

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LARA DE FREITAS MACHADO

**Desenvolvimento de metodologia sustentável de modificação de
argilominerais para aplicação em nanocompósitos de polímeros com argila**

Porto Alegre

2024

LARA DE FREITAS MACHADO

Desenvolvimento de metodologia sustentável de modificação de argilominerais para aplicação em nanocompósitos de polímeros com argila

Projeto de pesquisa apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – QUI” do curso de Bacharelado em Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Tales da Silva Daitx

Coorientadora: Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Porto Alegre

2024

CIP - Catalogação na Publicação

Machado, Lara de Freitas
Desenvolvimento de metodologia sustentável de modificação de argilominerais para aplicação em nanocompósitos de polímeros com argila / Lara de Freitas Machado. -- 2024.

48 f.

Orientador: Tales da Silva Daitx.

Coorientadora: Raquel Santos Mauler.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. montmorilonita. 2. haloisita. 3. Modificação superficial. 4. silanização. 5. síntese em micro-ondas. I. Daitx, Tales da Silva, orient. II. Mauler, Raquel Santos, coorient. III. Título.

LARA DE FREITAS MACHADO

Desenvolvimento de metodologia sustentável de modificação de argilominerais para aplicação em nanocompósitos de polímeros com argila

PROJETO TECNOLÓGICO

Aprovado pela banca examinadora em 29 de janeiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tales da Silva Daitx
Orientador

Prof. Dr. Douglas Gamba
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Jessie Sobieski da Costa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor orientador Dr. Tales da Silva Daitx, por toda sua dedicação e paciência demonstrada para lidar com meus anseios e sanar minhas dúvidas ao longo do processo, sempre com muita clareza e didática. Sou grata pela oportunidade de aprimorar meus conhecimentos sob sua orientação.

À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, minha coorientadora, por conceder o laboratório K218 para a realização deste Projeto.

Aos meus pais, Andréa e Paulo, que ao longo de toda graduação moveram montanhas para tornar essa jornada mais fácil, fazendo com que essa realização fosse possível.

Ao meu namorado Gabriel, que esteve comigo nos momentos mais delicados, sempre me acalmando e lembrando do que eu era capaz, com muito amor e compreensão.

Ao meu irmão João Pedro, que durante minha graduação sempre me ajudou com a montagem dos gráficos, me auxiliando no Excel.

Às minhas amigas de trabalho e vida, Renata e Maria, que sempre se mostraram solícitas e empáticas ao me ouvirem falar sobre este Projeto.

RESUMO

A utilização de nanopartículas de argila para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos é uma tecnologia bastante empregada na indústria, uma vez que o efeito sinérgico entre a nanopartícula e a matriz polimérica tem a capacidade de potencializar as propriedades do polímero. Entretanto, em muitos casos esse efeito acaba sendo limitado devido à incompatibilidade química entre as fases. Assim, promover a funcionalização superficial de nanopartículas tem a capacidade de aumentar a afinidade entre carga e matriz, levando a maiores ganhos de propriedades. A metodologia mais difundida de modificação de nanopartículas ocorre por meio da reação de silanização, porém, este processo é bastante demorado, uma vez em que é realizado por reações frequentemente na faixa de 24 h, além de ser bastante oneroso. Diante disto, o presente Projeto Tecnológico tem como objetivo promover a funcionalização de nanopartículas empregando um protocolo mais sustentável através do uso da radiação de micro-ondas como promotora da reação, de maneira a comparar estes resultados com trabalhos encontrados na literatura. Para isso, nanopartículas de argila montmorilonita e haloisita foram modificadas quimicamente através de reações de silanização empregando diferentes organossilanos. Os modificadores (3-aminopropil)trietoxissilano, trietoxi(octil)silano e trimetoxi(octadecil)silano foram reagidos em uma proporção argila:organossilano de 1:0,2 (m:v) durante 15 min a 90 °C e 200 W. Todos os produtos foram caracterizados através de análises químicas, físico-químicas e térmicas, como análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada, difração de raios-X e análise termogravimétrica, demonstrando que a reação ocorreu com eficiência para a maior parte das reações realizadas, obtendo-se resultados muito próximos aos observados na literatura quando o método convencional de aquecimento foi empregado.

Palavras-chave: montmorilonita; haloisita; modificação superficial; silanização; síntese em micro-ondas.

ABSTRACT

The use of clay nanoparticles for the development of polymer nanocomposites is a technology widely used in the industry since the synergistic effect between the nanoparticle and the polymer matrix has the capacity to enhance the properties of the polymer. However, in many cases this effect ends up being limited due to chemical incompatibility between the phases. Thus, promoting the surface functionalization of nanoparticles has the capacity to increase the affinity between filler and matrix, leading to greater gains in properties. The most widespread methodology for modifying nanoparticles occurs through the silanization reaction, however, this process is quite time-consuming, as it is carried out by reactions often lasting 24 hours, in addition to being quite expensive. In view of this, the present Technological Project aims to promote the functionalization of nanoparticles using a more sustainable protocol with microwave radiation as a reaction promoter, to compare these results with works found in the literature. To this end, montmorillonite and halloysite clay nanoparticles were chemically modified through silanization reactions using different organosilanes. The modifiers (3-aminopropyl)triethoxysilane, triethoxy(octyl)silane, and trimethoxy(octadecyl)silane were reacted at a clay:organosilane ratio of 1:0.2 (wt.:v) for 15 min at 90 °C and 200 W. All products were characterized through chemical, physical-chemical and thermal analyses, such as elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen, Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis, demonstrating that the reaction occurred efficiently for most of the reactions carried out, obtaining results very close to those observed in the literature when the conventional heating method was used.

Keywords: montmorillonite; halloysite; surface modification; silanization; microwave synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da estrutura da nanoargila Mont.	16
Figura 2 – Esquema da estrutura da nanoargila Hal.	16
Figura 3 – Esquema estrutural de um organossilano empregado nas reações de modificação superficiais de nanoargilas.	18
Figura 4 – Desenho esquemático do aquecimento de uma reação química através de processo térmico convencional (a) e por radiação micro-ondas (b).	20
Figura 5 – Estrutura química dos diferentes organossilanos utilizados na modificação orgânica dos argilominerais Mont e Hal.	21
Figura 6 – Diagrama do processo de preparação das nanopartículas modificadas. ...	22
Figura 7 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com APTES (a) e ampliação da região entre 1700 cm^{-1} e 700 cm^{-1} (b).	25
Figura 8 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com TEOS.	26
Figura 9 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com TMODS.	27
Figura 10 – Termogramas de TGA das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com APTES, TEOS e TMODS.	28
Figura 11 – Termogramas de DTG das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com APTES, TEOS e TMODS.	29
Figura 12 – Difrátogramas de DRX das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com APTES.	30
Figura 13 – Difrátogramas de DRX das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com TEOS.	31
Figura 14 – Difrátogramas de DRX das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com TMODS.	31
Figura 15 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com APTES (a) e ampliação da região entre 1200 cm^{-1} e 800 cm^{-1}	32
Figura 16 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com TEOS.	33
Figura 17 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com TMODS.	33

Figura 18 – Termogramas de TGA das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com APTES, TEOS e TMODS.	34
Figura 19 – Termogramas de DTG das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com APTES, TEOS e TMODS.	34
Figura 20 - Esquema da reação de modificação de Hal (a) e Mont (b) com o organossilano APTES.	37
Figura 21 – Esquema de modificação de Hal com os organossilanos TEOS e TMODS utilizando solventes próticos e apróticos.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Custos de reagentes utilizados na produção das nanopartículas desenvolvidas no Projeto Tecnológico.....	39
Tabela 2 - Custos de reagentes necessários para a produção de 1 kg das nanopartículas desenvolvidas no Projeto Tecnológico.....	40
Tabela 3 – Custos dos equipamentos utilizados na produção das nanopartículas desenvolvidas no Projeto Tecnológico.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

APTES	(3-aminopropil)trietoxissilano
CPN	Nanocompósitos de polímeros com argila
DRX	Difração de raios-X
FTIR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
Hal	Haloisita
Mont	Montmorilonita
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
TEOS	Trietoxi(octil)silano
TMODS	Trimetoxi(octadecil)silano
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS COM ARGILA.....	15
3.2. MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DE ARGILOMINERAIS.	17
3.3. PROMOÇÃO DE REAÇÕES QUÍMICAS VIA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS..	18
4. METODOLOGIA	21
4.1. MATERIAIS	21
4.2. MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MONT E HAL COM APTES, TEOS E TMODES.	22
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.	23
4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	23
4.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)	23
4.3.3. Difração de raios-X (DRX)	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1. MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE MONT	25
5.2. MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE HAL	32
5.3. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS TRADICIONAIS DE SILANIZAÇÃO DE MONT E HAI	35
6. ANÁLISE DOS CUSTOS	39
6.1. COMPARATIVO ENTRE A METODOLOGIA CONVENCIONAL E A METODOLOGIA EM MICRO-ONDAS	41
7. IMPACTO DOS RESULTADOS NA TECNOLOGIA	43
8. CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

Polímeros em sua forma original eventualmente são utilizados em diversas aplicações industriais. Entretanto, devido às suas características estruturais apresentam baixa estabilidade térmica, propriedades mecânicas inferiores a cerâmicos e metais, entre outras limitações, impedindo que a aplicação destes materiais na forma *in natura* seja mais ampla. Dessa forma, frequentemente sofrem processos de modificação estrutural ou podem ser misturados a outras estruturas para gerar um material com melhores propriedades do que o polímero na sua forma pura. Um exemplo se dá através da formação de compósitos e nanocompósitos, em que partículas são impregnadas e/ou dispersas entre as cadeias dos polímeros, elevando significativamente as propriedades destes compostos e ampliando a sua aplicação. Entre estas partículas, ganham destaque as cargas inorgânicas, como argila, talco e carbonato de cálcio, e as orgânicas, como farinha de madeira e grafite.

Porém, a interface entre as partículas e o polímero possui papel determinante nesse ganho de propriedades, onde uma boa interface entre a carga e a matriz é necessária para que maiores ganhos sejam alcançados. Frente a isso, nos últimos anos, a modificação orgânica da superfície de argilominerais, principalmente na forma nanométrica, tem atraído grande atenção da academia e da indústria, uma vez que elas começaram a serem empregadas como aditivos de materiais poliméricos para incremento de propriedades térmicas, mecânicas e barreira a gases.

Os nanocompósitos poliméricos de argila (CPN) são obtidos através da incorporação de nanoargilas inorgânicas em uma matriz polimérica, de modo que estas fiquem homoganeamente distribuídas pela matriz. O significativo aumento no estudo dos CPN é reflexo da fácil disponibilidade, dos atributos ambientais e do baixo custo dos argilominerais, já que é necessário apenas uma pequena porcentagem em peso de nanoargilas para produzir um nanocompósito, em geral na faixa de 1-3%.

Conforme citado, é de extrema importância que a compatibilidade química entre as nanocargas e a matriz polimérica seja eficaz, visto que desempenha um papel fundamental na morfologia dos nanocompósitos e, conseqüentemente, influenciando suas propriedades. Logo, como os argilominerais em sua maioria possuem características hidrofílicas, tornam difícil a interação entre partícula e a matriz polimérica, especialmente quando essa tem um caráter mais apolar, como no caso do polietileno (PE) e do polipropileno (PP). Assim, é indispensável que ocorra a

modificação orgânica da nanopartícula, a fim de promover melhores interações interfaciais com a fase orgânica.

Porém, esta etapa de modificação necessita de condições reacionais bastante agressivas, como o emprego de solventes com elevado ponto de ebulição, elevada temperatura e tempos reacionais na faixa de 24 h, o que torna o processo industrial de modificação uma etapa onerosa e que necessita de aprimoramento para que se torne mais eficiente e apresente melhores condições experimentais e custos operacionais mais baixos.

Neste contexto, a proposta deste trabalho será o desenvolvimento de uma metodologia sustentável de modificação de nanopartículas para posterior aplicação em CPN, de modo que os resultados aqui obtidos possam ser ao menos similares aqueles obtidos empregando as técnicas tradicionais de modificação de nanopartículas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste Projeto Tecnológico é realizar a modificação química de nanopartículas através de reações de silanização assistidas por micro-ondas, comparando sua eficiência frente aos métodos de modificação tradicionalmente empregados na indústria.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral deste Projeto Tecnológico, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Modificar nanopartículas de montmorilonita (Mont) e haloisita (Hal) através de reações de silanização em micro-ondas empregando diferentes organossilanos.
- Caracterizar as nanopartículas modificadas através de técnicas químicas, físico-químicas e térmicas para validação da metodologia proposta.
- Avaliar comparativamente a eficiência de modificação e os custos entre a metodologia proposta e as metodologias tradicionalmente empregadas pela indústria.

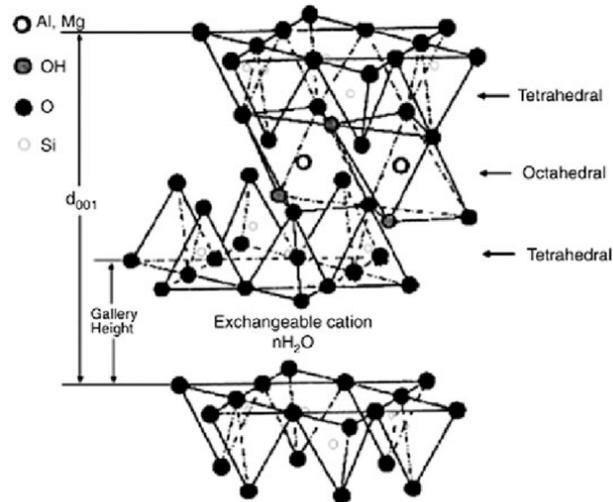
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS COM ARGILA

Os CPN, principalmente aqueles que empregam cargas modificadas organicamente, apresentam melhores propriedades térmicas, mecânicas e de barreira quando comparados aos polímeros puros e compósitos convencionais graças a melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Essa melhor dispersão é possível tanto pela elevada área superficial que as cargas apresentam devido à presença de ao menos uma dimensão na escala nanométrica (DE MORAES *et al* 2014), quanto pela afinidade da carga com as cadeias do polímero. Assim, a nanopartícula atua melhorando propriedades deficientes de um composto puro e não leva a falhas estruturais que podem surgir pela presença de grandes aglomerados, como no caso dos compósitos.

Devido a essas vantagens, há um grande interesse nesses materiais e no efeito da utilização de argilas como nanocargas. Dentre as argilas mais comumente empregadas, a Mont, um aluminossilicato lamelar composto por folhas de sílica e alumina, é um dos mais utilizados. A Mont tem uma estrutura lamelar com espessura na escala de nanômetros (~1 nm) e dimensões laterais que variam de 30 nm a vários μm , dependendo do silicato usado. Essas camadas de silicato são compostas por uma folha octaédrica de alumina que é condensada com duas folhas tetraédricas de sílica via átomos de oxigênio, formando planos hidroxilados octaédricos (KUMAR *et al.*, 2009). As plaquetas carregadas negativamente que surgem devido a substituições isomórficas entre íons são contrabalançadas por cátions trocáveis localizados dentro das galerias, aumentando assim o caráter hidrofílico do mineral argiloso (Figura 1).

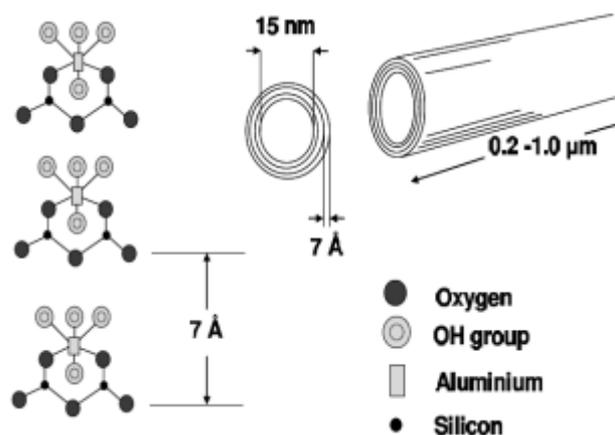
Figura 1 – Esquema da estrutura da nanoargila Mont.



Fonte: Adaptada de SURENDRA *et al.*, 2017

Além da Mont, a Hal, um aluminossilicato tubular composto por folhas de sílica e alumina enroladas devido a fortes ligações de hidrogênio, também tem sido muito empregada na obtenção de nanocompósitos poliméricos. A Hal tem diâmetro interno variando de 10 a 150 nm e comprimento variando de 500 a 1500 nm (DAITX *et al.*, 2015). Devido a sua morfologia tubular, a Hal possui duas diferentes superfícies, a interna, na qual se encontram os grupos aluminol (Al-OH), e a superfície externa, que é predominantemente coberta por grupos siloxano (Si-O-Si), alguns grupos silanol (Si-OH) e aluminol (MASSARO *et al.*, 2014). Diante disto, a Hal é hidrofílica e tipicamente aglomerada, necessitando de maiores energias para ser dispersa nas matrizes poliméricas (Figura 2).

Figura 2 – Esquema da estrutura da nanoargila Hal.



Fonte: BISCHOFF, 2016.

Pela presença de grupos polares nas suas superfícies externas, tanto a Mont como a Hal acabam não interagindo bem com polímeros orgânicos, especialmente os que possuem um caráter mais apolar, como o PE e o PP, resultando em dispersões e adesões fracas (BELLUCCI *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2014). Com isso, frequentemente necessitam serem modificadas para aumentarem suas capacidades de adesão interfacial com as cadeias poliméricas para a obtenção de nanocompósitos com propriedades melhoradas (BISCHOFF *et al.*, 2015).

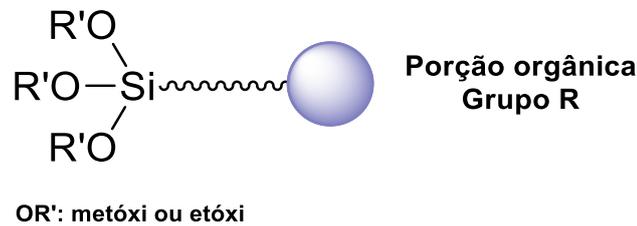
3.2. MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DE ARGILOMINERAIS

A modificação orgânica de nanopartículas pode promover tanto uma maior compatibilidade entre fases orgânicas e inorgânicas, quanto melhores interações interfaciais entre um polímero e uma carga (COELHO *et al.*, 2007; PAVLIDOU *et al.*, 2008). Existem diferentes maneiras de modificar estes minerais argilosos, tais como, adsorção, troca iônica com cátions ou ânions orgânicos/inorgânicos (WANG *et al.*, 2014), enxertia de compostos orgânicos (ALBDIRY *et al.*, 2013), entre outras. Dentre estes métodos, a enxertia de organossilanos através de reações de silanização tem mostrado resultados promissores na área de CPN, sendo já aplicada industrialmente para a obtenção de nanocompósitos à base de poliolefinas.

Os organossilanos são considerados agentes eficazes para a modificação superficial de argilas, uma vez que tornam sua superfície menos hidrofílica, através da redução do número de grupos Si-OH em sua superfície (ALKAN *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2007). Essa redução da hidrofiliabilidade promovida por um aumento da organofiliabilidade promove uma interação mais forte entre o argilomineral e os polímeros hidrofóbicos, permitindo uma distribuição mais homogênea das nanopartículas, fator chave para a obtenção de CPN com propriedades melhoradas.

Os organossilanos funcionalizados do tipo R-Si-(OR')₃ são amplamente utilizados devido à sua fácil disponibilidade, baixo custo e capacidade de promover reações de hidrólise via condensação com grupos hidroxila superficiais das partículas (MASSARO *et al.*, 2014). Assim, o grupo funcional R fica responsável pela interação entre o elemento de reforço e a matriz (Figura 3).

Figura 3 – Esquema estrutural de um organossilano empregado nas reações de modificação superficiais de nanoargilas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar do aumento de organofilicidade promovido pela inserção dos organossilanos, é importante ressaltar que a modificação efetiva depende fortemente da estrutura do organossilano empregado, considerando o seu tamanho e o tipo de grupo funcional presente em sua porção orgânica. Além disso, as condições de reação, como polaridade e tipo de solvente empregado, também são determinantes para o sucesso da reação de silanização (BISCHOFF *et al.*, 2015).

3.3. PROMOÇÃO DE REAÇÕES QUÍMICAS VIA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

Tradicionalmente, reações como as de silanização de nanopartículas discutidas anteriormente são promovidas via modo térmico com aquecimento convencional em banho de óleo, ou mesmo, ocorrem durante a própria etapa de processamento dos nanocompósitos quando realizada em extrusora própria para reações. Entretanto, as duas metodologias apresentam falhas no que diz respeito a eficiência energética e percentual de modificação alcançados.

Basicamente, os processos de modificação química de nanopartículas realizados pelo método térmico convencional necessitam de elevados tempos reacionais, altas temperaturas e empregam uma grande quantidade de solvente nas diferentes etapas reacionais. Assim, representam onerosos gastos para as indústrias e são pouco sustentáveis, o que impacta negativamente na sua aplicação em maior escala. Em contrapartida, quando a reação é promovida diretamente durante o estágio de processamento, menores gastos energéticos são atingidos, porém baixos níveis de modificação são alcançados, fazendo com que essas cargas não desempenhem a função desejada.

Assim, o uso de novas metodologias, como as que empregam radiação de micro-ondas para promover reações químicas, surgem como uma alternativa atrativa, uma vez que podem diminuir o tempo de reação e minimizar uma série de gastos, mas ainda sim mantendo desejáveis níveis de modificação superficiais (SURENDRA *et al.*, 2017). Deste modo, a metodologia supre uma demanda latente na indústria, aliando eficiência e menores gastos operacionais, o que impacta positivamente na precificação do produto ao final do processo.

A utilização de radiação micro-ondas na área da Química é conhecida desde a década de 70, sendo aplicada para digestão de amostras para análise elementar, extração de diversas substâncias e dessorção térmica de vários compostos. Os primeiros relatos de reações químicas conduzidas em micro-ondas doméstico surgiram em 1986, em trabalhos de Gedye e Guigere. Atualmente, este tipo de radiação tem sido utilizado na obtenção de produtos orgânicos em escala de laboratório, onde as reações são conduzidas em forno de micro-ondas de cozinha ou em reatores especificamente desenhados para esta finalidade (SANSEVERINO, 2002).

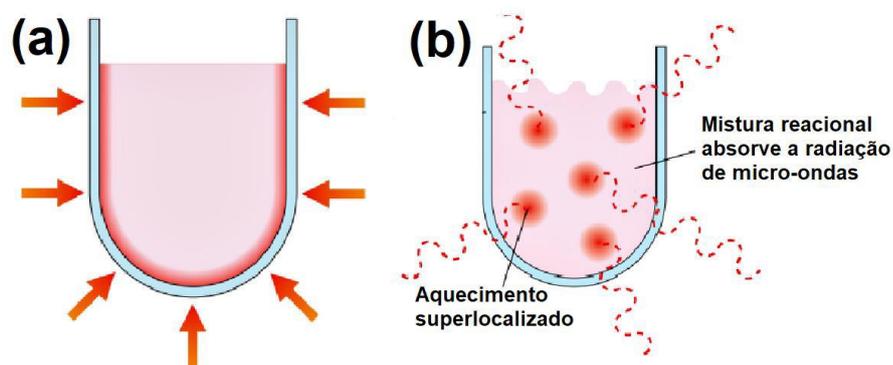
O aquecimento por micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico. Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor (SANSEVERINO, 2002), sendo um chamado de polarização de dipolo, relacionado com o alinhamento das moléculas que tem dipolos permanentes ou induzidos com o campo elétrico aplicado, e outro chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de fricção molecular, que acontece principalmente através da migração de íons dissolvidos em um meio sob a ação de um campo eletromagnético, podendo variar dependendo do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente (MENÉNDEZ, 2006). Com isso, somente materiais que absorvem radiação de micro-ondas são relevantes para a síntese de micro-ondas.

Conforme discutido anteriormente, a maioria das reações orgânicas são aquecidas usando equipamentos tradicionais de transferência de calor, tais como banhos de óleo, bico de Bunsen e placas de aquecimento. Essas técnicas de aquecimento são bastante lentas, uma vez em que o calor é direcionado para a substância passando primeiro pelas paredes do recipiente, até atingir o solvente e os reagentes. Consequentemente, se desenvolve um gradiente de temperatura dentro da amostra, fazendo com que ocorra uma diminuição de transferência de energia para

a mistura, levando mais tempo para completar a reação em temperaturas elevadas (SURAT *et al*, 2012). Além disso, o superaquecimento local pode levar à decomposição do produto, substrato e reagente (Figura 4a).

Já o aquecimento por micro-ondas ocorre de forma diferente. As micro-ondas acoplam-se diretamente com as moléculas de toda a mistura de reação, levando a um rápido aumento da temperatura. Como o processo não é limitado pela condutividade térmica do recipiente, o resultado é um superaquecimento instantâneo localizado de qualquer substância que responderá à rotação do dipolo ou à condutividade iônica. A radiação de micro-ondas atravessa as paredes do recipiente e aquece apenas os reagentes e o solvente, não o próprio recipiente de reação. Se o aparelho for projetado adequadamente, o aumento de temperatura será uniforme em toda a amostra, o que pode levar a menos subprodutos e/ou produtos de decomposição (MENÉNDEZ, 2006) (Figura 4b).

Figura 4 – Desenho esquemático do aquecimento de uma reação química através de processo térmico convencional (a) e por radiação micro-ondas (b).



Fonte: Adaptada de HAYES, 2002.

Tendo em vista a elevada vantagem no uso de radiação micro-ondas para promover reações químicas frente aos métodos de aquecimento convencionais, este projeto realizará reações de silanização em nanopartículas de Mont e Hal com diferentes organossilanos em micro-ondas, de modo a comparar a eficiência desta metodologia com resultados já encontrados na literatura. Assim, espera-se contribuir com o estabelecimento de uma nova tecnologia de grande interesse industrial, sendo esta economicamente mais viável e mais sustentável.

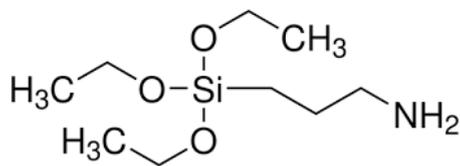
4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

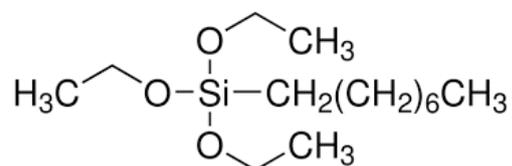
Para o desenvolvimento do Projeto Tecnológico, os seguintes reagentes foram utilizados conforme comercializados.

- Argila Mont não modificada, fornecida por Sigma Aldrich;
- Argila Hal não modificada, fornecida por Sigma Aldrich;
- Etanol 96%, fornecido por Neon Comercial Ltda;
- (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES), fornecido por Sigma Aldrich;
- trietoxi(octil)silano (TEOS), fornecido por Sigma Aldrich;
- trimetoxi(octadecil)silano (TMODS), fornecido por Sigma Aldrich.

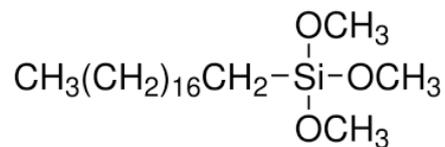
Figura 5 – Estrutura química dos diferentes organossilanos utilizados na modificação orgânica dos argilominerais Mont e Hal.



APTES



TEOS



TMODS

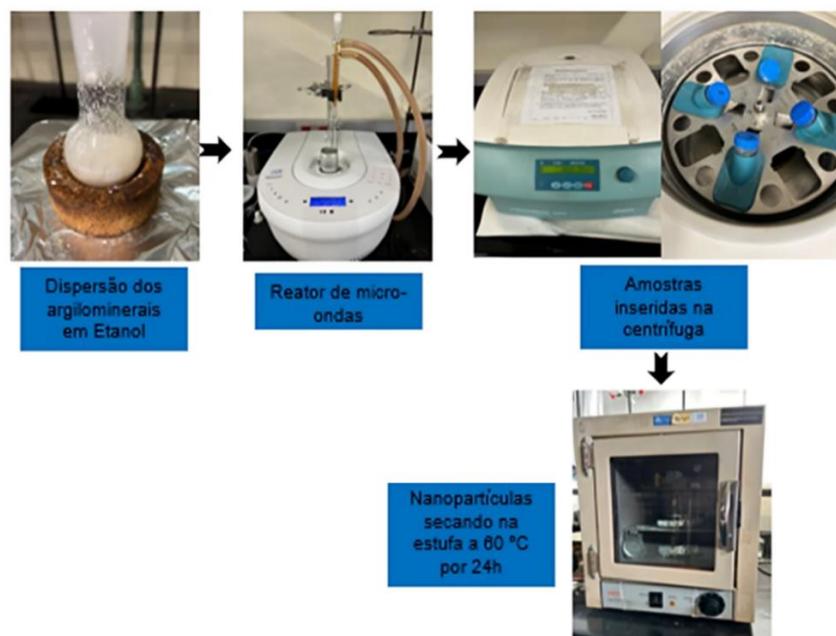
Fonte: Sigma Aldrich.

4.2. MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MONT E HAL COM APTES, TEOS E TMODS

A modificação da superfície das nanopartículas Mont e Hal com os três organossilanos foram baseadas nos métodos apresentados na literatura (DAITX *et al.*, 2015; CARLI *et al.*, 2014). Primeiramente se dispersaram em um balão de 50 mL cerca de 2 g de Mont e em outro balão de 50 mL 4 g Hal, ambos em 16 mL de uma solução de etanol 96% sob agitação constante. Para a nanopartícula de Mont utilizando o silano APTES, a solução produzida foi acidificada até pH 3, de modo a protonar o grupo amino e elevar o teor de organossilano incorporado através de reações de troca catiônica entre o grupo amino protonado com os íons Na^+ localizados no espaço interlamelar da argila.

Após as etapas de dispersão, se adicionou o organossilano com uma proporção argila:silano de 1:0,2 (m:v). As soluções resultantes, então, foram inseridas no reator de micro-ondas e reagidas por 15 min com potência de 200 W. Após as sínteses, as amostras modificadas foram centrifugadas a 3850 rpm por 15 min e lavadas 3 vezes com etanol 96%, a fim de remover o excesso de silano não reagido, e as nanopartículas produzidas foram secas à temperatura de 60 °C por 24 h até peso constante, conforme o diagrama abaixo (Figura 6).

Figura 6 – Diagrama do processo de preparação das nanopartículas modificadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3. CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS

Após a realização das sínteses, as nanopartículas de Mont e Hal modificadas e não modificadas foram caracterizadas através de análises químicas, físico-químicas e térmicas a fim de confirmar a eficiência do método de silanização por radiação de micro-ondas.

4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As análises de FTIR-ATR para as amostras de Mont e Hal puras e modificadas foram realizadas em um equipamento FTIR Bruker Alpha operando no modo ATR e equipado com cristal de seleneto de zinco. As medidas foram realizadas utilizando 64 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} e operando em uma faixa de 4000 cm^{-1} a 850 cm^{-1} .

4.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA para as amostras de Mont e Hal puras e modificadas foram realizadas utilizando um equipamento TA Instruments SDT Q600. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} de 25 °C até 700 °C em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 100 mL min^{-1} . O conteúdo de organossilano enxertado nas amostras foi calculado conforme descrito por (Guo et al., 2010), através da diferença entre a perda de massa das nanopartículas não modificadas e a perda de massa para as nanopartículas modificadas.

4.3.3. Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas somente para as nanopartículas de Mont pura e modificadas, uma vez que a Hal não apresenta alteração do seu espaçamento basal após a reação de modificação. As medições foram realizadas em um equipamento Siemens D-500 operando à temperatura ambiente no modo de reflexão. As medidas foram realizadas usando uma radiação incidente de $\text{Cu K}\alpha$ de $\lambda = 1,5405\text{ \AA}$ com um passo de $0,05^\circ\text{ min}^{-1}$ de 3° a 45° . O espaçamento basal dos

argilominerais, indicado pelo índice d , foi estimado a partir da reflexão (001) usando a lei de Bragg, conforme descrito na Eq. 1. Todos os padrões de difração foram normalizados para a reflexão da maior intensidade.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

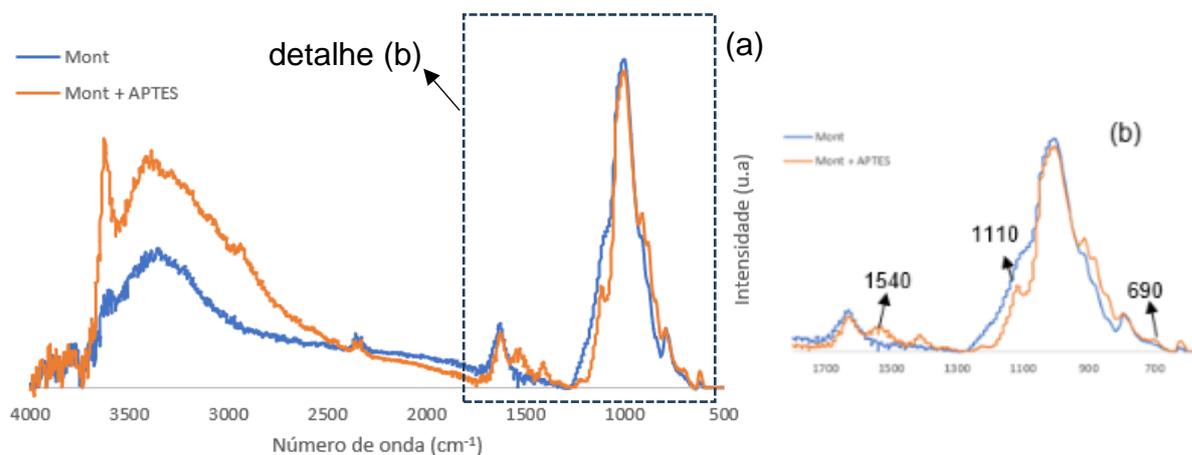
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE MONT

As análises de FTIR-ATR foram realizadas a fim de evidenciar possíveis novas ligações na Mont após a modificação, como mostram os espectros contidos nas Figuras 7, 8 e 9. Os picos de absorção em aproximadamente 1110 cm^{-1} e em 690 cm^{-1} da Mont modificada (detalhe da Figura 7b) estão relacionados às ligações R-Si-OH, conforme descrito por Pasbakhsh e colaboradores (2010). Além disso, observam-se picos pouco intensos característicos da estrutura do silano APTES, como as bandas de absorção na faixa de 1540 cm^{-1} , que estão relacionadas à deformação angular do grupo NH_2 .

Como a Mont apresenta uma estrutura lamelar e o meio reacional empregado favorece o processo de intercalação do APTES entre as lamelas da argila, acredita-se que outros sinais característicos do APTES, como o estiramento do grupo NH_2 na região de 3400 cm^{-1} , tenham sido atenuados. Como na técnica de ATR o feixe não incide profundamente na amostra, estes sinais acabam apresentando baixa intensidade ou não aparecendo devido à menor quantidade de organossilano na parte externa da nanopartícula de Mont.

Figura 7 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com APTES (a) e ampliação da região entre 1700 cm^{-1} e 700 cm^{-1} (b).

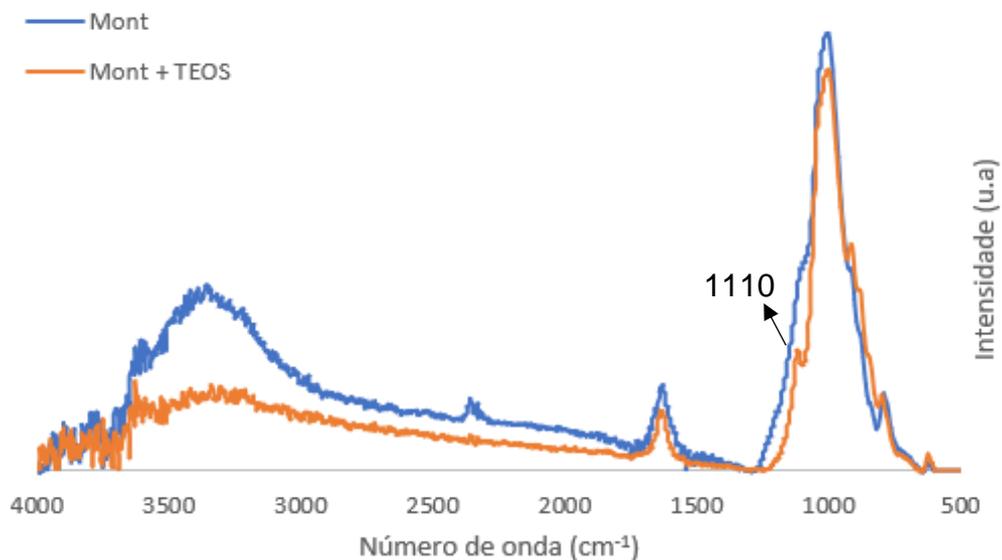


Fonte: Elaborada pelo autor.

Já para os organossilanos TEOS e TMODS, ambos os espectros apresentaram picos em torno de 1110 cm^{-1} que estão relacionadas ao alongamento Si–O–Si no plano, que é correspondente à estrutura da nanopartícula. Contudo, as bandas de absorção de grupos característicos do modificador organossilano, como as vibrações de estiramento do CH_2 em torno de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} e a deformação tesoura da vibração do CH_2 em 1460 cm^{-1} , só foram observadas para o organossilano TMODS (Figura 9) (ALBDIRY *et al.*, 2014).

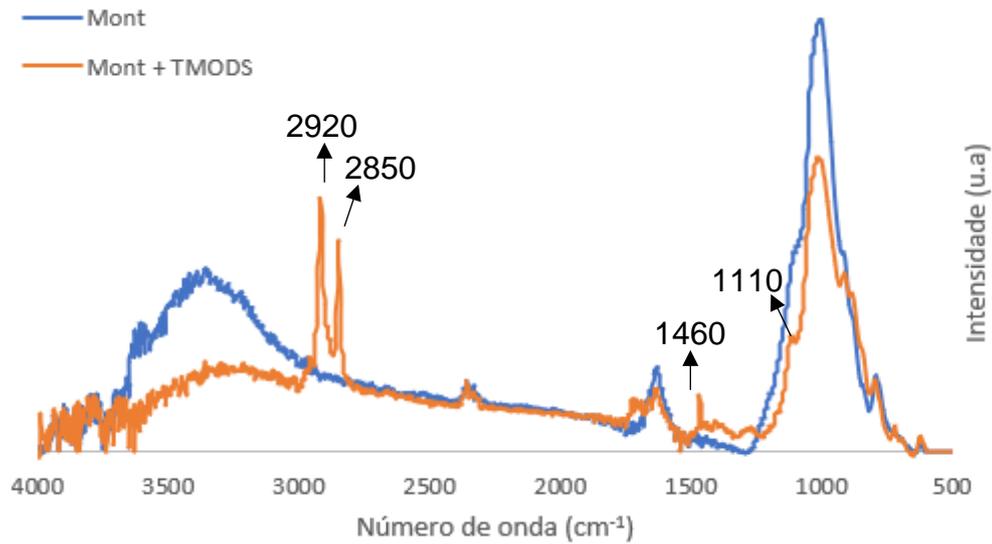
Acredita-se que a modificação com TMODS apresentou maior intensidade das bandas CH_2 principalmente devido à presença de maior número de átomos de carbono, o que favorece a contagem dos grupos (CARLI *et al.*, 2014). Porém, outra possibilidade que explicaria este efeito é a ineficiência do processo de graftização de TEOS na superfície da Mont. Assim, outras técnicas de caracterização precisam ser empregadas para elucidar o comportamento desta amostra.

Figura 8 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com TEOS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com TMODS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além da avaliação espectroscópica, as amostras foram caracterizadas em relação ao seu comportamento térmico. As curvas TGA e DTG das amostras de Mont antes e depois das modificações estão representadas abaixo nas Figuras 10 e 11. A amostra de Mont pura apresenta três eventos térmicos principais, sendo a primeira perda de massa de maior intensidade ocorrendo na faixa de temperatura de 35 °C a 120 °C, relacionada à perda de água adsorvida na superfície. Já a segunda e terceira perdas de massa ocorrem em 130 °C e na faixa de 400-700 °C, e podem estar relacionadas à perda de água interlamelar e degradação dos grupos silanóis estruturais.

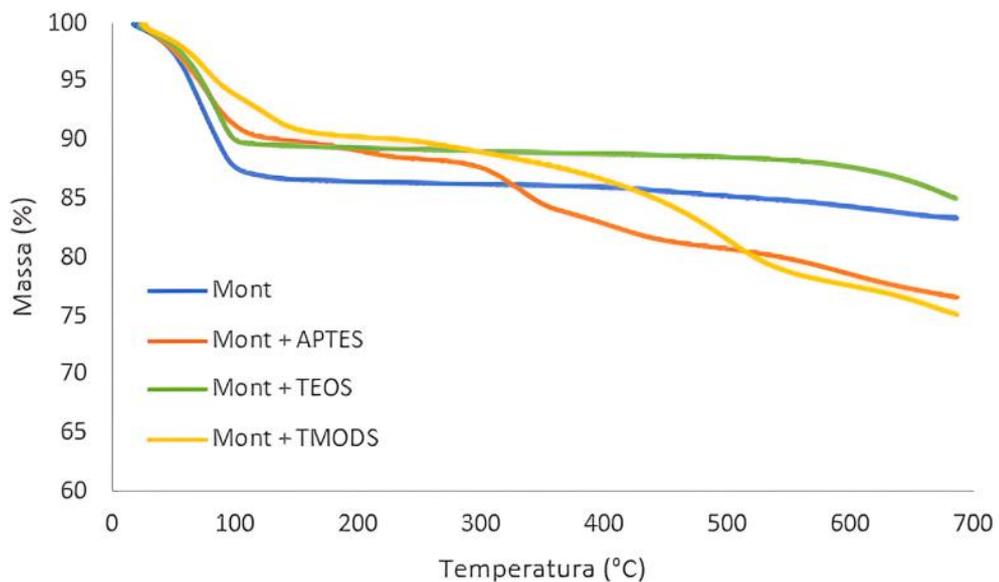
Para a amostra modificada com APTES, essa primeira perda de água apresenta menor intensidade em relação à amostra pura devido à menor presença de água adsorvida na superfície. Uma vez que o organossilano pode reagir com os grupos hidroxila contidos nas periferias da argila, estes grupos ficam menos disponíveis para interagirem com a água (DAITX *et al.*, 2015). Já a decomposição dos organossilanos contidos tanto na superfície externa quanto nas galerias da argila pode ser observada nos demais sinais de decomposição, que ocorrem em 200 °C e na faixa de 300-400°C.

Contudo, nem todas as amostras de Mont modificadas apresentaram perdas de massa relacionadas com o processo de modificação. Para a amostra empregando o organossilano TMODS, o perfil de perda de massa indica o enxerto do composto

orgânico na estrutura da argila, apresentando perdas de massa nas mesmas faixas de temperatura que a amostra modificada com APTES. As maiores diferenças entre as duas amostras ocorreram principalmente na primeira região de perda de massa, onde menos água adsorvida se encontra na superfície da nanopartícula, além de um deslocamento do pico de degradação do organossilano para a região de 500 °C, fato que está relacionado à estrutura do modificador, uma vez que apresenta maior massa e, conseqüentemente, maior estabilidade térmica em comparação ao APTES.

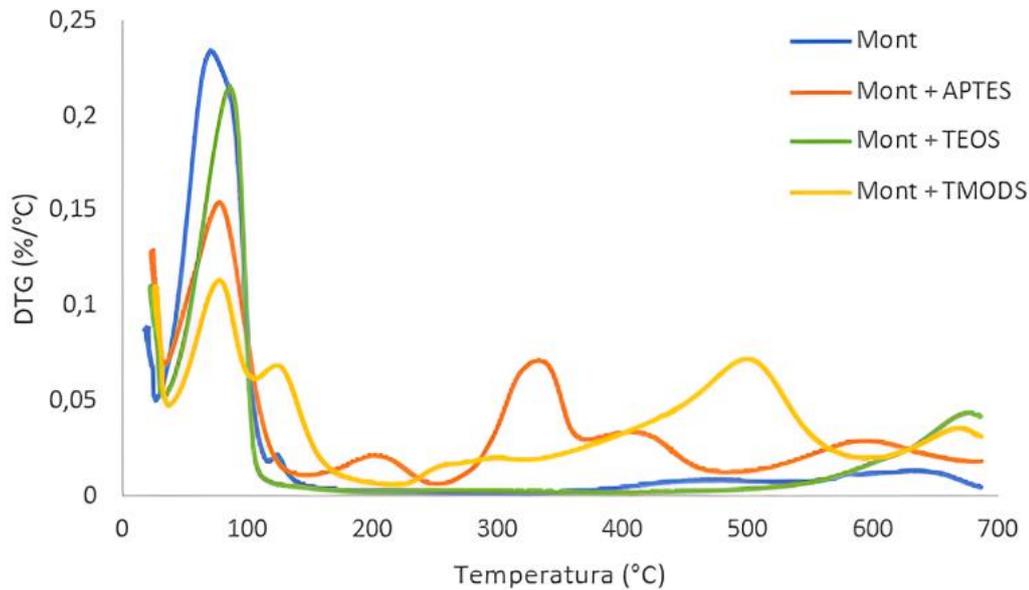
Já o termograma da amostra modificada com TEOS indica que a reação de modificação não ocorreu, corroborando os resultados obtidos na análise de FTIR-ATR. É possível que as condições experimentais da metodologia em micro-ondas não tenham sido eficientes para este modificador.

Figura 10 – Termogramas de TGA das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com APTES, TEOS e TMODS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 – Termogramas de DTG das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com APTES, TEOS e TMODS.

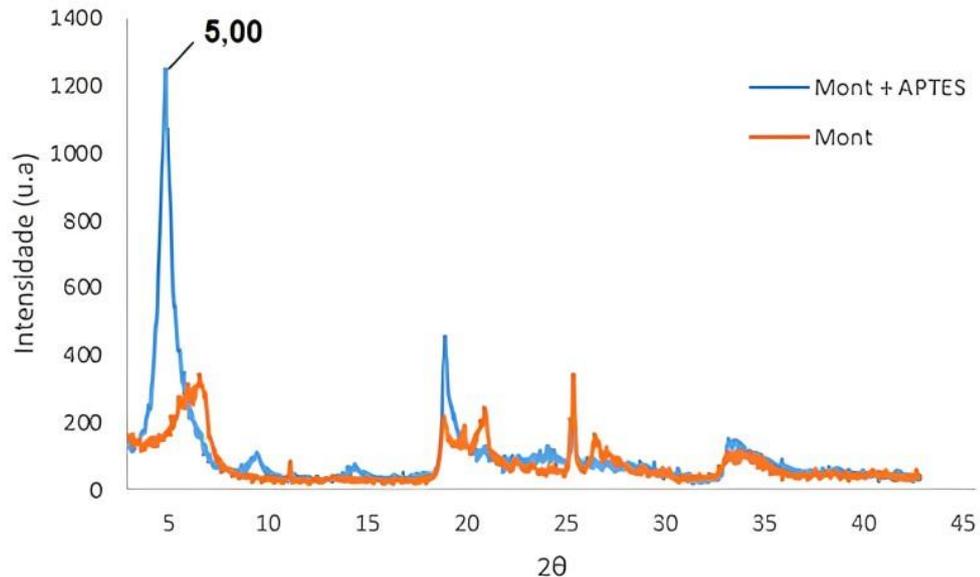


Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, a modificação da Mont com APTES via reação de troca catiônica foi confirmada pela análise de DRX, evidenciando que a distância interlamelar da argila sofreu variação após a reação. A Figura 12 mostra os difratogramas da Mont pura e modificada com APTES. A partir do ponto de reflexão de maior intensidade ($2\theta = 5,0$), foi possível calcular, através da Lei de Bragg (Eq. 1), o valor do espaçamento basal obtido após a reação de silanização assistida por micro-ondas.

Uma vez que o organossilano APTES apresenta em sua estrutura um grupo amino terminal que em meio ácido é protonado, ele também pode ser incorporado através de reações de troca catiônica nos espaçamentos interlamelares da argila, substituindo os íons Na^+ naturalmente presentes (DAITX *et al.*, 2015). Assim, o aumento do espaçamento de 14,04 Å na Mont pura para 19,63 Å na amostra modificada, indica essa substituição dos íons Na^+ pelo sal de amônio quaternário formado a partir do APTES.

Figura 12 – Difratomogramas de DRX das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com APTES.

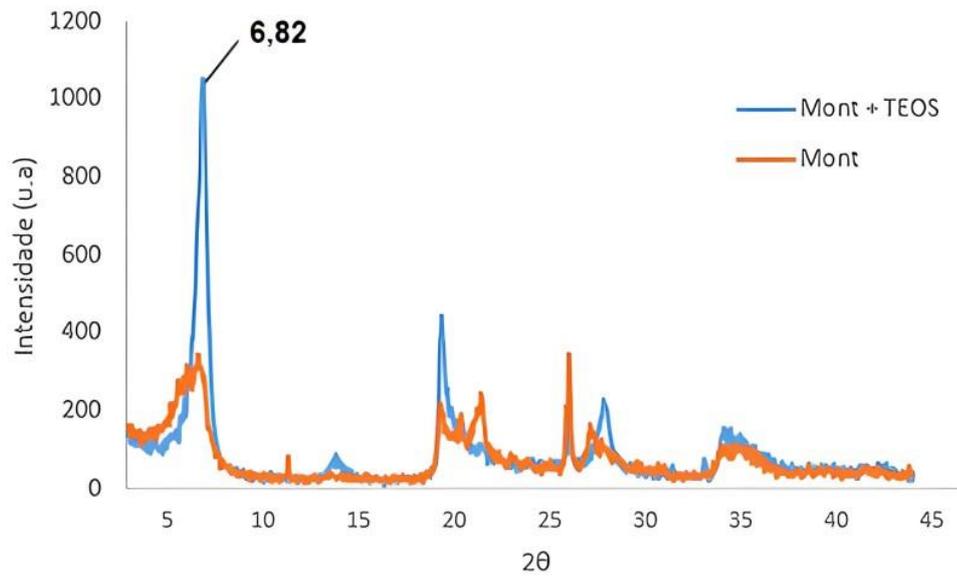


Fonte: Elaborada pelo autor.

De modo a confirmar a necessidade pelo processo de protonação do organossilano nitrogenado para que a incorporação ocorra também entre as lamelas da argila, as amostras modificadas com TEOS e TMODS também foram avaliadas (Figuras 13 e 14). Entretanto, observa-se através dos padrões cristalográficos que o sinal referente ao espaçamento basal não sofreu deslocamento, o que é indicativo de que as moléculas do modificador não se intercalaram na argila. Isso ocorre uma vez que os grupos alquílicos estruturais destes organossilanos não são capazes de serem protonados, mesmo que sejam submetidos a meios fortemente ácidos.

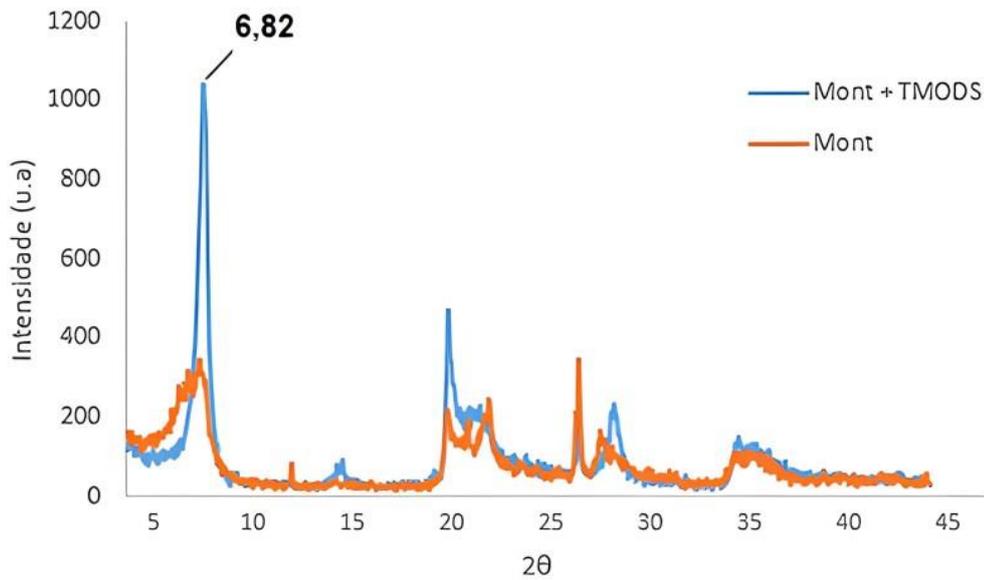
Assim, é possível afirmar para a amostra contendo TMODS, que todo o modificador está enxertado na superfície externa da argila, enquanto para a amostra contendo APTES, o mesmo está tanto na superfície externa quanto entre as lamelas.

Figura 13 – Difratomogramas de DRX das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com TEOS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14 – Difratomogramas de DRX das nanopartículas Mont pura e Mont silanizada com TMODS.

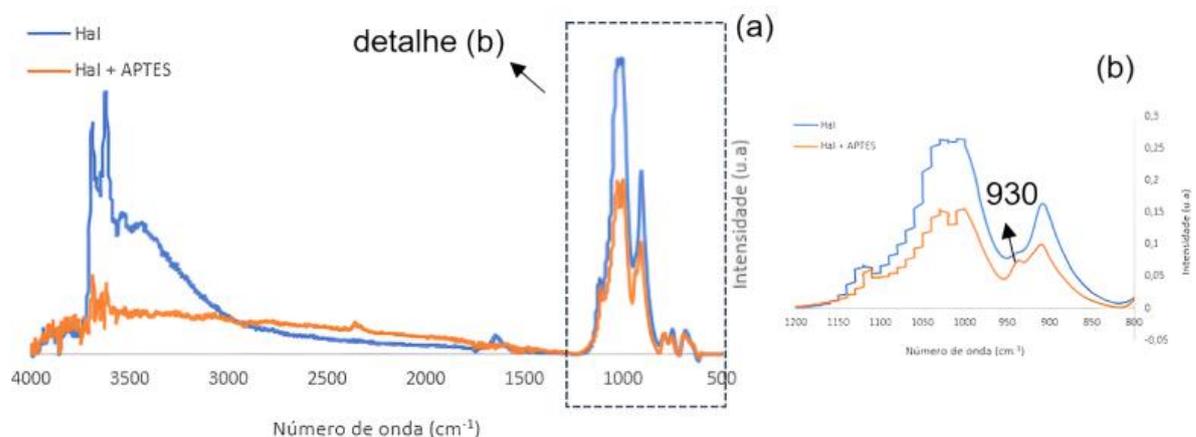


Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2. MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE HAL

Diferentemente do que foi observado para as amostras de Mont, os espectros de FTIR-ATR das amostras de Hal modificadas não apresentaram os picos característicos esperados de forma evidente. Todas as amostras apresentaram picos de 3696 cm^{-1} e 3628 cm^{-1} referente ao alongamento O–H de grupos hidroxila, que apresentam este padrão bem definido devido à ausência de ligações de hidrogênio na estrutura. Para as curvas de Hal modificada com APTES, observou-se somente um alargamento nas bandas em aproximadamente 930 cm^{-1} (detalhe da Figura 15b), que ocorre devido a reações entre os grupos hidroxila internos e superficiais da Hal com o organossilano. Essa observação indica possivelmente um enxerto parcial do modificador com os grupos hidroxila localizados no interior e nas bordas dos nanotubos (PASBAKSH *et al.*, 2010).

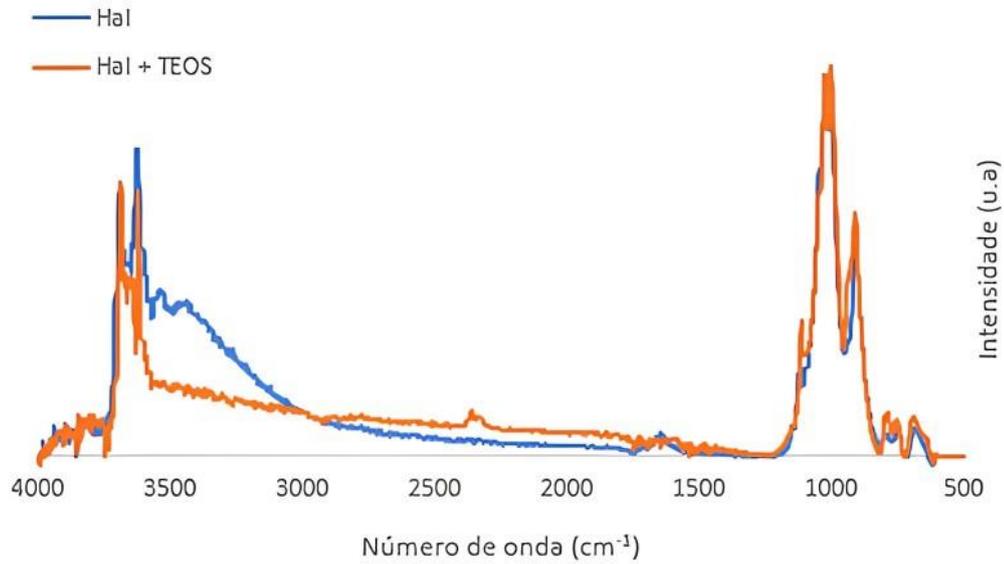
Figura 15 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com APTES (a) e ampliação da região entre 1200 cm^{-1} e 800 cm^{-1} .



Fonte: Elaborada pelo autor.

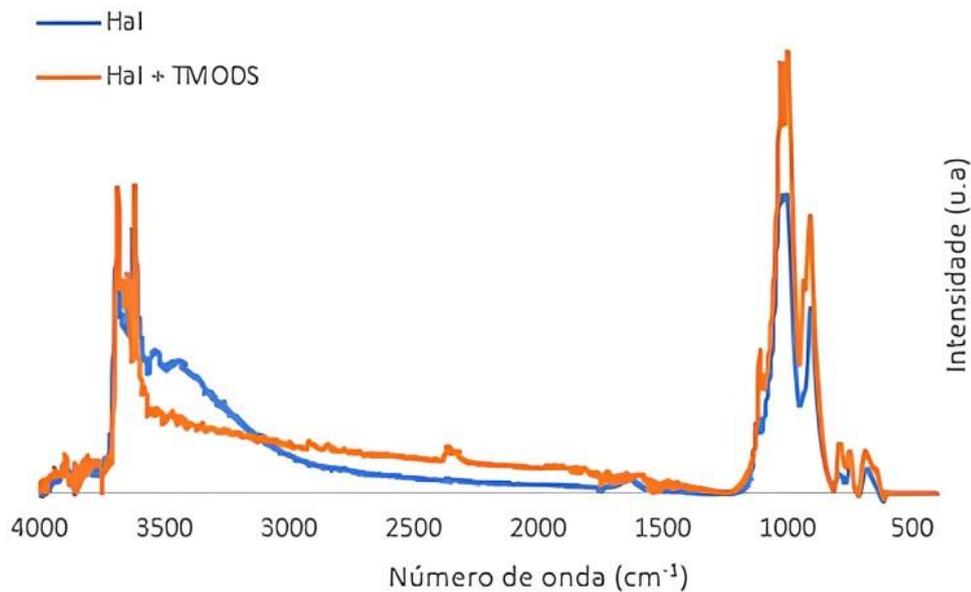
Já as curvas de Hal modificadas com TEOS (Figura 16) e TMODS (Figura 17) não apresentaram os picos em 1110 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , característicos dos respectivos organossilanos, como visto para o argilomineral Mont. Deste modo, pode-se inferir que o processo de modificação via micro-ondas não foi eficiente nas condições empregadas.

Figura 16 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com TEOS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 17 – Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com TMODS.

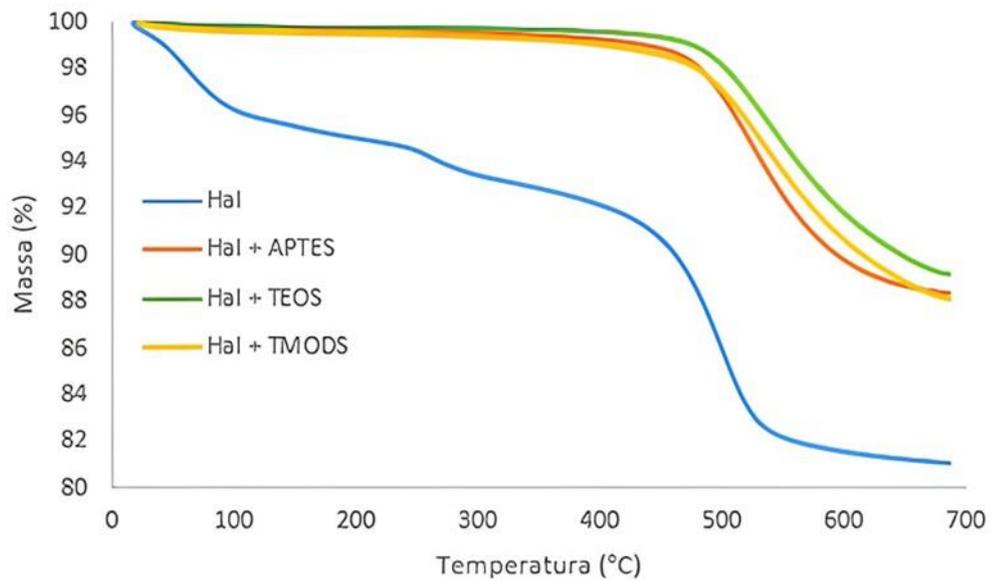


Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figuras 18 e 19 apresentam as curvas TGA e DTG, respectivamente, das amostras de Hal pura e modificadas com os organossilanos. Analisando os termogramas, observa-se que a Hal pura exibiu três eventos térmicos de decomposição. O pico máximo da primeira e a segunda perdas de massa ocorrem

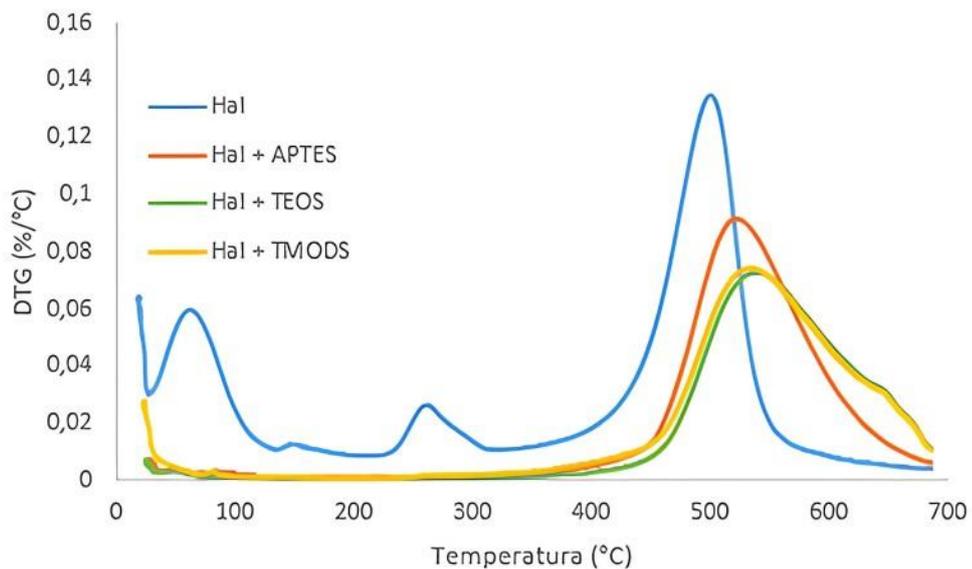
próximos a 100 °C e 300 °C, respectivamente, sendo estes associados à perda de água fisicamente adsorvida na superfície externa e na parte interna dos nanotubos. Já a terceira perda de massa, que ocorre na faixa de 350–650 °C, é atribuída à desidroxilação estrutural dos grupos Al–OH e Si–OH da Hal (CARLI *et al.*, 2014).

Figura 18 – Termogramas de TGA das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com APTES, TEOS e TMODS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 – Termogramas de DTG das nanopartículas Hal pura e Hal silanizada com APTES, TEOS e TMODS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Contudo, ao analisar as curvas da Hal modificada com os três organossilanos, é notório que nenhuma amostra apresenta os mesmos eventos térmicos que a Hal pura e que as amostras de Mont modificadas. Todas as amostras apresentaram um único evento térmico de degradação, na faixa de 350-700 °C. Entretanto, comparando este evento ao seu equivalente na amostra de Hal pura, é possível observar que a degradação foi deslocada para maiores temperaturas, o que é reportado na literatura como um efeito gerado pela silanização superficial dessas nanopartículas (CARLI *et al.*, 2014).

Além disso, o desaparecimento do pico de perda de massa relacionado à água adsorvida na superfície também pode indicar algum nível de enxerto dos organossilanos. Diante dessas evidências, somadas as obtidas na análise de FTIR-ATR, conclui-se que o enxerto dos organossilanos nas nanopartículas de Hal não ocorreu de forma eficiente. Acredita-se que apenas uma técnica de caracterização mais sensível, como a análise elementar, traga uma resposta definitiva se ocorreu, ou não, algum nível de enxertia dos modificadores.

Por fim, a análise de DRX não foi realizada para a nanopartícula de Hal, uma vez em que os dados da literatura descritos por Yuan e colaboradores (2008) mostram que as distâncias interlamelares permanecem inalteradas após as reações de modificação, evidenciando que a intercalação de organossilano na intercâmara da argila não ocorre. Isso é atribuído principalmente às fortes ligações de hidrogênio entre as folhas estruturais geradas pela presença dos grupos Al-OH na superfície interna, tornando essa região indisponível para modificação. Corroborando estes resultados, estudos de Barrientos-Ramírez e colaboradores (2011) mostraram resultados semelhantes na modificação da superfície de Hal com aminossilanos.

5.3. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS TRADICIONAIS DE SILANIZAÇÃO DE MONT E HAL

Conforme descrito anteriormente, o objetivo deste Projeto Tecnológico é desenvolver uma metodologia de modificação de nanoargilas a partir do emprego de diferentes organossilanos, uma vez que este tipo de reação é bastante relevante no contexto industrial para o desenvolvimento de CPN. Assim, como forma de avaliar e validar a eficiência dos processos de silanização em micro-ondas, os resultados obtidos com o emprego de metodologias tradicionais foram avaliados.

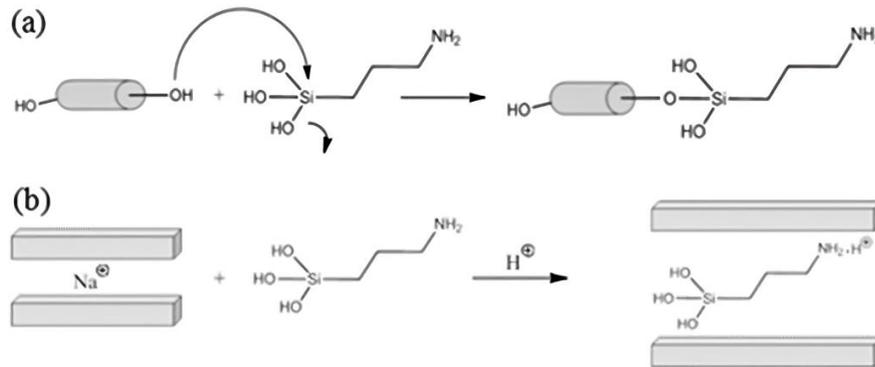
Em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa, a metodologia de silanização de Mont e Hal empregando aquecimento térmico convencional trouxe resultados satisfatórios, com percentuais de enxertia do organossilano na faixa de 1-3%. Por exemplo, nos trabalhos desenvolvidos por (CARLI *et al.*, 2014) e (DAITX *et al.*, 2015), as nanopartículas de Hal e Mont foram modificadas com diferentes organossilanos, de modo a melhorar as propriedades de CPN de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). Nos dois trabalhos, a funcionalização das nanopartículas foi comprovada através de análises de FTIR, TGA e DRX, onde independente do grupo funcional presente no organossilano empregado, a funcionalização foi alcançada.

Além da eficiência do processo de funcionalização das nanopartículas, os autores também avaliaram o modo como esses modificadores se distribuíram pela superfície das argilas. Basicamente, é esperado que o processo de modificação ocorra através de graftização superficial via reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) entre os grupos Si-OR e as hidroxilas estruturais das argilas, levando assim à formação de uma molécula de álcool a cada enxertia realizada (Figura 20a).

Apesar deste tipo de graftização ocorrer com certa facilidade, as diferentes argilas acabam apresentando variada densidade de grupos hidroxila superficiais, o que afeta a quantidade de organossilano graftizado. Por exemplo, a nanopartícula de Mont possui uma menor densidade de grupos OH superficiais em comparação com a argila Hal, diminuindo, conseqüentemente, o teor de modificador enxertado. Assim, uma segunda alternativa de modificação que pode ser empregada para estas argilas é através do processo de troca catiônica.

No trabalho de (DAITX *et al.*, 2015), é mostrado que o organossilano APTES pode ser transformado em um sal de amônio quaternário através da acidificação do meio reacional. Assim, um percentual de modificação ocorrerá através do processo tradicional de enxertia via mecanismo S_N2 , enquanto outro percentual se dará através de troca catiônica entre os cátions trocáveis de Na^+ e o sal de amônio formado (Figura 20b).

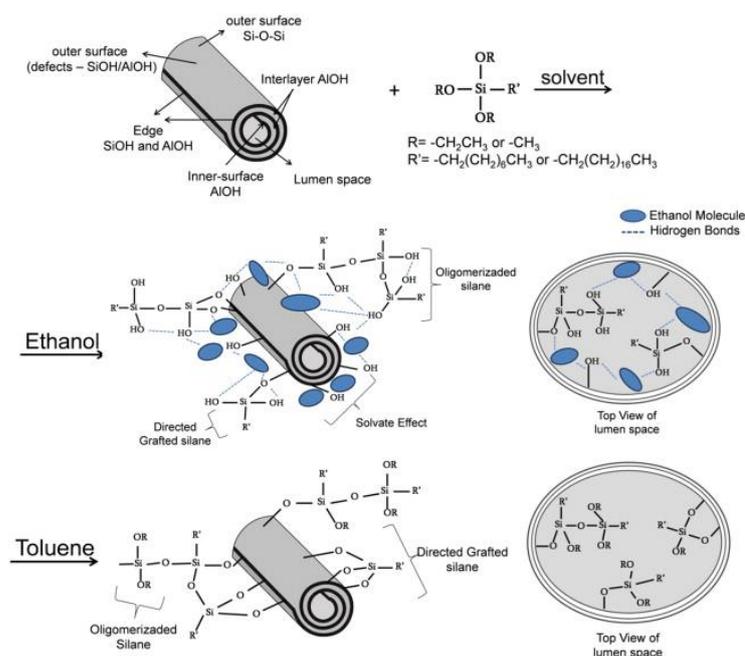
Figura 20 - Esquema da reação de modificação de Hal (a) e Mont (b) com o organossilano APTES.



Fonte: DAITX *et al.*, 2015

Já no trabalho de (BISCHOFF *et al.*, 2015) mostraram que o meio reacional também tem influência sobre a graftização realizada. Basicamente, meios reacionais que empregam solventes próticos levam a uma distribuição mais pobre de organossilano pela superfície da amostra, uma vez que os grupos silanol reagem mais facilmente entre si e formam aglomerados, processo chamado de oligomerização. Porém, quando um solvente aprótico é empregado, esse processo de oligomerização é desfavorecido e uma melhor distribuição é alcançada (Figura 21).

Figura 21 – Esquema de modificação de Hal com os organossilanos TEOS e TMODS utilizando solventes próticos e apróticos.



Fonte: BISCHOFF *et al.*, 2015

Apesar da melhor distribuição do organossilano pela estrutura da nanopartícula empregando um solvente aprótico, no desenvolvimento deste Projeto Tecnológico foi optado pela utilização do meio prótico, uma vez que este também leva à modificação superficial e interna das nanopartículas, e possui uma maior pegada sustentável, que é uma das propostas deste estudo.

Contudo, pode ser observado nestes trabalhos que independentemente do tipo de organossilano empregado, bem como, o argilomineral, todas as reações apresentaram uma eficiente modificação, contrário ao observado neste Projeto Tecnológico para algumas amostras. Assim, entende-se que a metodologia em micro-ondas precisa ser otimizada a fim de encontrar as melhores condições reacionais que sejam eficientes para uma maior gama de nanopartículas e modificadores.

6. ANÁLISE DOS CUSTOS

Na Tabela 1 estão listados os custos necessários para a produção das respectivas nanopartículas desenvolvidas neste Projeto Tecnológico.

Tabela 1 - Custos de reagentes utilizados na produção das nanopartículas desenvolvidas no Projeto Tecnológico.

Nanopartícula	Reagentes	Custo (R\$/Kg)	Custo por reagente (R\$)	Custo total (R\$)
Mont pura	Mont	790,00	1,58	1,58
Hal pura	Hal	3.158,00	12,63	12,63
Mont + APTES	Mont	790,00	1,580	3,59
	Etanol	46,36	0,5795	
	APTES	3.776,00	1,430	
Mont + TEOS	Mont	790,00	1,580	2,51
	Etanol	46,36	0,5795	
	TEOS	982,00	0,3457	
Mont + TMODS	Mont	790,00	1,580	15,28
	Etanol	46,36	0,5795	
	TMODS	37.160,00	13,12	

*Estimativa considerando as quantidades de reagentes empregadas em cada síntese descrita na sessão de metodologia.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para realizar a estimativa de custo de produção das nanopartículas organicamente modificadas, os valores dos solventes, argilominerais, organossilanos e equipamentos utilizados foram buscados em sites de fornecedores destes itens. Os valores dos solventes, organossilanos e argilominerais foram obtidos no catálogo da Sigma-Aldrich Brasil Ltda., e da Neon Comercial Ltda., os quais estão disponíveis em <www.sigmaaldrich.com> e <www.neoncomercial.com.br>, respectivamente, e foram acessados em 16/11/2023.

A partir dos dados da Tabela 1, foi possível calcular o custo necessário para realizar uma produção em maior escala das nanopartículas, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Custos de reagentes necessários para a produção de 1 kg das nanopartículas desenvolvidas no Projeto Tecnológico.

Nanopartícula	Custo para a produção de 1 kg de nanopartícula (R\$)
Mont + APTES	241,29
Mont + TEOS	169,00
Mont + TMODS	1.028,73

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outra análise importante a ser verificada é referente aos custos dos equipamentos necessários para a produção das nanopartículas, como o micro-ondas, centrífuga, balança analítica, agitador magnético e a estufa. Os valores destes equipamentos estão contidos na Tabela 3 e foram verificados no catálogo da Loja NetLAB, disponível em <www.lojanetlab.com.br> e acessado em 16/11/2023.

Tabela 3 - Custos dos equipamentos utilizados na produção das nanopartículas desenvolvidas no Projeto Tecnológico.

Equipamento	Custo (R\$)
Agitador magnético digital	1.138,86
Balança analítica	6.930,00
Centrífuga	1.373,59
Estufa	1.349,37
Micro-ondas	124.000,00
Total	134.800,80

Fonte: Elaborada pelo autor.

Cabe salientar que os custos referentes aos equipamentos não foram considerados no valor de obtenção das nanopartículas, uma vez que eles são utilizados por um longo período e o seu preço de aquisição, bem como a manutenção periódica, acabam diluídos em diversas bateladas de produção. Do mesmo modo, os demais custos operacionais de uma indústria, como mão de obra, energia e impostos, por exemplo, não foram levados em consideração nestes cálculos. Estes custos dependem de uma série de fatores variáveis, como localização, tamanho, entre outros.

6.1. COMPARATIVO ENTRE A METODOLOGIA CONVENCIONAL E A METODOLOGIA EM MICRO-ONDAS

A partir dos dados obtidos referentes aos valores de cada equipamento, realizou-se um comparativo entre a metodologia convencional e a metodologia em micro-ondas para a produção das nanopartículas modificadas, a fim de comprovar a eficiência econômica da nova metodologia proposta.

Mesmo que o custo de aquisição do micro-ondas seja cerca de 100 vezes maior do que o custo do agitador magnético, ao levar em consideração o custo energético empresarial no Estado do Rio Grande do Sul para o período de Dezembro/2023 (R\$ 0,64305 kW/h) e o tempo de reação necessário para realizar cada uma das reações, pode-se fazer alguns levantamentos.

Considerando o método de modificação convencional tradicionalmente empregado industrialmente, em que se utiliza o agitador magnético e aquecimento térmico por convecção, o tempo de reação necessário para fazer cada uma das reações é de 24 h, resultando em um custo energético por reação de R\$ 12,35. Já no método via micro-ondas, o tempo de reação é reduzido para 20 min, resultando em um custo por reação de R\$ 0,21. Isso significa que o custo por reação em micro-ondas é cerca de 58 vezes mais barato do que o custo do método térmico tradicional.

Além disso, considerando que uma reação é realizada em 20 min, em 24 h a metodologia via micro-ondas efetua 72 reações. Portanto, a diferença entre os valores do agitador magnético e do micro-ondas seria compensada em aproximadamente 10 mil reações. Neste ponto, o custo energético de um único agitador magnético seria de R\$ 123.500,00, semelhante ao custo do próprio micro-ondas. Em contrapartida, o custo energético do micro-ondas considerando o mesmo número de reações é de R\$ 2.100,00.

Outras observações que evidenciam a eficiência econômica da metodologia proposta, estão relacionadas com a produção em massa dessas nanopartículas. Um micro-ondas que empregue um sistema de carrossel, é capaz de efetuar 50 reações simultâneas, reduzindo ainda mais o custo por reações. Apesar de ser mais caro do que um micro-ondas convencional para uma única reação, o aumento da escala da reação, ou mesmo, o maior número de reações simultâneas, atenuaria a diferença no valor empregado pelo equipamento.

Ressalta-se ainda que a realização simultânea de 50 reações via aquecimento tradicional necessitaria de 50 agitadores magnéticos, o que implicaria em multiplicar o custo total de operação nessa mesma escala. Além disso, o método tradicional de aquecimento via convecção libera grande quantidade de calor, diferente do micro-ondas, que não gera aquecimento para o ambiente externo. Consequentemente, esse calor liberado precisaria ser atenuado para o adequado funcionamento da empresa, gerando também maiores gastos energéticos, além de custos de reposição e tratamento de resíduos químicos gerados pelo óleo ou areia empregados neste aquecimento.

7. IMPACTO DOS RESULTADOS NA PRODUTIVIDADE E/OU TECNOLOGIA

Atualmente, um dos principais efeitos prejudiciais ao meio ambiente é o consumo de energia para aquecimento, amplamente empregado na síntese orgânica. A fim de superar este problema, tem sido muito desejável o desenvolvimento de métodos mais sustentáveis de aquecimento, como o aquecimento por irradiação de micro-ondas. Portanto, as metodologias sintéticas atuais não devem ser projetadas apenas com enfoque na formação e utilização de substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana, mas também no possível impacto que as metodologias de obtenção têm sobre o meio ambiente.

Dentro desta perspectiva, o aquecimento por micro-ondas é uma ferramenta inestimável para acelerar as reações, obtendo produtos com melhores rendimentos, alta pureza, além de reduzir a formação de subprodutos indesejados e contribuir para um menor consumo energético, o que impacta direta e positivamente o meio-ambiente. Devido aos baixos tempos de reação e sua alta aplicabilidade, a síntese orgânica assistida por micro-ondas é adequada para as crescentes demandas da indústria, tendo potencial também para alavancar a sua produtividade.

8. CONCLUSÃO

O presente Projeto Tecnológico buscou a funcionalização de nanopartículas de argila Mont e Hal com os organossilanos APTES, TEOS e TMOXS, através do uso da radiação de micro-ondas como promotora da reação, a fim de desenvolver um protocolo de modificação mais sustentável para essas nanopartículas. Todas as amostras foram caracterizadas através de análises espectroscópicas, térmicas e físico-químicas, onde foi constatado que dentro das condições utilizadas, nem todas apresentaram o mesmo nível de funcionalização.

Para a nanopartícula de Mont, a modificação com os organossilanos APTES e TMOXS demonstraram resultados promissores e comparáveis com os dados vistos na literatura empregando a tradicional metodologia de aquecimento térmico por convecção. Ambas as amostras apresentaram sinais relacionados aos organossilanos, indicando a inserção dos grupamentos orgânicos na superfície da argila, ou entre as suas lamelas, como no caso da utilização de APTES. Por outro lado, os resultados obtidos para a nanopartícula de Hal não foram semelhantes aos observados na literatura. Dentro das condições empregadas, o nível de enxertia de todos os organossilanos foi muito baixo ou inexistente, indicando que o processo para essa nanopartícula precisa ser otimizado.

De um modo geral, o processo de silanização da superfície de nanopartículas do tipo argilominerais se mostrou possível pela técnica de radiação de micro-ondas, onde em tempos reacionais de 20 min, resultados semelhantes aos obtidos pelo método tradicional via aquecimento térmico de 24 h por convecção foram obtidos. Assim, é possível inferir que a técnica é bastante promissora para ser aplicada na indústria e pode impactar positivamente toda a cadeia produtiva de CPN, porém estudos mais aprofundados precisam ser realizados para que se alcance condições ótimas de produção para uma maior gama de nanopartículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBDIRY, M. T.; YOUSIF, B. F. Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes. **Materials and Design**, [s. l.], v. 48, p. 68–76, 2013. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.035>>. Acesso em 16/11/2023.
- ALBDIRY, M. T.; YOUSIF, B. F. Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites. **Materials and Design**, [s. l.], v. 57, p. 279–288, 2014. Disponível em <[10.1016/j.matdes.2013.12.017](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.017)>. Acesso em 16/11/2023.
- ALKAN, *et al.* FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 84, n. 1–3, p. 75–83, 2005. Disponível em <[10.1016/j.micromeso.2005.05.016](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.016)>. Acesso em 16/11/2023.
- BEE, S. *et al.* **Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2018. Disponível em <[10.1016/j.progpolymsci.2018.07.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.003)>. Acesso em 16/11/2023.
- BELLUCCI, F. *et al.* Catalytic charring-volatilization competition in organoclay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 425–436, 2007. Disponível em <[10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.006](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.006)>. Acesso em 16/11/2023.
- BISCHOFF, E. *et al.* Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene-propylene copolymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 112–113, p. 68–74, 2015. Disponível em <[10.1016/j.clay.2015.04.020](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.020)>. Acesso em 16/11/2023.
- CARLI, L. N. *et al.* The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 87, p. 311–319, 2014. Disponível em <[10.1016/j.clay.2013.11.032](https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.032)>. Acesso em 16/11/2023.
- CHEN, H. *et al.* Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 445–446, p. 725–730, 2007. Disponível em <[10.1016/j.msea.2006.10.008](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.008)>. Acesso em 16/11/2023.
- COELHO, A. *et al.* Special clays: Chemically modified clays - A review. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007. Disponível em <[25-RV05454.pmd \(scielo.br\)](https://doi.org/10.1590/S0033-085X2007000500011)>. Acesso em 16/11/2023.
- DAITX, *et al.* Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 115, p. 157–164, 2015. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.038>>. Acesso em 16/11/2023.
- DE MORAES *et al.* Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 18–21, 2014.

Disponível em <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100004>>. Acesso em 16/11/2023.

GUO, B. *et al.* Adsorption of ionic liquid onto halloysite nanotubes: Mechanism and reinforcement of the modified clay to rubber. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, [s. l.], v. 49, n. 5, p. 1029–1043, 2010. Disponível em <[10.1080/00222341003609823](https://doi.org/10.1080/00222341003609823)>. Acesso em 16/11/2023.

KUMAR, A. *et al.* Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 479–515, 2009. Disponível em <[10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002)>. Acesso em 16/11/2023.

LIU, M. *et al.* Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 1498–1525, 2014. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>>. Acesso em 16/11/2023.

MASSARO, M. *et al.* Eco-friendly functionalization of natural halloysite clay nanotube with ionic liquids by microwave irradiation for Suzuki coupling reaction. **Journal of Organometallic Chemistry**, [s. l.], v. 749, p. 410–415, 2014. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2013.10.044>>. Acesso em 16/11/2023.

MENÉNDEZ, J. Microwave Assisted Organic Synthesis. **Synthesis**, [s. l.], v. 2006, n. 01, p. 186–186, 2006. Disponível em <[10.1055/s-2006-925464](https://doi.org/10.1055/s-2006-925464)>. Acesso em 16/11/2023.

PASBAKSH, P. *et al.* EPDM/modified halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 405–413, 2010. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.015>>. Acesso em 16/11/2023.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 33, n. 12, p. 1119–1198, 2008. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>>. Acesso em 16/11/2023.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002. Disponível em <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400022>>. Acesso em 16/11/2023.

SURAT, M. *et al.* A brief review: Microwave assisted organic reaction. **applied Science Research**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 645–661, 2012. Disponível em <[1829 \(scholarsresearchlibrary.com\)](https://doi.org/10.18299/scholarsresearchlibrary.com)>. Acesso em 16/11/2023.

SURENDRA, B. S. *et al.* Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: Characterization and photocatalytic activity. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 4, n. 11, p. 11727–11736, 2017. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.089>>. Acesso em 16/11/2023.

WANG, J. *et al.* Structure and properties research on montmorillonite modified by flame-retardant dendrimer. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 90, p. 109–121, 2014. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.01.001>>. Acesso em 16/11/2023.

YUAN, P. *et al.* Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 40, p. 15742–15751, 2008. Disponível em < [10.1021/jp805657t](https://doi.org/10.1021/jp805657t)>. Acesso em 16/11/2023.