1.5 Amaciante	48
3.1.6 Rama	48
3.1.7 Foulard	49
3.1.8 Viscosímetro	50
3.2 METODOLOGIA	50
3.2.1 Caracterização da Argila Caulínítica	50
3.2.1.1 Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero.....	51
3.2.1.2 Difração de raios-X.....	51
3.2.1.3 Determinação dos grupos funcionais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	51
3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
3.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	52
3.2.2 Propriedades Reológicas.....	52
3.2.2.1 Viscosidade da pasta base	52
3.2.3 Testes com modificação superficial.....	53
3.2.3.1 Preparação dos Aditivos Químicos Auxiliares.....	53

3.2.3.2 Funcionalização com Agentes Tensoativos.....	56
3.2.3.3 Estudo de Adsorção em Batelada.....	57
3.2.3.4 Teste de Estampagem.....	59
3.2.3.5 Impregnação do amaciante.....	59
3.2.3.6 Secagem do tecido estampado.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA CAULINÍTICA.....	61
4.1.1 Difração de raios-X.....	61
4.1.2 Potencial Zeta.....	67
4.1.3 Ponto de Carga Zero.....	68
4.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	69
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
4.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	79
4.1.7 Ensaio de Inchamento de Foster.....	81
4.1.8 Ensaio de Adsorção.....	82
4.1.8.1 Estudo cinético.....	82
Cinética pseudo-primeira ordem.....	82
Cinética pseudo-segunda ordem.....	83
4.1.8.2 Isotermas de equilíbrio.....	84
4.2 TESTES DE REOLOGIA DA PASTA.....	86
4.2.1 Viscosidade da pasta base.....	86
4.2.2 Viscosidade da pasta com os aditivos tensoativos.....	87
4.3 TESTES COM MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL.....	89
4.3.1 Aplicação na Estamparia.....	89
4.3.1.1 Argila in natura na pasta de estampar.....	89
4.3.1.2 Aditivos Químicos Tensoativos.....	90
Tensoativo catiônico (TC).....	90
Tensoativo não iônico 1 (TN1).....	93
Tensoativo aniônico 1 (TA1).....	95
5 CONCLUSÃO.....	100
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

O consumo de materiais naturais, como minerais, rochas e argilas, vem tendo uma crescente utilização como material alternativo com o objetivo de criar um diferencial de mercado através da inovação e de agregar valor aos produtos.

As argilas apresentam uma baixa granulometria no seu estado natural, adquirem plasticidade quando em contato com a água e são formadas por partículas cristalinas de um ou mistura de diversos argilominerais. Os argilominerais são compostos principalmente por silicatos hidratados de alumínio e ferro contendo elementos alcalinos e alcalinos terrosos. As argilas também apresentam matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais e alguns minerais não cristalinos. Como as argilas apresentam diversas aplicações industriais e relativa abundância são consideradas matérias-primas de baixo custo. Na natureza, as argilas apresentam diferenças como a capacidade de troca iônica, classe dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, fórmula estrutural, entre outras (SANTOS, 1975).

As argilas são usadas como pigmentos e revestimento colorido na pintura desde os tempos remotos do homem da caverna. Atualmente, o caulim é amplamente utilizado na indústria de papel. Outros minerais de argila como mica são utilizados como pigmentos em madrepérola e cosméticos, como revestimento de polímeros e materiais diversos. Em geral, as cores estão relacionadas com as propriedades químicas e estruturais dos minerais de argila e à quantidade e forma estrutural dos elementos adicionais, principalmente do ferro (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

Nesse trabalho, foi investigada a influência das propriedades estruturais e superficiais da argila caulinitica na capacidade de dispersão em pastas e suspensões aquosas. A capacidade de dispersão das argilas é um fator determinante em certos processos para a viabilidade de seu uso comercial como pigmento em bases para usos cosméticos, na composição de produtos retardantes de chamas, como cargas poliméricas, como suportes de biofilmes, como pigmentos em estamperia, entre outras aplicações. As modificações da estrutura da argila em função dos agentes tensoativos e outros aditivos usados serão apresentadas/discutidas neste trabalho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliação da modificação estrutural e superficial das argilas caulínicas, pela intercalação de moléculas orgânicas e por adsorção de substâncias químicas tensoativas, visando estudar/entender sua capacidade/potencial de dispersão em pastas e suspensões aquosas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar a influência da variação da distância interplanar basal da caulinita pela intercalação de agentes tensoativos por difração de raios-X (DRX);
- Estudar modificações físicas e químicas nas argilas caulínicas ocasionadas pela influência de agentes tensoativos;
- Pesquisar agentes tensoativos que promovam a dispersão e estabilização da argila caulínica em soluções aquosas e pastas;
- Estudar a estrutura da argila caulínica (variação da distância interplanar basal) após o processo de delaminação sob a ação de agentes tensoativos por DRX;
- Avaliar os parâmetros cinéticos de adsorção dos tensoativos na argila;
- Avaliar os diferentes agentes tensoativos nas propriedades reológicas de dispersões aquosas e pastas;
- Avaliar as amostras de suspensões de argilas quanto à estabilidade da dispersão;
- Avaliar se existe uma razão limitante da massa de aditivo tensoativo e a massa de argila para a promoção da dispersão da argila;
- Avaliar a especificidade da classe de agente tensoativo que promova a dispersão da argila na pasta de estamperia;
- Avaliação da homogeneidade das suspensões através de testes de aplicação em estamperia.

1.1.3 Contribuições do Trabalho

As principais contribuições deste trabalho, que caracterizam o aspecto do ineditismo do mesmo, são:

- Determinação da modificação estrutural da argila caulínica na formação de nanocompósitos, pela intercalação de moléculas

orgânicas, para a obtenção de precursores para a intercalação de outras moléculas pelo deslocamento destas;

- Determinação da influência da modificação superficial da argila caulínica pela ação de agentes químicos tensoativos na estabilidade de suspensões aquosas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

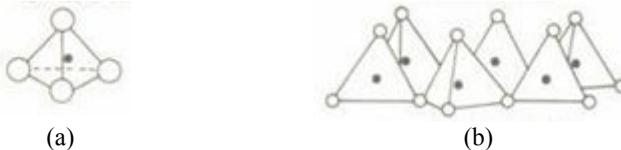
2.1 ARGILAS CAULINÍICAS

Argila é um material natural terroso, de granulometria fina, em que predominam os silicatos hidratados de alumínio ou argilominerais; que geralmente adquire, quando umedecido em água, certa plasticidade, e rigidez depois de submetida a aquecimento adequado (ABREU, 1973). Os argilominerais são silicatos ou filossilicatos 1:1 ou 2:1 lamelares. A morfologia lamelar do reticulado cristalino determina o hábito em placas dos vários grupos de argilominerais, excetuando-se o da paligorsquita-sepiolita (RODRIGUES e SANTOS, 1978).

Quimicamente, a caulinita, mineral que dá nome ao grupo das argilas caulínicas é um silicato de alumínio hidratado, apresentando a fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ e possui composição química teórica de aproximadamente 39,8 % Al_2O_3 , 46,3 % SiO_2 e 13,9 % H_2O . Apresenta uma folha tetraédrica de sílica através da qual oxigênios e hidroxilas é combinada com uma folha octaédrica de alumina ou gibbissita. A caulinita possui limitada substituição isomórfica de cátions em suas folhas. Possivelmente, o ferro poderá substituir algum alumínio na folha octaédrica e o alumínio poderá substituir alguma parte do silício na folha tetraédrica. Tendo pouca ou nenhuma substituição de cátions, apresenta mínima deficiência ou excesso de carga superficial em sua estrutura (MURRAY, 1993). A carga superficial na estrutura da caulinita é devida principalmente à ligações quebradas (GRIM, 1968).

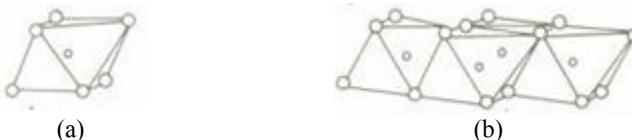
Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas. Os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas; essas folhas são usualmente chamadas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1 (Figuras 1, 2 e 3).

Figura 1 – Unidades estruturais dos argilominerais: (a) tetraedro SiO_4 e (b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros SiO_4 . Círculos vazios são os átomos de oxigênio e círculos cheios são átomos de silício.



Fonte: SANTOS (1989).

Figura 2 – Unidades estruturais dos argilominerais: (a) octaedro $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ e $\text{Mg}_3(\text{OH})_8$ e (b) folha de arranjo hexagonal de octaedros. Círculos maiores são os átomos de oxigênio e círculos menores são átomos de alumínio, magnésio ou ferro.



Fonte: SANTOS (1989).

Figura 3 - Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita.



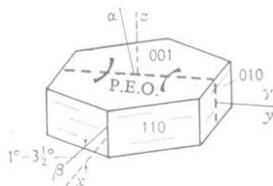
Fonte: SANTOS (1989).

A estrutura cristalina e as características químicas da caulinita foram descritas por Brindley e Brown (1980) e Newmann (1987), sendo que a composição química da caulinita pode ser expressa pela fórmula de óxidos como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A fórmula da cela unitária da caulinita, eletricamente neutra, é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

A estrutura cristalina da caulinita é triclinica, com uma camada em cada cela unitária, conforme mostrado na Figura 4, com os seguintes valores determinados por Deer, Howie e Zussman (1966):

$a(z) = 5,139 \pm 0,014 \text{ \AA}$; $b(x) = 8,932 \pm 0,0146 \text{ \AA}$; $c(y) = 7,371 \pm 0,019 \text{ \AA}$;
 $\alpha = 91,6 \pm 0,2^\circ$; $\beta = 104,8 \pm 0,2^\circ$; $\gamma = 89,9 \pm 0,1^\circ$.

Figura 4 – Cella unitária da caulinita.



Fonte: DEER, HOWIE e ZUSSMAN (1966).

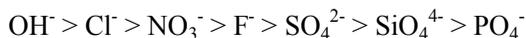
A espessura ou a distância vertical entre as camadas basais, indicada por (001) = $c(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta)^{1/2} = 7,15 \text{ \AA}$, é chamada distância interplanar basal ou espaçamento basal.

Em todos os argilominerais, as camadas sucessivas estão de tal maneira que os íons O e OH estão em pares, opostos um ao outro, de modo a formar uma ligação hidrogênio, OH-O, ou hidroxila. Difração de raios-X de película orientadas das placas da caulinita mostra que as faces hexagonais são os planos cristalográficos basais (001). A espessura das placas é geralmente muito menor que o diâmetro das faces hexagonais, daí resulta a morfologia anisométrica das partículas de caulinita (SANTOS, 1989).

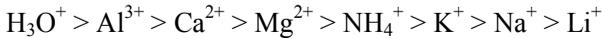
As partículas de caulinita são formadas normalmente por placas hexagonais com diâmetro variando de 0,05 a 10 μm ; com diâmetro médio de 0,05 μm . A maioria das partículas grandes tende a formar empilhamentos de partículas menores com espessura próxima ao diâmetro (NORTON, 1987).

A estrutura cristalina da caulinita é estruturalmente equilibrada. No entanto as partículas das caulinitas que ocorrem como placas hexagonais finas sofrem fratura perpendicular ao plano de clivagem, rompendo as ligações entre Si-O ou entre o Al-O (ALEXANDER e JOHNSON, 1949). As ligações quebradas provocam o surgimento de partículas com cargas superficiais negativas.

Os íons trocáveis são fixados eletrostaticamente por ligações partidas e por uma substituição no reticulado cristalino devido às dimensões e à configuração geométrica. Desse modo as partículas de caulinita poderão adsorver ânions da solução caso estes estejam em excesso. A adsorção aniônica preferencial é dada pela série de Hofmeister (PHELPS et al., 1984):



Em virtude da carga superficial negativa, as partículas de caulinita em suspensão poderão atrair cátions. Essa troca de cátions pela caulinita pode ser prevista pela outra série de Hofmeister (PHELPS et al., 1984):



A facilidade de troca varia, ainda, com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e sua hidratação, com a natureza do ânion e ainda outros fatores (SANTOS, 1989).

Os cátions trocáveis, solvatados, estão rigidamente adsorvidos às faces maiores das partículas lamelares dos argilominerais, como a caulinita, dando origem à camada de Stern. Os cátions da camada de Stern e da dupla camada difusa estão solvatados e dão origem à camada de hidratação ou solvatação que envolve as partículas de argilominerais lamelares e que se move rigidamente ligado a ela. O valor da carga originada pela dupla camada elétrica é denominado potencial zeta.

Muito embora os íons dentro das folhas estejam ligados entre si por ligações fortes, geralmente consideradas parcialmente iônicas e parcialmente covalentes em caráter, as folhas entre si estão ligadas por ligações mais fracas. A maneira como as folhas estão empilhadas difere para os vários tipos de argilominerais e vários tipos de sequências regulares e irregulares podem existir. As ligações fracas entre as camadas são responsáveis pela fácil clivagem paralela às direções perpendiculares ao eixo *c*, isto é, paralelas aos planos basais, de onde resulta a forma, a morfologia ou o hábito lamelar da maioria das partículas dos argilominerais (SANTOS, 1989).

A caulinita tem uma baixa capacidade de troca catiônica (cerca de 10 mEq/100 g) comparada com a das outras argilas (por exemplo, na ilita 20 e na montmorilonita 100 mEq/100g). Enquanto que a caulinita apresenta uma menor capacidade de troca catiônica que a maior parte dos minerais das argilas, a sua capacidade de troca aniônica é maior e pode ser atribuída à presença de íons (OH)⁻ substituíveis e situados fora das placas estruturais (DEER, HOWIE e ZUSSMAN, 1966).

Quando um argilomineral, tal como montmorilonita com uma estrutura cristalina equilibrada, tiver alguns dos íons substituídos por outros de diferentes valências (por exemplo, Al³⁺ substituído pelo Mg²⁺), haverá uma deficiência de carga no retículo cristalino total. Essa deficiência é equilibrada por cátions adsorvidos na superfície do cristal do argilomineral. Todavia, essa não é a única maneira por que íons

podem ser adsorvidos, pois uma estrutura equilibrada, como a da caulinita, pode adsorver um pequeno número de íons: admite-se que tal adsorção seja devida a ligações quebradas nas bordas e arestas do cristal.

Contudo, pesquisas da Dow Chemical Company, já em 1938, indicavam que um composto cristalino é completamente caracterizado por três linhas mais intensas do diagrama de Debye-Scherrer (HANAWALT, RINN e FREVEL, 1938). Em outras palavras, não existem duas substâncias diferentes, cujas três linhas fortes têm a mesma posição e a mesma intensidade relativa. O número e a posição das linhas de difração são características dos minerais da argila de subgrupos que podem ser identificados ainda incorporados em uma fase vítrea que não dá nenhuma linha na placa fotográfica.

Tabela 1 - Algumas diferenças características reticulares de minerais de cerâmica.

Minerais	Linhas fortes características		
Quartzo	1,82	3,35	4,25
Caulinita	2,33	3,57	7,00
Montmorilonita	2,50	5,00	10 á 15
Ilita	3,33	4,74	14

Além das três linhas fortes que caracterizam um composto cristalino, a caulinita é única entre os argilominerais lamelares por possuir camadas assimétricas eletricamente neutras, tendo ânions OH⁻ de um lado e O⁻² do outro lado das camadas 1:1. O caráter polar da camada e os grupos OH permitem a intercalação de moléculas orgânicas polares, por interação dipolo/dipolo, ou por ligação de hidrogênio. Os exemplos são moléculas pequenas como dimetilsulfóxido (DMSO), hidrazina, ureia, cloreto de sódio, acetato de potássio e amidas, tais como formamida e N-metilformamida. A intercalação desses compostos é reversível e essas moléculas podem ser trocadas por água (COELHO e SANTOS, 2007).

Segundo Santos (1992), a intercalação em um argilomineral é a introdução, entre as camadas 1:1 ou 2:1 de íons, de sais e de moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas. Essa intercalação aumenta a distância entre as camadas vizinhas ao longo do eixo *c*; em consequência, o valor de d_{001} aumenta. A intercalação é, geralmente, reversível; é mais fácil de ocorrer nas esmectitas e vermiculitas devido à elevada capacidade de troca catiônica (CTC) e também pelos cátions estarem solvatados, isto é, estão hidratados fortemente, como no caso de $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, por

interação cátion dipolo ou com as moléculas de água fracamente coordenadas, como no caso de Na^+ ou K^+ .

Os argilominerais do grupo da caulinita possuem a célula unitária eletricamente neutra. Wada (1961) demonstrou que caulinita, tratada com solução aquosa concentrada de acetato de potássio ou moída com o sal sólido, aumentava o valor da reflexão basal d_{001} de 7 Å para cerca de 14 Å.

Nas partículas da caulinita, as cargas elétricas são originadas pela dissociação de grupos hidroxilas nos tetraedros de SiO_4 devido às ligações quebradas (Hofmann; Endell; Wilm, *apud* Tschapek e Ruhstaller, 1955).

A intercalação das moléculas provoca um aumento da distância interplanar basal de 7,16 Å da caulinita (e da haloisita), valor específico para cada composto. A velocidade de formação de cada um é também diferente em cada caso e pode servir para a caracterização do argilomineral: esse é o caso da caulinita e da haloisita-7 Å, que podem ser diferenciadas através dessa propriedade, já que através da forma mais simples de caracterização (difração de raios-X do pó de argila sem tratamento prévio) dificilmente podem ser distinguidas uma da outra (COELHO e SANTOS, 2007).

Segundo Calefi et al. (2007), a intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaços interlamelares da caulinita leva à obtenção de nanocompósitos com propriedades específicas e tem despertado o interesse para possíveis aplicações industriais. A caulinita, ao contrário de outras argilas, possui as lamelas ligadas umas às outras através de ligações de hidrogênio, envolvendo os grupamentos Al-OH e Si-O, o que acarreta em uma dificuldade em promover processos de intercalação. Geralmente, esta dificuldade pode ser suplantada com a intercalação de pequenas moléculas polares, como dimetilsulfóxido ou N-metilformamida, para a obtenção de precursores para a intercalação de outras moléculas pelo deslocamento das moléculas polares. Por outro lado, também é possível obter materiais híbridos orgânico-inorgânicos através da funcionalização dos grupos OH ligados ao alumínio da caulinita com moléculas orgânicas ligadas covalentemente (GARDOLINSKI, WYPYCH e CANTÃO, 2001; BELVER, MUNOZ e VICENTE, 2002; GARDOLINSKI, MARTINS FILHO e WYPYCH, 2003; MURAKAMI, ITAGAKI e KURODA, 2004).

2.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILAS

A modificação/intercalação de argilominerais cauliniticos é uma técnica já bastante estudada, desde o trabalho pioneiro de Wada (1961) sobre a expansão da caulinita por tratamento com acetato de potássio e outros sais. Nestes trabalhos, foi verificado que muitas substâncias orgânicas não salinas como a ureia, o dimetilsulfóxido (DMSO) e a formamida, entre outros, são capazes de se intercalarem nas camadas de caulinita (YARIV e CROSS, 2002).

Para verificação da intercalação/modificação superficial de argilominerais são utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho (IR), difração de raios-X (DRX) e, principalmente a ressonância magnética nuclear (NMR). No trabalho de Thompson (1985), utilizou-se os espectros NMR do Si²⁹ e do C¹³ para identificar a disposição e ligação das intercalações da caulinita natural e modificada com a formamida, hidrazina, e de óxido de N-pirrolidina. O autor concluiu que houve uma modificação do ambiente do silício da rede tetraédrica na caulinita tendo efeito em seu espaçamento basal. Esta expansão foi interpretada como uma indicação de que efeitos oriundos de ligações hidrogênio é a principal causa da diferenciação causada nos sítios de silício na caulinita.

Existem outros processos de intercalação da caulinita com precursores poliméricos levando à formação de nanocompósitos polímero-caulinita. Pode se usar a argila com um monômero adequado e fazer a intercalação desta pela polimerização. Ou outra forma é fazer a intercalação diretamente da argila com o polímero em solução ou fundido. Em ambos os casos, a caracterização do material intercalado poderá ser feita por espectroscopia IR, DRX e NMR. Por exemplo, Sugahara, Satokawa e Kuroda (1990), prepararam a intercalação de caulinita-poliacrilamida. Primeiramente, a caulinita foi expandida com N-metilformamida (NMF), em seguida o NMF foi substituído por uma solução de 10 % acrilamida e levada à polimerização. A intercalação foi verificada pelo aumento de 1,13 nm do espaçamento basal da caulinita. O produto intercalado caulinita-poliacrilamida se mostrou bastante resistente à lavagens repetidas.

Além do mais, tão somente com argilas cauliniticas existe a possibilidade de formação de nanocompósitos. Botelho (2006) utilizou uma argila esmectita sódica para a incorporação de estireno formando um nanocompósito polímero-argila organofílica retardante de chama. A escolha de uma argila esmectita sódica com altos inchamentos de Foster e capacidade de troca de cátions, permitiu a otimização das condições de

síntese das cargas inorgânicas (argilas organofílicas) formadas através das reações de troca catiônica entre as argilas esmectítica sódicas e os sais quaternários de amônio. Os resultados obtidos revelaram a possibilidade de síntese de argilas organofílicas de alta qualidade no que diz respeito à produção de nanocompósitos antichamas.

Zottis (2012) realizou modificação semelhante, entretanto, com argila bentonita sódica. No estudo foi desenvolvido um tratamento retardante de chama empregando o método de recobrimento aplicando uma mistura de argila, polímero e retardante de chama fosfatado. Resultados confirmaram que retardantes de chama fosfatados, não halogenados, associada à dispersão aquosa de copolímero de etilenoacetato de vinila e argila tiveram o efeito sinérgico entre a argila e os aditivos fosfatados através dos recobrimentos isentos de argila. Conclui-se que o tratamento contendo argila provocou redução substancial no uso dos retardantes de chama, na ordem de 40 a 62 %.

Ainda assim, modificação/intercalação de argilas cauliniticas é a meta desse trabalho como foi o estudo de Murakami, Itagaki e Kuroda (2004). Os pesquisadores modificaram argila caulinitica com butanediols para formação de nanohíbridos orgânicos, empregando o método de enxertia pela transesterificação com grupos metoxi e mais esterificação com AIOH da caulinita. Constataram que diferentes dióis proporcionam ambientes diferentes intercamadas devido às diferentes posições sobre os grupos, o que significa que os ambientes de intercamada podem ser controlados alterando a posição dos grupos funcionais introduzidos.

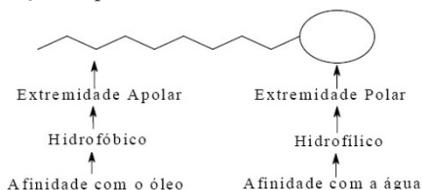
Aplicando compostos orgânicos poli-iônicos na superfície de grãos minerais, Tombácz et al. (1998) estudaram o comportamento coloidal de dispersões aquosas de argila caulinita. Utilizam um poliácido orgânico como modelos para os complexos organo-minerais. As amostras sólidas com e sem revestimento poli-iônico orgânico, e também as suas suspensões aquosas, foram estudadas por meio de adsorção gasosa de nitrogênio, espalhamento de raios-X de baixo ângulo, titulação potenciométrica ácido-base e métodos reológicos. Segundo os autores o revestimento orgânico resultou em uma camada áspera sobre a superfície dos grãos minerais, fechando os poros dos mesmos. As modificações de superfície resultaram na estabilização estérica e eletrostática das partículas de argila, por causa do caráter altamente carregado poli-iônico da superfície, que modificam a matéria orgânica. A estabilidade coloidal de sistemas aquosos, a interação partícula-partícula e a formação de sedimentos são altamente influenciadas por tais modificações superficiais.

2.2.1 Tensoativos

Os tensoativos são substâncias que modificam as tensões superficial e interfacial das argilas, do que decorre uma série de propriedades correlatas e aplicações. Os agentes tensoativos podem ser classificados de acordo com sua utilização, sua estrutura química ou com base nas suas propriedades físicas (ROSEN, 1989).

Um tensoativo pode ser definido como uma substância que possui na mesma molécula **grupos polares** (hidrófilos), com afinidade pela água, e **grupos apolares** (hidrófobos) com afinidade por óleos ou outras substâncias apolares (CONDE, 2003) (Figura 5).

Figura 5 - Representação esquemática de um tensoativo.



Em virtude da dupla característica de afinidade presente na molécula do tensoativo, este tende a se concentrar na interface de um sistema, onde a molécula se orienta com a parte hidrófila voltada para água e a parte hidrófoba voltada para o ar ou outra substância de pouca afinidade com a água (por exemplo, uma partícula de gordura). Esta característica de orientação da molécula é a principal diferença dos tensoativos em relação a outros solutos tais como sais inorgânicos que tendem a se distribuir igualmente por toda a solução (CONDE, 2003).

Segundo Araújo e Castro (1987), os produtos tensoativos interveem nas mais diversas operações de ultimação têxtil. A saber:

- os sabões, detergentes e umectantes são fundamentais na lavagem, na purga, na mercerização, etc.;
- os dispersantes servem para preparar “soluções” dos corantes insolúveis: de cuba, dispersos, pigmentos, etc.;
- os emulsionadores estabilizam as emulsões, como é o caso dos espessantes de emulsão na estampa;
- os igualizantes permitem a obtenção de tinturas mais uniformes.

Conforme o caráter iônico da parte hidrofílica, os tensoativos podem ser classificados da seguinte forma:

- aniônicos (carga negativa);

- catiônicos (carga positiva);
- anfóteros (carga positiva e negativa);
- não iônicos (carga neutra).

Um tensoativo catiônico possui em geral a fórmula R_nX+Y^- , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (SAUNDERS, 1966; ATTWOOD, ELWORTHY e KAYNE, 1970).

Os tensoativos aniônicos, quando em solução aquosa, possuem carga negativa em sua porção hidrofílica. Os principais representantes desta classe são os sabões de ácidos graxos, os alquil sulfatos, os alquil éter sulfatos e os alquil sulfossuccinatos, embora muitos outros não deixem de ter sua importância para outras aplicações específicas. São, via de regra, de alto poder espumante, alta detergência e alta umectância, quando comparados às demais classes de tensoativos (MEYERS, 1988).

Para os anfóteros, os quais possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico e dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina e sultaina como também álcool amino fosfatidil e ácidos (KURZ, 1962).

Os tensoativos não iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou poliálcoois, ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas (FENDLER, DAY e FENDLER, 1972).

A Tabela 2 indica os principais agentes tensoativos empregados nos métodos analíticos na indústria têxtil.

Tabela 2 - Principais agentes tensoativos empregados nos métodos analíticos.

Tipo	Agente Tensoativo	Fórmula
Catiônicos	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
Aniônicos	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$
Não Iônicos	Polioxietileno (9-10) p-tercotil	$(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ 
	fenol (Triton X-100)	$(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Anfóteros	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
	3-(dodecildimetil amônio) propano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	1-sulfato (SB-12) 4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Fonte: Maniasso (2001).

Os tensoativos também podem ser classificados conforme seu valor HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico), numa escala de 0 (totalmente lipofílico) a 20 (totalmente hidrofílico):

Conhecendo-se o valor HLB, deriva-se sua aplicação (Tabela 3):

Tabela 3 - Valores HLB e sua aplicação.

Valor HLB	Aplicação
3 - 6	Emulsionantes água/óleo
7 - 9	Umectantes
8 - 18	Emulsionantes óleo/água
11 - 15	Detergentes
15 - 18	Solventes

Fonte: Amaral, Jaigobind e Jaisingh (2007).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção, segundo Foust et al. (1982), é o termo que se aplica à transferência de um soluto, presente em um gás ou líquido, para uma superfície sólida, onde ele fica retido devido a interações com as partículas constitutivas do material. A força motriz para acontecer essa transferência de uma fase para outra é a diferença de concentração do composto no seio do líquido e no material sólido.

No processo de adsorção, o composto a ser adsorvido chama-se adsorbato e o sólido poroso que retém o soluto de interesse é conhecido por adsorvente.

O mecanismo de adsorção do tensoativo na superfície de um sólido depende de vários fatores entre eles: (1) o número de sítios carregados na superfície sólida, (2) a natureza química do tensoativo a ser adsorvido na superfície sólida (iônico ou não iônico, cadeia curta ou longa, cadeia alifática ou aromática) e (3) características da fase aquosa (pH, presença de eletrólitos e temperatura) (ROSEN, 1989).

Segundo Brum (2010), além dos fatores que influenciam os mecanismos de adsorção de um tensoativo na superfície de um sólido, existem peculiaridades quanto à adsorção do tensoativo na superfície das argilas. A adsorção é muito influenciada pelo tipo de argila utilizada, pelo tipo de cátion presente na argila, pela área superficial, pela capacidade de troca catiônica da argila, pela distribuição do tamanho de partículas e pela morfologia.

Para analisar os parâmetros de adsorção experimentais de equilíbrio existem várias equações de isoterma disponíveis, porém, as mais comuns são os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Freundlich (FREUNDLICH, 1907) (NANDI, GOSWAMI e PURKAIT, 2009).

2.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) assume que os centros ativos estão distribuídos uniformemente pela superfície do adsorbato, que apenas uma espécie química é adsorvida por centro ativo e que apresentam a mesma afinidade para a adsorção em monocamada. Considera, também, que a energia de adsorção se mantém constante e há ausência de interações entre as espécies adsorvidas. A expressão geral de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é expressa pela Equação (1)

$$qe = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde:

K_L = constante de equilíbrio de Langmuir, (L/g);

$q_{m\acute{a}x}$ = quantidade máxíma da fase líquida adsorvida por unidade de massa do adsorvente, (g/g); e

C_e = concentração da fase líquida no equilíbrio, (g/L).

A adsorção favorável ao modelo da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que pode ser calculado pela Equação (2) (VIMONSES et al., 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Na Tabela 4 é apresentada a classificação do tipo de isoterma.

Tabela 4 – Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio.

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: VIMONSES et al., (2009).

2.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma expressão empírica expressa pela Equação (3) (FREUNDLICH, 1907) utilizada para os casos em que a energia de adsorção varia em função da área coberta da partícula.

$$qe = K_F \cdot (C_e)^{1/n_F} \quad (3)$$

Onde:

K_F = constante de Freundlich, (L/g)

C_e = concentração da fase líquida no equilíbrio, (g/L)

n_F = constante que indica a intensidade de adsorção ($n_F > 1$ isoterma favorável; $n_F \leq 1$ isoterma desfavorável).

2.4 TESTE DE ESTAMPARIA

No presente trabalho será utilizada a estamparia de tecidos de algodão como teste da dispersão da argila resultante dos processos de modificação superficial da mesma.

2.4.1 Pasta de Estampagem

A pasta de estamparia tem a função de manter dispersos os pigmentos utilizados para dar cor ao produto têxtil estampado. A viscosidade é um dos parâmetros que influencia a qualidade do produto estampado, podendo resultar em maior fluidez da pasta, para baixos valores da mesma, difundindo-se para o tecido além dos contornos do desenho, ou resultando em falha na cobertura da área do desenho, para elevados valores de viscosidade. Os principais critérios de qualidade do produto estampado, segundo Araújo e Castro (1987) são os seguintes:

- nitidez e finura dos desenhos e contornos,
- penetração,
- uniformidade,
- rendimento colorístico,
- solidez das cores (aos vários agentes, sendo de salientar a solidez à lavagem e a solidez à fricção),
- sincronização das cores,
- toque do tecido.

Na Tabela 5 encontram-se os principais aditivos utilizados nas pastas de estamparia e suas funções.

Tabela 5 - Principais aditivos utilizados nas pastas de estamperia, com as funções e características químicas de cada um.

Produto	Função	Base química
Espessante	Aumenta a viscosidade da tinta, impedindo a migração para outras regiões. Confere características reológicas à tinta.	Alginato, carboximetilcelulose, polímeros acrílicos, hidroxietilcelulose.
Corante ou pigmento	Conferem cor ao tecido estampado.	Várias
Emulsionante	Auxiliam a obtenção de altas viscosidades desde que se tenham solventes orgânicos na formulação.	Nonilfenol etoxilado.
Ligante	Proporciona a adesividade dos pigmentos (que não tem afinidade à fibra) por polimerização	Polímeros estirenobutadieno.
Agente Higroscópico	Proporciona que a tinta tenha um mínimo de umidade durante a termofixação para que o corante tenha uma transferência da tinta para a fibra.	Ureia.
Regulador de pH	Proporciona o pH ideal de reação do corante com a fibra, ou para polimerização do ligante, na estamperia com pigmentos.	Carbonato de sódio, hidróxido de amônio, trietanolamina.
Antiespumante	Evita a formação de espuma e bolhas na preparação da tinta e na estamperia.	Emulsões de silicones; hidrocarbonetos alifáticos.
Amaciantes	São usados para melhorar o toque final de estampas feitas com pigmentos.	Emulsões de silicones.

Fonte: Araújo e Castro (1987).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os equipamentos e as metodologias utilizados para a caracterização da argila caulínica selecionada, para os ensaios de modificação superficial, testes de adsorção, assim como para a realização dos ensaios de aplicação de suspensões de argilas em estamparia de tecidos de algodão.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Argila caulínica

A argila caulínica utilizada no experimento foi cedida pela empresa Paraná Minerações Ltda., localizada em Tijucas do Sul - PR e possui as características apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados característicos da argila caulínica fornecidos pela empresa Paraná Mineração Ltda.

Características organolépticas	
Aspecto	Pó
Cor in natura	Roxo
Cor moída	Roxo
Odor	Característico
Características físicas	
Distribuição granulométrica em suspensão (diâmetro médio)	15,00 μm
Perda por dessecação	Max. 6,00 %
% Material orgânico	2,00
Análise Química	
% SiO ₂	48,00 - 62,00
% Fe ₂ O ₃	5,50 - 10,00
% CaO	Máx. 0,05
% P ₂ O ₅	Max. 0,05
% Al ₂ O ₃	15,00 - 26,00
% Na ₂ O	Max. 0,15
% TiO ₂	1,00 - 1,65
% MgO	1,20 - 2,00
% K ₂ O	3,50 - 6,00
Análise Microbiológica	
Contagem de bactérias	< 100 UFC g ⁻¹
Contagem de bolores e leveduras	< 100 UFC g ⁻¹
Pesquisa de coliformes totais	Ausência
Pesquisa de <i>Clostridium sp</i>	Ausência

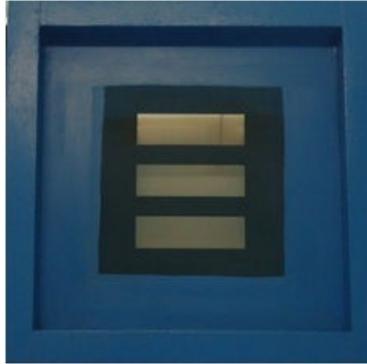
Fonte: Paraná Mineração (2011).

3.1.2 Estamparia

3.1.2.1 Estampagem em Quadro Plano

O quadro plano utilizado na estamparia possui retângulos vazados de 13,5 x 4,0 cm, como mostra a Figura 6.

Figura 6 - Quadro plano para Estampagem.



Fonte: Autor

3.1.2.2 Pasta base de Estampagem

A pasta utilizada para estamparia foi cedida por uma empresa de Santa Catarina e tem como base um ligante, amônia (regulador de pH), emulgador (composição principal – ésteres de sacarose) e água.

3.1.3 Material Têxtil

O tecido têxtil utilizado para os ensaios de estamparia foi o tecido de algodão felpudo, possuindo as seguintes características:

- Tipo de fio: 16/1 Urdume de cima, 14/1 Urdume de baixo e 14/1 trama;
- Gramatura: 265 g/m²;
- Processo de alvejamento: Realizado a base de soda cáustica e peróxido de hidrogênio com repouso no vaporizador em torno de 10 minutos;
- Aplicação de branco óptico por foulardagem.

3.1.4 Agentes Tensoativos utilizados no Processo de Modificação Superficial - Oclusão na Argila Caulínica

3.1.4.1 Tensoativo Catiônico

O tensoativo catiônico (TC) utilizado para a modificação da superfície da argila foi o Brometo de Cetil Trimetilamônio (CTAB) da

empresa VETEC Química Fina. O tensoativo CTAB possui fórmula molecular $C_{19}H_{42}BrN$ e massa molar de 364,46 g/mol.

3.1.4.2 Tensoativos Não iônicos

Os tensoativos não iônicos utilizados para a modificação da superfície da argila foram o umectante comercial Sidertex U 51 da empresa Siderquímica denominado como tensoativo não iônico 1 (TN1), com as características fornecidas pelo fabricante pela ficha técnica do produto (Tabela 7) e o tensoativo não iônico 2 (TN2) foi o Triton X-305 da empresa Sigma-Aldrich. O tensoativo Triton X-305 possui fórmula molecular $C_{74}H_{144}O_{31}$ e massa molar de 1502 g/mol.

Tabela 7 - Características Físico-Químicas do tensoativo não iônico.

Características Físico-Químicas	
Aspecto	Líquido
Cor visual	Incolor à levemente amarelo
Caráter iônico	Não iônico
pH solução 10 %	6,0 – 7,0
Solubilidade em água	Dissolve em água com leve agitação
Compatibilidade	Produtos aniônicos, catiônicos e não iônicos
Densidade	0,960 - 0,990 g/cm ³

Fonte: Siderquímica.

3.1.4.3 Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos utilizados para a modificação da superfície da argila foram o Resisperse SW 40 da empresa Resinac denominado como tensoativo aniônico 1 (TA1), com as características apresentadas na Tabela 8 e o tensoativo aniônico 2 (TA2) foi o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) da empresa VETEC Química Fina. O tensoativo SDS possui fórmula molecular $C_{12}H_{25}NaSO_4$ e massa molar de 288,38 g/mol.

Tabela 8 - Características do tensoativo aniônico.

Características	
Aspecto Físico	Líquido acastanhado
Caráter iônico	Aniônico
pH (tal qual)	9,5 – 10,5
Densidade	1,2 g/cm ³
Solubilidade	Dissolúvel em qualquer proporção em água fria ou quente

Fonte: Resinac.

3.1.5 Amaciante

O amaciante utilizado para o acabamento do tecido de algodão foi o ADASIL® ULTRA WET numa concentração de 5 % (v/v) com características apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Características do amaciante.

Características	
Composição	Micro emulsão de silicone hidrofílico
Caráter iônico	Ligeiramente catiônico
Aspecto físico	Líquido transparente a levemente opalescente

Fonte: Adasil.

3.1.6 Rama

O equipamento utilizado para secagem do tecido estampado foi a RAMA da marca Mathis, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Equipamento de secagem RAMA.



Fonte: Autor

3.1.7 Foulard

A impregnação do amaciante é dada com a aderência da solução sobre os rolos no tecido de algodão. Para impregnação do amaciante no tecido estampado foi utilizado o equipamento Foulard da marca Mathis como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Equipamento de impregnação Foulard.



Fonte: Autor

3.1.8 Viscosímetro

As análises de viscosidade foram realizadas no equipamento viscosímetro rotacional, marca ViscoTester ThermoHaake, modelo VT 6L (Figura 9). Diferentes tipos de discos, também chamados de *spindles* ou fusos, podem ser conectados ao aparelho para o ajuste da faixa de operação requerido pelo fluido de teste. Os *spindles* têm por finalidade medir a resistência imposta pelo fluido, cuja viscosidade se deseja medir, ao movimento rotacional destes acessórios.

Figura 9 - Viscosímetro ViscoTester ThermoHaake e Spindle L4.



Fonte: Autor

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Caracterização da Argila Caulinítica

A caracterização físico-química das amostras de argila foi realizada através das seguintes análises: potencial zeta e ponto de carga zero, difração de raios-X, grupos funcionais de superfície (espectroscopia de infravermelho), área superficial, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.2.1.1 Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero

Avaliou-se a estabilidade coloidal das partículas de argila, caulínica pura e tratada com substâncias químicas auxiliares, através do potencial zeta (ζ), a fim de verificar o comportamento de agregação do sistema. Foram preparadas dispersões aquosas de 0,5 % de agentes tensoativos e 1 % de argila. Utilizou-se o aparelho Zetasizer Nano ZS da Malvern Instruments, localizado no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC.

3.2.1.2 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X (DRX) na forma de pó foram realizadas em um difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO MPD equipado com um goniômetro vertical de 240 mm de raio e um detector linear com abertura de $2,122^\circ$ (Xcelerator). A radiação utilizada foi $K\alpha$ de um tubo de cobre (Cu) ($1,5418 \text{ \AA}$), operando a 45 kV e 40 mA. As amostras foram medidas entre ângulos 2θ de 8° a 80° , com passos de aproximadamente $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 100 s por passo. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente. Este equipamento está localizado no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da UFSC. A análise de dados foi feita usando a Lei de Bragg e considerando a posição de máximo dos picos dos padrões de difração.

3.2.1.3 Determinação dos grupos funcionais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os ensaios de espectroscopia na região do infravermelho permitem conhecer os grupos funcionais presentes na superfície da argila. A preparação das amostras consistiu em macerá-las até a obtenção de um pó fino, em seguida, adicionou-se KBr e homogeneizou-se a mistura. Em seguida, produziu-se uma pastilha da amostra que foi colocada no aparelho para a análise. Os espectros foram obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} em um equipamento FT-IR Perkin Elmer modelo 16PC, localizado na Central de Análises do Departamento de Química - UFSC.

3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite obter dados sobre a morfologia e tamanho das partículas, além de possuir uma sonda de raios-X que permite analisar qualitativamente (por espectroscopia de energia dispersiva – EDS) a composição química das amostras de argila caulínica. O equipamento usado nessa tese para a Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) foi um JEOL JSM-6390LV, localizado no Laboratório Central e Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

3.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Em geral, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão permitem determinar características morfológicas de dispersões de argila, tais como a uniformidade e a presença de tactoides. O equipamento usado nessa tese foi um JEM-1011 TEM, localizado no Laboratório Central e Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

3.2.1.6 Ensaio de Inchamento de Foster

A capacidade de intumescimento da argila caulínica foi avaliada em água através do ensaio de inchamento de Foster, seguindo a metodologia descrita por Foster (1953). O ensaio consistiu em utilizar uma proveta graduada de 100 mL com água destilada e um grama de argila caulínica seca. Pequenas quantidades individuais de mais ou menos 0,10 g de argila foram adicionadas à proveta contendo 100 mL de água destilada. A massa de argila adicionada na proveta foi deixada em repouso por 24 horas e assim, observou-se seu inchamento em unidade de mL/g (FOSTER, 1953).

3.2.2 Propriedades Reológicas

3.2.2.1 Viscosidade da pasta base

Os ensaios de viscosidade foram realizados no viscosímetro rotacional, marca ViscoTester ThermoHaake, modelo VT 6L (Figura 7) com o *spindle* L4. O equipamento está localizado na Central de Análises na Engenharia Química da UFSC.

As velocidades de rotação escolhidas para análise foram de 10, 20, 30, 50 e 60 rpm. As médias de viscosidade foram realizadas após 1 min de cisalhamento do *spindle* sobre a pasta, em cada velocidade de rotação selecionada. As diferentes medidas foram realizadas em sentido crescente e decrescente de variação da velocidade de rotação visando à avaliação da histerese, decorrente de uma possível alteração nas propriedades reológicas da pasta, após o período em que a mesma esteve submetida a diferentes taxas de cisalhamento.

3.2.3 Testes com modificação superficial

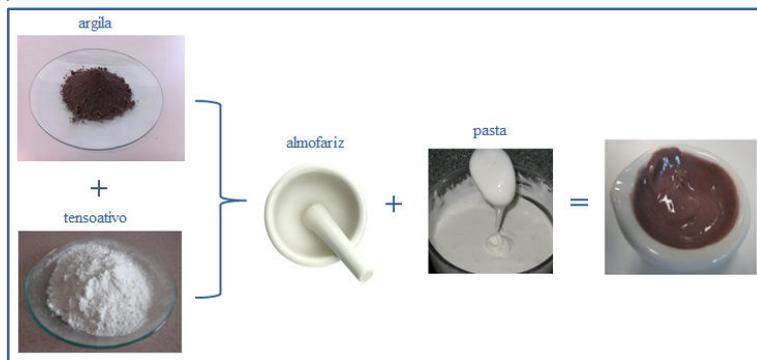
3.2.3.1 Preparação dos Aditivos Químicos Auxiliares

- Tensoativo catiônico em pó e em solução

Os testes de estamperia foram realizados com a argila caulínica juntamente com o tensoativo catiônico CTAB na forma de pó (Tabela 10) e em solução (Tabela 11). Foram realizadas as estampas em duas condições distintas:

a) *Tensoativo em pó*: Mistura argila + tensoativo em pó e depois acrescenta à pasta de estampar (Figura 10).

Figura 10 – Esquema de preparo da pasta de estampar a partir do tensoativo em pó.



b) *Tensoativo em solução*: Solução 0,1 M. Mistura argila + solução de tensoativo e depois acrescenta à pasta de estampar (Figura 11).

Figura 11 - Esquema de preparo da pasta de estampar a partir da preparação da solução de tensoativo.



As Tabelas 10 e 11 expressam as condições dos ensaios firmadas em testes do tensoativo catiónico na forma de pó e em solução, respectivamente.

Tabela 10 - Ensaios de estampagem com CTAB em pó.

Ensaio	Argila (g)	Tensoativo (g)	Pasta (g)	T/P (%)	T/A (%)	A/P (%)
1	0,1	0,1	10	1	100	1
2	0,1	0,5	10	5	500	1
3	0,1	1	10	10	1000	1
4	0,5	0,1	10	1	20	5
5	0,5	0,5	10	5	100	5
6	0,5	1	10	10	200	5
7	1	0,1	10	1	10	10
8	1	0,5	10	5	50	10
9	1	1	10	10	100	10

A: argila, T: tensoativo, P: pasta

Tabela 11 - Ensaios de estampagem com CTAB (solução mãe de 0,1 M).

Ensaio	Argila (g)	Tensoaivo		Pasta (g)	T/P (%)	T/A (%)	A/P (%)
		mL	g				
1	0,1	0,1	0,0036	10	0,036	3,6	1
2	0,1	0,5	0,0183	10	0,183	18,3	1
3	0,1	1	0,0365	10	0,365	36,5	1
4	0,1	1,5	0,0548	10	0,548	54,8	1
5	0,5	0,1	0,0036	10	0,036	0,72	5
6	0,5	0,5	0,0183	10	0,183	3,66	5
7	0,5	1	0,0365	10	0,365	7,20	5
8	0,5	1,5	0,0548	10	0,548	10,96	5
9	1	0,1	0,0036	10	0,036	0,36	10
10	1	0,5	0,0183	10	0,183	1,83	10
11	1	1	0,0365	10	0,365	3,65	10
12	1	1,5	0,0548	10	0,548	5,48	10

A: argila, T: tensoativo, P: pasta

- Tensoativo não iônico 1 e aniônico 1

Para ambos, os experimentos foram realizados com duas diluições do tensoativo, 0,5 e 1 %, ou seja, para cada litro de solução, utilizou-se 5 e 10 mL, respectivamente.

Nas Tabelas 12 e 13 são apresentados os ensaios realizados com o tensoativo não iônico 1 (TN1), nas concentrações de 0,5 e 1 %.

Tabela 12 - Ensaios de estampagem (solução mãe 0,5 %).

Ensaio	Argila (g)	Tensoaivo		Pasta (g)	T/P (%)	T/A (%)	A/P (%)
		mL	g				
1	0,1	0,1	0,00049	10	0,0049	0,49	1
2	0,1	0,5	0,00244	10	0,0244	2,44	1
3	0,1	1	0,00488	10	0,0488	4,88	1
4	0,1	1,5	0,00732	10	0,0732	7,32	1
5	0,5	0,5	0,00244	10	0,0244	0,49	5
6	0,5	1	0,00488	10	0,0488	0,96	5
7	0,5	1,5	0,00732	10	0,0732	1,46	5
8	1	1	0,00488	10	0,0488	0,49	10
9	1	1,5	0,00732	10	0,0732	0,73	10

A: argila, T: tensoativo, P: pasta

Tabela 13 - Ensaio de estampagem (solução mãe 1 %).

Ensaio	Argila (g)	Tensoativo		Pasta (g)	T/P (%)	T/A (%)	A/P (%)
		mL	G				
1	0,1	0,1	0,00097	10	0,0097	0,97	1
2	0,1	0,5	0,00488	10	0,0488	4,88	1
3	0,1	1	0,00973	10	0,0973	9,73	1
4	0,1	1,5	0,01463	10	0,1463	14,63	1
5	0,5	0,5	0,00488	10	0,0488	0,976	5
6	0,5	1	0,00973	10	0,0973	1,946	5
7	0,5	1,5	0,01463	10	0,1463	2,926	5
8	1	1	0,00973	10	0,0973	0,973	10
9	1	1,5	0,01463	10	0,1463	1,463	10

A: argila, T: tensoativo, P: pasta

Com o tensoativo aniônico 1 (TA1) os experimentos foram realizados com diluição de 0,5 % (v/v) e as estampas foram realizadas nas condições apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Ensaio de estampagem com solução tensoativo aniônico 0,5 % (v/v).

Ensaio	Argila (g)	Tensoativo		Pasta (g)	T/P (%)	T/A (%)	A/P (%)
		mL	g				
1	0,1	0,5	0,003	10	0,03	3,0	1
2	0,1	1,0	0,006	10	0,06	6,0	1
3	0,1	1,5	0,009	10	0,09	9,0	1
4	1	0,5	0,003	10	0,03	0,3	10
5	1	1,0	0,006	10	0,06	0,6	10
6	1	1,5	0,009	10	0,09	0,9	10

A: argila, T: tensoativo, P: pasta

- Tensoativo não iônico 2 e aniônico 2

Para ambos, os experimentos foram realizados com solução 0,1 M.

3.2.3.2 Funcionalização com Agentes Tensoativos

A funcionalização da argila foi realizada com a adição de agentes tensoativos que têm a finalidade de facilitar a dispersão da argila na pasta de estamparia. Volumes de 0,1; 0,5; 1 e 1,5 mL de soluções de tensoativos são misturados em 0,1; 0,5 e 1 g de argila caulínica seca in natura.

3.2.3.3 Estudo de Adsorção em Batelada

Os ensaios cinéticos e isotermas foram realizados por experimentos de adsorção em erlenmeyers fechados de 250 mL, contendo 100 mL da solução de tensoativo e 0,5 g de argila (5 g/L) por agitação num shaker da marca Dist modelo Dubnoff DI 951, a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) até que o equilíbrio fosse alcançado, ou seja, quando não houvesse mais variação da concentração de tensoativo (Figura 12). Depois de atingir o equilíbrio, as soluções foram separadas por centrifugação e analisadas por um espectrofotômetro. A centrifugação foi realizada por uma centrífuga da marca Jouan modelo Centrifuge B 4i, na velocidade de 5000 rpm por 5 min. O espectrofotômetro ultravioleta utilizado foi da marca Shimadzu, modelo UV mini 1240 conforme Figura 13.

Figura 12 – Esquema dos ensaios cinéticos e isotermas.

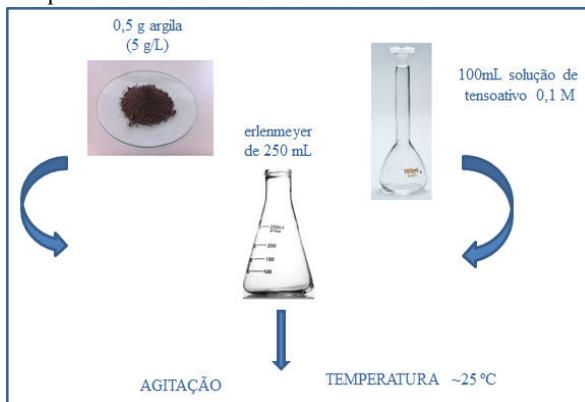


Figura 13 - Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240.



Fonte: Autor

Estudos cinéticos

A taxa de adsorção do tensoativo catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2) na argila caulínica foi estudada na concentração de 3,65 e 3,75 g/L, respectivamente, em intervalos de tempo diferentes (de 10 a 240 min). Nos estudos cinéticos em erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL da solução de tensoativo e 0,5 g de argila (5 g/L), a solução dos tensoativos foi agitada no *shaker* a temperatura ambiente. Após um intervalo de tempo fixo, a argila foi separada e o centrifugado foi analisado para determinar as concentrações residuais dos tensoativos. Experimentos foram continuados durante diferentes períodos até atingir o equilíbrio de adsorção.

Estudos de equilíbrio

No estudo das isotermas de equilíbrio, os experimentos foram realizados apenas com os tensoativos catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2), pois os demais não ocorreram adsorção. Os experimentos foram realizados em duplicata com solução de tensoativos em diferentes concentrações iniciais; tensoativo catiônico (TC) 0,7, 1,8, 3,65, 4,8, 6, e 7,3 g/L e tensoativo não iônico 2 (TN2) 0,75, 2,25, 3,75, 5,25, 6,75 e 8,25 g/L. As soluções foram agitadas com a argila no *shaker* à temperatura ambiente durante 24 h de contato.

Após o equilíbrio, ou seja, quando a concentração do tensoativo não variou mais, as amostras foram centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro ultravioleta. Os dados de equilíbrio q_e (g/g) em função de C_e (g/L) foram ajustados pelos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.2.3.4 Teste de Estampagem

O teste de estampagem foi realizado por quadro plano. O procedimento adotado para a estampagem em quadros planos (Figura 14) é descrito a seguir:

- coloca-se o tecido na mesa;
- coloca-se o quadro sobre o tecido;
- espalha-se a pasta no início do quadro;
- movimenta-se a rasqueta até o lado oposto do quadro, exercendo uma leve pressão sobre o quadro;
- o movimento da rasqueta força a saída da pasta colorida pela área não obstruída da tela, estampando assim o tecido.

Figura 14 - Estamparia em quadro plano.



Fonte: Autor

3.2.3.5 Impregnação do amaciante

A impregnação do amaciante no tecido de algodão estampado foi realizada no equipamento Foulard como ilustra a Figura 15.

Figura 15 - Impregnação do amaciante no tecido de algodão estampado.



Fonte: Autor

3.2.3.6 Secagem do tecido estampado

A secagem do tecido de algodão é realizada na Rama à 100 °C por 5 min após a estampagem e à 100 °C por 3 min após a impregnação do amaciante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA CAULINÍTICA

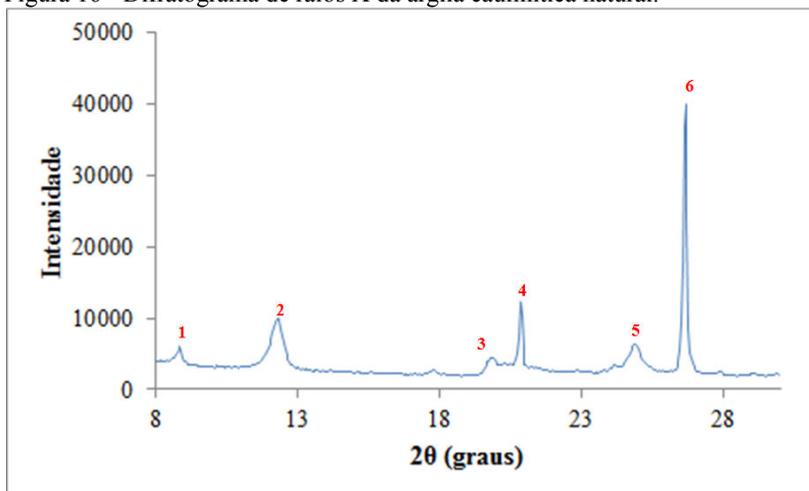
4.1.1 Difração de raios-X

A caulinita, é um argilomineral lamelar com empilhamento de camadas, permite duas possibilidades de reações de modificação, as que envolvem o ancoramento na superfície ou as que abrangem a região interlamelar. A modificação da argila caulinitica utilizando agentes tensoativos resulta num aumento ou diminuição do espaçamento basal.

Através da difração de raios-X foi possível medir a distância interlamelar da estrutura cristalina, bem como é possível determinar se ocorreu expansão ou contração do espaço interlamelar antes e após a intercalação.

O difratograma de raios-X da argila caulinitica natural (Figura 16) apresenta seis picos mais intensos. O espaçamento basal foi estimado usando o pico número 2 que é característico da caulinita (COUCEIRO e SANTANA, 1999; PETKOWICZ, PERGHER e MACHADO, 2004; MARANGON, 2008; SILVA et al., 2010). Esse pico corresponde à distância entre planos (001) da estrutura monoclinica da caulinita. O valor de 7,20 Å obtido para a amostra in natura está próximo aos valores reportados na literatura.

Figura 16 - Difratograma de raios X da argila caulinitica natural.



Na Tabela 15 encontram-se os ângulos 2θ obtidos a partir das posições de máximo dos 6 picos mais intensos do difratograma apresentado na Figura 16. As distâncias interplanares foram calculadas pela Lei de Bragg e a identificação das fases cristalinas presentes foi feita com base nas referências Cordeiro e Désir (2010) e Petkowicz, Perguer e Machado (2004) *apud* Amante (2008).

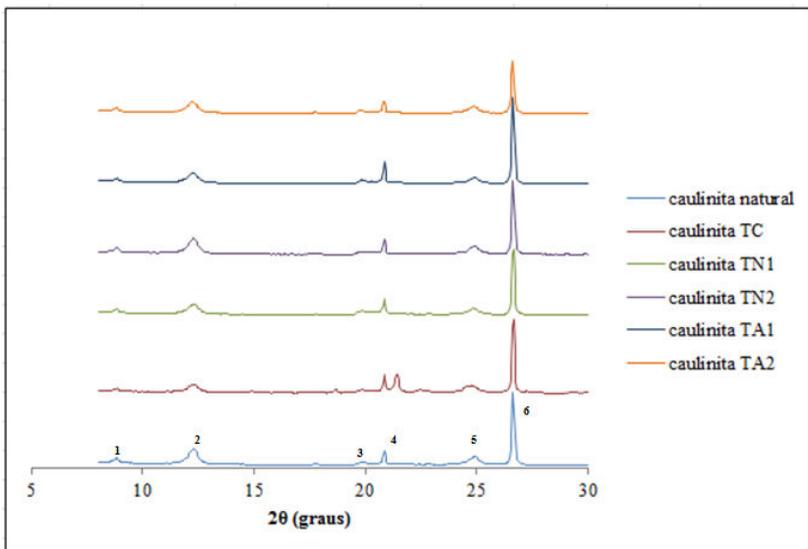
Tabela 15 - Parâmetros da difração de raios-X para a amostra de argila caulinitica natural estudada nessa tese.

2θ (°)	d (Å)	Pico	
8,8763	9,96	1	ilita ¹
12,2854	7,20	2	caulinita ²
19,8556	4,71	3	caulinita ²
20,8583	4,26	4	quartzo ¹
24,9191	3,57	5	caulinita ²
26,6738	3,34	6	quartzo ¹

¹Cordeiro e Désir (2010) e ²Petkowicz, Perguer e Machado (2004) *apud* Amante (2008).

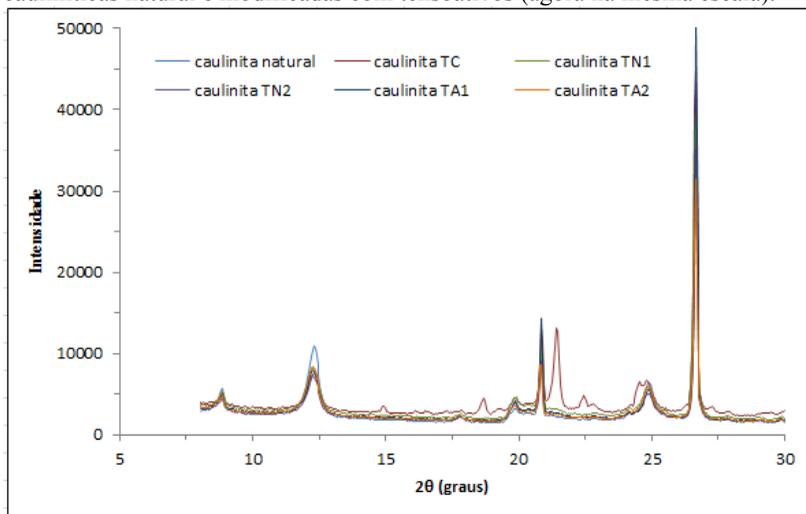
A Figura 17 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras de argilas tratadas com agentes tensoativos. A caulinita foi tratada com cinco diferentes tensoativos, sendo um catiônico, dois não iônicos e dois aniônicos. As moléculas dos tensoativos catiônico (TC), não iônico 2 (TN2) e aniônico 2 (TA2) são conhecidas, enquanto que os tensoativos não iônico (TN1) e aniônico (TA1) são produtos comerciais.

Figura 17 – Difratogramas de raios-X das amostras de argilas caulínicas natural e modificadas com tensoativos.



As Figuras 18 e 19 mostram os mesmos padrões de difração de raios-X das amostras de argilas tratadas com agentes tensoativos, na mesma escala (como medido), evidenciando a diminuição progressiva da cristalinidade da caulinita pela diminuição da intensidade do pico 2, causada pelo tratamento com agentes tensoativos (ÔNAL e SARIKAYA, 2007). Segundo Rodrigues et al. (2007), a alteração desse pico sugere que houve a intercalação das moléculas dos tensoativos entre as lamelas da caulinita.

Figura 18 – Detalhe dos difratogramas de raios-X das amostras de argilas cauliniticas natural e modificadas com tensoativos (agora na mesma escala).



Os difratogramas de raios-X das argilas tratadas contém todos os picos das fases observadas para argila natural, com exceção daquele da amostra tratada com o tensoativo catiônico que apresentou pelo menos 4 outras reflexões importantes no intervalo angular mostrado na Figura 18. Esses picos da amostra caulinita TC, correspondem aos picos de difração do agente tensoativo catiônico, como ilustra a Figura 20. As diferenças nas intensidades relativas do padrão do agente catiônico puro e misturado com argila sugerem uma forte orientação preferencial da fase cristalina do tensoativo quando misturado com a argila.

Figura 19 - Detalhe dos difratogramas de raios-X das amostras de argilas caulínicas natural e modificadas com tensoativos do pico 2 na mesma escala.

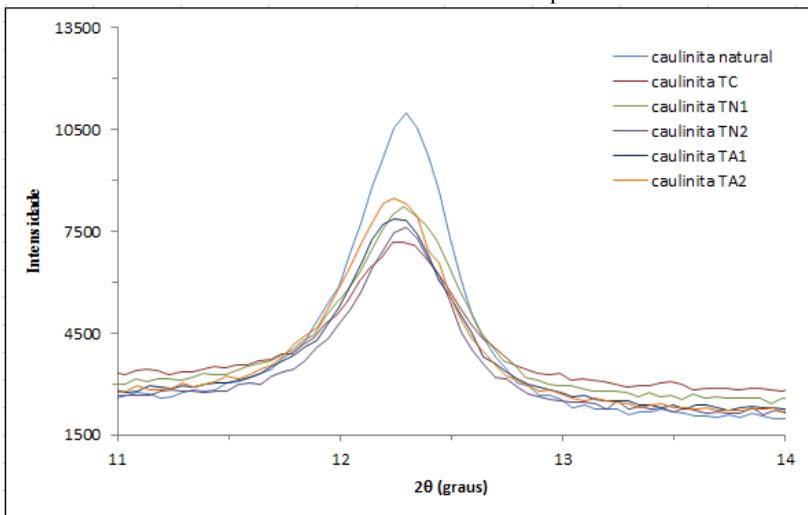
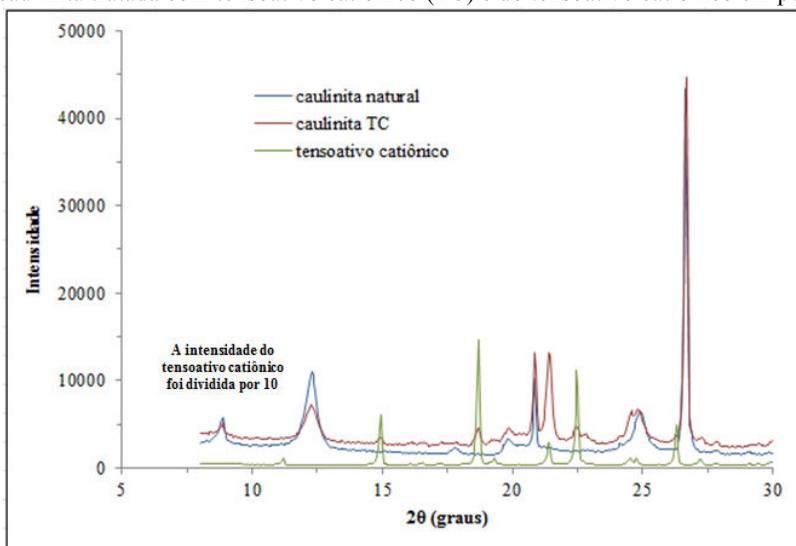


Figura 20 - Difratograma de raios-X das amostras de argila caulinita natural, caulinita tratada com tensoativo catiônico (TC) e do tensoativo catiônico em pó.



A Figura 21 mostra que o padrão de difração de raios-X da amostra de argila caulínica tratada com o tensoativo aniônico 2 tem a mesma estrutura que a caulinita natural, apesar da diminuição das intensidades dos picos 2 (plano (001)), 3 e 5 (também da caulinita), sem apresentar indícios da presença da fase cristalina do tensoativo aniônico 2 quando misturado com a argila. Vale notar que os picos 1 (da illita), 4 e 6 (do quartzo) também foram afetados/reduzidos com o tratamento usando o agente TA2. Essa redução no teor de sílica deve-se, provavelmente, a eliminação de sílica livre na forma de grão de quartzo (RODRIGUES et al., 2007). A variação de distância basal obtida para esse agente aniônico foi a mesma que para o agente TA1, exibindo que a intercalação depende das propriedades da argila e está também relacionada aos ânions presentes no processo (SILVA, 2010).

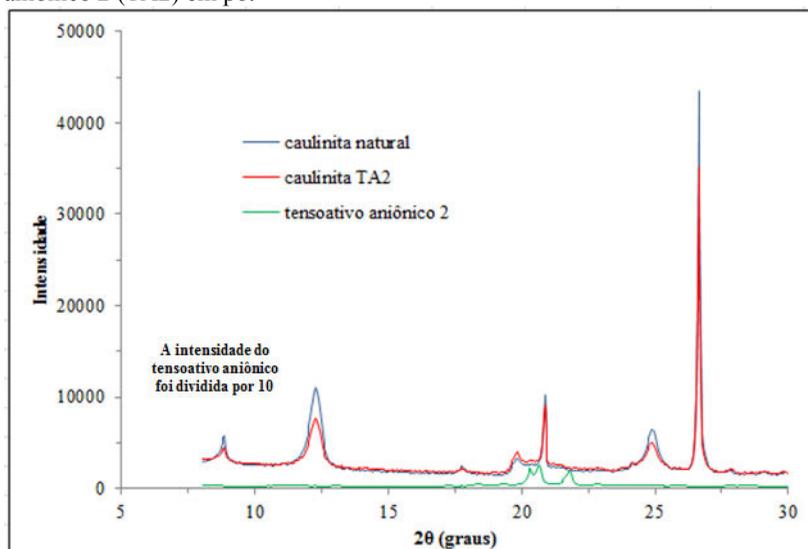
A difração de raios-X aplicada a esse problema científico demonstrou que houve um pequeno aumento na distância basal de aproximadamente 0,5% da caulinita pura para a caulinita tratada com tensoativo catiônico (Tabela 16). Segundo Gardolinski, Wypych e Cantão (2001), uma das maneiras de se aumentar a distância interplanar das caulinitas envolve o uso da caulinita hidratada que pode ser preparada tratando a caulinita organofuncionalizada com alcoóis e/ou água (RAYTHATHA e LIPSICAS, 1985; COSTANZO, CLEMENCY e GIESE Jr., 1980; TUNNEY e DETELLIER 1994a, 1994b).

Em argilas bentonitas, o aumento da distância interplanar pode chegar até 40% com a intercalação de moléculas de sais quaternários de amônio (contendo 12 ou mais átomos de carbono) (RODRIGUES et al., 2007). Apesar de ter sido usado um sal quaternário (CTAB), no presente caso, o aumento foi menor por se tratar de uma argila caulinita. Como as lamelas são ligadas umas as outras através de ligações de hidrogênio, envolvendo os grupamentos Al-OH e Si-O, existe uma dificuldade em promover processos de intercalação em argilas caulinitas (GARDOLONSKI et al. (2001).

Tabela 16 – Posição 2θ do pico característico da argila caulinitica, distância interplanar e variação relativa da distância basal das amostras estudadas nessa tese.

Tratamento	2θ (°)	d_{001} (Å)	d_{001} (%)
Natural	12,2944	7,199	-
TC	12,2353	7,234	0,48
TN1	12,2854	7,204	0,07
TN2	12,2944	7,199	0,00
TA1	12,2443	7,228	0,40
TA2	12,2443	7,228	0,40

Figura 21 - Difratogramas de raios-X das amostras de argila caulinita natural, caulinita tratada com tensoativo aniônico 2 (TA2) e somente o tensoativo aniônico 2 (TA2) em pó.



4.1.2 Potencial Zeta

Avaliou-se o comportamento de agregação das partículas de argila, tratada com diferentes tensoativos através do potencial zeta (ζ), apresentado na Tabela 17. Conforme mostra a Tabela 17, tanto a argila natural quanto as argilas tratadas com tensoativos catiônico e não iônico apresentaram valores de potencial zeta além da faixa de estabilidade

coloidal (-30 mV a +30 mV), conseqüentemente, encontram-se estáveis em solução aquosa.

Tabela 17 - Potencial zeta da argila natural e tratada com tensoativos.

Potencial zeta (mV)	
Natural	-42,3
TC	35,7
TN1	-30,9
TN2	-35,0
TA1	-49,4
TA2	-36,3

A carga negativa já era esperada para a dispersão de argila, pois a hidratação dos cátions intralamelares tornam disponíveis os íons oxigênio e hidroxila das lâminas de silicato e hidróxido, ou ainda, devido à deficiência de cargas positivas, função das substituições isomórficas no retículo cristalino dos argilominerais (SANTOS, 1989; RANGEL, 2006).

Entretanto, o potencial zeta positivo, resultado do tratamento com agente tensoativo catiônico da argila caulínica, conceitua apenas que as partículas migraram do pólo positivo para o pólo negativo (SCHOENHALS, 2006).

Deve-se ressaltar que em todos os casos existem cargas superficiais positivas e negativas, sendo que o balanço entre o número de cargas de um ou de outro tipo é que determina o valor do potencial zeta (ORTEGA et al., 2001). Isso significa que mesmo com um potencial zeta negativo, substâncias químicas com superfície negativa ainda podem encontrar alguns sítios positivos sobre a superfície da argila, onde podem aderir. Entretanto, a barreira de repulsão eletrostática existente torna este efeito mais difícil, favorecendo a adsorção das substâncias químicas com a superfície positiva.

4.1.3 Ponto de Carga Zero

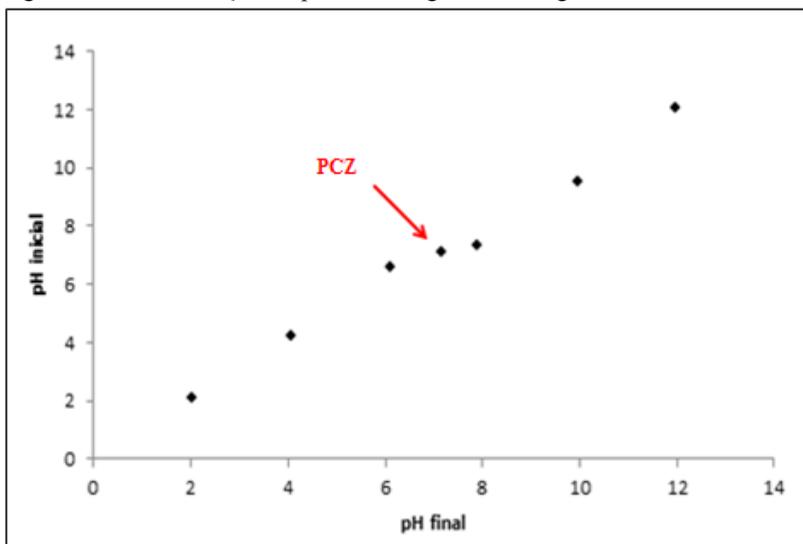
As partículas de argila possuem cargas elétricas superficiais negativas contrabalanceadas por cátions trocáveis, que em suspensão coloidal estável repelem-se mutuamente. Os óxidos de ferro e alumínio são minerais que possuem duplo comportamento porque são anfóteros, ou seja, geram cargas elétricas negativas quando os valores de pH superam o ponto de carga zero (PCZ) e cargas positivas quando os

valores de pH são menores que o PCZ. Quando o pH do meio coincide com o PCZ, a argila flocula-se totalmente e a medida que o pH do meio distancia-se do PCZ a argila tende a se dispersar (PRADO, 2005).

A metodologia empregada para a determinação do ponto de carga zero foi denominada “experimento dos 11 pontos”, e foi descrita por Regalbuto e Robles (2004). Fazendo-se o gráfico de pH final *versus* pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

O resultado obtido para o PCZ foi calculado fazendo-se uma média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, mostrados na Figura 22. O valor encontrado para argila caulinitica foi de 7,0.

Figura 22 - Determinação do ponto de carga zero da argila caulinitica.



4.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) da caulinita natural e da argila com os tensoativos na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ são mostrados nas Figuras 23, 24, 25 e 26. A análise foi realizada apenas

com um tensoativo de cada carga iônica, foram escolhidos os tensoativos: catiônico, não iônico 1 e aniônico 1. Na Tabela 18 estão apresentadas as bandas dos picos mais intensos dos espectros das argilas e respectivas atribuições.

Tabela 18 – Bandas dos picos mais intensos dos espectros de FTIR das argilas e respectivas atribuições.

Bandas das argilas (cm ⁻¹)				Atribuição
Natural	TC	TN1	TA1	
3697	3697	3697	3696	O-H ¹
3620	3619	3620	3619	O-H ^{1,2}
-	2918	-	-	C-H ³
-	2850	-	-	CH ₂ ⁴
1032	1032	1033	1032	Si-O-Si ^{5,6}
1009	1008	1009	1008	Si-O-Si ^{5,6}
912	912	913	912	Al-O-H ⁶
537	537	538	538	Si-O-Al ⁷
470	469	470	470	O-Si-O ⁸

¹Kristóf (1997), ²Monteiro (2007), ³Sonai (2012), ⁴Brum (2010), ⁵Tari et al. (1999), ⁶Deng, White e Dixonal (2002), ⁷Koyuncu et al. (2007) e ⁸Marangon (2008).

No espectro oriundo da amostra de caulinita natural (Figura 23) observamos que a banda em 3697 cm⁻¹ é mais intensa do que a banda apresentada em 3620 cm⁻¹. Considerando que a banda na região de 3697 cm⁻¹ está relacionada com os estiramentos das hidroxilas internas da superfície da lamela de caulinita, a diminuição na intensidade desta banda esta relacionada a um menor espaço para as vibrações e estiramentos de seus grupos de átomos e ligações, desta maneira é possível relacionar que as moléculas dos tensoativos interagem com estas hidroxilas externas da matriz lamelar e não com as hidroxilas internas (OLIVER e PHARR, 1992; LEPIENSKI e FOERSTER, 2003).

Os espectros das amostras demonstram bandas de vibrações assimétricas nas regiões O-H, Si-O-Si, Al-O-H, Al-O-Si e Si-O que caracterizam a presença de caulinita. Segundo Grim (1968) pequenas variações nas posições e nos formatos das bandas podem ser observadas nos espectros das Figuras 24, 25 e 26, que vão evidenciar deformações ou mudanças estruturais na rede cristalina da caulinita, por exemplo, quebra de ligações na superfície. De modo geral, é necessário analisar cada parte do espectro, principalmente, a região O-H onde ocorre a

maior variação devido às interações com as moléculas de água e/ou ligações de hidrogênio.

Na faixa entre 3697-3620 cm^{-1} , a caulinita apresenta três bandas de vibrações O-H de deformações axiais dos grupos hidroxilas, localizadas em 3697, 3652 e 3620 cm^{-1} . Segundo Kristóf (1997), quatro bandas em 3700, 3685, 3669 e 3652 cm^{-1} são atribuídas às vibrações O-H que estão localizadas na superfície da folha octaédrica chamadas de hidróxidos externos ou de hidróxidos superfície interna. Em 3620 cm^{-1} a vibração é atribuída ao grupo O-H interno que fica localizada no plano comum dos oxigênios apicais da folha tetraédrica (Monteiro, 2007).

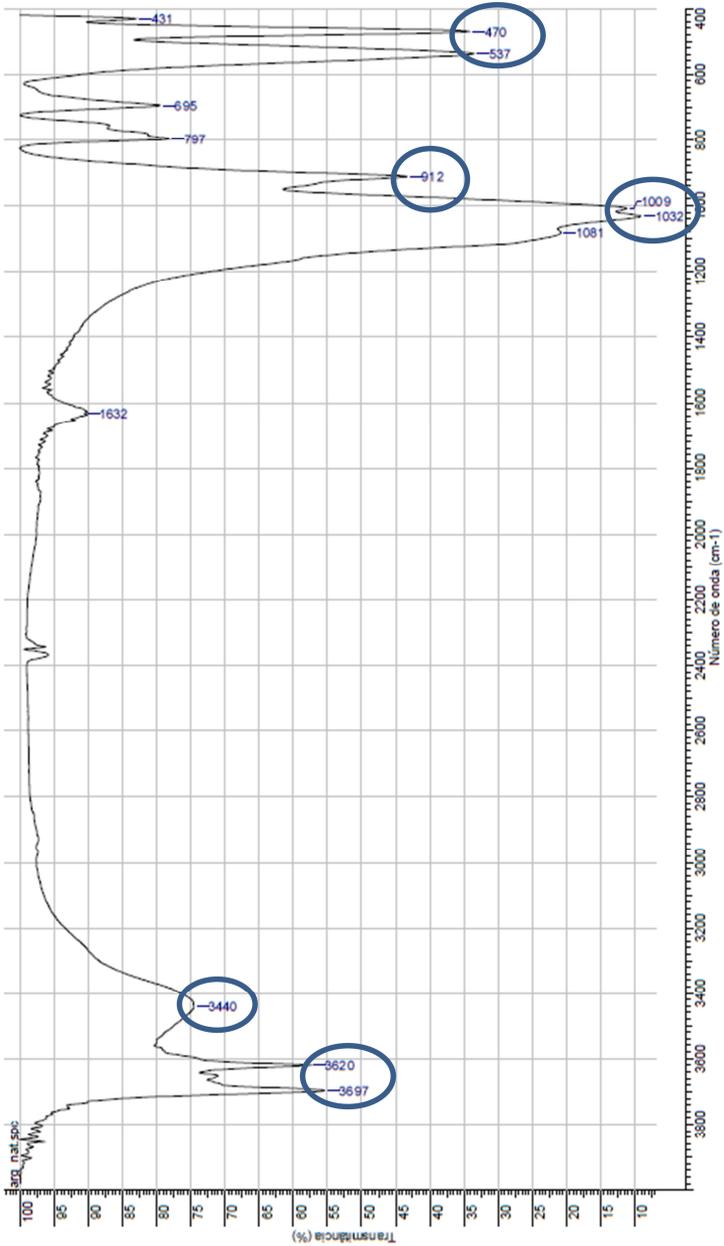
Para a caulinita, as deformações axiais Si-O-Si se manifestam na faixa de 1000- 1130 cm^{-1} . De acordo Tari et al. (1999) e Deng, White e Dixonal (2002), nesse intervalo, existem três bandas de deformações axiais, uma em torno de 1115 cm^{-1} atribuída à vibração Si-O apical do plano comum existente entre as folhas tetraédrica e octaédrica (KOYUNCU et al., 2007) e, outras duas em 1032 cm^{-1} e 1009 cm^{-1} que se referem às vibrações de estiramento Si-O-Si do plano interno da folha tetraédrica.

De acordo Shoval et al. (1999), a posição da banda de estiramento Si-O apical varia conforme o tamanho da partícula de caulinita. Grim (1968) afirma que partículas grandes só ocorrem quando a vibração se apresenta em torno de 1081 cm^{-1} , enquanto que partículas finamente divididas são observadas próximo de 1109 cm^{-1} . De modo geral, as bandas de estiramento Si-O apical das amostras estão deslocadas para maiores frequências, o que indica a presença de partículas finamente divididas.

Segundo Deng, White e Dixonal (2002), a faixa que compreende 900-700 cm^{-1} , a caulinita apresenta duas bandas de vibrações O-H: uma de deformação angular em 912 cm^{-1} (Al-O-H) e outra proveniente de deformação translacional em 797 cm^{-1} (-O-H). Para Frost et al. (2002) a banda de deformação angular 912 cm^{-1} corresponde a vibração de hidroxila interna da folha octaédrica de uma caulinita.

De acordo Koyuncu et al. (2007), a região de vibração angular Si-O da caulinita se encontra na faixa de 700-400 cm^{-1} . Nessa região, ocorrem duas bandas de vibrações angulares em 695 e 470 cm^{-1} e uma banda de vibração Si-O-Al em 537 cm^{-1} .

Figura 23 – Espectro de FTIR da caulinita natural.



A capacidade da argila de intercalar substâncias orgânicas depende da composição química de sua superfície. As bandas de vibração do grupo CH_2 (2850 cm^{-1} e 2927 cm^{-1}) são observadas nos espectros da argila intercalada com o tensoativo catiônico (TC) e o tensoativo não iônico 1 (TN1), respectivamente, apesar do segundo pico ser fraco. Além dessas bandas observa-se na amostra da argila tratada com o tensoativo catiônico (TC), a banda 1487 cm^{-1} que corresponde à vibração do grupo CH_3 (Brum 2010). Segundo Sonai (2012), a banda 2918 cm^{-1} encontrada no espectro da argila tratada com tensoativos catiônico, é atribuída a estiramentos assimétricos de ligações C-H alifáticas.

Figura 24 – Espectro de FTIR da caulinita tratada com o tensoativo catiônico (TC).

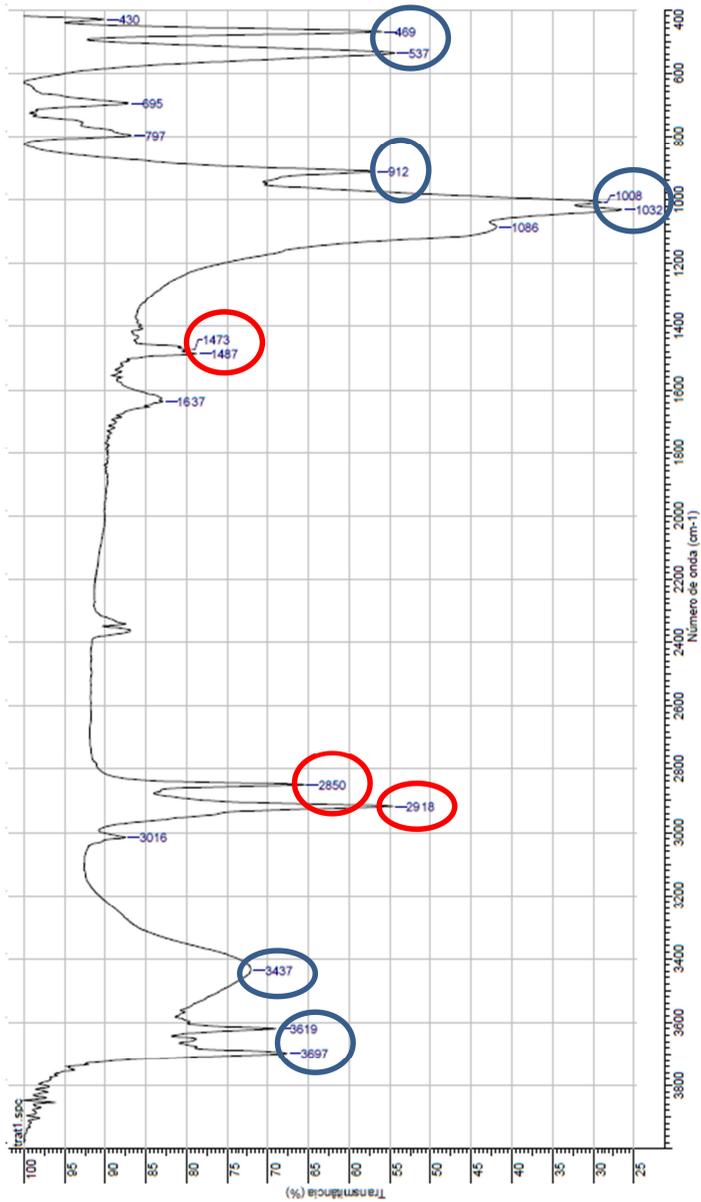


Figura 25 – Espectro de FTIR da caulinita tratada com o tensoativo não iônico 1 (TN1).

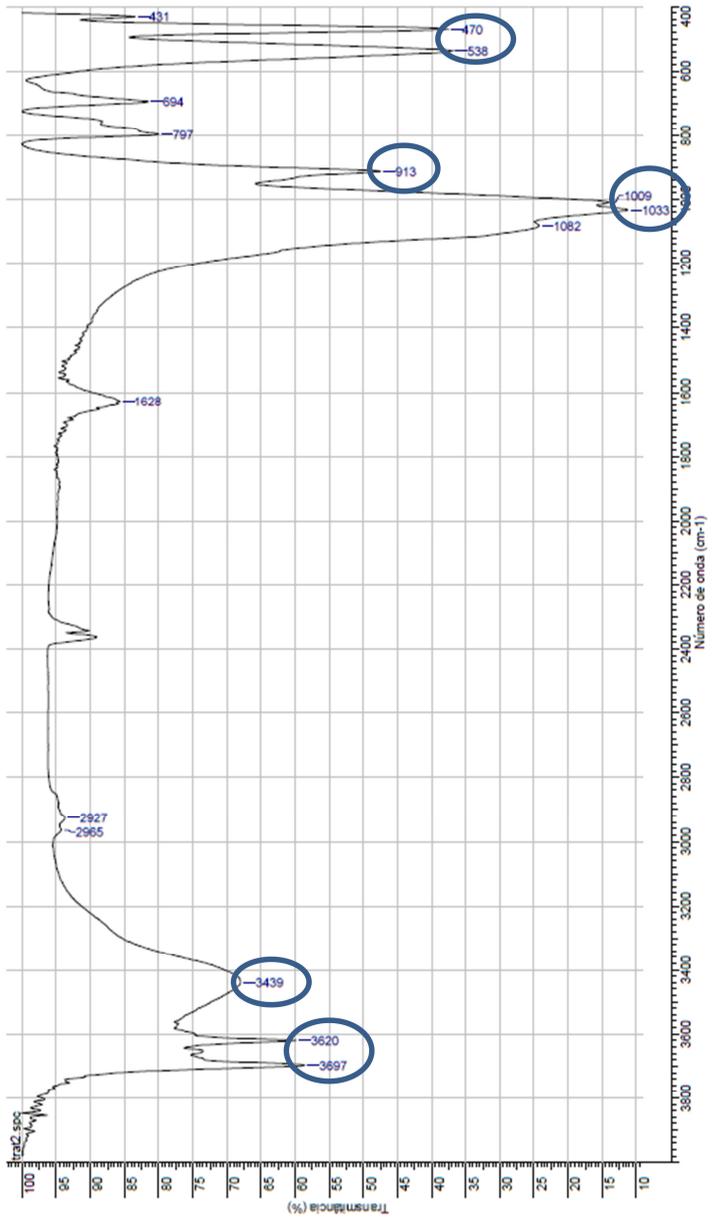
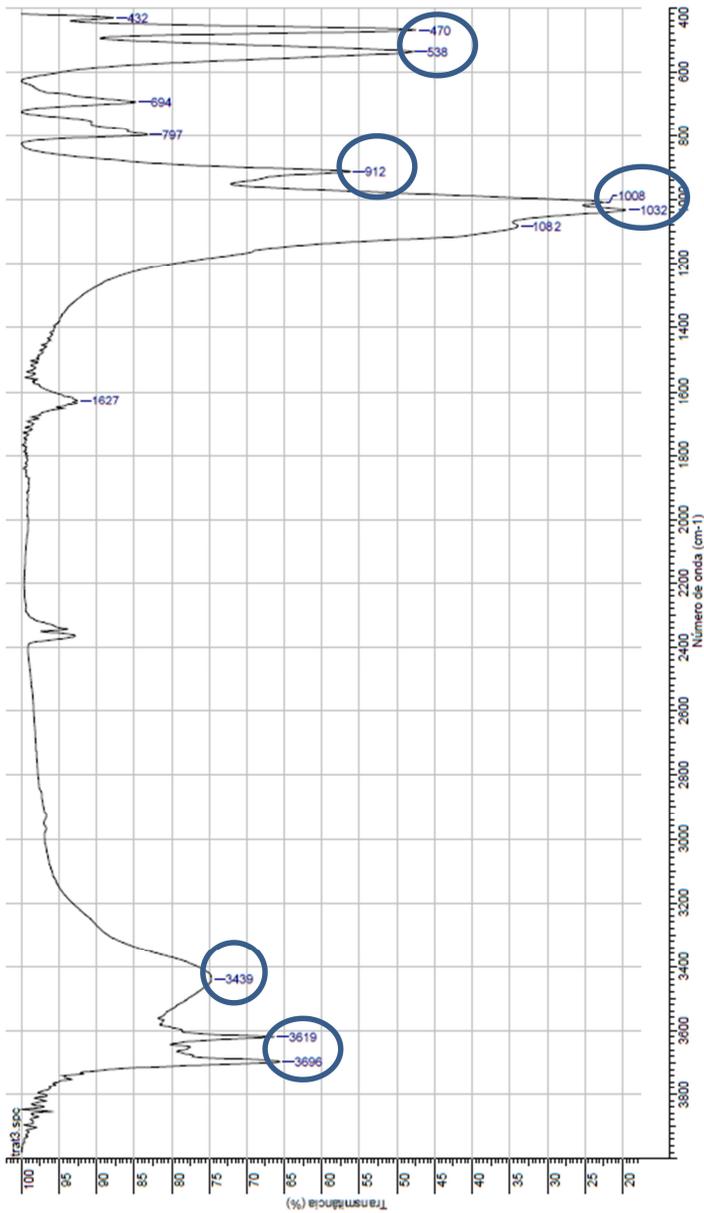


Figura 26 – Espectro de FTIR da caulinita tratada com o tensoativo aniônico 1 (TA1).



Foi possível perceber uma grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros, representados nas Figuras 24 a 26 em relação a caulinita natural (Figura 23). Os espectros na região do infravermelho das argilas com tensoativos são bastante semelhantes com relação às absorções relativas à estrutura inorgânica característica do argilomineral caulinita. No entanto, nos espectros de infravermelho das argilas com tensoativos, verificou-se o aparecimento de novas bandas principalmente na amostra derivada do tratamento com o tensoativo catiônico.

Em todas as amostras visualizou-se uma banda próxima a 3440 cm^{-1} , sendo atribuída às vibrações do estiramento OH presente na superfície do argilomineral, além da água adsorvida por ligações de hidrogênio encontrados no espaço interlamelar (MADEJOVA, 2003; HERNÁNDEZ-CALDERON, GONZALÉS-HERNÁNDEZ e LUENGO, 1982).

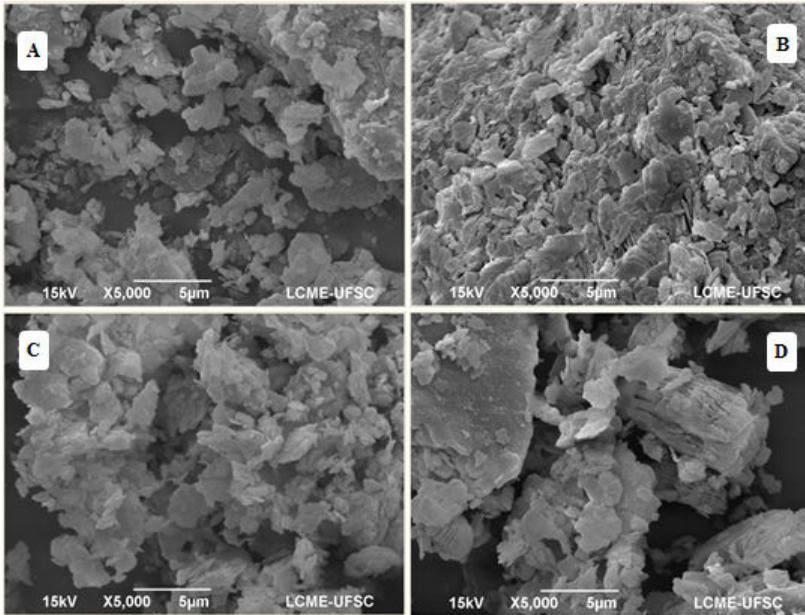
Foi possível perceber uma grande similaridade do conjunto de bandas nos espectros da argila natural e tratada com os tensoativos, contudo, o aparecimento de novas bandas principalmente no espectro da argila tratada com agente tensoativo catiônico, é oriundo do tensoativo assim confirmado também pela difração de raios-X.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para acompanhar a textura e morfologia da argila natural, bem como a possível alteração na textura desta após o tratamento com tensoativos de diferentes cargas iônicas. Observa-se na Figura 27(a), que a estrutura lamelar compacta da caulinita é disposta em blocos de camadas sobrepostas, típicas de argilominerais. Para suas formas tratadas com agentes tensoativos (Figura 27(b), (c) e (d)) é possível verificar que não há alteração na morfologia das partículas, sendo mantido o empilhamento de placas.

A análise foi realizada apenas com um tensoativo de cada carga iônica, foram escolhidos os tensoativos: catiônico, não iônico 2 e aniônico 2.

Figura 27 - Micrografia obtida em MEV com aumento de 5000 x (a) da argila natural, (b) da argila tratada com tensoativo catiônico (TC), (c) da argila tratada com tensoativo não iônico 2 (TN2) e (d) da argila tratada com tensoativo aniônico 2 (TA2).



Contudo, a argila tratada com agente tensoativo catiônico apresentou partículas menores e mais uniformemente distribuídas, enquanto que a amostra tratada com tensoativo aniônico, esses aglomerados de partículas são maiores.

Originalmente os cristais da caulinita se apresentam na forma de cristais pseudo-hexagonais, com as lamelas na forma de pilastras. A maioria dos cristais apresenta cantos definidos e ângulos próximos de 120° característicos da estrutura triclinica da caulinita (FUKAMACHI, 2007).

As Figuras 28 e 29 apresentam os espectros EDS das amostras da caulinita natural e a caulinita tratada com tensoativo catiônico analisadas anteriormente pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através desses espectros identificam-se os elementos químicos presentes nas amostras.

Os picos identificados nas amostras são característicos da argila caulinita, que possui como principais elementos em sua fórmula

química: silício, alumínio, magnésio, ferro e potássio (DIAS, 2010). O pico com maior intensidade é do elemento ouro que está presente nos gráficos, por ter sido utilizado para a preparação das amostras para realização dessa análise.

Figura 28 – Espectro EDS da amostra natural da argila caulinitica.

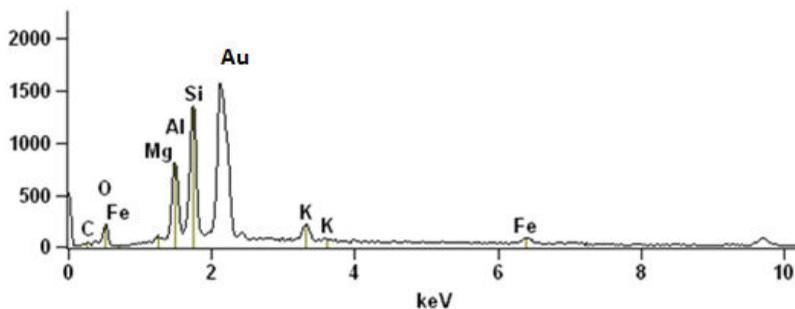
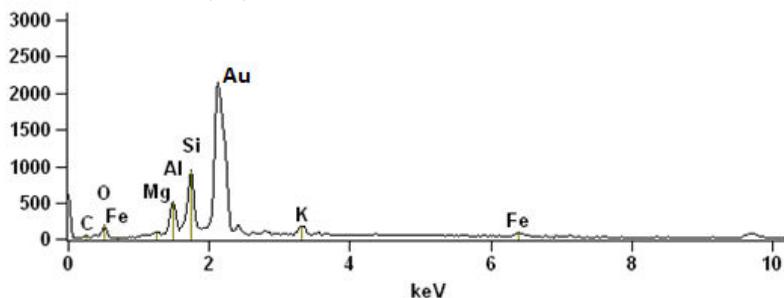


Figura 29 – Espectro EDS da amostra da argila caulinitica tratada com tensoativo catiônico (TC).



4.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 30 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das argilas natural e modificadas. A análise foi realizada apenas com um tensoativo de cada carga iônica, foram escolhidos os tensoativos: catiônico, não iônico 2 e aniônico 2.

As placas de caulinita mostrada na Figura 30 apresentam-se com o perfil hexagonal e com as arestas mal definidas, mostrando partículas lamelares menores de perfil irregular, e bastante aglomeradas.

Entretanto a imagem ilustra que a argila caulínica natural apresenta as lamelas mais aglomeradas que as argilas tratadas com os agentes tensoativos. Porém, o tratamento que apresentou maior delaminação foi com o tensoativo aniônico onde aparecem as partículas mais distribuídas.

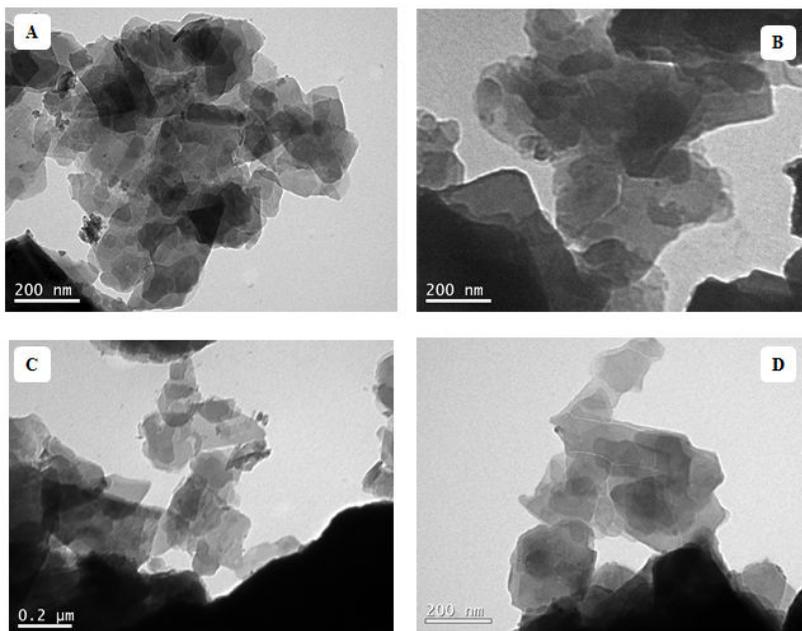
Em geral, a microscopia eletrônica de transmissão mede características de dispersões de argila como a uniformidade e a presença de tactoides. No entanto, por não ser capaz de medir o espaço basal d da argila, é recomendável a combinação com a técnica de difração de raios-X.

Em estudos realizados utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, foi visto que é comum a caulinita apresentar defeitos de empilhamento entre as folhas tetraédricas e octaédricas e defeitos de discordâncias nas folhas e terminação da camada lateral (MA e EGGLETON, 1999; KOGURE e INOUE, 2005).

Segundo Santos (1975; 1992), numa caulinita bem cristalizada, ordenada, existe um empilhamento regular das camadas estruturais. Os ângulos da célula unitária permitem uma sequência de empilhamento em que as unidades estruturais se encontram imediatamente umas sobre as outras. Este tipo de caulinita, bem ordenado e bem cristalizado, não é comum.

Embora o espaçamento das lamelas da argila seja limitado, é possível que partículas maiores se formassem entre as lamelas da argila com o tratamento dos tensoativos (PATAKFALVI e DÉKÁNY, 2004).

Figura 30 - Micrografia obtida em MET das argilas: (a) caulinitica natural, (b) tratada com tensoativo catiônico, (c) tratada com tensoativo não iônico 2 e (d) tratada com tensoativo aniônico 2.



4.1.7 Ensaio de Inchamento de Foster

O fenômeno de inchamento está relacionado com a hidratação das argilas, no entanto, nem todas as argilas incham quando hidratadas. O grupo da caulinita, por exemplo, exibe pouco ou nenhum inchaço na hidratação (FOSTER, 1953).

Avaliou-se a capacidade de intumescimento da argila caulinitica em água através do ensaio de inchamento de Foster. Foi estimado um inchamento de 5 mL/g de argila. Segundo Díaz (1994), valores de inchamento inferiores a 2 mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3 a 5 mL/g como inchamento “baixo”, de 6 a 8 mL/g como inchamento “médio” e acima de 8 mL/g como inchamento “alto”.

As diferenças nas características de inchamento de argilas diferentes podem estar relacionadas com a sua composição química, com o tipo e grau de substituição isomorfa na sua estrutura, e a quantidade e natureza dos seus cátions permutáveis associados. Devido

ao pequeno número de cátions ionizáveis das caulinitas, e à sua situação, nas bordas do floco, e não entre as folhas, a dissociação dos cátions não força as partículas de argila distante nas suas unidades constitutivas e não há expansão em dispersão em água (FOSTER, 1953).

4.1.8 Ensaios de Adsorção

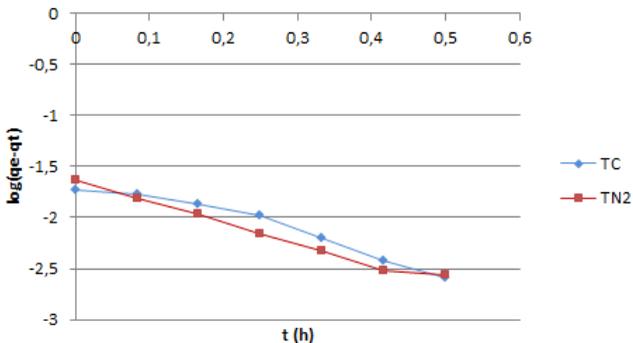
Os ensaios de adsorção serão apresentados apenas para os tensoativos catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2), pois demais não apresentaram resultados satisfatórios.

4.1.8.1 Estudo cinético

Cinética pseudo-primeira ordem

A Figura 31 representa as cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem obtidas para os tensoativos catiônico e não iônico 2.

Figura 31 - Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para o tensoativo catiônico (TC) e tensoativo não iônico 2 (TN2).



Como pode ser observado na Figura 31, a cinética de pseudo-primeira ordem apresentou um comportamento linear para os dois tensoativos analisados, porém, os resultados apresentados na Tabela 19 mostram quantidade de tensoativos adsorvidos ruins. Nesta tabela são apresentados os valores das constantes do modelo pseudo-primeira

ordem para os ensaios de adsorção realizados com tensoativo catiônico (TC) e tensoativo não iônico 2 (TN2), bem como os valores dos coeficientes de correlação e a quantidade de tensoativo adsorvido (q_e g/g).

Tabela 19 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem para os tensoativos catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2).

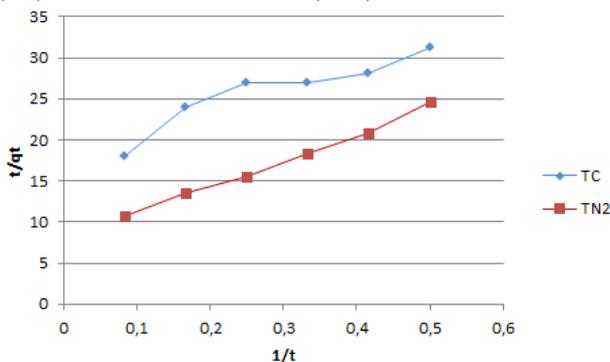
	q_e experimental ($\frac{g_{tens}}{g_{arg}}$)	q_e teórico ($\frac{g_{tens}}{g_{arg}}$)	k1 (L.h)	R^2
TC	0,0185	66,95	3,747	0,9541
TN2	0,0230	87,90	3,813	0,9902

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou valores divergentes para a quantidade de tensoativo adsorvido experimental e teórico. Por essa razão, os dados experimentais das cinéticas, utilizando os dois tensoativos, foram analisados seguindo a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Cinética pseudo-segunda ordem

A Figura 32, representa as cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidas para os tensoativos catiônico e não iônico 2.

Figura 32 - Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o tensoativo catiônico (TC) e tensoativo não iônico 2 (TN2).



Por meio da Figura 32 é possível observar, que para o tensoativo não iônico estudado, a cinética de pseudo-segunda ordem apresentou uma ótima linearidade. A Tabela 20 apresenta os coeficientes de correlação dessas cinéticas.

Tabela 20 – Constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem para os tensoativos catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2).

	q_e experimental ($\frac{g_{\text{tens}}}{g_{\text{arg}}}$)	q_e teórico ($\frac{g_{\text{tens}}}{g_{\text{arg}}}$)	k_2 (L.h)	h_2 ($\frac{g_{\text{tens}} \cdot g_{\text{arg}}}{h}$)	R^2
TC	0,0185	0,03708	40,319	0,0554	0,8658
TN2	0,0230	0,03098	132,478	0,1271	0,9916

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou muito melhor para os dados cinéticos com os dois tensoativos utilizados. Segundo Kumar (2007), embora vários modelos cinéticos estejam disponíveis na literatura, nenhum outro modelo representa tão bem os dados experimentais das cinéticas para todo o tempo de adsorção da maioria dos sistemas. O bom ajuste dos dados experimentais cinéticos para a adsorção torna este modelo amplamente utilizado por diversos pesquisadores para representar diferentes sistemas adsorvente/adsorbato.

A constante K_2 representa a velocidade de adsorção, portanto, quanto maior o valor dessa constante mais rápido ocorrerá a adsorção, logo para os tensoativos estudados, o que ocorre a adsorção com maior velocidade é o tensoativo não iônico 2 (TN2) com valor de K_2 igual a 132,48 L.h.

4.1.8.2 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio são importantes para descrever as interações entre o adsorvente e o adsorbato. Os experimentos para a construção das isotermas foram realizados em batelada. O tempo de equilíbrio para cada isoterma foi previamente estabelecido através das cinéticas de adsorção para os tensoativos e foram ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, foram obtidos através de linearização das Equações (1) e (3), respectivamente, empregando-se Software STATISTICA[®] 7.0 admitindo-se valores iniciais para os três parâmetros até que a convergência fosse alcançada.

Os valores dos parâmetros de ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich para os tensoativos catiônico e não iônico 2 são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Valores dos parâmetros de ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich para os tensoativos catiônico (TC) e não iônico 2 (TN2).

	Modelos cinéticos						
	Langmuir			Freundlich			
	$q_{\text{máx}}$ ($\text{g}_{\text{tens}}/\text{g}_{\text{arg}}$)	K_L (L/g)	R_L^*	R^2	K_F (L/g)	n_F	R^2
TC	0,0506	0,5135	0,7401	0,966	0,0192	2,601	0,937
TN2	0,0363	0,3699	0,8119	0,988	0,0135	3,110	0,951

*Os valores de R_L mostrados na tabela, são para as concentrações iniciais utilizadas para construção das isotermas; 0,683 g/L (TC) e 0,626 g/L (TN2).

Através da análise dos valores da Tabela 21, é possível observar que para o modelo de Langmuir, o valor de $q_{\text{máx}}$ ($\text{g}_{\text{tens}}/\text{g}_{\text{arg}}$) é maior para o tensoativo catiônico do que para tensoativo não iônico 2. Foram obtidos bons coeficientes de correlação linear para os dois modelos, com os valores variando de 0,937-0,988.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado parâmetro de equilíbrio R_L , obtido pela Equação (2). Os valores desse parâmetro para a concentração inicial de 0,683 g/L (TC) e 0,626 g/L (TN2) encontram-se na Tabela 21, e apresentaram valores menores de 1, indicando que as isotermas são favoráveis (VIMONSES et al., 2009).

Para os ensaios realizados com os dois tensoativos, os parâmetros n_F (Freundlich) apresentaram valores entre 1 e 10, o que indica adsorção favorável para os ensaios (FREUNDLICH, 1907).

O uso do tensoativo catiônico para modificar a argila deve-se à sua preferência pelos organocátions que são adsorvidos nas faces negativas da sua superfície em relação aos ânions que se adsorvem nas bordas positivas das partículas de argila. Ao adicionar-se a argila à solução de tensoativo, o organocátion substitui o cátion que está presente inicialmente nas lamelas das argilas (VAN OLPHEN, 1963). Os tensoativos podem ser adsorvidos tanto na superfície externa quanto na superfície interlamelar de uma partícula de argila, porém os experimentos mostraram que a capacidade de adsorção dos tensoativos na argila caulinitica estudada foi muito baixo.

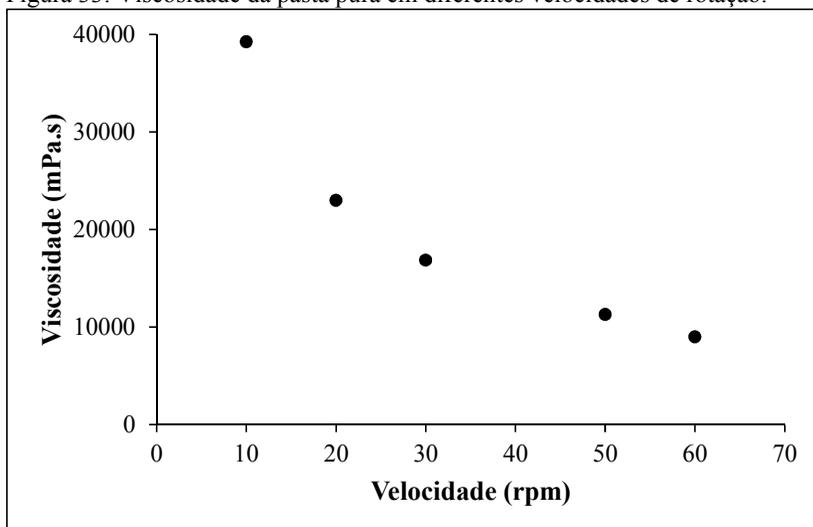
4.2 TESTES DE REOLOGIA DA PASTA

4.2.1 Viscosidade da pasta base

A viscosidade é um dos fatores relevantes no processo de estamparia. A pasta para estampar deve ter alta viscosidade e caráter pseudoplástico, ou seja, sua viscosidade deve diminuir ao se aplicar uma tensão de cisalhamento, o que ocorre na sua aplicação sobre o tecido, e posteriormente deve ter sua viscosidade aumentada novamente para que não haja alastramento dos desenhos (ARAÚJO e CASTRO, 1987).

Foram realizados ensaios de viscosidade da pasta base sem aditivos para posterior comparação. As velocidades de rotação escolhidas para análise foram de 10, 20, 30, 50 e 60 rpm (Figura 33). As médias de viscosidade foram realizadas após um minuto de cisalhamento do *spindle* sobre a pasta, em cada velocidade de rotação selecionada. Para a realização de uma nova medida em uma velocidade diferente, a mostra permaneceu em repouso por um minuto. Além disto, as medidas foram realizadas em sentido crescente e decrescente de variação da velocidade de rotação visando a avaliação da histerese, decorrente de uma possível alteração nas propriedades reológicas da pasta, após o período em que a mesma esteve submetida a diferentes taxas de cisalhamento.

Figura 33. Viscosidade da pasta pura em diferentes velocidades de rotação.



Os fluidos à base de água e argila possuem comportamento dependente do tempo. Este comportamento é conhecido como tixotropia (VAN OLPHEN, 1977).

A tixotropia é causada pela presença de partículas carregadas eletricamente que se encadeiam umas às outras, formando uma matriz rígida. Após um período de repouso, o fluido tixotrópico não escoou, a menos que uma tensão, igual ou superior ao limite de escoamento, seja aplicada (AMORIM, 2003).

4.2.2 Viscosidade da pasta com os aditivos tensoativos

A Tabela 22 apresenta a viscosidade média do teste feito em triplicata, referente às pastas de estamparia com a adição de aditivos tensoativos (0,1 g argila + 1,5 mL tensoativo em 10 g de pasta). Observa-se que a viscosidade da pasta variou em até 30 % sua viscosidade com a adição dos tensoativos. A análise foi realizada apenas com um tensoativo de cada carga iônica, foram escolhidos os tensoativos: catiônico, não iônico 1 e aniônico 1.

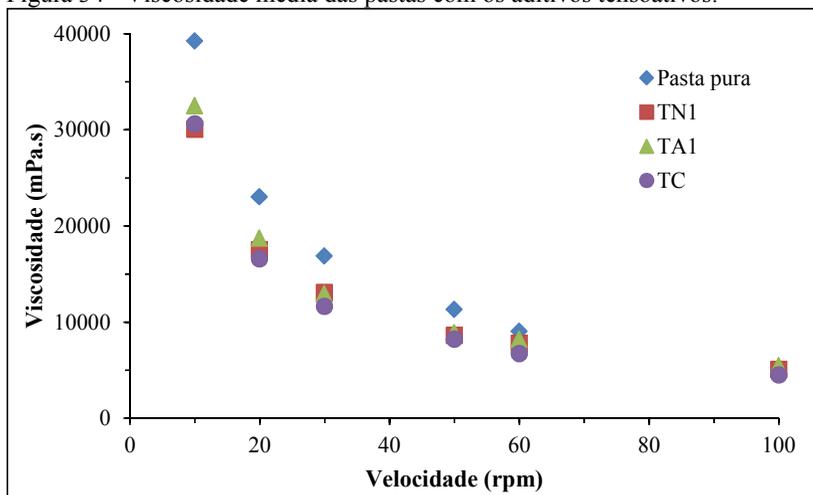
Tabela 22 - Viscosidade média das pastas com os aditivos tensoativos.

Rotação (rpm)	Viscosidade (mPa.s)						
	pura	TC	%	TN1	%	TA1	%
10	39240	30620	22	30070	23	32500	17
20	22990	16580	28	17500	24	18700	18
30	16850	11630	31	13070	22	12900	23
50	11290	8200	27	8610	24	8860	21
60	9000	6700	25	7800	13	8160	9
100	-	4500	-	5050	-	5430	-

*argila tratada com tensoativo catiônico (TC), com tensoativo não iônico 1 (TN1) e com tensoativo aniônico 1 (TA1).

Assim como a Tabela 22, a Figura 34 demonstra o efeito da adição dos tensoativos de diferentes cargas iônicas na viscosidade da pasta de estamperia, comparativamente à pasta sem a adição dos mesmos.

Figura 34 - Viscosidade média das pastas com os aditivos tensoativos.



Confrontando os resultados obtidos com a adição dos aditivos tensoativos e na ausência dos mesmos, verifica-se um decréscimo da viscosidade de aproximadamente 20 % para o tensoativo aniônico, 22 %

para o tensoativo não iônico (com exceção da velocidade de 60 rpm) e 26 % para o tensoativo catiônico.

Os ensaios que serão apresentados a seguir são de natureza exploratória, consistindo em determinar a influência da ação de aditivos tensoativos na dispersão da argila e avaliar os parâmetros cinéticos de adsorção.

Os testes de dispersão serão avaliados pela formação de agregados e consequentes manchas ocasionadas por pontos escuros na estamperia.

De posse destas informações, pretende-se estabelecer a faixa de estudo para os testes de comprovação da oclusão destas moléculas no espaço interplanar dos cristais da argila, formação dos nanocompósitos.

4.3 TESTES COM MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

A estabilização da pasta foi caracterizada pela sua viscosidade, porém para uma melhor visualização dos resultados, foram feitos testes de estamperia.

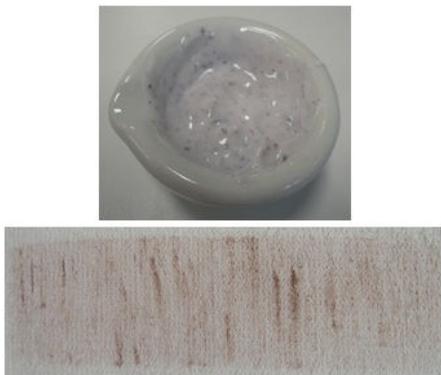
4.3.1 Aplicação na Estamperia

4.3.1.1 Argila in natura na pasta de estampar

Nos ensaios realizados que serão apresentados a seguir foi verificada a influência da interação da argila caulinítica, com diferentes pré-tratamentos e presença de aditivos tensoativos, na dispersão da mesma na pasta para estampar tecidos. Posteriormente, as formulações das pastas foram testadas na estamperia de tecido de algodão, para visualizar os efeitos da dispersão.

Testes preliminares demonstraram que a argila “in natura” não se dispersa na pasta de estamperia, formando aglomerados conforme ilustrado na Figura 35. Neste teste, utilizou-se a composição de 0,1 g (1 %) de argila em 10 g de pasta de estampar. Pode-se verificar a não uniformidade da dispersão, com manchas localizadas em função dos aglomerados de argilas.

Figura 35 - Pasta de estampar com 1 % argila in natura e tecido de algodão estampado.



Este teste de estamparia mostra ser eficiente para avaliar a dispersão de argilas sob diferentes condições de tratamento.

4.3.1.2 Aditivos Químicos Tensoativos

Os testes de estamparia foram realizados apenas com um tensoativo de cada carga iônica, foram escolhidos os tensoativos: catiônico, não iônico 1 e aniônico 1.

Tensoativo catiônico (TC)

Os primeiros ensaios com o tensoativo catiônico CTAB foram realizados utilizando-o na forma de pó e, posteriormente, passou-se a utilizá-lo numa solução 0,1 M com base em ensaios preliminares.

Dos experimentos utilizando tensoativo CTAB em pó, o ensaio (1) (0,1 g argila + 0,1 g tensoativo em 10 g de pasta) foi o único que apresentou uma pasta homogênea e uma estampa uniforme. A dispersão ocorreu rapidamente notando-se uma diminuição na viscosidade da pasta de estampar. A Figura 36 ilustra a pasta desta mistura e a estampa realizada no tecido.

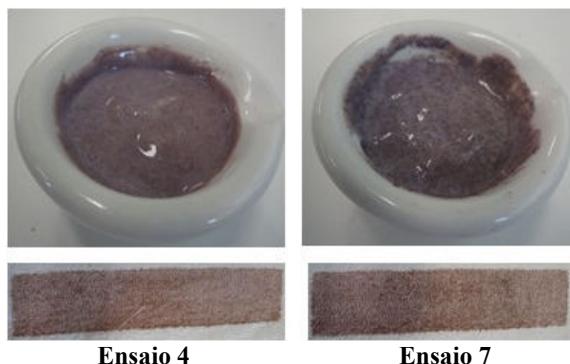
Figura 36 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado com 1 % argila e 1 % tensoativo (0,1 g argila + 0,1 g tensoativo em 10 g de pasta).



O efeito do aumento da quantidade de tensoativo CTAB (ensaios (2), (3), (5), (6), (8), e (9)) resultam em suspensão estável, mas ocasionou a diminuição da viscosidade da pasta, e problemas de solubilidade do CTAB, ocasionando manchas nas estampas pela obstrução dos poros da tela.

Com os ensaios (4) e (7) obteve-se pastas menos viscosas que as anteriores, porém, não ocorreu a dispersão total da argila na pasta de estampar. As estampas resultaram em tecidos manchados (Figura 37).

Figura 37 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado com argila e tensoativo CTAB em pó (ensaio (4) 0,5 g argila + 0,1 g tensoativo e ensaio (7) 1 g argila + 0,1 g tensoativo em 10 g de pasta).



Ensaio 4

Ensaio 7

Visando melhorar a solubilidade do aditivo tensoativo foram testadas adições na forma de solução 0,1 M.

Foram realizados experimentos com dispersão de 1 % de argila e diferentes concentrações de aditivo tensoativo 0,1 M na pasta de estampar.

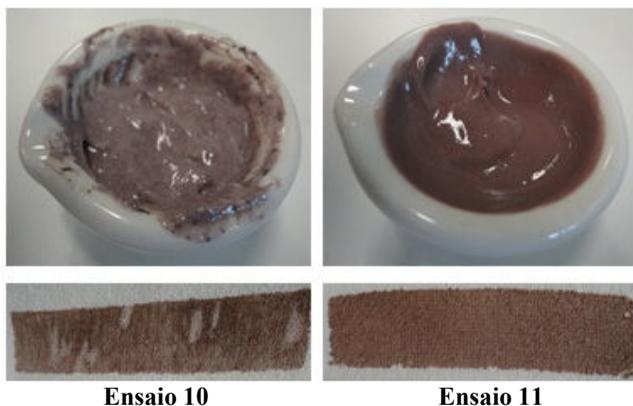
A viscosidade da pasta diminuiu com o aumento da concentração de tensoativo. As estampas do ensaio (1) ao ensaio (3) apresentaram pequenos aglomerados de argila. Nas condições do ensaio (4) ocorreu a completa dispersão da argila na pasta.

Nas condições do ensaio (5), com 5 % de argila sobre a pasta e 0,1 mL de tensoativo 0,1 M a dispersão não foi completa, sendo insuficiente a quantidade de tensoativo.

Com 5 % de argila e 0,5 mL de solução de tensoativo CTAB 0,1 M (ensaio 6), foi possível dispersar a argila e obter uma estampa uniforme. Nas condições do ensaio (7) e (8), com adição de 1 e 1,5 mL de solução de agente tensoativo 0,1 M, apesar da completa dispersão da argila houve uma maior redução da viscosidade da pasta, sendo constatado que a quantidade de CTAB adicionado foi excessiva.

Nas condições do ensaio (9), o volume de tensoativo empregado para dispersar a argila foi insuficiente, devido ao aumento da quantidade de argila. Nas condições do ensaio (10), 10 % de argila e 0,5 mL de tensoativo 0,1 M, a pasta de estampar apresentou grumos de argila, constatando-se a dispersão da argila não uniforme. A dispersão da argila com a concentração de 10 % ocorreu com a adição de 1 mL de solução de CTAB 0,1 M. Este resultado foi observado pela homogeneidade da estampa (Figura 38). Nas condições do ensaio (12), a viscosidade da pasta diminuiu devido ao excesso de CTAB adicionado.

Figura 38 - Pasta de estampar e tecido estampado com 10 % argila e solução de tensoativo CTAB (ensaio (10) 1 g argila + 0,5 mL tensoativo e ensaio (11) 1 g argila + 1,5 mL tensoativo em 10 g de pasta).



Através dos experimentos foi possível observar que a modificação superficial da argila caulinitica com o uso de um tensoativo catiônico teve sucesso na estabilidade da dispersão da argila na pasta de estampar. Com a utilização do agente tensoativo catiônico, foi possível obter homogeneidade tanto na mistura do pigmento na pasta quanto na estampa no tecido.

Tensoativo não iônico 1 (TN1)

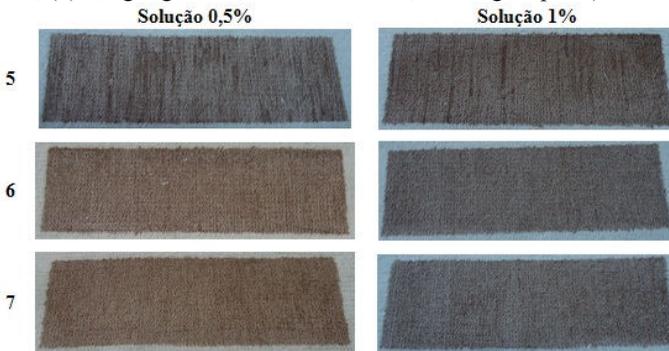
Nos ensaios para a dispersão das argilas foi observada a diminuição da viscosidade com o aumento da concentração do tensoativo não iônico 1 (TN1). As estampas resultantes com adição de 2,5 % de massa de agente tensoativo por massa de argila levaram a completa dispersão da mesma na pasta, resultando em estampas uniformes, sem manchas, como ilustra a Figura 39.

Figura 39 - Tecidos estampados com pasta contendo 1 % argila e tensoativo não iônico 1 (ensaios (1) 0,1 g argila + 0,1 mL tensoativo, (2) 0,1 g argila + 0,5 mL tensoativo, (3) 0,1 g argila + 1 mL tensoativo, (4) 0,1 g argila + 1,5 mL tensoativo, em 10 g de pasta).



Nos ensaios (5), (6) e (7) aumentou-se a quantidade de argila para 5 % sendo os resultados apresentados na Figura 40, para as diluições de 0,5 e 1 % de solução de tensoativo.

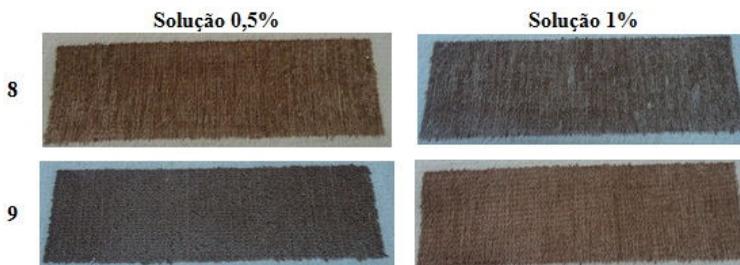
Figura 40 - Tecidos estampados com pasta contendo 5 % argila e tensoativo não iônico 1 (ensaios (5) 0,5 g argila + 0,5 mL tensoativo, (6) 0,5 g argila + 1 mL tensoativo, (7) 0,5 g argila + 1,5 mL tensoativo, em 10 g de pasta).



Verifica-se nesta série de ensaios que o percentual de tensoativo não iônico 1 (TN1) em relação à pasta para dispersar a argila necessita ser superior a apenas 1 % sobre a massa de argila.

Para os ensaios (8) e (9) foi utilizado 10 % de argila foi necessário um volume de 1,5 mL de tensoativo não iônico 1 (TN1) para a completa dispersão, como ilustra a Figura 41.

Figura 41 - Tecidos estampados com pasta contendo 10 % argila e tensoativo não iônico 1 (ensaio (8) 1 g argila + 1 mL tensoativo, (9) 1 g argila + 1,5 mL tensoativo, em 10 g de pasta).



Tensoativo aniônico 1 (TA1)

Nesta bateria de ensaios utilizando-se a razão de 3, 6 e 9 % (m/m) de agente tensoativo aniônico 1 (TA1) em relação à argila, todas as dispersões foram completas. É apresentado o resultado da dispersão utilizando o menor percentual (3 %) na Figura 42.

Figura 42 - Pasta de estampar com 1 % argila mais 0,03 % tensoativo aniônico e tecido de algodão estampado.



Os resultados obtidos no ensaio (4), utilizando a relação mássica de 0,3 % de tensoativo aniônico 1 (TA1) sobre a argila, não foi suficiente para sua dispersão, resultando em uma pasta cheia de aglomerados de argila.

Para os percentuais mássicos de tensoativos aniônicos de 0,6 e 0,9 %, ensaios (5) e (6) respectivamente, a dispersão foi completa (Figuras 43 e 44).

Figura 43 - Pasta de estampar com 10 % argila e 0,6 % (m/m) T/A e tecido de algodão estampado.



Figura 44 - Pasta de estampar com 10 % argila mais 0,9 % tensoativo aniônico e tecido de algodão estampado.



Análise dos Aditivos Tensoativos Utilizados

Visando avaliar de modo comparativo os efeitos dos tensoativos catiônico, aniônico 1 e não iônico 1, tem-se os seguintes resultados.

Nos três primeiros ensaios foi utilizado 0,1 g de argila (1 % sobre a massa de pasta) e variou-se o volume de 0,5; 1 e 1,5 mL de solução de aditivo tensoativo, a partir de soluções mãe de 0,1 M. Todos os ensaios resultaram em dispersões completas da argila na pasta de estamparia e estampas uniformes, sem manchas, como ilustra as Figuras 45, 46 e 47, para os ensaios (1), (2) e (3), respectivamente.

Figura 45 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (1) (0,1 g argila + 0,5 mL tensoativo em 10 g pasta).

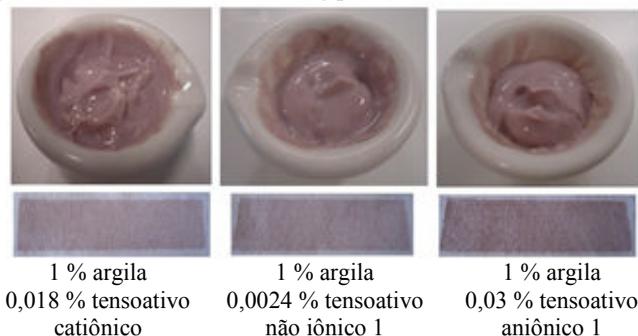


Figura 46 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (2) (0,1 g argila + 1 mL tensoativo em 10 g pasta).

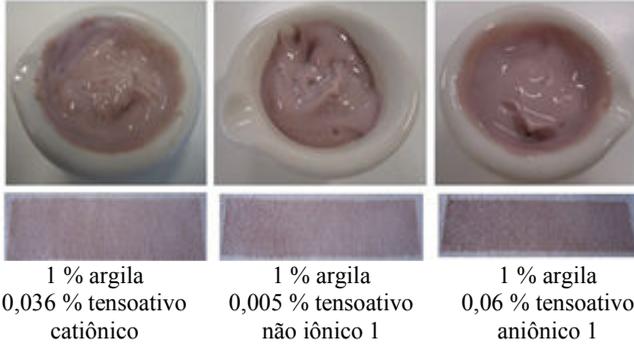
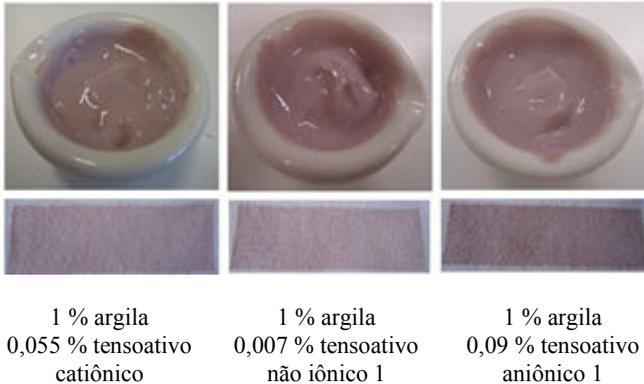


Figura 47 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (3) (0,1 g argila + 1,5 mL tensoativo em 10 g pasta).



Aumentando-se a quantidade de argila para 10 % tem-se uma estampa com intensidade de cor mais forte. As Figuras 48 e 49 apresentam as pastas com os tecidos estampados com 1g de argila mais 1,5 e 1 mL de solução auxiliar, respectivamente.

A quantidade de massa de agente tensoativo por massa de argila foi insuficiente nas condições propostas para o ensaio (5), não ocorrendo à dispersão completa da argila.

Figura 48 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (4)
(1 g argila + 1,5 mL tensoativo em 10 g pasta).

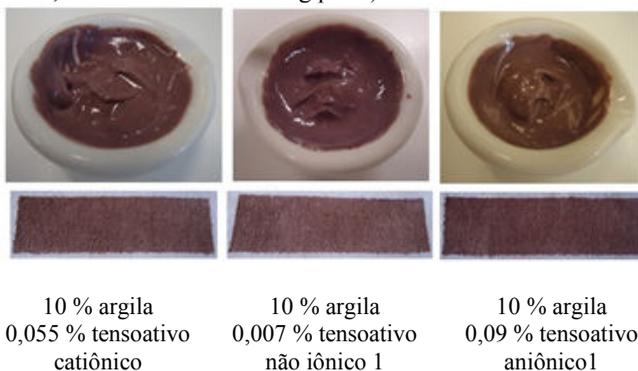
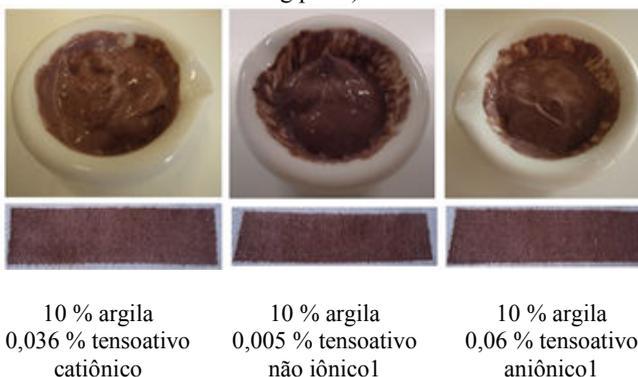


Figura 49 - Pasta de estampar e tecido de algodão estampado para o ensaio (5)
(1 g argila + 1 mL tensoativo em 10 g pasta).



Estes ensaios mostraram que os três agentes tensoativos investigados promovem a dispersão completa da argila sob determinadas condições de proporção de massa de tensoativo sobre massa de argila, porém o mecanismo de adição dos tensoativos não iônicos nas argilas é diferente do método apresentado para tensoativos iônicos. Devido à ausência de grupos funcionais iônicos nos tensoativos não iônicos, pontes de hidrogênio podem ser consideradas as principais forças motrizes para adsorção destes tensoativos (FERREIRA e SILVA, 2008).

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, os ensaios demonstraram que a pesquisa proposta tem viabilidade técnica e relevância científica, mostrando a influência da modificação superficial da argila, quando na presença de agentes tensoativos, na estabilidade da suspensão, para os testes com pasta base de estamparia.

Verificou-se uma oportunidade de contribuição na área da modificação superficial das argilas caulínicas pela inserção de substâncias entre os espaços lamelares, de forma a favorecer a interação com outras substâncias presentes na fase aquosa, conferindo a estabilidade verificada pela viscosidade da suspensão.

As análises de DRX evidenciaram que os aditivos tensoativos se encontraram incorporados na argila entre as lamelas com o aumento das distâncias interplanares, se tratando de uma argila caulínica sem qualquer organofuncionalização. Além do que, o decréscimo progressivo da cristalinidade da caulinita foi evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico desta, causado pelo tratamento com agentes tensoativos sugerindo que houve a diminuição de domínios cristalinos (nanocristalitos) da caulinita.

Apesar de pequeno, o aumento na distância basal ($\sim 0,5\%$) da caulinita natural para a tratada, foi verificado que existe um limite no aumento do valor da distância interlamelar da argila ao se variar a cadeia do tensoativo a ser intercalada, mesmo sendo o tensoativo de mesma carga iônica.

A caracterização realizada pela análise de FTIR confirmou que a capacidade da argila de intercalar substâncias orgânicas depende da composição química de sua superfície. A diminuição na intensidade de certas bandas está relacionada a um menor espaço para as vibrações e estiramentos de seus grupos de átomos e ligações. Desta maneira foi possível relacionar que as moléculas dos tensoativos interagem com estas hidroxilas.

Além disso, ficou demonstrado com a microscopia eletrônica de varredura, que apesar da pouca alteração na morfologia das partículas com o tratamento dos tensoativos, a argila tratada com tensoativo catiônico apresentou partículas menores e mais uniformemente distribuídas.

Os testes de adsorção confirmaram a baixa adsorção dos tensoativos em argilas caulínicas, devido à baixa capacidade de troca

catiônica (cerca de 10 mEq/100 g) da argila e as cadeias longas dos tensoativos utilizados nessa tese.

Os aditivos tensoativos mostraram ter a capacidade de influenciar a dispersão da argila em pastas onde antes não era possível dispersar, tornando a pasta homogênea e impedindo a reaglomeração dos sólidos da argila.

Os resultados expressaram que existe uma razão limitante da massa de aditivo tensoativo e a massa de argila para a promoção da dispersão nas condições estudadas. Para cada aditivo tensoativo utilizado essa razão limitante varia de 0,6 a 3,6%.

A especificidade da classe de agente tensoativo difere na dispersão da argila na pasta de estamperia devido, provavelmente, à ausência de grupos funcionais iônicos nos tensoativos não iônicos, pontes de hidrogênio podem ser consideradas as principais forças motrizes para adsorção destes tensoativos.

Os testes de dispersão foram avaliados pela formação de agregados e consequentes manchas ocasionadas por pontos escuros na estamperia.

Sugestões para trabalhos futuros:

- * Estudar um tratamento térmico na argila caulinitica;
- * Estudar o tratamento com diferentes pH's;
- * Estudar a intercalação em outras argilas cauliniticas;
- * Estudar outras moléculas de intercalação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F.; *Recursos minerais do Brasil*. Editora Edgard Blucher, 2ª ed., v. 1, São Paulo, SP, 324, 1973.

ALEXANDER, A.E; JOHNSON, P. *Colloid science*. Oxford Univ. Press, London, 1949.

ALVES, A. P. de M. *Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos formados a partir da reação de silanização da vermiculita*. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, 2005.

AMANTE, E. R. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

AMARAL, L.; JAIGOBIND, A. G.; JAISINGH, S. *Dossiê Técnico: Detergente doméstico*. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, 2007.

AMORIM, L. V. *Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo*. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2003.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. *Manual de engenharia têxtil*, v. 2, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

ATTWOOD, D., ELWORTHY, P. H., KAYNE, S. B. *Membrane osmometry of aqueous micellar solutions of pure nonionic and ionic surfactants*. The Journal of Physical Chemistry, v. **74**, 3539-3534, 1970.

BELVER, C., MUNOZ, M. A. B., VICENTE, M. A. *Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline condition*. Chemistry of Materials, v. **14**, 2033-2043, 2002.

BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, 2006.

BOTELHO, K. T. *Síntese de argilas Organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno*. Dissertação da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G., *Crystal Structures of Clay Minerals and their Identification*, Mineralogical Society: London, 1980.

BRUM, M. C. *Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfactantes catiônicos*. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, na Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., VICENTE, M. A., TRUJILLANO, R. *Caulinita de São Simão: Caracterização*,

intercalação e funcionalização. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia, SP, 2007.

COELHO, A. C. V. e SANTOS, P. S., *Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – Uma revisão*. Química Nova, v. **30**, 1282-1294, 2007.

CONDE, A. L. *Tensoativos e suas aplicações em couros*. OXITENO, ART CO002, ago/2003.

CORDEIRO, G. C.; DÉ SIR, J. M. *Potencial de argila caulinitica de Campos dos Goytacazes, RJ, na produção de pozolana para concreto de alta resistência*. Cerâmica, v. **56**, p. 71-76, 2010.

COSTANZO, P. M.; CLEMENCY, C. V.; GIESE Jr., R. F. *Low temperature synthesis of a 10-~ hydrate of kaolinite using dimethyl sulfoxide and ammonium fluoride*. Clays and Clay Minerals, v. **28**, p. 155-156, 1980.

COUCEIRO, P. R. da C.; SANTANA, G. P. *Caulinita em solo da Amazônia: caracterização e permutabilidade*. Acta Amazônica, v. **29** (2), p. 267-275, 1999.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. *Minerais constituintes das rochas: Uma introdução*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1966.

DENG, Y.; WHITE, G.N. e DIXONAL, J.B. *Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite*. Journal of Colloid and Interface Science, v. **250**, p. 379-393, 2002.

DIAS, M. *Estabilidade à radiação UV em estamperia do corante natural de urucum adsorvido em argila caulim*. Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

DÍAZ, F. R. V. *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectitas organofílicas*. Tese de doutorado do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

FENDLER, E. J., DAY, C. L., FENDLER, J. H. *Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions*. The Journal Physical Chemistry, v. **76** (10), p. 1460-1466, 1972.

FERREIRA, J. P. L. *Intercalação de Íons Lantanídeos e de Poli(óxido de etileno) Assistida por Tensoativo na Matriz Hospedeira $VOPO_4 \cdot 2H_2O$* . Dissertação de mestrado da Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2008.

FERREIRA, H. C.; SILVA, A. R. V. *Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.**3.3**, p. 1-11, 2008.

FOSTER, M. D. *Geochemical studies of clay minerals II – Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite*. American Mineralogist, p. 38-994, 1953.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípio das operações unitárias*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FREUNDLICH, H. *Über die adsorption in lösungen*. Journal Physikal Chemie, v. **57**, p. 385-470, 1907.

FROST, R. L.; MAKÓ, É.; KRISTÓF, J.; KLOPROGGE, J. T. *Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment – a mid-IR and near-IR spectroscopic study*. Spectrochimica Acta Part A, v. **58**, p. 2849-2859, 2002.

FUKAMACHI, C. R. B. *Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por nitratação de turfa e xisto e por intercalação de ureia em argilominerais do grupo do caulim*. Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, 2007.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P. e WYPYCH, F. *Comportamento térmico da caulinita hidratada*. Química Nova, v. **26**, p. 30-35, 2003.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. *Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com ureia*. Química Nova, v. **24**, p. 761-767, 2001.

GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*. 2º edição. Editora: McGraw-Hill Book Company, Estados Unidos, 1-596, 1968.

HANAWALT, J. D.; RINN, H. W.; FREVEL, L. K., *Chemical analysis by x-ray diffraction*. Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, v. **10**, p. 457-512, 1938.

HERNÁNDEZ-CALDERON, I., GONZALÉS-HERNÁNDEZ, J. e LUENGO, C. A. *Espectroscopia no Infravermelho de Carvões Minerais Naturais e Tratados Termicamente*. Revista Brasileira de Física, v. **12**, p. 161, 1982.

KOGURE, T.; INOUE, A. *Determination of defect structure in kaolin minerals by high-resolution transmission electron microscopy*. American Mineralogist, v. **90**, p. 85-89, 2005.

KOYUNCU, H.; KUL, A.R.; YILDIZ, N.; ÇALIMLI, A. e CEYLAN, H. *Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites*. Journal of Hazardous Materials, v. **141**, p. 128-139, 2007.

KRISTÓF, J.; FROST, R.L.; FELINGER, A. e MINK, J. *FTIR spectroscopic study of intercalated kaolinite*. Journal of Molecular Structure, v. **410-411**, p. 119-122, 1997.

KUMAR, V. K.; *Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods*. Journal of Hazardous Materials, v.**142**, p. 564–567, 2007.

KURZ, J. L. *Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates*. The Journal of Physical Chemistry, v. **66**, p. 2239-2246, 1962.

LANGMUIR, I. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal American Chemical Society, v. **40**, p. 1361-1403, 1918.

LEPIENSKI C. M.; FOERSTER, C. E. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Sci. Publisher. USA, 2003.

MA, C.; EGGLETON, R. A. *Surface layer types of kaolinite: a high-resolution transmission electron microscope study*. *Clays and Clay Minerals*, v. **47** (2), p.181-191, 1999.

MADEJOVA, J. *Reviews FTIR techniques in clay mineral studies*. *Vibrational Spectroscopy*, vol. **31**, 2003.

MANIASSO, N. *Ambientes Micelares em Química Analítica*. *Química Nova*, v. **24** (1), p. 87-93, 2001.

MARANGON, A. A. dos S. *Compósitos de PVA/caulinita e PVA/caulinita funcionalizada*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, 2008.

MEYERS, D.; *Surfactant Science and Technology*. 20^a ed., Editora VCH Publishers, Inc. New York, 1988.

MONTEIRO, E. P. *Novos materiais à base de caulinita para imobilização de Pb^{2+} presente em solução de bateria*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química na Universidade Federal do Amazonas, 2007.

MURAKAMI, J.; ITAGAKI, T.; KURODA, K.; *Synthesis of kaolinite-organic nanohybrids with butanediols*. *Solid State Ionics*, v. **172**, p. 279-282, 2004.

MURRAY, H.H. *Clay in industry and the environment*. In *Clays controlling the environment*. Proceedings of the 10th international Clay Conference, Adelaide, Melbourne, Australia, 1993.

NANDI, B.K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M.K. *Adsorption characteristics of brilliant green dye on Kaolin*. *Journal of Hazardous Materials*, v.**161**, p. 387-395, 2009.

NEWMANN, A. C. D., *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Mineralogical Society: Londres, 1987.

NORTON, F.H. *Fine ceramics: technology and applications*. Malabar, Florida, Robert E. Krieger, 1987.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. *A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, v. 7 (6), p. 1564-1582, 1992.

ÖNAL, M.; SARIKAYA, Y. *Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders*. Powder Technology, v. 172, p. 14-18, 2007.

ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. *Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias*. Cerâmica, v. 47 (304), p. 199-203, 2001.

PATAKFALVI, R.; DÉKÁNY, I. *Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes*. Applied Clay Science, v. 25, p. 149-159, 2004.

PETKOWICZ, D. I.; PERGHER, S. B. C.; MACHADO, N. R. C. F. *Síntese da zeólita Analcima partindo de um caulim natural*. Espaço Química, vol. 1 (1), 2004.

PHELPS, S.G.; KELLY, W.J.; WOOD, R.K.; MAGUIRE, S.G. *Rheology and Rheometry of Clay-Water Systems*. Cyprus Industrial Minerals, Sandersville. 1984.

PRADO, H. Professor da Universidade da Cana coordenado pela Fundação Educacional de Ituverava - SP, apoio FMC, 2005. <http://www.pedologiafacil.com.br/enquetes/enq38.php> acesso 2011.

RANGEL, R. N. *Colóides: um estudo introdutório*. São Paulo: LCTE, 2006.

RAYTHATHA, R.; LIPSICAS, M. *Mechanism of synthesis of 10-/~hydrated kaolinite*. Clays and Clay Minerals, v. 33, p. 333-339, 1985.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; de MELO, T. J. A. *Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **vol. 17** (3), p. 219-227, 2007.

RODRIGUES, S.; SANTOS, P. S. *O "Sistema Argila + Água"*. Cerâmica, **v. 24**, 101, 1978.

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. Editora John Wiley & Sons, New York 2^a ed., 1989.

SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. Aplicações. 2^a edição revisada e ampliada. São Paulo: Editora Edgard Blücher, **v. 3**, 446 p. 1992.

SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2^a edição revisada e ampliada. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989.

SANTOS, P. S. *Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras*. **v. 2**, Editora Edgard Blücher., 1975.

SAUNDERS, L. *Molecular aggregation in aqueous dispersions of phosphatidyl and lysophosphatidyl cholines*. Biochimica et Biophysica Acta, **v. 125**, p. 70-74, 1966.

SCHOENHALS, M. *Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola*. Dissertação de mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SHOVAL, S.; YARIV, S.; MICHAELIAN, K.H.; LAPIDES, I.; BOUDEUILLE e PANCZER, G. *A fifth OH-stretching band in IR spectra of kaolinites*. Journal of Colloid and Interface Science, **v. 212**, p. 523-529, 1999.

SILVA, R. F. *Nanocompósitos de poliolefinas e argila aniônica organofuncionalizada com ácido cinâmico*. Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SILVA, R. A. R.; CARVALHO, M. A.; MELLO, I. S.; FERREIRA, J. N.; COGGO, J. M.; GUERRA, D. J. L. *Funcionalização e caracterização do argilomineral caulinita com um composto orgânico*. In: 50º Congresso Brasileiro de Química, 2010.

SONAI, G. G. *Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis*. Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

SUGAHARA, Y.; SATOKAWA, S.; KURODA, K. *Preparation of a kaolinite-polyacrylamide intercalation compound*. *Clay and Clays Minerals*, v. **30** (2), p. 137-143, 1990.

TARI, G.; BOBOS, I.; GOMES, C.S.F. e FERREIRA, J.M.F. *Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. **210**, p. 360-366, 1999.

THOMPSON, J. G. *Interpretations of Solid State ¹³C and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Kaolinite Intercalates*. *Clays and Clay Minerals*, v. **33** (3), p. 173-180, 1985.

TOMBÁ CZ, E., SZEKERES, M., BARANYI, L., MICHÉLI, E., *Surface modification of Clay minerals by organic polyions*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. **141**, p. 379-384, 1998.

TUNNEY, J. J., DETELLIER, C. *Preparation and characterization of two distinct ethylene glycol derivatives of kaolinite*. *Clays and Clay Minerals*, v. **42** (4), p. 477-481, 1994a.

TUNNEY, J. J., DETELLIER, C. *Preparation and characterization of an 8.4 Å hydrate of kaolinite*. *Clays and Clay Minerals*, v. **42** (4), p. 473-476, 1994b.

VAN OLPHEN, H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Second Edition, Interscience, New York, 1977.

VAN OLPHEN, H. *Introduction to clay colloid chemistry for clay technologists, geologists and soil scientists*. New York, John Wiley and Sons Inc, 1963.

VIMONSES, V.; LEI, SHAOMIN.; JIN, BO.; CHOW, C,W,K.; CHRIS, SIANT. *Adsorption of congo red by three Australian Kaolins*. Applied Clay Science, v.43, p.465-472, 2009.

WADA, K. *Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate*. American Mineralogist, v. 46, p. 78-91, 1961.

YARIV, S.; CROSS, H. *Organo-Clay Complexes and Interactions*. Marcel Dekker Incorporated, New York, 2002.

ZOTTIS, R. *Desenvolvimento de recobrimento retardante de chama em tecido de algodão utilizando bentonita sódica*. Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

