



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO – CTC

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PósENQ

CARLOS RAFAEL SILVA DE OLIVEIRA

**ACABAMENTO RETARDANTE DE CHAMAS EM TECIDO DE
ALGODÃO A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE UM COMPÓSITO
NANO-HÍBRIDO CAULINITA-TiO₂ VIA PROCESSO SOLVOTERMAL**

FLORIANÓPOLIS – SC

2020

Carlos Rafael Silva de Oliveira

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PósENQ - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

LAB MASSA
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA
LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

ACABAMENTO RETARDANTE DE CHAMAS EM TECIDO DE ALGODÃO
A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE UM COMPÓSITO NANO-HÍBRIDO
CAULINITA-TiO₂ VIA PROCESSO SOLVOTERMAL

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza.

Coorientadores:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Prof. Dr. Marcos Antonio Batistella.

FLORIANÓPOLIS

2020

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

de Oliveira, Carlos Rafael Silva

Acabamento retardante de chamas em tecido de algodão a partir da incorporação de um compósito nano-híbrido caulinita TiO₂ via processo solvotermal / Carlos Rafael Silva de Oliveira ; orientador, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientador, Marcos Antonio Batistella, 2020.

177 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Desenvolvimento Tecnológico Têxtil. 3. Têxteis Funcionais. 4. Acabamento Retardante de Chamas. 5. Processos Eco-Responsáveis. I. Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli. II. Ulson de Souza, Antônio Augusto. III. Batistella, Marcos Antonio IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Carlos Rafael Silva de Oliveira

Acabamento retardante de chamas em tecido de algodão a partir da incorporação de um compósito nano-híbrido caulinita-TiO₂ via processo solvotermal

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina
(PGETEX/UFSC)

Elisângela Guzi de Moraes, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina
(PGMAT/UFSC)

Profa. Heiderose Herpich Piccoli, Dra.
Instituto Federal de Santa Catarina
(Campus Jaraguá do Sul)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão, que foi julgado adequado para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química** pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC – PósENQ/UFSC.

Profa. Débora de Oliveira, Dra.
Coordenadora de Pós-graduação em Engenharia Química

Profa. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dra.
Orientadora – Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2020.

APRESENTAÇÃO



Carlos Rafael Silva de Oliveira: Graduado em Engenharia Têxtil, pela UEM em 2010; concluiu a especialização em Gerenciamento de Projetos, pelo SENAC/SC em 2012; e o mestrado em Engenharia Química, pela UFSC em 2015. Atualmente é aluno em conclusão de doutorado em Engenharia Química, pela UFSC em 2020. Seu percurso profissional acumula experiências na indústria têxtil, na docência em nível técnico e superior e em pesquisas aplicadas ao desenvolvimento de acabamentos funcionais para têxteis, têxteis inteligentes, otimização de processos da indústria têxtil, tratamento de resíduos industriais e aplicação de produtos e corantes naturais.

 <https://orcid.org/0000-0002-4532-221X>

 Author ID: 57193125940



Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza: Professora Titular do departamento de Engenharia Química da UFSC. Bolsista de Produtividade em Pesquisa 1A - CA EQ. Concluiu a graduação em Engenharia Química, na UNICAMP em 1982; o mestrado em Engenharia Química, na UNICAMP em 1985; o doutorado em Engenharia Mecânica, na UFSC em 1992; e o pós-doutorado em Engenharia Química, na UC-Davis (EUA) em 1997. Foi coordenadora adjunta da área de Engenharias II, na CAPES, de 2008 a 2014 e membro do comitê de avaliação da área de Engenharias II, na CAPES de 2001 a 2007. Com mais de 200 artigos publicados em periódicos especializados, entre outros; foi mencionada no ranking de 2019 como entre os 100 mil cientistas mais influentes do mundo, pela Stanford University (EUA). Atualmente participa de 5 projetos de pesquisa, sendo que coordena 1 destes. Atua na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações de Separação e Mistura, Têxteis, Petróleo e Petroquímica, Meio ambiente, Modelagem e Simulação Numérica de sistemas químicos.

 <https://orcid.org/0000-0001-8981-3056>

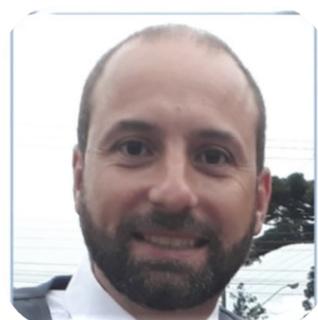
 Author ID: 56786625500



Antônio Augusto Ulson de Souza: Professor Titular do departamento de Engenharia Química da UFSC. Bolsista de Produtividade em Pesquisa 1B - CA EQ. Concluiu a graduação em Engenharia Química, na UFRJ em 1982; o mestrado em Engenharia Química, na UNICAMP em 1985; o doutorado em Engenharia Mecânica, na UFSC em 1992; e o pós-doutorado em Engenharia Química, na UC-Davis (EUA) em 1997. É líder do Grupo de Pesquisa cadastrado no CNPq: TECTEXTIL - Desenvolvimento Tecnológico Têxtil, desde 1999. Publicou mais de 200 artigos em periódicos especializados, entre outros; possui 7 depósitos de patente e 436 itens de produção técnica. Atualmente participa de 5 projetos de pesquisa, sendo que coordena 1 destes. Atua na área de Engenharia Química, com ênfase em Têxteis, Petróleo e Petroquímica, Meio ambiente e Produtos Naturais. Em suas atividades profissionais interagiu com 977 colaboradores em coautorias de trabalhos científicos.

 <https://orcid.org/0000-0002-7115-2621>

 Author ID: 35593447900



Marcos Antonio Batistella: Graduado em Engenharia de Minas, pela UFRGS em 2007; concluiu o mestrado em Engenharia de Minas, pela UFRGS em 2009; e o doutorado em Engenharia de Materiais, pela *Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines d'Alès* (França) em 2013. É pesquisador na *IMT Mines d'Alès* dentro do C2MA (*Centre des Matériaux et des Mines d'Alès*) atuando nas áreas de polímeros híbridos, modificação de carga mineral e aditivação de matrizes poliméricas para retardância de chamas. Possui experiência nas áreas de Engenharia Química e de Materiais, Produtos e Processos Têxteis, Modificação de superfícies por plasma frio, Processos oxidativos e Retardância de chamas em polímeros.

 <https://orcid.org/0000-0003-4002-208X>

 Author ID: 55980671600



Dedico este trabalho integralmente à minha amada mãe, ***Maria da Paixão Silva***.

In memoriam: 20.04.1962 - 26.10.2019

“A distância faz ao amor aquilo que o vento faz ao fogo: apaga o pequeno, inflama o grande.” – Roger Bussy-Rabutin

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. **Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza** e aos meus coorientadores Prof. **Antônio Augusto Ulson de Souza** e Prof. **Marcos Antonio Batistella**, pela oportunidade concedida, pelos conhecimentos compartilhados, pelo apoio e orientação deste trabalho.

Aos membros de banca, Profa. **Ana Paula Serafini Immich Boemo**, Profa. **Elisângela Guzi de Moraes**, Profa. **Fernanda Steffens** e Profa. **Heiderose Herpich Piccoli** pela atenção e tempo dedicados à correção deste trabalho, pelas contribuições, gentileza e disponibilidade.

À **CAPES**, pelo apoio financeiro por meio de bolsa estudantil durante todo o período do curso, sem a qual não seria possível realizá-lo.

À **Universidade Federal de Santa Catarina**, pela infraestrutura de excelência, qualidade educacional e recursos concedidos para a realização das atividades acadêmicas de ensino e pesquisa.

Ao **Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (Pós-ENQ)**, pela oportunidade de realizar o doutorado e pelo excelente suporte dado durante toda a pesquisa.

Ao **Laboratório de Simulação Numérica e Transferência de Massa (LabSIN/LabMASSA)**, pelo acolhimento e pela estrutura laboratorial de excelência. Estendo aqui o meu agradecimento aos **colegas de laboratório** que dividiram o mesmo ambiente por todos esses anos, e também suas experiências, conhecimentos, auxílio e companhia nesta jornada.

Ao secretário do departamento de Pós-graduação, **Edevilson Silva**, pelo excelente profissional e ser humano que é, por sua simpatia, simplicidade, gentileza, responsabilidade e presteza durante todo o meu mestrado e doutorado; agradeço igualmente à **Eliziane Muller** pelo suporte.

Aos **professores do Pós-ENQ**, pela grande contribuição na minha formação e ao técnico **Leandro Guarezi Nandi** pela grande ajuda e parceria nas análises realizadas na Central-EQA.

A todos os colegas e amigos do Instituto Federal de Santa Catarina – Campus Araranguá, pelos ensinamentos, pelo carinho, suporte e acolhimento durante todo o ano de 2018, em especial à **Ângela Maria Kuasne, Ana Cristina F. Geraldo, Jorge Martins Machado** e **Luciane Nóbrega Juliano** aos quais tenho profunda admiração e carinho.

Aos amigos, **Francine Anastácio, José Ednilson Júnior** e seu filho **Juca Sicsú Souza (rs.)**, ao casal **Marlene e Olindino Lourenço**, e minha tia **Lucia Aparecida da Silva**, pelo suporte, parceria, pelo imenso carinho, amparo, apoio e respeito.

Aos meus grandes amigos e parceiros de luta que fiz na pós-graduação e que levarei por toda vida em minhas memórias e em meu coração: **Afonso Henrique da Silva Jr., Jéssica Mulinari, Francisco W. Reichert Jr., Cecília Lenzi, Tarcísio Wolff Leal, Ellen Francine Rodrigues, Lisandro Simão, Mirele Horsth Teixeira, Aline Novack, Janaina Lima, Tamires Costa, Morgana de Medeiros Machado, Stefane Besegatto e Grazielly Didier**. A todos vocês o meu muito obrigado pelos momentos incríveis que me proporcionaram.

Aos meus grandes irmãos de alma e coração, verdadeiros presentes que a vida me deu, família que o coração escolheu e que jamais quero perder, **Lilian Koyama** e seus pais **Jandira Prado e Mário Koyama; Luís Antonio Lourenço e Priscila Sayuri Shiki**.

À minha mãe, **Maria da Paixão Silva (In memoriam)**, que se foi às vésperas de me ver conquistar aquilo que tanto sonhamos juntos, o meu muito obrigado por simplesmente, tudo!

“... sua perda me doeu tanto (e ainda dói); é difícil perder a base, a segurança, o carinho; sentir a solidão, suportar a saudade, acalmar as memórias e o coração, dominar as emoções... Você foi a minha motivação, é a minha fonte de inspiração e sempre será o meu referencial! Mulher guerreira, forte, destemida e mesmo assim, tão sensível! Te amo eternamente, Mãe... Essa vitória é mais sua do que minha! Esteja orgulhosa e feliz, onde quer que esteja; nós conseguimos, nós vencemos!”

*Não é sobre ter todas as pessoas do mundo pra si.
É sobre saber que em algum lugar alguém zela por ti.
É sobre cantar e poder escutar mais do que a própria voz.
É sobre dançar na chuva de vida que cai sobre nós.
É saber se sentir infinito,
num universo tão vasto e bonito, é saber sonhar.
Então fazer valer a pena,
cada verso daquele poema sobre acreditar.
Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu.
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.
É sobre ser abrigo e também ter morada em outros corações,
e assim ter amigos contigo em todas as situações.
A gente não pode ter tudo.
Qual seria a graça do mundo se fosse assim?
Por isso, eu prefiro sorrisos,
e os presentes que a vida trouxe pra perto de mim.
Não é sobre tudo que o seu dinheiro é capaz de comprar.
É sim sobre cada momento, sorriso a se compartilhar.
Também não é sobre correr contra o tempo pra ter sempre mais,
porque quando menos se espera a vida já ficou pra trás.
Segura teu filho no colo,
sorria e abraça os teus pais enquanto estão aqui.
Que a vida é trem-bala, parceiro!
E a gente é só passageiro prestes a partir...*

Trem Bala (Canção)

Ana Vilela

RESUMO

DE OLIVEIRA, C. R. S. **Acabamento retardante de chamas em tecido de algodão a partir da incorporação de um compósito nano-híbrido caulinita-TiO₂ via processo solvotermal.** Tese de doutorado – *Programa de Pós-graduação em Engenharia Química*. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2020.

As estatísticas de incêndio no mundo mostram que este tipo de acidente é bastante comum e que de 70 a 90 % das mortes por incêndio ocorrem em ambientes domésticos, decorrentes da ignição e combustão de objetos inflamáveis nesses locais. Dentre os objetos mais inflamáveis presentes em locais de incêndio, estão os materiais têxteis, em especial os de origem celulósica como os tecidos de algodão. Por conta disso, o aumento da demanda por têxteis com propriedades ignífugas ou retardantes de chamas tem sido cada vez maior. Isso tem despertado preocupação no âmbito ecológico quanto aos processos atuais de obtenção desses materiais, os quais, em sua maioria, utilizam substâncias tóxicas à saúde humana e altamente poluentes; como produtos à base de derivados halogenados, formaldeído e/ou metais pesados. O apelo ambiental tem estimulado a busca pelo desenvolvimento de soluções sustentáveis para estes fins, por meio do uso de compostos naturais, biocompatíveis e atóxicos. Neste contexto, recentes pesquisas têm mostrado o uso eficaz de alguns óxidos metálicos e argilominerais incorporados às matrizes poliméricas como retardantes de chamas. No entanto, essas aplicações normalmente ocorrem em polímeros termoplásticos sintéticos, e não em fibras vegetais. Nesta linha, o presente estudo buscou apresentar um método de incorporação conjunta desses minerais nas fibras de um tecido de algodão, combinada com a presença de compostos de fósforo e nitrogênio como uma proposta alternativa para a obtenção de um acabamento retardante de chamas mais sustentável, frente aos tratamentos comerciais existentes. O tratamento desenvolvido é semidurável, cujo comportamento autoextinguível das chamas observado nas amostras de tecido tratado ocorreu, especialmente, devido à presença de um compósito nano-híbrido à base de caulinita-TiO₂ incorporado às fibras do tecido. A metodologia proposta nesta pesquisa é feita em duas etapas. A primeira etapa, consiste na síntese do compósito caulinita-TiO₂ (KT), na qual um sol-gel de TiO₂ sulfatado é previamente sintetizado. Na sequência, a partir de uma reação entre o TiO₂ sulfatado e a caulinita pura (KP), nanocristais de titânia são imobilizados na superfície das micropartículas de caulinita dando origem ao compósito, o que pôde ser observado nas análises de MEV:FEG. A segunda etapa consiste na incorporação do compósito em tecido de algodão, a qual ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, uma síntese solvotermal de funcionalização das partículas de KT com um agente organossilano é conduzida em meio alcóolico. No segundo estágio, as partículas de KT funcionalizadas são incorporadas ao tecido por síntese solvotermal, utilizando o mesmo meio reacional com a adição de ácido fosfórico e ureia. As micrografias do tecido tratado mostraram a formação de uma película de recobrimento mineral das fibras, e as análises de FTIR indicaram a presença de grupamentos químicos do tipo silanol (Si-OH); siloxano (Si-O-Si); Si-O-C; P-O-C; C-N e N-H ligados à celulose, o que comprova as alterações químicas causadas na superfície das fibras do tecido tratado. As análises de Termogravimetria revelaram uma menor degradação térmica do tecido tratado em relação ao tecido sem tratamento, devido à elevada massa residual encontrada à 800 °C e ao deslocamento da temperatura de degradação da celulose, relacionada a formação da camada carbonácea responsável pela maior preservação das fibras. Os testes de PCFC mostraram uma diminuição brusca no pico de liberação de calor (redução de cerca de 85 % no pHRR) e no calor total liberado (THR). Os testes de resistência à queima vertical revelaram que as amostras tratadas não inflamam e nem propagam a chama.

Palavras-chave: Caulinita. Dióxido de titânio. Compósito nano-híbrido. Tecido de algodão. Retardante de chamas.

ABSTRACT

DE OLIVEIRA, C. R. S. **Flame retardant finishing of cotton fabric based on incorporation of a kaolinite/TiO₂ nano-hybrid composite, by solvothermal process.** Doctorate Thesis – Postgraduate Program in Chemical Engineering. Federal University of Santa Catarina. Florianópolis, 2020.

Statistics worldwide show that fire accident is quite common and that 70 to 90 % of fire deaths occur in domestic environments, resulting from the ignition and combustion of flammable objects at these locations. Textiles are among the most flammable objects present in fireplaces, especially those of cellulosic origins, such as cotton fabrics. As a result, the increase in demand for textiles with fire-protective or flame-retardant properties has been increasing. This fact has aroused concern in the ecological sphere as to the current processes for obtaining these materials, which, in their majority, use substances that are toxic to human health and highly polluting, such as products based on halogenated derivatives, formaldehyde, and/or heavy metals. The environmental appeal has stimulated the search for the development of sustainable solutions for these purposes, through the use of natural, biocompatible, and non-toxic compounds. In this context, recent research has shown the effective use of some metallic oxides and clay minerals incorporated in polymer matrices as flame retardants. However, these applications usually occur in synthetic thermoplastic polymers and not in natural fibers. In this line, the present study aims to present a method of the incorporation of these minerals in the fibers of cotton fabric, combined with the presence of phosphorus and nitrogen compounds, as an alternative for obtaining a more sustainable flame-retardant finishing compared to existing commercial treatments. The treatment developed is semi-durable, whose self-extinguishing behavior of the flames observed in the treated fabric samples occurred; especially, due to the presence of a kaolinite-titania nano-hybrid composite incorporated on the surface of the fibers of the fabric. The methodology proposed in this research is carried out in two steps. The first step consists of the synthesis of the kaolinite-titania (KT) composite, in which a sulfated TiO₂ sol-gel is previously synthesized. Then, from a reaction between the sulfated TiO₂ and the pure kaolinite (KP), titania nanocrystals are immobilized on the surface of the kaolinite microparticles giving rise to the composite, which can be observed in the SEM:FEG analyses. The second step consists of the incorporation of the composite in cotton fabric, which occurs in two stages. In the first stage, a solvothermal synthesis of KT particle functionalization with an organosilane agent is carried out in an alcoholic medium. In the second stage, the functionalized KT particles are incorporated into the fabric by solvothermal synthesis, using the same reaction medium with the addition of phosphoric acid and urea. The micrographs of the treated fabric showed the formation of a mineral covering film of the fibers, and the FTIR analyzes indicated the presence of chemical groups of the silanol type (Si-OH); siloxane (Si-O-Si); Si-O-C; P-O-C; C-N, and N-H linked to cellulose, which proves the chemical changes caused on the surface of the fibers of the treated fabric. Thermogravimetry analyses revealed less thermal degradation of the treated fabric compared to the untreated one, due to the high residual mass found at 800 °C and the displacement of the cellulose degradation temperature, related to the formation of the carbonaceous layer responsible for the better preservation of the fibers. The PCFC tests showed a sharp decrease in the heat release rate (about 85 % reduction in pHRR) and the total heat released (THR). The vertical burning tests revealed that the treated samples do not ignite or propagate the flames.

Keywords: Kaolinite. Titanium dioxide. Nano-hybrid composite. Cotton fabric. Flame-retardant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes estruturas têxteis.	22
Figura 2 - Análise microscópica do desenvolvimento de fibras em sementes de algodão.	24
Figura 3 - Microscopia da vista longitudinal e transversal das fibras de algodão.....	25
Figura 4 - Ilustração da estrutura de uma fibra de celulose.	26
Figura 5 - Ilustração das camadas de uma fibra de algodão.....	27
Figura 6 - Estrutura molecular da celulose.....	29
Figura 7 - Possíveis modificações químicas que podem ocorrer na molécula de celulose.....	30
Figura 8 - Ilustração do processo de transferência de calor durante a queima.....	39
Figura 9 - Triângulo do fogo.	42
Figura 10 - Estrutura da caulinita.	47
Figura 11 - Ilustração dos cristais de titânia nas fases de rutilo (a), anatase (b) e broquita (c).	51
Figura 12 - Ilustração do processo de mercerização do tecido de algodão pré-alvejado.	55
Figura 13 - Preparo do TiO ₂ sulfatado.	57
Figura 14 - Ilustração do processo de preparação do TiO ₂ sulfatado.....	57
Figura 15 - Sistema de reação para obtenção do compósito KT.....	58
Figura 16 - Ilustração do processo de obtenção do compósito KT.	59
Figura 17 - Compósito KT lavado antes e após a secagem.....	59
Figura 18 - Ilustração do processo de funcionalização do TCM com KP ou compósito KT...	60
Figura 19 – Esquematização do teste de determinação do teor de cinzas das amostras de TCM, T1 e T2.	62
Figura 20 - Esquematização do teste de resistência à tração das amostras de TCM, T1 e T2.	63
Figura 21 - Ilustração do teste de resistência à queima vertical das amostras de TCM, T1 e T2.	65
Figura 22 - Mecanismo de reação da formação do TiO ₂ sulfatado.....	72
Figura 23 - Mecanismo reacional de incorporação do TiO ₂ na caulinita.	73
Figura 24 - Reação de funcionalização do compósito KT com APTES.	74
Figura 25 - Ilustração da adição dos componentes de funcionalização do TCM.....	75
Figura 26 - Ilustração da incorporação dos particulados na fibra celulósica de TCM.....	76
Figura 27 - Reações que ocorrem durante a incorporação das partículas de KP e KT em TCM.	77

Figura 28 - Ilustração de um possível arranjo químico dos componentes ancorados na fibra de celulose.....	78
Figura 29 - Micrografias de MEV:FEG das partículas de KP e do compósito KT.....	80
Figura 30 - Micrografias de MET das partículas de KP e do compósito KT.....	82
Figura 31 - Micrografias de MET das partículas de TiO ₂ comercial e do TiO ₂ sulfatado.....	83
Figura 32 – Difractogramas de Raios-X das amostras de KP, compósito KT e TiO ₂	84
Figura 33 - FTIR das partículas de TiO ₂ comercial.	86
Figura 34 - FTIR das amostras de KP, do compósito KT e do compósito silanizado KT/S....	87
Figura 35 – Espectroscopia Raman das amostras de KP, TiO ₂ e do compósito KT.....	89
Figura 36 – Espectroscopia de UV-Vis DRS das amostras de TiO ₂ e do compósito KT.	91
Figura 37 - DLS das partículas de KP.....	92
Figura 38 - DLS das partículas do compósito KT.....	93
Figura 39 - DLS das partículas do compósito silanizado KT/S.	94
Figura 40 - DLS das partículas de titânia (TiO ₂).	95
Figura 41 - DLS das partículas de TiO ₂ sulfatado.	96
Figura 42 - Potencial Zeta das partículas de KP e TiO ₂	97
Figura 43 - Potencial Zeta em suspensão das amostras de KP e do compósito KT.....	100
Figura 44 - Micrografias de MEV das amostras de TCA e TCM.	101
Figura 45 - Micrografias de MEV:FEG das amostras de T1 e T2.	102
Figura 46 - MEV das amostras de TCM, T1 e T2 carbonizadas.....	103
Figura 47 – Análise elementar por EDS das amostras T1 e T2.	105
Figura 48 – Análise elementar por EDS dos resíduos de queima das amostras de T1 e T2. .	106
Figura 49 - FTIR das amostras de TCA e TCM.....	108
Figura 50 - FTIR das amostras de T1 e T2.	109
Figura 51 - Potencial Zeta de superfície sólida das amostras de TCM, T1 e T2.	111
Figura 52 - TG-DTG das amostras de KP e do compósito KT.....	112
Figura 53 - TG-DTG das amostras de TCM, T1 e T2 em atmosfera de N ₂	114
Figura 54 - TG-DTG das amostras de TCM, T1 e T2 em atmosfera de Ar Sintético.....	117
Figura 55 - PCFC das amostras de TCM, T1 e T2.....	120
Figura 56 - Resistência à queima vertical das amostras de TCM, T1 e T2.....	121
Figura 57 - Comprimento carbonizado das amostras de TCM, T1 e T2 queimadas.....	122
Figura 58 - Fotos das amostras lavadas após o teste de queima vertical.	125
Figura 59 - Resultado de PCFC da amostra de T1 após as lavagens.	126
Figura 60 - Resultado de PCFC da amostra de T2 após as lavagens.	127

Figura 61 - Resíduos de cinzas das amostras de TCM, T1 e T2.....	128
Figura 62 – Teste de resistência a tração das amostras TCM, T1 e T2.....	129
Figura 63 - Resultado do teste de contato dinâmico (ASTM E2149-13a) para (a) <i>E. coli</i> e (b) <i>B. cereus</i>	152
Figura 64 - Resultado do teste de estrias paralelas para o tecido não tratado (a) e tratado (b).	152
Figura 65 - Curvas espectrais do processo de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (AM).....	157
Figura 66 – Resultados da cinética de fotodegradação da solução de AM pelo o compósito KT; por KT* e pelo TiO ₂	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características térmicas de algumas fibras têxteis.....	31
Tabela 2 - Lista de reagentes usados.....	52
Tabela 3 - Características da caulinita recebida.....	53
Tabela 4 - Especificações técnicas do tecido de algodão pré-alvejado.....	53
Tabela 5 - Lista de equipamentos laboratoriais utilizados.....	54
Tabela 6 - Formulação do banho de mercerização do tecido de algodão.....	56
Tabela 7 - Porcentagem elementar das amostras T1 e T2 e seus resíduos após a queima.	106
Tabela 8 - Dados obtidos do ensaio de PCFC para as amostras de TCM, T1 e T2.....	120
Tabela 9 - Resultados do teste de queima vertical para as amostras de TCM, T1 e T2.....	122
Tabela 10 - Resultados do teste de queima vertical das amostras tratadas antes e após as lavagens em relação à perda mássica das amostras.....	124
Tabela 11 - Lista de reagentes usados no Apêndice A.....	149
Tabela 12 - Lista de equipamentos laboratoriais utilizados no Apêndice A.....	150
Tabela 13 - Quantificação da atividade antimicrobiana das amostras de T2 e TCM em relação a <i>E. coli</i> e <i>B. cereus</i>	152
Tabela 14 - Lista de reagentes usados no Apêndice B.....	154
Tabela 15 - Lista de equipamentos laboratoriais utilizados.....	155
Tabela 16 - Resultados do processo fotocatalítico de degradação do azul de metileno (AM).	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES	(3-Aminopropil)-Trietoxissilano
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AATCC	<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
AM	Azul de Metileno
<i>B. cereus</i>	<i>Bacillus cereus</i>
BFRs	<i>Brominated Flame Retardants</i> (Retardantes de Chamas Bromados)
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Termogravimetria Derivada
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> (Espalhamento Dinâmico de Luz)
DCE	Dupla Camada Elétrica
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X)
EUA	Estados Unidos da América
EQA	Departamento de Engenharia Química
E_a	Energia de ativação
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
FRs	<i>Flame Retardants</i> (Retardantes de Chamas)
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FWHM	Full Width at Half Maximum (Largura Total na Metade do Máximo)
GP	Grau de Polimerização
HRR	<i>Heat Release Rate</i> (Taxa de Liberação de Calor)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IFSC	Instituto Federal de Santa Catarina
KP	Caulinita Pura
KT	Compósito Caulinita-TiO ₂
KT/S	Compósito Caulinita-TiO ₂ Silanizado
LOI	<i>Limiting Oxygen Index</i> (Índice Limite de Oxigênio)
LabMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LabSIN	Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
LabSEM	Laboratório de Processos de Separação por Membrana
LINDEN	Laboratório Interdisciplinar de Desenvolvimento de Nanoestruturas
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV:FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura: <i>Field Emission Gun</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

MCC	<i>Microscale Combustion Calorimetry</i> (Calorímetro de Combustão em Microescala)
NBR	Norma brasileira
OH	Hidroxila ou Oxidrila ou grupo Hidroxi / Hidroxil(a)
PCFC	<i>Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter</i> (Calorímetro de Fluxo Pirólise-Combustão)
P.A.	Padrão Analítico
PGMAT	Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
PósENQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PIE	Ponto Isoelétrico
pH	Potencial Hidrogeniônico
pHRR	<i>Peak of Heat Release Rate</i> (Pico de Liberação de Calor)
Raman	Espectroscopia Raman
rpm	Rotações por minuto
SENAC/SC	Serviço Nacional de Aprendizagem Comercial – Santa Catarina
TCA	Tecido de Algodão Alvejado
TCM	Tecido de Algodão Mercerizado
TG	Termogravimetria
TiO ₂	Dióxido de Titânio ou Titânia
TiOSO ₄	Dióxido de Titânio Sulfatado
TNT	Tecido Não Tecido
T1	Tecido funcionalizado contendo KP
T2	Tecido funcionalizado contendo o compósito KT
THR	<i>Total Heat Release</i> (Calor Total Liberado)
TpHRR	<i>Temperature at the Peak Heat Release Rate</i> (Temperatura no Pico de Liberação de Calor)
UV-Vis DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy in the Ultraviolet-Visible Spectrum</i> (Espectroscopia de Refletância Difusa no Espectro Ultravioleta-Visível)
VITROCER	Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
WOB	Without Optical Brightener (Sem branqueador óptico)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UNICAMP	Universidade Federal de Campinas
UC-Davis	University of California at Davis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	17
1.2	JUSTIFICATIVAS PARA A PESQUISA.....	18
1.3	ORGANIZAÇÃO DA TESE	18
1.4	OBJETIVOS	19
1.4.1	Objetivo Geral	19
1.4.2	Objetivos Específicos	19
2	REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1	MATERIAIS TÊXTEIS: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES	21
2.1.1	Fibra de Algodão	23
2.1.2	Propriedades Físico-Químicas das Fibras de Algodão	27
2.1.3	Reatividade das Fibras de Algodão	28
2.1.4	Inflamabilidade das Fibras de Algodão	30
2.2	PANORAMA DA APLICAÇÃO DE COMPOSTOS ANTICHAMAS NO BRASIL E NO MUNDO.....	33
2.3	REQUISITOS BÁSICOS DE CLASSIFICAÇÃO DE TÊXTEIS PARA APLICAÇÃO IGNÍFUGA.....	35
2.4	ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA RETARDÂNCIA DE CHAMAS	37
2.4.1	Mecanismos de Degradação Térmica (Pirólise) e Termo Oxidativa de Polímeros (Combustão)	37
2.4.2	Mecanismos de Retardância de Chamas	42
2.4.2.1	Mecanismo de Ação Química	43
2.4.2.2	Mecanismo de Ação Física	43
2.4.3	Classificação dos Retardantes de Chamas Aplicados aos Têxteis	44
2.4.3.1	Retardantes de Chamas Duráveis.....	44
2.4.3.2	Retardantes de Chamas Semiduráveis	44
2.4.3.3	Retardantes de Chamas Não Duráveis	45

2.5	ADITIVOS RETARDANTES E SEUS EFEITOS DE INTERAÇÃO/SINERGIA .	45
2.5.1	Compostos de Silício	45
2.5.1.1	Caulinita	46
2.5.2	Compostos de Fósforo	48
2.5.3	Compostos de Nitrogênio	49
2.5.4	Óxidos Metálicos	50
2.5.4.1	Dióxido de Titânio (Titânia)	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	MATERIAIS	52
3.1.1	Reagentes Químicos	52
3.1.2	Corpo de Prova	53
3.1.3	Equipamentos	54
3.1.4	Materiais Auxiliares	54
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – ETAPA 1	55
3.2.1	Mercerização do Tecido de Algodão	55
3.2.2	Síntese de Sulfatação do Dióxido de Titânio	56
3.2.3	Obtenção do Compósito Caulinita-TiO₂ (KT)	58
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – ETAPA 2	60
3.3.1	Fase 01 – Reação de Silanização de KP e do Compósito KT	60
3.3.2	Fase 02 - Reação de Incorporação da KP ou do Compósito KT em TCM	61
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – ETAPA 3	62
3.4.1	Teste de Determinação do Teor de Cinzas (ABNT NBR 10331:2015)	62
3.4.2	Teste de Resistência à Tração (ABNT NBR ISO 13934-1:2016)	63
3.4.3	Teste de Resistência à Lavagens (ABNT NBR ISO 105-C06:2010)	64
3.4.4	Teste de Resistência às Chamas (para têxteis) – Teste Vertical (ASTM-D 6413:2008)	65
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	66
3.5.1	Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS)	66

3.5.2	Difração de Raios-X (DRX).....	66
3.5.3	Potencial Zeta (PZ) - Particulados em Suspensão.....	67
3.5.4	Potencial Zeta (PZ) - Superfície Macroscópica	67
3.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV:FEG; MET)...	67
3.5.6	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	68
3.5.7	Espectroscopia Raman (Raman)	68
3.5.8	Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis (UV-Vis DRS).....	68
3.5.9	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	68
3.5.10	Termogravimetria (TG) e Análise Termogravimétrica Derivada (DTG)	69
3.5.11	Calorimetria de Fluxo Pirólise-Combustão (PCFC).....	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	MECANISMOS DE REAÇÃO	71
4.1.1	Reações da Etapa 1 – Mercerização do tecido de algodão, preparo do TiO₂ sulfatado e obtenção do compósito caulinita-TiO₂	71
4.1.2	Reações da Etapa 2 – Silanização de KP, do compósito KT e funcionalização do tecido de algodão (incorporação de KP e KT em TCM)	73
4.2	CARACTERIZAÇÃO (MICRO)ESTRUTURAL DOS MATERIAIS PARTICULADOS	79
4.2.1	Microscopia eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV:FEG - MET)...	79
4.2.2	Difratometria de Raios-X (DRX).....	83
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	86
4.2.4	Espectroscopia Raman (Raman)	88
4.2.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis (UV-Vis DRS).....	90
4.2.6	Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS).....	91
4.2.7	Potencial Zeta (PZ) - Particulados em Suspensão.....	96
4.3	CARACTERIZAÇÃO (MICRO)ESTRUTURAL DO TECIDO DE ALGODÃO E DAS AMOSTRAS DE TECIDO FUNCIONALIZADO.....	100
4.3.1	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV:FEG).....	100

4.3.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	104
4.3.3	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	107
4.3.4	Potencial Zeta (PZ) - Superfície Macroscópica	110
4.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS MATERIAIS PARTICULADOS	112
4.4.1	Termogravimetria (TG) e Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG)	112
4.5	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO TECIDO DE ALGODÃO E DAS AMOSTRAS DE TECIDO FUNCIONALIZADO.....	113
4.5.1	Termogravimetria (TG) e Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG)	113
4.5.2	Calorimetria de fluxo pirólise-combustão (PCFC)	119
4.6	CARACTERIZAÇÃO TÉCNICA DE DESEMPENHO DO TECIDO DE ALGODÃO FUNCIONALIZADO	121
4.6.1	Teste Padrão Para Resistência à Chama de Têxteis – Teste Vertical (ASTM-D 6413:2008)	121
4.6.2	Teste de Resistência à Lavagem (NBR ISO 105-C06:2010)	123
4.6.2.1	Teste de resistência à chama das amostras T1 e T2 após ciclos de lavagens	123
4.6.2.2	Teste de PCFC das amostras T1 e T2 após ciclos de lavagens.....	126
4.6.3	Teste de Determinação do Teor de Cinzas (ABNT NBR 10331:2015).....	127
4.6.4	Teste de Resistência à Tração (ISO 13934-1:1999).....	129
5	CONCLUSÃO	130
5.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	131
6	REFERÊNCIAS	132
APÊNDICE A		149
7	MATERIAIS E MÉTODOS	149
7.1	MATERIAIS.....	149
7.1.1	Reagentes Químicos	149
7.1.2	Equipamentos	150
7.1.3	Materiais Auxiliares.....	150
7.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	150
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES	151

APÊNDICE B	154
9 MATERIAIS E MÉTODOS	154
9.1 MATERIAIS	154
9.1.1 Reagentes Químicos	154
9.1.2 Equipamentos	155
9.1.3 Materiais Auxiliares	155
9.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	155
10 RESULTADOS E DISCUSSÕES	156

1 INTRODUÇÃO

Acidentes de incêndio quase sempre resultam em vítimas de morte e lesões graves, além de perdas materiais, patrimoniais e financeiras. Em 2011, o Brasil ocupava o terceiro lugar no ranking mundial de mortes por incêndio (INSTITUTO SPRINKLER BRASIL., 2020). Neste mesmo ano, o SUS (Sistema Único de Saúde) registrou 1.051 mortes por exposição a fumaça e/ou incêndio, mantendo o Brasil atrás apenas do Japão e dos Estados Unidos da América (EUA) que contabilizam, respectivamente, 1.750 e 3.192 mortes. Em 2013, no Brasil, ocorreram 1.095 incêndios do tipo “incêndios estruturais”, isto é, incêndios em galpões, bancos, escolas, hospitais, aeroportos, comércio, indústrias e outros; que representaram, em média, 91 ocorrências noticiadas por mês (INSTITUTO SPRINKLER BRASIL., 2020).

Até 2009, estima-se que no Brasil tenha havido de 200 a 1.000 mortes anuais por incêndio, em média. Entre 2010 e 2014 essa estatística se manteve; mas em 2015 cerca de 1.389 mortes por incêndio foram registradas no ano (BRUSHLINNSKY *et al.*, 2009, 2016, 2018).

No Brasil, um caso trágico e de grandes proporções foi registrado em 2013, quando uma casa de festas em Santa Maria – RS pegou fogo, resultando na morte de 242 pessoas (GONÇALVES; GUARESCHI; ROSO, 2018). Outro caso mais recente, em 2018, foi o incêndio do Museu Nacional do Brasil, que resultou em um prejuízo de valor inestimável, devido à perda de 90 % do patrimônio museológico (o acervo continha mais de 20 milhões de peças) e da destruição do edifício histórico (antiga casa da família imperial portuguesa) (DE SÁ; SÁ; LIMA, 2018).

Entretanto, as estatísticas mostram que entre 70 % a 90 % das mortes por incêndio ocorrem em ambientes domésticos, decorrentes da ignição e combustão de materiais nesses locais, tais como os materiais poliméricos, predominantemente os de composição celulósica. Neste sentido, os têxteis do lar, por serem constituídos quase sempre de algodão ou fibras de composição similar, são tratados como uma das principais fontes de ignição e/ou propagação de chamas nesses ambientes. Os têxteis de uso doméstico incluem desde os artigos de vestuário (roupas e calçados), artigos de “cama, mesa e banho” (lençóis, fronhas, colchas, panos de prato, toalhas de mesa e de banho, *etc.*), revestimento de móveis (colchão, sofá, poltrona, travesseiros, *etc.*) até artigos de decoração (cortinas, tapetes, papel de parede, *etc.*) (MYTTON; GOODENOUGH; NOVAK, 2017; OLAWOYIN, 2018; THOMPSON; GALEA; HULSE, 2018). Neste contexto, a preocupação e interesse dos governos mundiais no combate às

estatísticas de incêndio tem sido crescente. Muitas pesquisas na área de produtos antichamas e retardantes de chamas tem ocorrido nos últimos anos, e um dos setores de forte interesse para o desenvolvimento de soluções ignífugas, é justamente, a área têxtil.

As propriedades dos polímeros em geral podem ser modificadas ou melhoradas por tratamentos físicos e químicos, conforme a finalidade do produto. A área de têxteis funcionais compreende a produção de materiais que apresentam a capacidade de desempenhar funções além das convencionais, de vestir, recobrir, decorar, aquecer, limpar, absorver, entre outras. Os têxteis funcionais apresentam propriedades como proteção UV, auto limpeza, super hidrofobicidade, ação antimicrobiana, ação antiácaro; repelência a insetos, liberação controlada de essências/medicamentos, entre outras (MONDAL, 2008; TAO, X., 2001; VAN LANGENHOVE; HERTLEER, 2004; WANG, H. *et al.*, 2014).

Os têxteis com propriedades antichamas ou retardantes de chamas são uma categoria muito importante da classe de têxteis funcionais. Esses materiais podem diminuir, inibir e até mesmo evitar situações de incêndio, pois em ocasiões de sinistro, podem limitar a combustão e a propagação das chamas. No entanto, existem vários desafios no que tange à produção sustentável desses materiais, como a sua utilização de forma segura pelo usuário, a mitigação dos impactos ambientais, a resistência do tratamento após o uso contínuo e lavagens do material.

Atualmente, os aditivos usados como retardantes de chamas em polímeros nas indústrias ainda são, na maioria dos casos, compostos altamente poluentes, tóxicos ao usuário e a vida marinha. Alguns desses produtos são constituídos de moléculas aromáticas contendo halogênios (Cl, Br e F) e/ou metais pesados. Esses compostos são tóxicos e por isso oferecem risco ao meio ambiente e à saúde humana. Sabe-se que os halogenados e os metais pesados são quimicamente instáveis, estão associados à doenças graves/fatais e são bioacumulativos, permanecendo livres na natureza por um período indeterminado e seus teores podem ser encontrados em lagoas, rios, alimentos animais e vegetais, na atmosfera, na camada de ozônio, na pele humana, entre outros (ALI *et al.*, 2011; SCHECTER *et al.*, 2012; SKINNER, 2011; TAKIGAMI *et al.*, 2009). Alguns desses produtos já foram banidos na União Europeia (U.E.) e estão em vias de serem banidos em outros países. No entanto, alguns produtos alternativos, como os a base de formaldeído, continuam sendo utilizados por serem de fácil aplicação, de baixo custo e principalmente pelo excelente desempenho de retardância e de resistência às lavagens.

Neste sentido, têm sido estudadas alternativas mais sustentáveis, que utilizam produtos menos poluentes e nocivos à saúde, de origem natural e até mesmo biodegradáveis e

biocompatíveis. No entanto, do enorme volume de pesquisas na área, poucos são os resultados que apresentam soluções eficientes em retardância e de aplicações de uso prolongado, ou seja, resistentes ao uso e às lavagens. Em muitos casos, as interações químicas entre os compostos naturais e os polímeros de uso cotidiano são deficientes quando comparadas as interações de compostos halogenados com a matriz polimérica de carregamento. Essa é uma grande desvantagem. Além disso, muitas vezes os aditivos naturais aplicados aos têxteis causam alterações de sua cor, textura, maleabilidade, resistência e hidrofiliidade.

Nos últimos anos a utilização de compostos fosforados, alguns óxidos metálicos, argilominerais e outras substâncias naturais capazes de suprimir as condições de combustão dos polímeros, tem se mostrado uma promessa de soluções eficazes contra a queima. Compostos de silício, carbonitreto de silício e alguns óxidos estão sendo intensamente estudados como aditivos retardantes de chamas. Esses materiais agem na fase condensada da combustão criando camadas vítreas protetivas que impedem a retroalimentação de oxigênio e gases combustíveis que suprem o fogo, resultando na extinção de sua propagação (YOSHIOKA-TARVER *et al.*, 2012). Diante desse cenário, neste trabalho, o foco da contribuição científica e tecnológica estará apoiada no desenvolvimento de uma rota tecnológica mais sustentável de retardância às chamas, a partir da funcionalização de tecido de algodão. Outro aspecto inovativo é a metodologia de síntese usada para a funcionalização do tecido de algodão, visto que não foi encontrado na literatura um método similar ao método proposto.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A presente pesquisa trata da síntese de um compósito nano-híbrido de caulinita e titânia, que posteriormente foi incorporado às fibras de um tecido de algodão natural (limpo e sem tingimentos) com o propósito de testar sua eficácia como um aditivo retardante de chamas. A incorporação de caulinita pura também foi testada pelo mesmo método de síntese para fins de comparação do desempenho funcional. Os insumos utilizados e os materiais desenvolvidos foram devidamente caracterizados por técnicas de análise microscópica, espectroscópica e térmica. Neste trabalho, são relatadas as análises de MEV, MEV:FEG, MET, DRX, EDS, UV-Vis DRS, FTIR-ATR, Raman, DLS, TG-DTG, PCFC e Potencial Zeta. O desempenho dos tecidos funcionalizados foi determinado com base em normas de ensaio padrão, tais como: Resistência de Têxteis à Queima - Teste Vertical (ASTM-D 6413:2008); Determinação do Teor

de Cinzas (ABNT NBR 10331:2015); Resistência à Lavagem (NBR ISO 105-C06:2010) e Resistência à Tração (NBR ISO 13934-1:2016). Testes complementares de atividade antimicrobiana do tecido funcionalizado e atividade fotocatalítica do compósito caulinita-TiO₂ foram realizados e apresentados nos Apêndices A e B.

1.2 JUSTIFICATIVAS PARA A PESQUISA

- Os aspectos inovativos têm grande demanda na área têxtil, pelo aumento do valor agregado dos produtos e posicionamento desses materiais em novos nichos do mercado;
- Os processos de acabamento costumam conferir maior qualidade aos materiais têxteis, tais como; maior estabilidade dimensional, melhor aspecto visual, melhor toque e vestibilidade, mas podem também adicionar outras funcionalidades. Pode-se, por exemplo, obter propriedades como retardância de chamas (tema proposto), que além de agregar valor ao produto o torna funcional contra a exposição ao fogo;
- Atualmente a eficácia de antichamas comerciais (tóxicos e poluentes) aplicados à têxteis, é muito superior aos tratamentos alternativos baseados em produtos naturais e/ou mais sustentáveis. Portanto, constitui um grande desafio o desenvolvimento de processos com base em produtos naturais que tenham um desempenho retardante à chama e resistência à lavagem, nos padrões equivalentes aos produtos comerciais;
- Não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a incorporação direta de um compósito do tipo caulinita-TiO₂ em tecido têxtil de algodão, para fins de retardância às chamas.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este documento está organizado em capítulos, seções, itens e subitens. O Capítulo 01, apresenta uma introdução breve que engloba a relevância do tema central, uma contextualização do estudo realizado, as justificativas e motivações para o tema, a estrutura de organização do manuscrito e os objetivos a serem alcançados. No Capítulo 02, uma revisão bibliográfica foi realizada a fim de elucidar alguns pontos importantes relacionados ao tema trabalhado. Posteriormente, no Capítulo 03 são descritos os materiais e métodos experimentais

utilizados/propostos neste estudo. Na sequência, o Capítulo 04 apresenta as principais caracterizações e ensaios padronizados realizados, e fornece as discussões dos resultados obtidos. Ao término do documento estão, respectivamente, os Capítulos 05 e 06 referentes às conclusões do autor e a bibliografia utilizada.

1.4 OBJETIVOS

Nesta seção, são descritos os objetivos que se pretendeu alcançar no presente estudo.

1.4.1 Objetivo Geral

Desenvolver um acabamento retardante de chamas para tecidos de algodão a base de minerais e compostos de fósforo e nitrogênio aplicados por meio de uma rota mais sustentável frente aos tratamentos comerciais, e cujo o tratamento apresente desempenho ignífugo satisfatório e adequada durabilidade após sucessivas lavagens.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar um compósito nano-híbrido naturalmente ignífugo à base de caulinita e titânia (TiO_2);
- Funcionalizar quimicamente a superfície dos particulados (caulinita e compósito caulinita- TiO_2) por organossilanização utilizando (3-Aminopropil)-Trietoxissilano (APTES);
- Desenvolver um processo de funcionalização retardante de chamas para tecido de algodão, por meio da incorporação de compósito caulinita- TiO_2 silanizado, via reação solvotérmica (esgotamento). Realizar a mesma metodologia na incorporação de caulinita pura em um tecido de algodão mercerizado natural (sem tingimentos) para fins de comparação;

- Validar o processo de funcionalização proposto nesta pesquisa por meio das análises de caracterização estrutural, térmica e morfológica das amostras de tecido, antes e após o tratamento de incorporação;
- Determinar a retardância às chamas no tecido de algodão funcionalizado por meio das análises de resistência à queima – teste vertical (ASTM-D 6413:2008);
- Determinar a durabilidade do tratamento retardante de chamas a sucessivas lavagens do tecido tratado (NBR ISO 105-C06);
- Determinar a influência que os tratamentos têm na resistência à tração dos tecidos (NBR ISO 13934-1:2016).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão de conceitos relacionados à presente pesquisa, para ambientação ao tema e terminologias usadas neste trabalho.

2.1 MATERIAIS TÊXTEIS: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

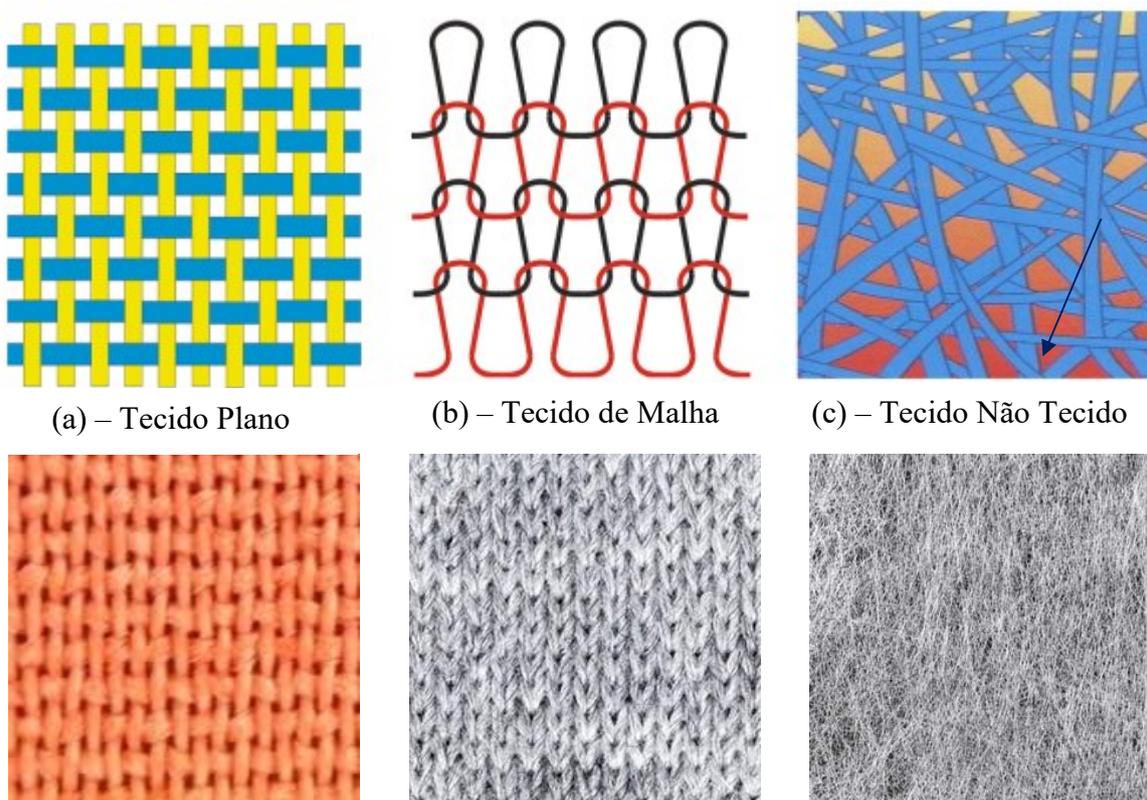
Do latim “*texere*”, ou “tecer” em português, se originou o termo “têxtil”; que originalmente era relacionado apenas à processos de tecelagem. Com o avanço da compreensão da cadeia têxtil, que vai muito além da simples tecelagem, o termo “têxtil” ganhou novas conotações, e passou a integrar todas as matérias-primas capazes de serem fiadas, os produtos de fiação, de tecelagens e de confecção (GRAYSON, 1984; NEEDLES, 1986). Os substratos têxteis convencionais podem se apresentar na forma de fibras soltas (ex.: algodão, linho, seda, lã, poliéster, poliamida, *etc.*), fios (ex.: cardado, penteado, *open-end*, fantasia, *etc.*), tecidos (planos e de malhas) e não tecidos (TNT).

Os tecidos são estruturas planares e flexíveis, construídas a partir do entrelaçamento de fios têxteis, isto é, a passagem intercalada de um fio pelo outro, em uma configuração com pontos de conexão/amarração, que cresce em direções ortogonais de maneira a formar uma rede ou tela longitudinal, como mostra a Figura 1. A forma como é feito o entrelaçamento dos fios, dá origem às diferentes estruturas de tecido (ex.: sarja, gorgorão, cetim, tafetá, piquê, ribana, interlock, meia malha, moletom, *etc.*), e a esse processo se dá o nome de tecelagem. Os tipos de estrutura dos tecidos ajudam a determinar características importantes, tais como a resistência dos tecidos, a velocidade de absorção de líquidos, a gramatura (massa por unidade de área), alteração dimensional, % de torção (no caso de malhas), brilho, caimento (vestibilidade), elasticidade, % de alongamento, resiliência (tendência ao amarrotamento), entre outros (ARAUJO, M.; CASTRO, 1986; GRAYSON, 1984; NEEDLES, 1986).

Os fios que compõem os tecidos são constituídos de fibras têxteis, possuem uma estrutura delgada de alta finura, são maleáveis e de comprimento ilimitado. O processo produtivo de fios de fibra descontínua ocorre a partir da coesão, paralelização e torção das fibras, enquanto os fios de fibra contínua são obtidos em máquinas extrusoras (exceto para a seda) por meio da junção de microfilamentos torcidos ou não, texturizados ou não, de comprimento ilimitado. Os fios podem ter composição única (100 %) ou serem feitos de uma

mistura de diferentes fibras (mescla/blenda), e serem fabricados na forma singela (fio de um cabo único) ou retorcida (dois ou mais cabos retorcidos formando um único fio resultante). Os diferentes sistemas de produção de fibra descontínua (ex.: cardado, penteado, *open-end*, etc.) podem determinar características importantes de desempenho e qualidade; tais como maior resistência (penteado e cardado); maior formação de *pilling*/bolinhas no tecido (*open-end*); melhor toque, aparência, finura e leveza (penteado); melhor custo benefício (cardado); maior rendimento tintorial (penteado), entre outros (ARAUJO, M.; CASTRO, 1986; NEEDLES, 1986).

Figura 1 - Diferentes estruturas têxteis.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O arranjo molecular das cadeias poliméricas no interior das fibras pode conter regiões cristalinas e regiões amorfas, em maior ou menor grau, ao longo da matriz. A disposição das cadeias poliméricas na fibra, a sua composição química e morfologia (longitudinal/transversal), podem conferir ao material diferentes níveis de resistência, hidrofiliidade, brilho, resiliência, % de alongamento, % de elasticidade, maleabilidade, reatividade química, biodegradabilidade, entre outras (ARAUJO, M.; CASTRO, 1986; COOK, 2001; FREITAS, 2014; SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, 2009).

As fibras têxteis são divididas em duas classes principais: as de origem natural (ex.: vegetais, animais e minerais) e as produzidas pelo homem (regeneradas de polímeros naturais, ou sintéticas derivadas do petróleo). As fibras naturais vegetais têm composição celulósica (ex.: algodão, linho, rami, juta, *etc.*), enquanto as fibras animais tem composição proteica (ex.: lã, seda, *cashmere*, *etc.*). As fibras artificiais, também denominadas fibras regeneradas, têm a composição dependente da fonte de obtenção; por exemplo, podem ser celulósicas (ex.: viscose, fibra de bambu, lyocel, modal, *etc.*) e proteicas (ex.: caseína). Em contrapartida, as fibras sintéticas são produzidas a partir de monômeros derivados do processo de refino/destilação do petróleo e tem sua composição baseada em hidrocarbonetos modificados, que são a mesma base dos plásticos (ex.: poliéster, poliamida, poliuretano, polivinilacrílico, polietileno, *etc.*) (ARAUJO, M.; CASTRO, 1986; COOK, 1984, 2001; NEEDLES, 1986).

Como uso direto, os têxteis são aplicados no vestuário (roupas e calçados), em artigos de “cama, mesa e banho” e decorações. Como uso indireto, podem ser aplicados no revestimento de móveis (ex.: poltrona, bancos de carro, colchão, sofá, *etc.*), enchimento de objetos (ex.: estofados, travesseiros de fibra, colchão, brinquedos de pelúcia, *etc.*) e produção dos mais diferentes tipos de objetos (ex.: bolsas, acessórios, brinquedos, artesanatos, *etc.*). De forma técnica, podem ser empregados na confecção de vestimentas, por exemplo, de proteção térmica, proteção balística, e também na construção civil, como geotêxteis, filtros, entre outros (COOK, 1984, 2001; NEEDLES, 1986).

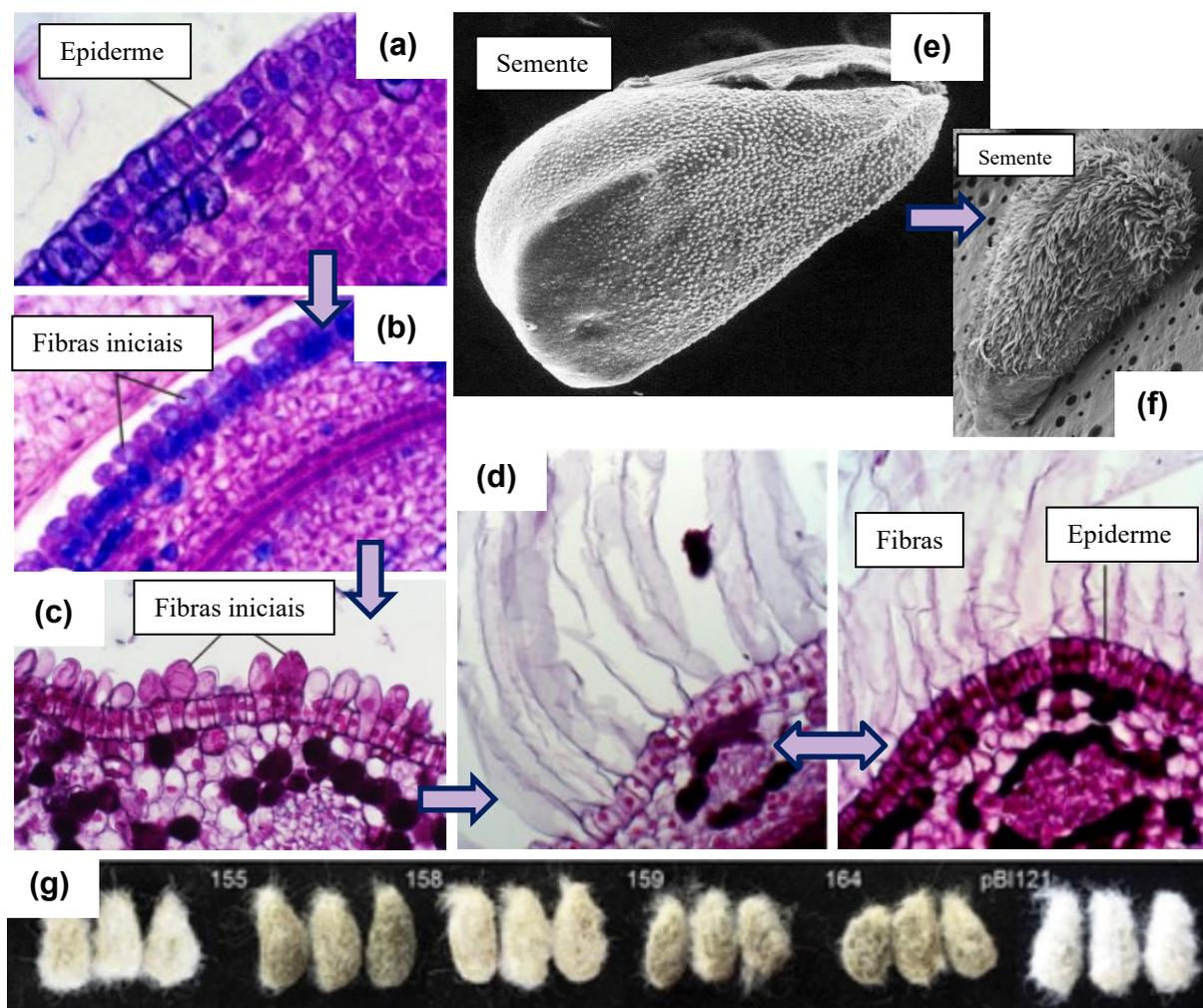
2.1.1 Fibra de Algodão

A fibra de algodão é a fibra natural mais importante. O seu cultivo e consumo para fins têxteis corresponde à mais de 82 % do total de cultivo e consumo de fibras naturais do planeta. O algodão representa cerca de 33 % de todas as fibras (naturais, artificiais e sintética) produzidas e consumidas no mundo (BAYDAR; CILIZ; MAMMADOV, 2015; GÜNTHER *et al.*, 2017). O algodão é cultivado em mais de 75 países e aproximadamente 32,4 milhões de hectares são usados para a sua produção (FAO ICAC, 2013). Cerca de 80 % da produção está concentrada em seis países: China, Índia, EUA, Paquistão, Brasil e Uzbequistão (BAYDAR; CILIZ; MAMMADOV, 2015; GÜNTHER *et al.*, 2017; WAN *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2020).

A fibra de algodão é fruto do algodoeiro da espécie *Gossypium L.* da família biológica das Malváceas; uma planta de 1,20 m de altura da qual as fibras são colhidas, limpas e utilizadas

na fabricação de produtos têxteis. A fibra nasce a partir da superfície da semente (caroço) do fruto do algodoeiro. Cada fibra é um tricoma originado da diferenciação de uma célula da parede periférica do caroço (epiderme), como mostra a Figura 2. A fibra de algodão é essencialmente celulósica (~ 94 % de celulose) e pode conter traços de graxas, pectinas, hemiceluloses, cinzas, proteínas, ácidos orgânicos, açúcares, pigmentos, óxidos e minerais (LV *et al.*, 2015; MENACHEM, L., PEARCE, 2006; SUN *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2020).

Figura 2 - Análise microscópica do desenvolvimento de fibras em sementes de algodão.



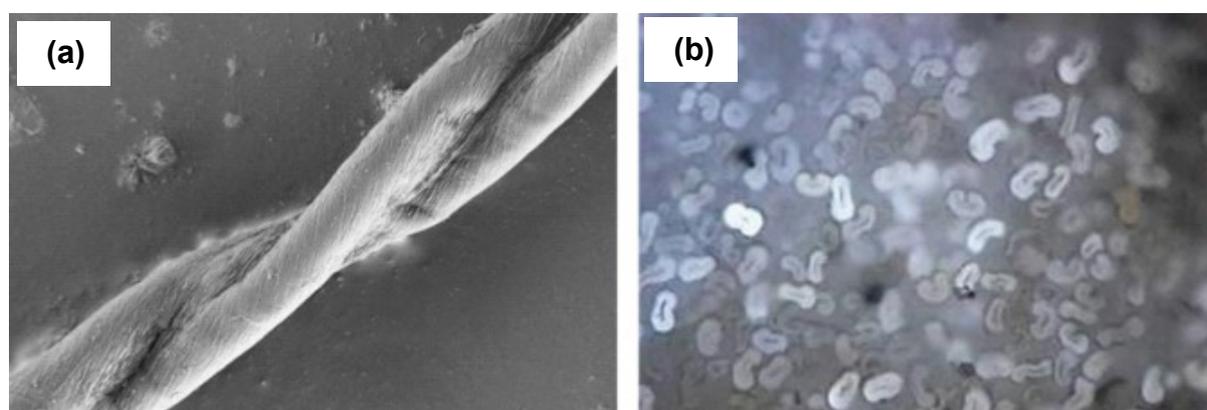
Fonte: Elaborado pelo autor (2020) com adaptação das imagens de LV *et al.*, (2015) e (SUN *et al.*, 2005).

Legenda: (a), (b), (c) e (d) - Imagens de microscopia ótica dos estágios iniciais de crescimento dos tricomas na superfície (epiderme) do caroço de algodão; (e) e (f) - Imagens de MEV dos estágios iniciais de crescimento das fibras no caroço de algodão; (g) - Fotografias do caroço de algodão já maduro após a remoção das fibras.

A celulose é um polímero natural de cadeia linear, composta de unidades repetidas de celobiose (um par de α -Glucose e β -Glucoses) com um grau de polimerização (GP) entre 800 e 10.000 repetições ao longo da cadeia polimérica (ver Figura 6). O GP da fibra pode influenciar

algumas propriedades físicas, tais como, comprimento da fibra, finura e resistência à tração. Quanto maior o GP, mais longo tende a ser o tricoma, o que é de grande valor para a indústria e para a qualidade do produto final. No entanto, o GP dependerá das condições climáticas de cultivo, derivações genéticas da fibra, processos de limpeza física e processos químicos de beneficiamento (ARAUJO, M.; CASTRO, 1986; COOK, 2001; KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, 1998a; KLEMM *et al.*, 2005; MENACHEM, L., PEARCE, 2006; NEEDLES, 1986).

Figura 3 - Microscopia da vista longitudinal e transversal das fibras de algodão.



Fonte: SMOLE, (2013).

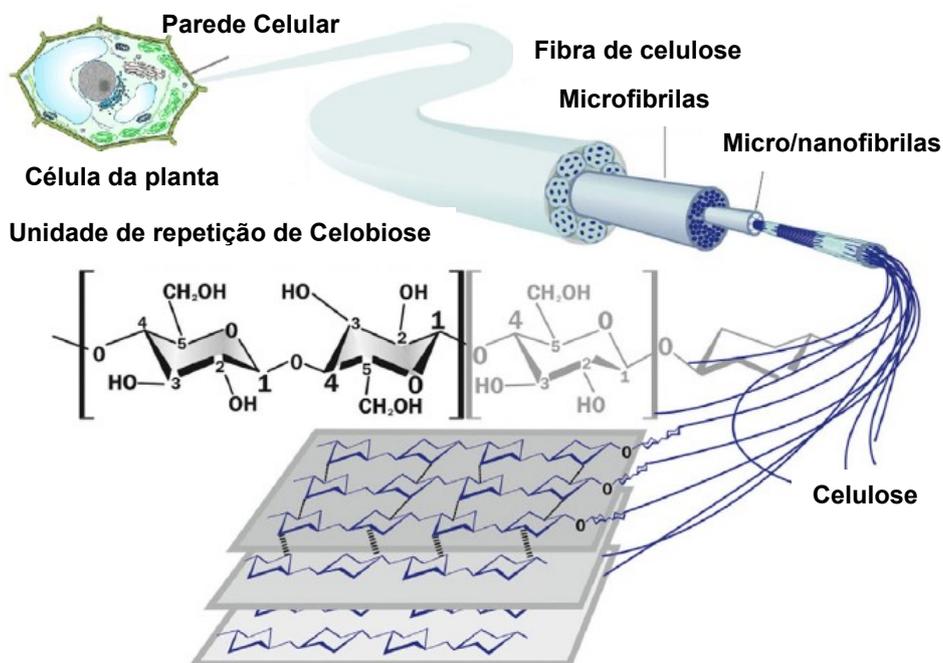
Legenda: (a) - Vista longitudinal da fibra de algodão; (b) - Vista transversal da fibra de algodão.

Morfologicamente as fibras de algodão possuem um aspecto irregular, apresentam ao longo do comprimento várias torções em torno de seu eixo que são atribuídas a desidratação (secagem da seiva) que sofrem ao entrarem em contato com o ar e o sol durante a abertura do capulho, ainda na lavoura. O algodão, quando maduro, apresenta uma seção transversal parecida a um círculo achatado em razão do amadurecimento natural das fibras (Figura 3). A matriz polimérica tem cerca de 70 % de regiões cristalinas, o restante aleatoriamente distribuído é de característica amorfa, e é nas regiões amorfas que ocorre a penetração/difusão de líquidos e sólidos diluídos (ex.: sais, álcalis e corantes...) (COOK, 2001; NEEDLES, 1986; REI, 2001; SMOLE, 2013).

Estudos revelaram que as cadeias de celulose se mantêm fortemente unidas por ligações de hidrogênio para constituir as micro/nanofibrilas que compõem as fibras de algodão. As micro/nanofibrilas conferem propriedades cristalinas à fibra, por serem estruturas com cerca de 10 nm a 25 nm de diâmetro, formadas por micelas dispostas de forma ordenada em seu

interior, como mostra a Figura 4 (COOK, 2001; MENACHEM, L., PEARCE, 2006; NEEDLES, 1986).

Figura 4 - Ilustração da estrutura de uma fibra de celulose.



Fonte: Figura adaptada de COSTES *et al.*, (2017)

Ao longo do crescimento do tricoma, as micro/nanofibrilas são formadas e acompanham o desenvolvimento da fibra se estabelecendo em espiral, o que dá origem às três camadas da fibra, são elas: cutícula, parede primária e parede secundária (COOK, 2001; GOHL, E. P. G.; VILENSKY, 1983; MENACHEM, L., PEARCE, 2006).

A cutícula é a camada mais externa e atua como uma “casca” protetora na fibra *in natura* contra agentes externos de degradação, nela é encontrada a maior concentração de ceras, pectinas, e materiais proteicos. No entanto, essa camada é perdida após os tratamentos oxidativos de limpeza.

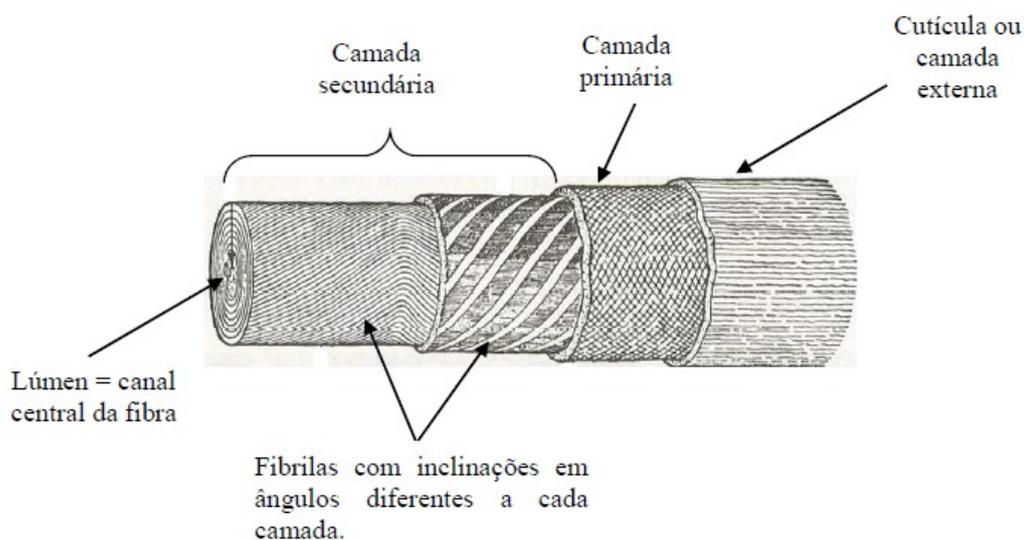
A parede primária é a camada logo abaixo da cutícula, nela as microfibrilas encontram-se mais desorientadas, em estado amorfo, do que no restante da fibra, ela é responsável pela higroscopicidade (capacidade de absorção de água da atmosfera) do algodão e é através dela que os líquidos podem difundir mais facilmente para o interior da fibra.

A parede secundária constitui o núcleo da fibra, ela é formada por uma massa concêntrica de micro/nanofibrilas de celulose, de comprimento muito maior em relação as que

compõem a parede primária. No núcleo, elas são encontradas em estado mais ordenado e cristalino, e estão diretamente relacionadas a resistência à tração da fibra.

No centro da fibra, além das camadas, existe um canal oco e vazio por onde os nutrientes (seiva) de crescimento do tricoma são transportados durante a fase de desenvolvimento, a esse canal é dado o nome de Lúmen. A Figura 5 mostra a divisão das camadas da fibra de algodão.

Figura 5 - Ilustração das camadas de uma fibra de algodão.



Fonte: Figura adaptada de COOK, (2001).

2.1.2 Propriedades Físico-Químicas das Fibras de Algodão

A principal característica da fibra de algodão é sua natureza altamente hidrofílica (semelhante ao papel), ou seja, de excelente absorção de água e demais líquidos polares em sua estrutura. Embora seja relativamente rígida, o molhamento da fibra com água a torna mais plástica, maleável e elástica (MENACHEM, L., PEARCE, 2006; NEEDLES, 1986).

A presença de água na fibra causa grandes alterações na estrutura, entre elas, o aumento da resistência em cerca de 20 %, em comparação à fibra seca. Em condições atmosféricas padrão, o algodão tem um *regain* (% de massa de água em relação a massa seca) médio de 8,5 %, já, em atmosferas com 100 % de umidade, a fibra chega a 30 % de absorção (COOK, 2001; MENACHEM, L., PEARCE, 2006; TROTMAN, 1985).

O algodão em estado bruto, quando seco, possui uma resistência elétrica específica de aproximadamente $0,5 \cdot 10^6 \Omega/\text{cm}^2$; a resistência elétrica em condições normais diminui com a absorção de umidade pela fibra e vice-versa. No entanto, após os processos de purga e alvejamento químico, a resistência elétrica específica aumenta cerca de 50 vezes, e por isso o algodão pode ser considerado um dielétrico (material isolante), ou seja, não conduz eletricidade (COOK, 2001).

A condutividade térmica do algodão é baixa, cerca de $0,07 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Para esta característica se atribui o fato de ser uma das fibras que melhor mantêm o conforto fisiológico do usuário, seja no verão, ou no inverno; isto porque a transferência de calor do ambiente externo para o corpo é menor, e da mesma forma, é menor a perda de calor do corpo para o exterior (NEEDLES, 1986).

Em relação a resistência ao calor seco, a fibra seca apresenta resistência razoável à degradação. Até $110 \text{ }^\circ\text{C}$ a fibra suporta bem as condições de calor. Porém temperaturas próximas de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ iniciam um processo lento de degradação superficial, que causa o amarelamento do tecido devido aos compostos de degradação gerados e a formação de grupamentos oxidados na matriz. A partir de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, a decomposição é acelerada, e a oxidação da celulose será proporcional ao tempo de permanência da exposição ao calor (COOK, 2001).

2.1.3 Reatividade das Fibras de Algodão

As fibras de algodão são essencialmente celulose, como visto anteriormente, a cadeia celulósica é um polissacarídeo, e como tal, apresenta em sua estrutura muitos grupamentos do tipo hidroxila (-OH) ao longo das repetições glucosídicas, como mostra a Figura 6. Na cadeia celulósica, uma das unidades terminais tem propriedade redutora (hemiacetal no carbono 1), enquanto a outra extremidade não tem (hidroxila alcoólica no carbono 4) (KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, 1998a).

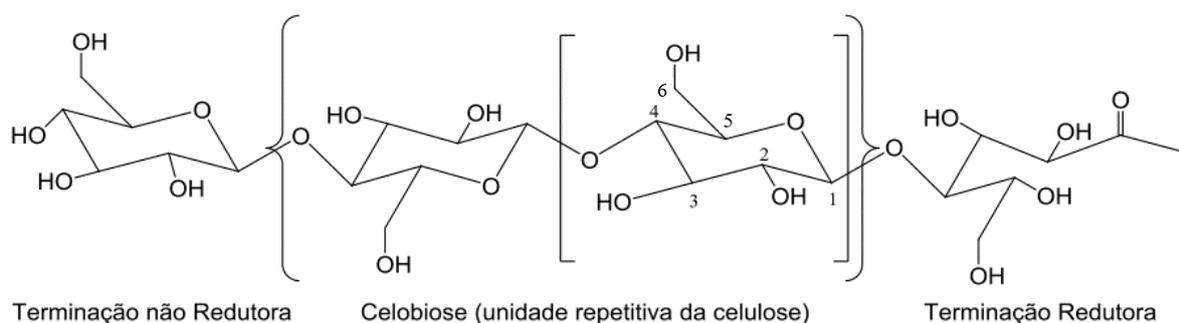
Os grupos -OH são responsáveis pela resistência da estrutura fibrilar, pois realizam ligações intermoleculares de hidrogênio entre as cadeias, tornando-as presas umas às outras formando um conglomerado. São os grupos -OH que tornam a fibra hidrofílica e são eles também os responsáveis pela reatividade das fibras.

As hidroxilas do carbono 6 são altamente reativas, principalmente com grupos álcoois primários. Já aquelas ligadas aos carbonos 2 e 3 reagem melhor com álcoois secundários. As reações nas hidroxilas promovem a introdução de novas espécies químicas na cadeia (formação

de derivados de celulose), criando funções químicas capazes de alterar as características físico-químicas da fibra (D'ALMEIDA, 1988).

As derivatizações mais comuns na celulose, ocorrem por reações do tipo esterificação, eterificação, oxidação, grafítização (por copolimerização) e ligações cruzadas. Nas reações de esterificação e eterificação, os grupos -OH da celulose são, total ou parcialmente, substituídos covalentemente por grupos orgânicos (ésteres e éteres). A reação de oxidação na celulose promove a conversão da hidroxila em grupos carboxila e carbonila (KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, 1998a).

Figura 6 - Estrutura molecular da celulose.



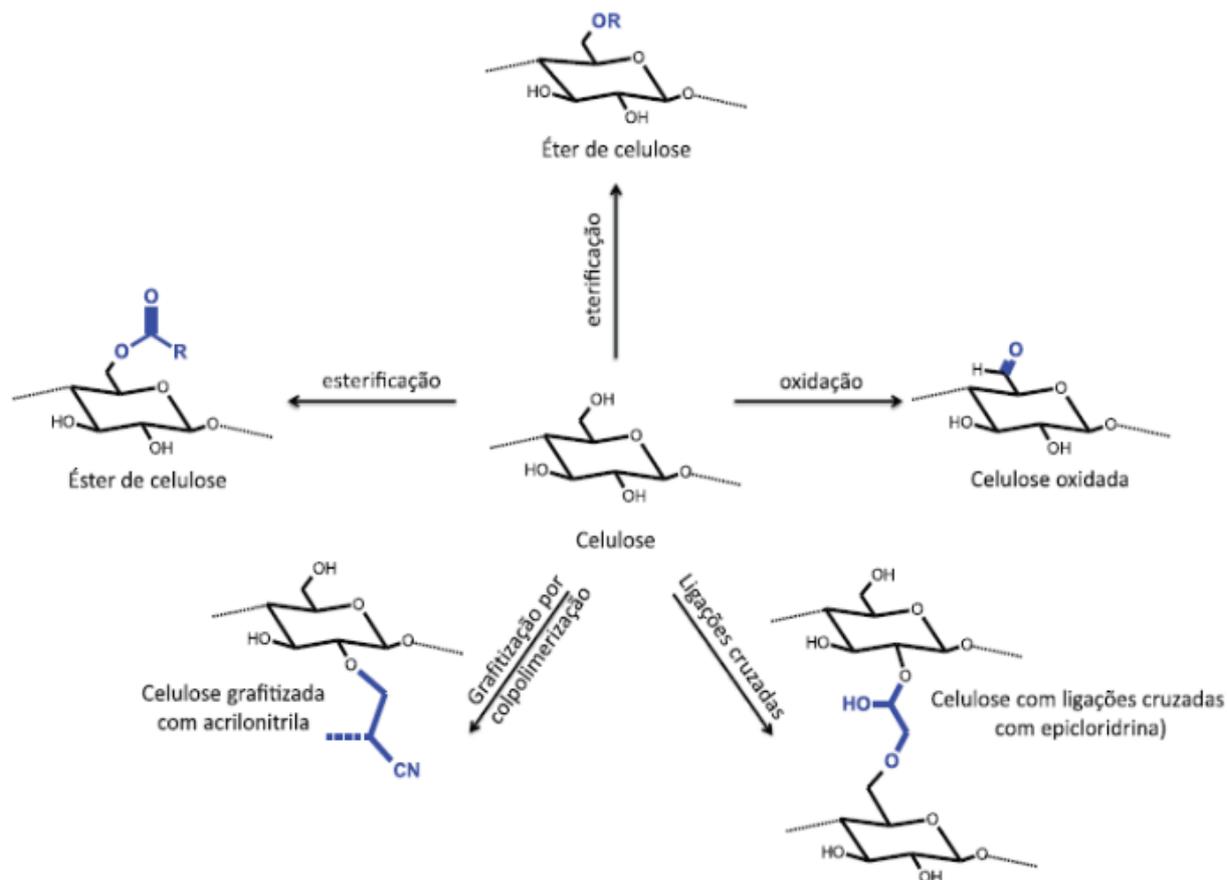
Fonte: Adaptado de KLEMM *et al.*, (2005)

A ligação cruzada pode ser entendida como a reticulação da celulose na fibra, ela ocorre quando agentes oxidativos ou compostos polifuncionais de eterificação e/ou esterificação, agem formando “pontes” de ligação covalente entre cadeias por meio dos sítios de hidroxila. Como a ligação covalente é muito mais energética (forte) do que as ligações de hidrogênio, elas não podem ser facilmente quebradas, com isso, os sítios -OH antes disponíveis, ficam permanentemente ocupados, e o resultado na maioria das vezes é uma diminuição ou perda da hidrofilidade/higroscopicidade. Na aplicação têxtil, esse tipo de tratamento é relativamente comum na busca de estabilidade dimensional de fios e tecidos (KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, 1998b).

A grafítização (por copolimerização) é a reação que forma um segundo polímero ligado covalentemente à celulose. Essa reação acontece inicialmente nos locais reativos (-OH) da celulose e expande formando uma estrutura ramificada que afeta principalmente as propriedades reológicas da fibra (KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.;

WAGENKNECHT, 1998b; MENACHEM, L., PEARCE, 2006). A Figura 7 ilustra os tipos mais comuns de modificações químicas da celulose.

Figura 7 - Possíveis modificações químicas que podem ocorrer na molécula de celulose.



Fonte: Figura adaptada de KLEMM *et al.*, (1998a)

2.1.4 Inflamabilidade das Fibras de Algodão

Como dito anteriormente, a fibra de algodão é constituída essencialmente de celulose, um polissacarídeo construído por repetições de unidades de α e β -glicose. Portanto, assim como a madeira, os amidos e os açúcares, a fibra de algodão possui igualmente uma natureza altamente inflamável. Os compostos moleculares sacarídeos são fontes carbonosas altamente energéticas, em condições de calor e oxidação são capazes de formar produtos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (NEEDLES, 1986; ZHU *et al.*, 2004).

Embora o algodão apresente grandes vantagens em sua utilização, tais como fiabilidade (capacidade de fiação), biodegradabilidade, biocompatibilidade, ótimas propriedades mecânicas, permeabilidade ao ar, hidrofiliidade, maciez ao toque e conforto; uma

das desvantagens é a sua alta inflamabilidade. Em razão dessa característica, o desenvolvimento de acabamentos retardantes de chamas para o algodão tem sido alvo de muitos estudos (ALONGI *et al.*, 2013; MENACHEM, L., PEARCE, 2006).

O principal parâmetro de classificação para a inflamabilidade de um polímero é dado pelo seu número de LOI (*Limiting Oxygen Index*). Embora esse parâmetro não seja determinante em termos de medida da estabilidade térmica, ele indica a concentração mínima de oxigênio presente na atmosfera para que o material entre em ignição (pegue fogo). O ar atmosférico tem por volta de 21 % de oxigênio em sua composição, partindo disso, polímeros com LOI < 21 % são considerados altamente inflamáveis; à medida que o LOI decresce, mais inflamável é o material. Em contrapartida, polímeros com LOI > 21 % apresentam menor inflamabilidade, isto é, queimam com mais dificuldade; neste caso, à medida que o LOI aumenta, menos inflamável será o material. Na prática, materiais com LOI > 25 % podem ser considerados naturalmente retardadores de chamas. A Tabela 1 mostra as temperaturas de transição térmica de algumas fibras, nela é possível ver que o LOI do algodão é um dos menores dentre as fibras tabeladas (BAJAJ, 1992).

Tabela 1 - Características térmicas de algumas fibras têxteis.

Fibra	T _g (°C)	T _f (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (kJ/g)	LOI
Lã	-	-	245	600	27	25
Algodão	-	-	335-350	360-425	19	18
Viscose	-	-	350	420	19	18
Triacetato	172	290	305	540	-	18
Poliamida 6	50	215	431	450	39	21
Poliamida 66	50	265	403	530	32	21
Poliéster	80-90	255	420-447	480	24	21
Poliacrílico	100	> 220	290	> 250	32	18
Polipropileno	-20	165	469	550	44	18
Modacrílico	< 80	> 240	273	690	-	30
Nomex®	275	375	410	> 500	30	28-30
Kevlar®	340	560	> 590	> 550	-	29

Fonte: Adaptação de MENACHEM, L., PEARCE, (2006) e BAJAJ, (1992).

Legenda: T_g – Temperatura de amolecimento; T_f – Temperatura de fusão; T_p - Temperatura de pirólise; T_c - Temperatura de combustão; ΔH – Variação da entalpia; LOI – Índice Limite de Oxigênio.

As fibras e tecidos de algodão, queimam por dois processos diferentes, são eles: combustão latente/lenta (combustão heterogênea) e combustão flamejante (combustão homogênea). Embora sejam diferentes, os dois processos podem levar um ao outro (MENACHEM, L., PEARCE, 2006; SANTOSO *et al.*, 2019).

A combustão latente é a queima lenta, ocorre à baixa temperatura e sem formação de chamas, considerada o fenômeno de combustão mais persistente (REIN, 2016). Vários materiais podem queimar (sofrer combustão) sem formarem chamas, como por exemplo, carvão, espuma de poliuretano, galhos secos, folhas, cigarro, cabelo, pena de galinha, palha, cavacos de madeira e algodão entre outros. A combustão latente é basicamente a reação heterogênea do combustível sólido com um oxidante (Equação 2) (MENACHEM, L., PEARCE, 2006; REIN, 2016; SANTOSO *et al.*, 2019).

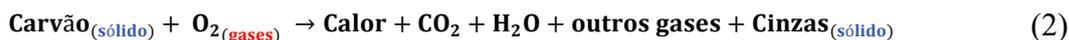
A combustão flamejante é a mais vigorosa e energética, nela ocorre alta liberação de calor, formação de chamas e luz. Como as fibras são compostos poliméricos de alto peso molecular, para que elas inflamem, é preciso que passem pelo processo de decomposição com a liberação de fragmentos poliméricos de baixo peso. Estes, em reação com o oxigênio circundante, oxidam-se liberando energia e promovendo a ignição.

Tanto a combustão latente, quanto a combustão flamejante se iniciam por meio da pirólise (Equação 1). A pirólise é um processo que antecede, mas que também ocorre durante a combustão. Este processo permite a transição entre os dois tipos de combustão no algodão, isto é, a combustão flamejante (Equação 3) pode se tornar latente e vice-versa (REIN, 2016; SANTOSO *et al.*, 2019).

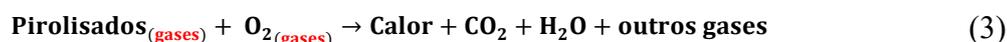
Reação de Pirólise:



Oxidação Heterogênea (latente)



Oxidação em fase gasosa (flamejante)



Estudos térmicos do algodão em ar sintético e atmosfera com 8,4 % de oxigênio, indicaram que o algodão e a celulose em estado puro inflamam entre 350 - 425 °C. A celulose

pura não derrete, mas se decompõe (carvão vegetal) entre 250 – 270 °C, e o algodão até 338 °C. A presença do oxigênio no processo de pirólise torna a atmosfera oxidativa acelerando a reação nas temperaturas mais baixas, e catalisa a evolução dos voláteis assim como a formação de carvão (MENACHEM, L., PEARCE, 2006).

2.2 PANORAMA DA APLICAÇÃO DE COMPOSTOS ANTICHAMAS NO BRASIL E NO MUNDO

O uso de retardadores de chamas remonta de 450 a.C.; os egípcios já utilizavam alume para diminuir a inflamabilidade da madeira. Os romanos, em meados de 200 a.C., também usavam alume misturado a vinagre para reduzir as chances de fogo em suas estruturas de madeira. No entanto, o uso e crescimento mais significativo de agentes retardadores de chamas (FRs) se deu recentemente, em 1970, após o aparecimento e elevado consumo de polímeros sintéticos pela sociedade. Isso ocorreu porque se percebeu a necessidade de encontrar FRs adequados a esses materiais (PIERONI; LEONEL; FILLMANN, 2016; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2020).

Desde 1970 até o presente, o crescimento da população mundial teve por consequência o aumento exacerbado do consumo de polímeros naturais (base celulósica e proteica), mas principalmente de polímeros sintéticos, presentes nos mais variados tipos de bens de consumo, entre eles, os têxteis. Os polímeros sintéticos de uso têxtil são, em sua maioria, derivados de petróleo, portanto, são hidrocarbonetos altamente inflamáveis. Neste contexto, a demanda por atender as necessidades de consumo e de proteção à vida conduziu as indústrias ao crescente uso de retardadores de chamas em seus produtos (PIERONI; LEONEL; FILLMANN, 2016; TONGUE *et al.*, 2019).

Em 2011 a produção mundial de FRs foi de cerca de 1,9 milhões de toneladas. Até 2017 existiam mais de 175 produtos químicos comercializados como FRs, divididos em quatro grandes grupos: os inorgânicos (hidróxidos de alumínio, estanho e antimônio), os orgânicos halogenados (bromados e clorados), os organofosforados e os à base de nitrogênio. Em termos de produção mundial, até 2017, 40,4 % destes correspondiam a hidróxidos de alumínio, cerca de 19,7 % de compostos bromados, em torno de 14,6 % de compostos fosforados, 11,3 % em média referentes a compostos clorados, 8,4 % destes à óxidos de antimônio e 5,6 % de outros compostos. Estima-se que existem mais de 75 compostos bromados diferentes que são

empregados até hoje como FRs (ALAE *et al.*, 2003; PIERONI; LEONEL; FILLMANN, 2016; TONGUE *et al.*, 2019; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2020).

Infelizmente, a classe de retardantes de chamas bromados (BFRs) ainda está entre as mais usadas, por serem de baixo custo, fácil aplicação para a maioria dos polímeros (naturais e sintéticos) e excelente eficiência retardadora de chamas. De 1970 até o momento, os BFRs foram incorporados a muitos produtos, por exemplo, polímeros de recobrimento de fios elétricos, produtos elétricos e/ou eletrônicos, produtos têxteis, móveis, materiais de construção e materiais derivados de celulose. Os BFRs são classificados conforme a maneira como são aplicados aos polímeros, subdivididos em três grupos: monômeros (ex.: estirenos e butadienos bromados), reativos (ex.: tetrabromobisfenol A) e aditivos (ex.: tetrabromobisfenol A, hexabromociclododecano, bifenilas polibromadas, éter difenílicos polibromados, e outros).

Os do tipo “monômeros”, são usados durante as reações de polimerização para obtenção de polímeros bromados. Os do tipo “reativos”, são adicionados diretamente aos mais diversos tipos de polímeros simples e se ligam quimicamente por meio da funcionalização superficial da matriz. Os do tipo “aditivos”, são misturados a massa polimérica durante fusão e extrusão, e por isso, esse último é o mais perigoso por estar mais propenso que os demais a ser lixiviado para o meio ambiente. Em 1990, apesar das atraentes vantagens para a indústria, estudos revelaram o potencial nocivo dos compostos bromados. A partir daí, iniciou-se os esforços para a redução desses materiais no uso industrial. Os BFRs têm causado preocupações ambientais recentes por seus efeitos deletérios. De maneira geral, são altamente tóxicos à saúde, são lipofílicos e, portanto, bioacumulativos. Nas últimas décadas sua detecção tem sido constante na natureza e nos seres humanos, a presença desses compostos foram notadas mesmo nos locais mais remotos do mundo, por exemplo, nas camadas polares onde não há histórico de seu uso (ALAE *et al.*, 2003; PIERONI; LEONEL; FILLMANN, 2016; TONGUE *et al.*, 2019; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2020).

No Brasil, não existe legislação específica para o uso e produção de BFRs, apenas um projeto de lei criado em 2009 e arquivado em 2011, que estabelecia uma concentração inferior a 0,1 % de bifenilas polibromadas, éter difenílicos polibromados, chumbo, cromo hexavalente e mercúrio, em componentes eletrônicos e de informática comercializados no Brasil (PIERONI; LEONEL; FILLMANN, 2016). Há ainda uma instrução normativa do Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão nº 01/2010 artigo 5º, atribuída aos critérios ambientais para produção, aquisição e contratação de bens e serviços por órgãos públicos, que cita:

“Que os bens não contenham substâncias perigosas em concentração acima da recomendada na diretiva RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*), tais como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr(VI)), cádmio (Cd), bifenil-polibromados (PBBs), éteres difenil-polibromados (PBDEs)” (INSTRUÇÃO NORMATIVA DO MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO; ORÇAMENTO E GESTÃO., 2018)

Alguns desses compostos já tiveram sua produção e comercialização proibida em alguns países da U.E. e Japão desde 2004. Em 2009, os (tetra)bromodifenil éter (tetra-BDE), (penta-BDE), (hexa-BDE), (hepta-BDE) e o hexabromobifenil (HBB), foram considerados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e tiveram sua produção, uso e comercialização estritamente proibida. Em 2013, os octa-BDE e suas misturas entraram para a lista de POPs, em 2014 os hexabromociclododecano (HBCDD), e em 2017 o Deca-BDE foi listado, no entanto esses dois últimos não foram eliminados totalmente, eles ainda são produzidos e comercializados na China (ALAE *et al.*, 2003; PIERONI; LEONEL; FILLMANN, 2016; TONGUE *et al.*, 2019).

2.3 REQUISITOS BÁSICOS DE CLASSIFICAÇÃO DE TÊXTEIS PARA APLICAÇÃO IGNÍFUGA.

Para que um têxtil possa ser classificado como material retardante de chamas ou ignífugo, é preciso que em uma eventual situação de queima ele apresente em sua estrutura as propriedades e os efeitos dos retardantes nele aplicados. É necessário que os FRs aplicados no tecido sejam adequados, para que no momento da queima haja sinergia entre os compostos e a fibra, e então ocorra o efeito inibidor (BAJAJ, 1992; RABELLO, 2000; WAKELYN, 2008). Dessa maneira, alguns dos requisitos básicos que os têxteis contendo FRs devem atender, são:

- **Sustentabilidade:** Ser não persistente na natureza (não bioacumulativos), não tóxico a humano, a animais, ao solo, a água e ecossistemas em geral;
- **Biocompatibilidade:** Para as aplicações que exigem contato direto com a pele, o acabamento deve ser biocompatível, ou seja, não deve causar alergias, irritações e doenças nos usuários;

- **Resistência às chamas:** Não deve queimar e/ou propagar o fogo, evitando assim a liberação de calor, de gases e líquidos combustíveis e conseqüentemente o alastramento de um incêndio;
- **Integridade de estrutura:** O tecido deve ser manter o mais íntegro possível, ou seja, não sofrer enrugamentos, encolhimentos, derretimentos, se tornar quebradiço e/ou rasgar, para que se evite expor o usuário;
- **Isolamento térmico:** As roupas devem retardar a transferência de calor para o usuário, a fim de que este tenha tempo hábil para tomar medidas de evasão e/ou de resfriamento do foco de queima. O tecido deve proteger o usuário do calor convectivo, do calor direto, do calor radiante, de faíscas, vapores quentes e gotas de polímeros/metais fundidos, evitando as queimaduras;
- **Durabilidade:** O tratamento deve, independentemente de sua aplicação, ser durável as condições para o qual é destinado, ou seja, produtos para fins de vestuário devem ser resistentes à lavagem (lixiviação), radiação UV, água dura e/ou clorada, atrito e tração. Tecidos para revestimentos, decoração e demais aplicações secas, devem ser resistentes ao envelhecimento (oxidativo e radioativo) e ao atrito, por exemplo.
- **Laudo analítico:** Várias análises térmicas podem ser conjuntamente usadas para caracterizar a estabilidade térmica e inflamabilidade dos tecidos, tais como determinação de LOI, medição das taxas de liberação de calor (HRR), estabilidade térmica (TG-DTG e DSC), testes padronizados de resistência à queima de chama aberta (teste vertical e horizontal), entre outros.

É importante que não apenas os têxteis atendam aos requisitos para um material ignífugo. Segundo Rabello (2000), existe uma lista de exigências que são desejáveis e que podem indicar o sucesso dos FRs e suas misturas aplicadas aos tecidos, algumas delas são:

- Conseguir fornecer um efeito durável mesmo em pequenas quantidades;
- Ser de fácil incorporação no substrato a que se destina;
- Não ser corrosivo aos equipamentos onde sua aplicação é feita;
- Não apresentar propriedades/características migratórias, isto é, no próprio substrato, ou do substrato para o meio externo;
- Não alterar o substrato a ponto de o descaracterizar;
- Não apresentar toxicidades e ter geração de fumaça nula ou reduzida.

Os requisitos citados anteriormente são um desafio enorme aos pesquisadores, que precisam ter conhecimento aprofundado das características químicas, físicas, físico-químicas, mecânicas e térmicas, dos substratos e compostos envolvidos. Normalmente, para conseguir equacionar todos os requisitos, ou pelo menos a maior parte deles, é bastante comum que sejam feitas combinações de diferentes FRs. Isso porque, os efeitos de interação entre os componentes da formulação, nas fases sólida e gasosa, durante a combustão, aumentam significativamente os resultados de retardância. Mesmo com toda acuracidade, dificilmente todos os requisitos conseguem ser atendidos, algumas vezes, certas características são melhoradas em detrimento de outras, em alguns casos certas propriedades são anuladas ou inibidas, portanto, cada caso merece ser avaliado sempre com vistas para a aplicação final do produto.

2.4 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA RETARDÂNCIA DE CHAMAS

Esta seção apresenta um compilado sobre os mecanismos de queima que ocorrem durante os processos de degradação térmica (Pirólise), e termo oxidativa (combustão) de materiais poliméricos. São apresentados os mecanismos para os materiais em seu estado natural e em seu estado funcionalizado, isto é, contendo FRs em sua composição.

2.4.1 Mecanismos de Degradação Térmica (Pirólise) e Termo Oxidativa de Polímeros (Combustão)

De forma geral, o processo de queima de polímeros é muito similar à de outros materiais sólidos. Nele podem ser identificados cinco estágios bem definidos, são eles: aquecimento, pirólise, ignição, combustão/propagação e por fim, a extinção (DASARI *et al.*, 2013; GALLO; AGNELLI, 1998).

A fase de aquecimento é a fase onde o polímero entra em contato com uma fonte de calor externo (ex.: calor radiante). O calor fornecido para o polímero é absorvido, forma-se daí um gradiente de temperatura que vai de sua superfície (mais próxima da fonte de calor) até o seu interior. A permanência do polímero nessas condições faz com que ele tenha sua temperatura elevada de forma progressiva. Neste caso, se o calor da fonte for suficientemente grande, o polímero irá atingir temperaturas superiores à temperatura de sua decomposição na

superfície. Nestas condições começa ocorrer a quebra de ligações covalentes da cadeia polimérica, e então o segundo estágio é alcançado, o estágio de pirólise (decomposição/degradação térmica) (DASARI *et al.*, 2013; GALLO; AGNELLI., 1998; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; LAOUTID *et al.*, 2009; SCHARTEL; BARTHOLMAI; KNOLL, 2005).

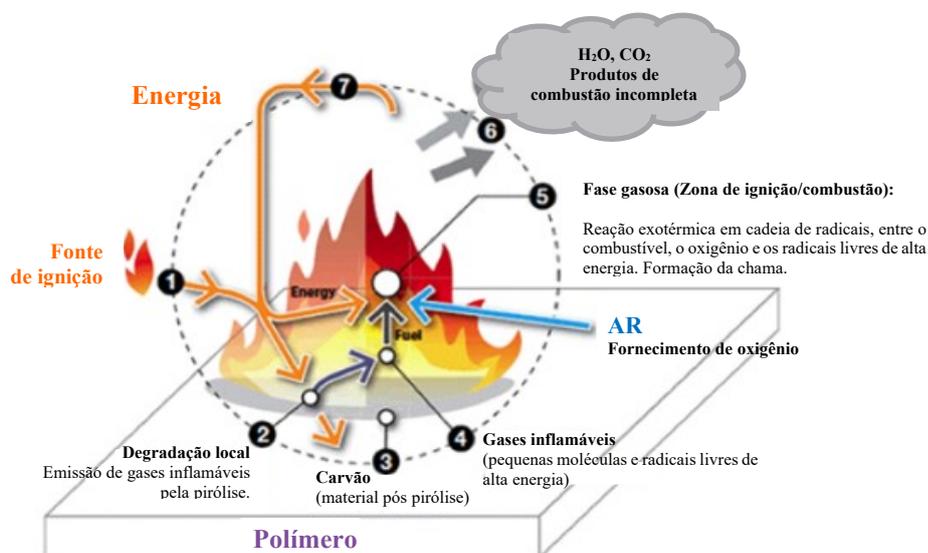
A pirólise é a degradação térmica de um material sólido orgânico, na ausência total ou parcial de um agente oxidante, ou mesmo quando ocorre em um ambiente cuja concentração atmosférica mínima de oxigênio seja capaz de suprimir a gaseificação intensiva do sólido combustível (PRICE *et al.*, 1997; VIEIRA, G. E .G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, 2014; ZHU *et al.*, 2004). Na pirólise de polímeros, são formados radicais livres e outros compostos de baixo peso molecular, muitos deles inflamáveis, tais como: alcanos, alcenos, monóxido de carbono, formaldeídos, entre outros. Alguns gases não combustíveis também são formados, por exemplo, dióxido de carbono e vapores de água. Compostos gasosos corrosivos e tóxicos, tais como cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio e cianeto de hidrogênio podem ser gerados dependendo da natureza do polímero. Nesse processo, ocorre também a liberação de partículas sólidas (fuligem). Os compostos gerados na pirólise por serem de baixo peso molecular são voláteis e, por difusão/convecção, atravessam o substrato até atingir a zona de queima gasosa (fase gasosa), que é uma região próxima à superfície do substrato onde ocorre o estágio de ignição (terceiro estágio) (GALLO; AGNELLI., 1998; LAOUTID *et al.*, 2009).

A ignição (origem do fogo) é um estágio em que ocorre a inflamação da mistura gasosa formada na pirólise. Porém, para que ela ocorra, é necessária uma temperatura suficientemente alta, e que haja na atmosfera circundante um teor suficiente de oxigênio para o consumo dos gases de pirólise e sustentação da queima. Havendo esses dois fatores (oxigênio suficiente e alta temperatura), a ignição pode ocorrer de forma induzida (fonte externa de energia na forma de faíscas, chama, arco elétrico, *etc.*) ou de forma autônoma (autoignição). A temperatura em que acontece a ignição por uma fonte externa de calor é chamada de ponto de fulgor, e a temperatura em que ela ocorre de forma autônoma, é chamada de ponto de ignição. A fibra de algodão possui um ponto de fulgor em 210 °C e um ponto de ignição de 400 °C (GALLO; AGNELLI., 1998; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; LAOUTID *et al.*, 2009).

Quando parte do calor gerado pelo fogo da ignição é transferido de volta para o substrato em quantidade suficientemente capaz de manter a taxa de decomposição do material, o processo se torna autossustentável, e a esse processo dá-se o nome de combustão (decomposição/degradação termo oxidativa). Na combustão do substrato ocorrem reações

altamente exotérmicas, uma vez estabelecida, ela não cessa mesmo na ausência da fonte externa que a provocou, até que seja consumido todo material combustível (sólido, líquido e gasoso), ou até que o processo seja interrompido por outros fatores. As reações de oxirredução que ocorrem, são complexas. Nelas os agentes redutores (materiais combustíveis sólidos, líquidos e gasosos) sofrem oxidação pelo oxigênio (comburente), que são reações exotérmicas e por isso há liberação de calor. A combustão também envolve fenômenos de transporte de calor e massa, como difusão dos gases e dinâmica dos fluidos (DASARI *et al.*, 2013; LAOUTID *et al.*, 2009). A ignição (presença de fogo) gera a combustão, que libera calor, este por sua vez promove a pirólise do substrato, ocorre então a liberação de mais gases combustíveis que são oxidados na fase gasosa e alimentam o fogo, que libera mais calor, e assim por diante. Esse ciclo dá origem a propagação da chama (Figura 8), que migra atingindo outras regiões do material polimérico (DASARI *et al.*, 2013; GALLO; AGNELLI, 1998; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; LAOUTID *et al.*, 2009).

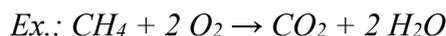
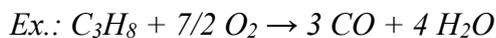
Figura 8 - Ilustração do processo de transferência de calor durante a queima.



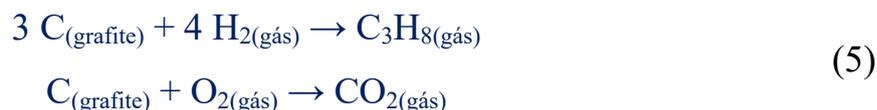
Fonte: Adaptado de AL-MOSAWI *et al.*, (2015)

A combustão pode ser representada pela reação demonstrada na Equação 4. No entanto, processos muito complexos, dependentes da natureza do combustível sólido e da atmosfera do meio, ocorrem. Fragmentos moleculares (átomos e radicais livres), tais como: H•, •OH, •CH₃, •O•, O₂, H₂, reagem exotermicamente liberando calor, que mantém o processo

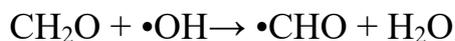
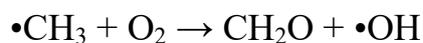
de degradação por meio da fragmentação rápida da cadeia polimérica em compostos cada vez menores (DRYSDALE, 2011).



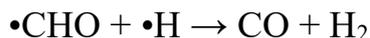
O decorrer da combustão, no caso de polissacarídeos, por exemplo, gera ao final um resíduo carbonoso (carvão) combustível, que pode continuar sendo degradado em estado de pirólise latente, como mostra a Equação 5.



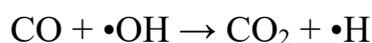
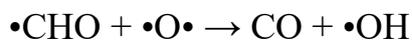
Tomando o exemplo do metano, a ação dos radicais livres da fase gasosa age, como mostra a Equação 6, para sua decomposição com a liberação de energia (calor). Embora os radicais apresentem existência transitória nas chamas, eles são responsáveis pelo rápido consumo do combustível, e sua concentração na fase gasosa é mantida porque são continuamente regenerados numa sequência de reações em cadeia (DRYSDALE, 2011).



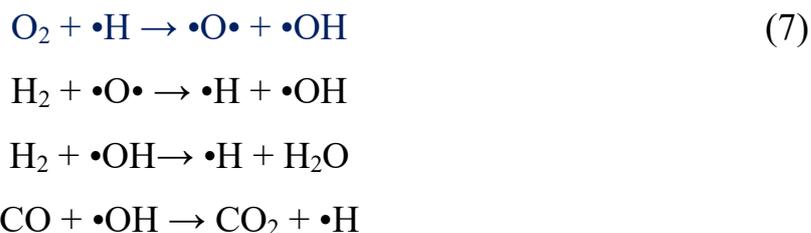
ou



ou



Claramente a taxa de degradação do metano depende diretamente da concentração de radicais livres no sistema. Se a reação em cadeia (Equação 7) for significativa, o número de radicais no sistema aumenta, e a este respeito o átomo de hidrogênio é o radical mais importante das espécies reativas no sistema (DRYSDALE, 2011). É importante ressaltar que a demonstração dessas equações foi feita de maneira bastante simplificada, alguns autores apresentam mais de 30 passos reacionais intermediários.



Durante a queima do material, haverá heterogeneidade do processo, isto é, regiões já degradadas, regiões em processo de degradação e regiões ainda não atingidas. Frequentemente, sobre a superfície aquecida forma-se uma camada carbonácea. Quanto mais próximo da superfície onde ocorre a combustão, maior é a temperatura local, e, portanto, maior é a taxa de liberação e difusão dos gases combustíveis de pirólise. Em contrapartida, se a fase oposta do material estiver a uma temperatura abaixo da decomposição, então haverá material não degradado. Ao longo da propagação do fogo, o material polimérico vai sendo consumido, com isso a quantidade de sólido combustível vai diminuindo, conseqüentemente o calor gerado deixa de ser suficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica. Em sistemas confinados, o oxigênio também vai diminuindo, com tudo isso o processo avança para o último estágio, o de extinção do fogo (LAOUTID *et al.*, 2009).

O fogo também é um fenômeno, as chamas são energia na forma de luz e calor, a emissão da luz é atribuída as reações na fase gasosa, que liberam muita energia. Essas energias são absorvidas nos átomos envolvidos na reação de combustão, e provocam neles um estado vibracional eletrônico elevado. Ocorre então, um processo atômico chamado salto quântico, que é quando os elétrons do átomo ganham energia suficiente para saltar de um orbital para o outro (normalmente saltam do interior para a orbita mais externa). Visto que o átomo nesse instante adquire um estado instável, os elétrons voltam rapidamente para o orbital de origem, em busca de equilíbrio, no entanto, para que isso ocorra é preciso que a mesma energia absorvida seja liberada, nesse instante o átomo ao retornar libera a energia absorvida na forma

de fótons (a partícula da luz). Isso explica as diferentes cores de chamas dependendo da matéria que é queimada, pois diferentes elementos podem emitir luz em comprimentos de onda diferentes como, por exemplo, ocorre com o sulfato de cobre, que ao inflamar emite uma chama de cor verde (ALONGI *et al.*, 2013; MENACHEM, L., PEARCE, 2006; REIN, 2016; SANTOSO *et al.*, 2019).

2.4.2 Mecanismos de Retardância de Chamas

A Figura 9, adaptada de Laoutid (2009), representa bem a dependência entre os componentes da combustão durante o processo de queima de um material. O triângulo do fogo mostra o calor que aquece o material (combustível), que se decompõe formando gases combustíveis de pirólise, que alimentam a ignição. Ao mesmo tempo o oxigênio (comburente) em quantidade suficiente e sob aquecimento, reage consumindo os gases na fase gasosa e alimentando a ignição. Levando em consideração esse esquema, pode-se dizer que quando um dos vértices do triângulo é deficiente ou removido, o processo de queima cessa.

Figura 9 - Triângulo do fogo.



Fonte: Imagem adaptada de LAOUTID *et al.*, (2009).

Portanto, a extinção do fogo pode ocorrer quando o calor é reduzido ao ponto de não conseguir sustentar as reações; quando o material combustível é reduzido devido ao seu consumo pela decomposição pirolítica ou ainda restringindo a quantidade de oxigênio que circunda o sistema.

Os FRs agem interferindo em um ou mais desses processos da combustão, seja na zona de decomposição térmica (fase condensada), seja na zona gasosa (fase gasosa). Os FRs agem

por dois mecanismos, o de ação química e o de ação física (DASARI *et al.*, 2013; GALLO; AGNELLI., 1998; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; LAOUTID *et al.*, 2009).

2.4.2.1 Mecanismo de Ação Química

Os aditivos FRs que atuam por ação química, fazem isso por meio de reações na fase gasosa e/ou na fase condensada. Ainda na fase condensada, os FRs sofrem decomposição e podem liberar fragmentos radicais de menor peso molecular, que volatilizam. Na fase gasosa, os radicais FRs sob ação do calor conseguem interagir com os radicais livres liberados pela decomposição pirolítica do material em combustão, neutralizando-os. Quando isso ocorre, as reações exotérmicas de oxirredução são interrompidas e a liberação de energia é diminuída drasticamente promovendo o resfriamento do sistema (GALLO; AGNELLI., 1998; LAOUTID *et al.*, 2009).

Na fase condensada, os FRs atuam como precursores e catalizadores da reação de degradação polimérica, acelerando a formação de uma camada de carvão. A camada carbonácea dificulta a difusão dos gases de pirólise para a fase gasosa, e da mesma forma bloqueia a retroalimentação do fluxo de calor para o interior do substrato, por formar uma barreira de isolamento térmico. Esta camada apresenta-se algumas vezes de forma vítrea, outras, de forma intumescente (expandida) (GALLO; AGNELLI., 1998; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; LAOUTID *et al.*, 2009; LIU, Y. *et al.*, 2015; ZHANG, S. *et al.*, 2011):

2.4.2.2 Mecanismo de Ação Física

Da mesma maneira que no anterior, o mecanismo físico de retardamento da combustão pelos FRs, pode ocorrer tanto na fase gasosa, como na fase condensada (GALLO; AGNELLI., 1998; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; LAOUTID *et al.*, 2009; ZHANG, S. *et al.*, 2011), por exemplo:

- **Diluição de combustível:** Quando os compostos FRs se decompõe formando espécies voláteis não combustíveis ou inertes, que diluem os gases inflamáveis de pirólise, tais como H₂O, CO₂, NH₃, entre outros;

- **Efeito de resfriamento:** Quando os FRs sofrem decomposição por reação endotérmica, retirando calor da combustão. Isso provoca um resfriamento no sistema para temperaturas inferiores às de degradação do polímero;
- **Formação de camada de revestimento:** Quando os aditivos FRs reagem formando uma camada física protetora isolante (ex.: compostos de silício), que bloqueia a retroalimentação do calor para o material e inibe ou dificulta a difusão dos gases combustíveis para a zona de ignição.

Alguns aditivos FRs à base de hidróxidos metálicos agem predominantemente pelo mecanismo físico, no entanto, o mais comum é encontrar, na maioria das aplicações, mais de um tipo de mecanismo retardante de chamas (GALLO; AGNELLI., 1998; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010).

2.4.3 Classificação dos Retardantes de Chamas Aplicados aos Têxteis

Também é possível classificar os compostos FRs quanto a durabilidade do acabamento, em duráveis, semiduráveis e não duráveis (HULL; KANDOLA, 2009). Este é o tipo de classificação que será abordado nesta secção.

2.4.3.1 Retardantes de Chamas Duráveis

São os mais desejados para a maioria das aplicações. Neste caso, os FRs permanecem nas fibras/tecidos sem sofrer lixiviação e/ou perda das funções retardantes, mesmo após sucessivas lavagens e ao uso. Esse tipo de acabamento é o mais indicado para aplicação em tecidos cuja a finalidade do produto inclua lavagens periódicas, por exemplo uniformes, têxteis do lar, tapetes e carpetes, entre outros (HULL; KANDOLA, 2009).

2.4.3.2 Retardantes de Chamas Semiduráveis

Neste caso, os compostos FRs interagem quimicamente com as fibras, e apresentam um certo grau de dificuldade para serem completamente removidos do substrato. Estes acabamentos conseguem resistir a imersão ou umedecimento com água, mas não proporcionam uma durabilidade permanente à sucessivas lavagens ou lavagens energéticas. Esses

acabamentos são indicados para tecidos aplicados a produtos que possam eventualmente entrar em contato com água, porém, sem que haja lavagem dos objetos, por exemplo, estofados (ex.: banco de carro, poltrona, sofá, cadeira, *etc.*), colchão, almofadas, persianas, papel de parede, mala, entre outros (HULL; KANDOLA, 2009).

2.4.3.3 Retardantes de Chamas Não Duráveis

Os retardantes de chamas não duráveis, são compostos que quando aplicados aos tecidos são facilmente removidos em uma única imersão e/ou lavagem com água. Constituem o grupo mais perigoso por serem facilmente liberados na natureza por lixiviação. Estes tratamentos são indicados para materiais que não entrem em contato com qualquer tipo de líquido (ex.: componentes eletrônicos), ou situação de umidade, por serem instáveis (HULL; KANDOLA, 2009).

2.5 ADITIVOS RETARDANTES E SEUS EFEITOS DE INTERAÇÃO/SINERGIA

Nesta seção é apresentada uma breve revisão dos compostos utilizados no presente estudo, e sua importância no mecanismo de retardância das amostras de tecido funcionalizado.

2.5.1 Compostos de Silício

Dentro dessa categoria, encontram-se as sílicas, os silicatos, os siloxanos, silicones, entre outros. Esses compostos dependendo de sua natureza, podem ser aplicados como FRs reativos e/ou aditivos. Em geral, os compostos de silício apresentam alta estabilidade térmica e por isso são de particular interesse das indústrias. Alguns silicatos naturais, como o talco, por exemplo, devido ao seu baixo custo, são introduzidos como aditivos em polímeros a fim de reduzir sua inflamabilidade.

Recentemente, muitas pesquisas na área de retardância às chamas têm feito a aplicação de argilominerais, por exemplo, a caulinita, usada como aditivo nos mais diferentes tipos de materiais. As últimas publicações mostram o emprego desses materiais no nível nanométrico, em razão da sua elevada área por unidade de volume e baixa densidade (DASARI *et al.*, 2013; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010). Isto porque, nanopartículas conseguem recobrir melhor

uma maior área superficial, se acomodam melhor, possuem maior área de superfície e, portanto, maior número de sítios ativos para reações de incorporação. Além disso, nanopartículas são capazes de migrar mais facilmente para o interior de certos materiais porosos, devido às suas dimensões.

As nanopartículas de sílica, os argilominerais, as argilas organofílicas, os aluminossilicatos e os siloxanos, têm sido considerados promissores na utilização como FRs eficazes, sustentáveis e rentáveis. Para esses materiais, o mecanismo retardante operante limita-se à fase condensada. Esses compostos formam uma camada protetiva isolante sobre os materiais em combustão. Essa camada diminui a difusão de gases de pirólise para fora do substrato e bloqueia o contra fluxo de calor e oxigênio para o interior do tecido; esse conjunto de ações promove o retardamento e/ou a extinção das chamas (DASARI *et al.*, 2013; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; LAOUTID *et al.*, 2009).

2.5.1.1 Caulinita

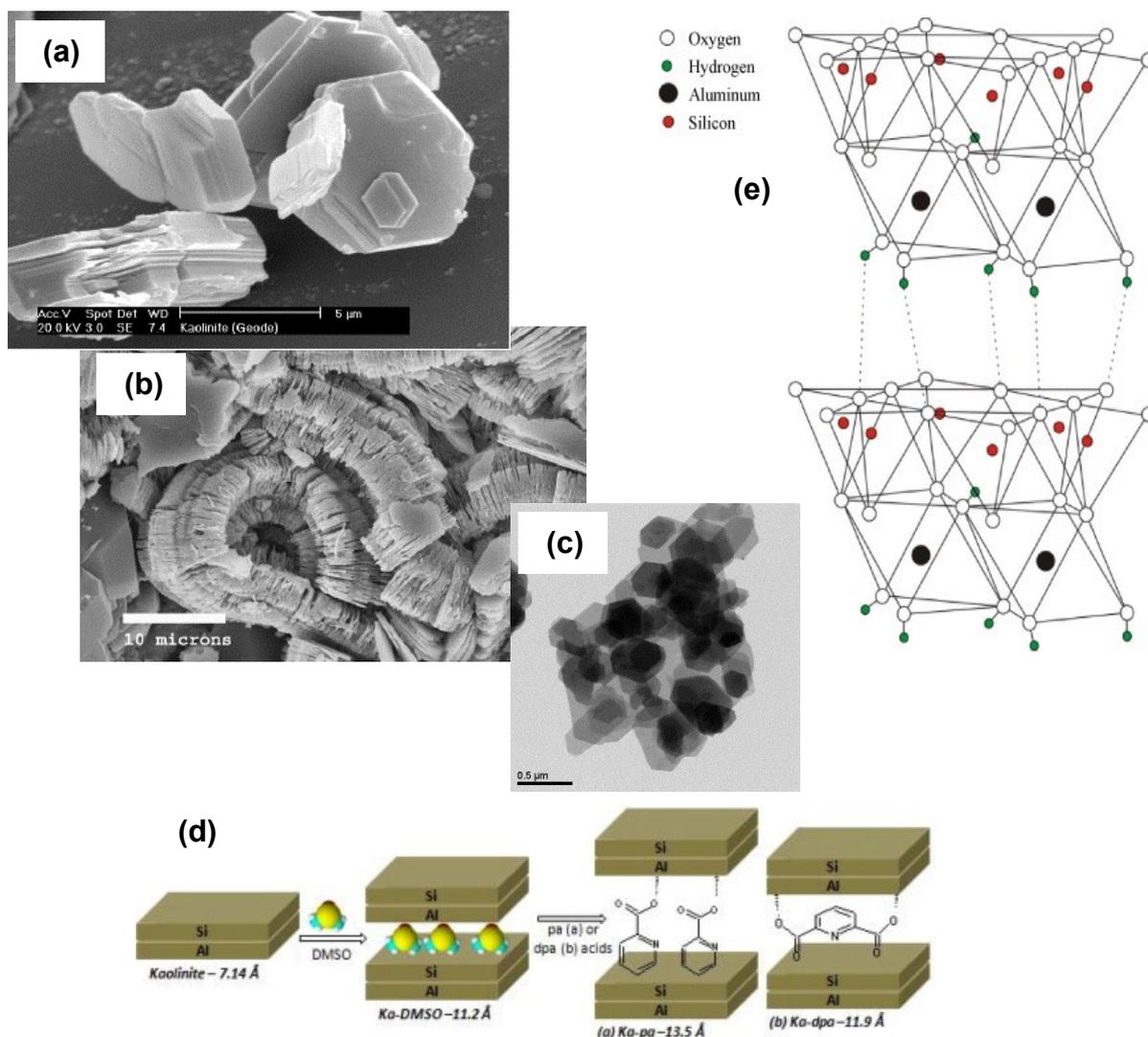
O Caulim é um mineral do tipo silicato de alumínio hidratado, constituído por uma mistura polimórfica de argilominerais presentes em diferentes proporções, dependendo de sua origem. Os argilominerais presentes em maior concentração no caulim são: caulinita, haloisita, diquita e nacrita; sendo a caulinita o mais abundante em sua composição, dentre os demais. A caulinita é um filossilicato, do tipo 1:1, e todas as formas polimórficas apresentam a mesma unidade estrutural, de fórmula química mínima $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (BARUEL *et al.*, 2018; MELO *et al.*, 2002; NÓBREGA *et al.*, 2011; SPOSITO *et al.*, 1999).

O caulim é formado a partir do intemperismo químico (decomposição de feldspatos) das rochas presentes nas regiões de floresta tropical, de clima quente e úmido, ou ainda derivados do grupo 2:1. A estrutura da caulinita é formada por uma folha de tetraedros de silício adjacente à uma folha de octaedros de alumínio, unidas fortemente por ligação covalente. Os pares de camadas se organizam formando empilhamentos alternados, que se mantêm interligados por ligações de hidrogênio (BARUEL *et al.*, 2018; MELO *et al.*, 2002; NÓBREGA *et al.*, 2011; SPOSITO *et al.*, 1999), como mostra a Figura 10.

Os cristais de caulinita normalmente possuem um dos planos em formato hexagonal (plano basal); mas dependendo de sua origem, forma de obtenção e processamento, podem apresentar partículas com certo grau de desordem e amorfização, além de defeitos de trinca e bordas quebradas.

A caulinita, tem como uma das principais características, sua alta capacidade de troca iônica, o que as torna altamente adsorventes. Essa característica permite, por exemplo, a substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos, neste caso, o que as torna organofílicas, ou seja, capazes de interagir melhor com compostos orgânicos formando compósitos devido ao seu caráter mais apolar.

Figura 10 - Estrutura da caulinita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020) com imagens adaptadas de CHENG *et al.*, (2012); DE FARIA *et al.*, (2009); e GARDOLINSKI, (2005).

Legenda: (a) - MEV:FEG do cristal de caulinita (imagem do plano basal frontal); (b) - MEV:FEG do cristal de caulinita (imagem do plano lateral lamelar); (c) - TEM do cristal de caulinita (imagem do plano basal frontal); (d) - Ilustração de um processo de expansão interlamelar com intercalação de um composto orgânico; (e) - Estrutura cristalina da caulinita (vista espacial geométrica das ligações que formam o cristal).

As caulinitas podem sofrer ativação ácida e se tornarem reativas e altamente adsorptivas. O cristal possui em sua estrutura (interna e externa) sítios reativos, do tipo -Si-OH (silanol) e -Al-OH (aluminol). Estudos de análise comportamental química de superfície desses materiais mostraram que a caulinita possui um carregamento elétrico preferencialmente negativo, isso ocorre devido as substituições isomórficas internas que quase sempre as deixam com excesso de carga negativa, principalmente nos planos basais expostos.

Estudos revelaram que nas bordas do cristal os grupos silanóis têm caráter anfótero, ou seja, o carregamento elétrico desses sítios é dependente do pH do meio. A presença de grupos silanóis no cristal possibilita a reação química da argila com outros materiais. Uma reação clássica de funcionalização desse argilomineral é a silanização (surfação), quando compostos líquidos de silício (silanos), na maioria das vezes orgânicos (organossilanos), reagem covalentemente entre si por meio dos sítios silanóis (Si-O), formando ligações do tipo siloxano (caulinita-(Si-O-Si)-silano). Esse tipo de tratamento permite que haja a condensação da partícula mineral em superfícies orgânicas como, por exemplo, de origem celulósica, e ocorra a incorporação do mineral na base vegetal por ligação covalente entre sítios disponíveis da fase orgânica e do organossilano (BARUEL *et al.*, 2018; BERGAYA; LAGALY, 2006; CHENG, H. *et al.*, 2012; CLAYS; CLAYS, 2007; DOI; EJTEMAEI; NGUYEN, 2019; LEROY; REVIL, 2004; MELO *et al.*, 2002; MURRAY, 2006; NÓBREGA *et al.*, 2011; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; SPOSITO *et al.*, 1999).

2.5.2 Compostos de Fósforo

Os compostos de fósforo são na atualidade os preferidos para aplicações retardantes de chamas mais sustentáveis. Esse grupo tem se mostrado eficiente no tratamento dos mais diversos tipos de materiais, em especial, àqueles de origem celulósica como o algodão. Existe uma imensa gama de compostos à base de fósforo com aplicações reativas e aditivas em polímeros, entre os mais usados estão os compostos organofosforados, os fosfatos inorgânicos e até mesmo o fósforo elementar.

O mecanismo principal desses compostos na retardância às chamas, ocorre na fase condensada, e sua decomposição térmica durante um processo de combustão, geralmente leva a formação de ácidos, especialmente, ácido fosfórico. Estes ácidos atuam acelerando a decomposição superficial do material em combustão, promovendo rapidamente a formação de uma camada superficial carbonácea na interface entre as fases. A camada carbonácea é uma

estrutura termicamente mais estável que diminui a transferência de gases pirolíticos da fase condensada para a fase gasosa, e reduz o fluxo de calor e oxigênio realimentado na direção do material em combustão, com isso, uma diminuição na temperatura do sistema ocorre de forma contínua, até que a chama se extingue (ALONGI *et al.*, 2013; DASARI *et al.*, 2013; GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID *et al.*, 2009; MONTAZER; HARIFI, 2018).

Alguns compostos de fósforo atuam na fase gasosa, por serem capazes de formar radicais reativos $\{PO_2\cdot / PO\cdot / HPO\cdot\}$, esses últimos quando reagem com os radicais de combustão causam sua neutralização, e a combustão perde continuamente sua força caminhando para a sua completa extinção (ALONGI *et al.*, 2013; DASARI *et al.*, 2013; GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID *et al.*, 2009; MONTAZER; HARIFI, 2018)

2.5.3 Compostos de Nitrogênio

Os compostos nitrogenados reagem sinergicamente com outros compostos para auxiliar no combate às chamas. Na literatura, a eficiência dos tratamentos fosforados que contém a presença de agentes nitrogenados formando sais de fosfato de amônio ligados ao material, são muito superiores às aplicações isoladas desses compostos (ALONGI *et al.*, 2013; DASARI *et al.*, 2013; LAOUTID *et al.*, 2009).

A aplicação de ureia e seus derivados em reações de incorporação na celulose é bem conhecida. Porém, o tratamento de carbamilação da celulose tem pouco, ou quase nenhum efeito retardante sobre o material, se aplicado de maneira isolada. No entanto, quando fontes de fósforo são adicionadas, os resultados de retardância costumam ser bastante satisfatórios. Isso ocorre porque existem efeitos de interação ou sinergia entre os dois componentes que conduz à inibição da combustão (ALONGI *et al.*, 2013; DASARI *et al.*, 2013; LAOUTID *et al.*, 2009).

Neste contexto, um dos compostos retardantes mais comuns e eficientes, porém, não duráveis, são os polifosfatos de amônio. Esses compostos liberam para a fase gasosa alguns gases não combustíveis, como NH_3 , por exemplo, que ajuda a diluir a concentração de gases combustíveis na ignição. Dentre os nitrogenados mais usados como aditivos retardantes em polímeros, está a melamina, e alguns de seus sais. A melamina sublima à $350\text{ }^\circ\text{C}$, e esse processo é altamente endotérmico, portanto, absorve grande quantidade de energia do sistema, o que faz com que a temperatura de combustão diminua bruscamente. Em temperaturas acima de $350\text{ }^\circ\text{C}$, a melamina é decomposta em amônia e outros gases estáveis que agem diluindo a

fase gasosa e resfriando o sistema de combustão. Ela também contribui, dependendo do sistema, na formação de camada carbonácea intumescente quando em ação com o fósforo (ALONGI *et al.*, 2013; DASARI *et al.*, 2013; LAOUTID *et al.*, 2009).

2.5.4 Óxidos Metálicos

A aplicação de óxidos metálicos como agentes retardadores de chamas inorgânicos, tem sido bastante estudada nos últimos anos. Esses materiais possuem propriedades físico-químicas interessantes para a aplicação em revestimentos de superfícies. Alguns óxidos, como a titânia (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO), têm revelado excelentes resultados de retardamento de chamas para aplicação em polímeros. Alguns trabalhos aplicaram com sucesso o ZnO no retardamento de chamas de madeira, fibra de juta, algodão, polietileno, poliéster, poliacrílico, entre outros (SHESHAMA *et al.*, 2017).

As nanopartículas de óxidos metálicos atuam principalmente na fase condensada durante a combustão, contribuindo para a formação de uma barreira inorgânica de proteção térmica que reduz a transferência de calor para o substrato, da mesma forma que dificulta a passagem de gases combustíveis de pirólise para a fase gasosa, levando a diminuição da velocidade de degradação e, em alguns casos, à supressão da queima. A literatura relata ainda que o TiO_2 atua como um dissipador de calor durante a combustão, o que auxilia na redução da temperatura do sistema. A aplicação desses FRs ocorre geralmente por ancoragem nos substratos via processos do tipo sol-gel, adsorção por troca iônica, deposição por plasma, montagem camada-a-camada, entre outros. Entre as nanopartículas inorgânica, o TiO_2 tem recebido atenção especial em razão das suas propriedades físico-químicas, tais como alta estabilidade química, excelente resistência térmica e não toxicidade. As qualidades desse óxido vão além do retardamento de chamas, esses materiais quando usados adequadamente podem conferir ao produto final funcionalidades adicionais, tais como antimicrobianas, autolimpante, fotocatalíticas e proteção UV (CHENG, X.-W. *et al.*, 2018; LESSAN; MONTAZER; MOGHADAM, 2011; POON; KAN, 2015; SHESHAMA *et al.*, 2017).

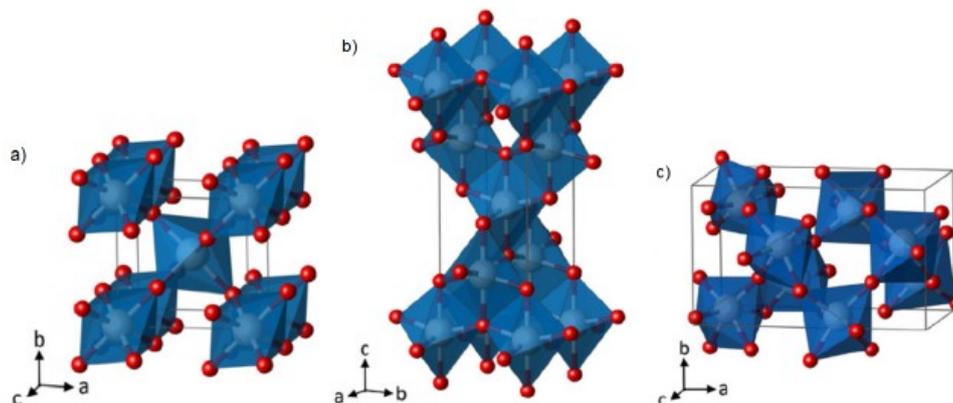
2.5.4.1 Dióxido de Titânio (Titânia)

O dióxido de titânio, também chamando de titânia ou óxido de titânio (IV) é um cristal polimorfo, encontrado naturalmente nas fases broquita, anatase e rutilo (Figura 11). Ele também pode vir a apresentar outras oito formas. Dessas, três são fases metaestáveis e cinco são fases

obtidas quando o cristal é submetido a altas pressões. De todas as fases, apenas a anatase e rutilo apresentam efeitos fotocatalíticos (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; KUSIOR *et al.*, 2018; LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012).

A titânia é um excelente fotocatalisador na degradação de contaminantes, tem baixo custo, é naturalmente ignífuga, apresenta excelente estabilidade térmica, é considerada atóxica ou não nociva, é quimicamente estável para ampla faixa de pH, possui excelentes propriedades de troca iônica, fotocatalítica e antimicrobiana. A titânia é semicondutora de energia, e pode ser empregada na preparação de sensores de gás e painéis solares. Quando os cristais estão na faixa de tamanhos nanométricos, a área superficial por unidade de volume aumenta drasticamente e conseqüentemente a quantidade de átomos expostos na superfície do cristal. Quanto mais átomos expostos, mais sítios ativos para interação são disponibilizados, e maior se torna as capacidades adsorptivas desse material (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; KUSIOR *et al.*, 2018; LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012)

Figura 11 - Ilustração dos cristais de titânia nas fases de rutilo (a), anatase (b) e broquita (c).



Fonte: LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, (2012).

Nota: As esferas azuis representam os átomos de titânio (Ti) e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio (O).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos e os métodos de ensaios utilizados neste trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes Químicos

Todos os reagentes foram utilizados da forma como foram recebidos, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Lista de reagentes usados.

Reagentes	Característica	Marca
PROTE-PON WR 140 - BR	Emulgador	PROX do Brasil
Hidróxido de Sódio P.A. (Perolado)	Base forte	Lafan
Ácido Acético Glacial P.A.	Ácido orgânico	Synth
AEROXIDE® TiO ₂ P25	Óxido metálico	Evonik
Ácido Sulfúrico P.A. 98 %	Ácido inorgânico	Synth
(3-Aminopropil)-Trietoxissilano 99 % (APTES)	Silano	Sigma
Álcool Etilico P.A.	Álcool	Neon
Ureia P.A.	Amida	Neon
Ácido Fosfórico P.A. 85 %	Ácido inorgânico	Vetec
Sabão de Referência Padrão AATCC 1993	Agente tensoativo	AATCC 1993

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O sabão AATCC 1993 foi doado pelo Laboratório de Beneficiamento Têxtil do curso Técnico Têxtil do IFSC-Araranguá.

A caulinita utilizada foi obtida por doação da empresa IMERYS do Brasil. De acordo com o fornecedor a argila recebida contém as características típicas descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características da caulinita recebida.

Características Físico-Químicas	Unidade	Valores Típicos
Índice de Refração	-	1,56
Peso Específico	g/cm ³	2,58
Fineza Hegman	-	7
Alvura Seca (Photovolt)	°GE	87
pH (10 % em H ₂ O)	-	7,6
SiO ₂	%	46
Al ₂ O ₃	%	40
Perda de massa a 105 °C	%	0,5
Perda de massa a 800 °C	%	13,6 (base seca)
D10 / D50 / D99	(µm)	0,7 / 2,9 / 12

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: D10 – Diâmetro médio correspondente a 10 % da população de partículas; D50 - Diâmetro médio correspondente a 50 % da população de partículas; D99 - Diâmetro médio correspondente a 99 % da população de partículas.

3.1.2 Corpo de Prova

O corpo de prova deste estudo foi um tecido plano do tipo Sarja 2×1, 100 % algodão, obtido por doação da empresa PARANATEX de Apucarana-PR, em estado pré-alvejado. As especificações técnicas do tecido recebido são descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificações técnicas do tecido de algodão pré-alvejado.

Especificações do tecido	Unidade	Valores
Gramatura	g/m ²	303 ± 0,78
Densidade de urdume	fios/cm	35
Densidade de trama	fios/cm	20
Largura	m	1,62

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nota: As informações estruturais foram obtidas em laboratório através das seguintes normas técnicas:

- ABNT NBR 10591:2008 – Materiais têxteis: Determinação da gramatura de superfícies têxteis;

- ABNT NBR 12060:2002 – Materiais têxteis: Determinação do número de carreiras/cursos e colunas em tecidos – método de ensaio.

3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos necessários para a realização dos ensaios são descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Lista de equipamentos laboratoriais utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Jigger de laboratório	Mathis	WJ-B-350MM
Rama de laboratório	Mathis	LTE-S
HT de tingimento em canecos	Mathis	ALT-I até 135°C
Foulard de laboratório	Mathis	FVH
Agitador magnético com aquecimento	Dist	DI-03
Estufa com circulação de ar	Marconi	MA035
Banho Ultratermostático Digital	Marconi	SL-152
Balança analítica (10 – 220g)	Mettler Toledo	AB204-S
Condutivímetro	AZ	86505
pHmetro	Quimis	-
Bomba de Vácuo	Tecnal	TE-058
Forno Mufla	FDG Soluções	FDG 3P-S
Texturômetro	Stable Micro Systems	TA.HD

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

3.1.4 Materiais Auxiliares

Para a realização de algumas etapas deste trabalho os materiais seguintes foram necessários.

- ✓ Porta amostra de aço galvanizado adaptado a norma ASTM-D 6413:2008;
- ✓ Bico de Bunsen;
- ✓ Cronômetro;
- ✓ Suporte universal;
- ✓ Conjunto Reator de vidro encamisado e condensador;
- ✓ Termômetro analógico;
- ✓ Sistema de filtração por membrana;
- ✓ Membranas de PTFE 0,21 µm;
- ✓ Gral almofariz com pistilo.

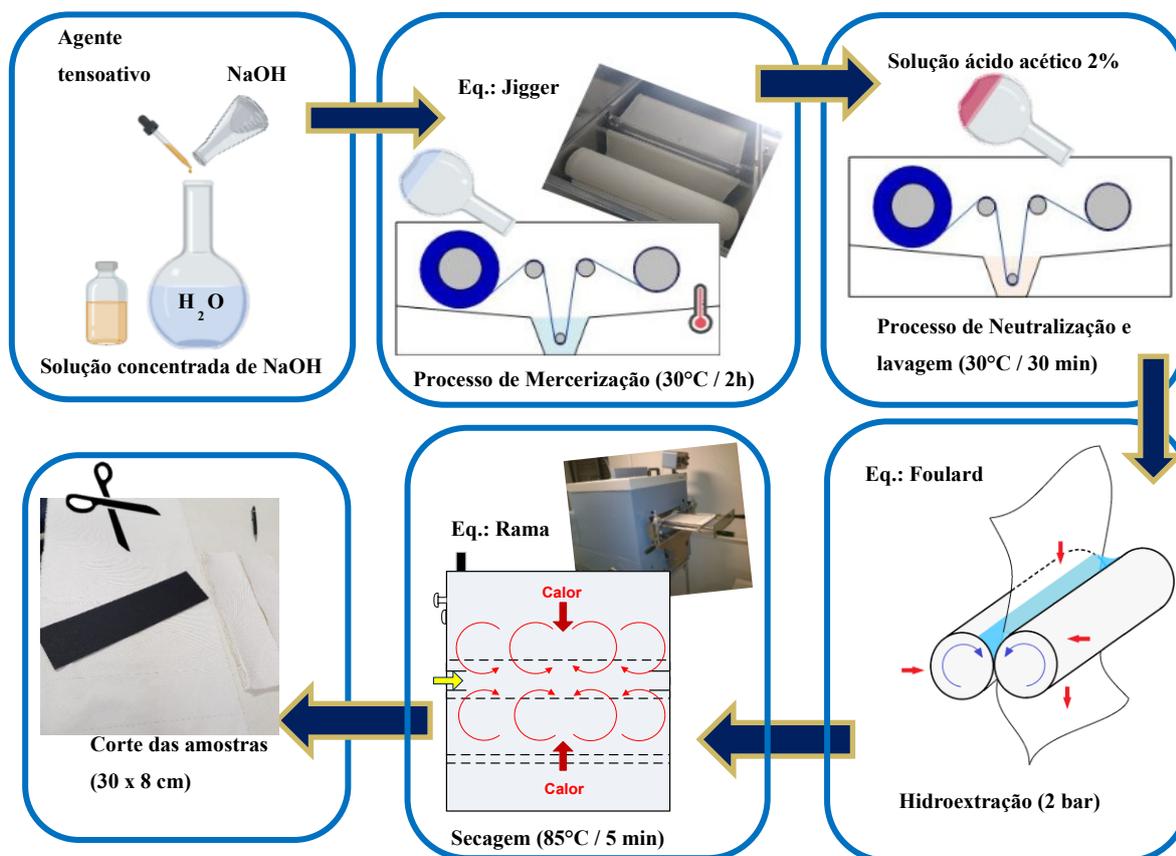
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – ETAPA 1

Nesta seção são descritas as técnicas utilizadas no preparo do compósito KT, bem como a preparação (mercerização) do tecido de algodão para a incorporação do compósito obtido.

3.2.1 Mercerização do Tecido de Algodão

O tecido foi cortado longitudinalmente (na direção dos fios de urdume) em tiras com largura de 31 cm. As tiras de tecido foram unidas pelas pontas por meio de costura em máquina overlock, a fim de formar uma fita longa que pudesse ser acondicionada no Jigger de laboratório, no qual foi realizado o processo de mercerização (Figura 12).

Figura 12 - Ilustração do processo de mercerização do tecido de algodão pré-alvejado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O Jigger é um maquinário que promove a passagem alternada do tecido por um banho (solução aplicada), em um movimento de vai-e-vem por meio de rolos de inox onde a fita de tecido é enrolada e desenrolada de forma sincronizada. O processo de mercerização ocorreu a 30 °C por 2 h, utilizando uma relação de banho de 1:6 (Kg de tecido : L de banho). A formulação do banho de mercerização é mostrada na Tabela 6.

Após o término da mercerização¹, o banho alcalino foi recolhido e o tecido foi neutralizado com um banho ácido. A solução de neutralização foi preparada com 2 % de ácido acético em água destilada, e aplicada à 30 °C por 30 min. Posteriormente o tecido foi lavado 03 vezes com água de torneira à 30 °C por 10 min, cada lavagem. Ao término do processo, o tecido foi removido do equipamento e submetido a uma hidroextração em um Foulard de laboratório.

Tabela 6 - Formulação do banho de mercerização do tecido de algodão.

Reagente	Unidade	Valores
Solução aquosa de NaOH	%	10
PROTE-PON WR 140 - BR	g/L	1,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nota: Para o preparo do banho de mercerização utilizou-se água destilada.

O Foulard de laboratório é um equipamento constituído de 02 rolos de borracha adjacentes, por entre os quais um tecido pode ser passado com o objetivo de extrair ou aplicar substâncias líquidas de maneira uniforme. Neste caso, o processo de hidroextração ocorreu à temperatura ambiente, com pressão de espremedura de 2 bar e velocidade de 1 m/min. Após a passagem do tecido mercerizado (TCM) pela hidroextração, as costuras foram desfeitas e as tiras de tecido foram secadas em Rama de laboratório à 85 °C por 5 min.

3.2.2 Síntese de Sulfatação do Dióxido de Titânio

A sulfatação do dióxido de titânio a partir do ácido sulfúrico é uma reação hidrolítica, que origina um sol-gel superácido. Essa reação foi estudada no trabalho de Almeida (2001), e serviu de base para a reprodução da técnica neste estudo. As condições ótimas para maior

¹ O processo de “mercerização” realizado não utiliza exatamente as condições ideais de execução do tratamento tradicional, devido às limitações instrumentais para a realização fiel desta operação em ambiente laboratorial. O tratamento proposto foi denominado “mercerização” por se assemelhar mais a este tipo de processo.

rendimento e desempenho, obtidas por Almeida (2001), foram adotadas com algumas adaptações às condições desta pesquisa. Para a obtenção do TiO_2 sulfatado, foi adicionado 61 mL de água destilada em um béquer de 250 mL. O recipiente com a água foi colocado sob agitação constante em um agitador magnético; em seguida, 15 g de TiO_2 foram adicionados, e a mistura foi deixada sob agitação por 30 min.

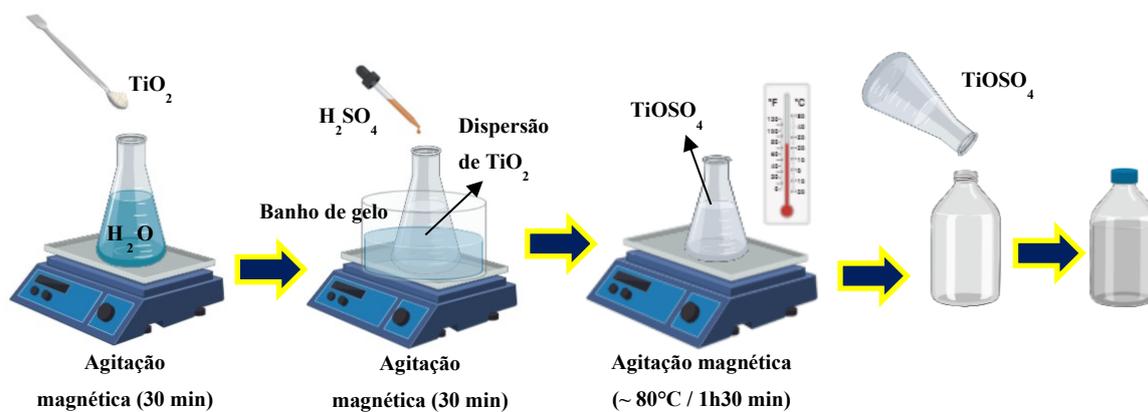
Figura 13 - Preparo do TiO_2 sulfatado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Em um recipiente metálico, foi preparado um banho de gelo e inserido o béquer contendo a suspensão de titânia. O conjunto foi colocado sobre um agitador magnético e a solução de titânia foi mantida sob agitação vigorosa. Foram lentamente gotejados 30 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) na suspensão de titânia, depois disso a mistura foi mantida sob agitação por 30 min, como mostram as Figuras 13 e 14.

Figura 14 - Ilustração do processo de preparação do TiO_2 sulfatado.



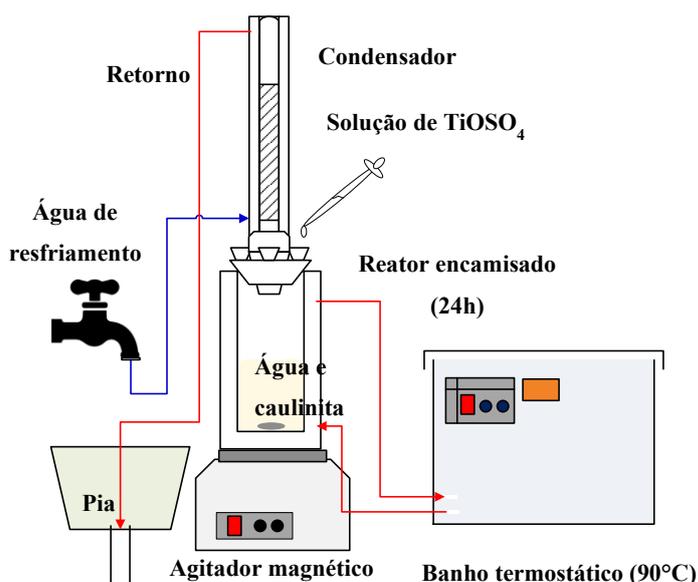
Fonte: elaborado pelo autor (2020)

Após a adição do ácido, a suspensão foi mantida sob agitação constante à 80 °C por 1 h e 30 min. Ao final, foi obtido uma suspensão branca e gelatinosa correspondente a formação do sol-gel de TiO₂ sulfatado. O sol-gel foi em seguida guardado em vidro âmbar e mantido a temperatura ambiente. O processo de síntese foi ilustrado na Figura 14.

3.2.3 Obtenção do Compósito Caulinita-TiO₂ (KT)

Dentro de uma capela com exaustão, um reator encamisado de vidro (500 mL) e um condensador foram instalados sobre um agitador magnético. Na sequência, a camisa do reator foi conectada à duas mangueiras de recirculação de água quente de um banho ultratermostático, para que houvesse controle da temperatura do meio. A Figura 15 ilustra o aparato utilizado na reação de incorporação da titânia na caulinita.

Figura 15 - Sistema de reação para obtenção do compósito KT.

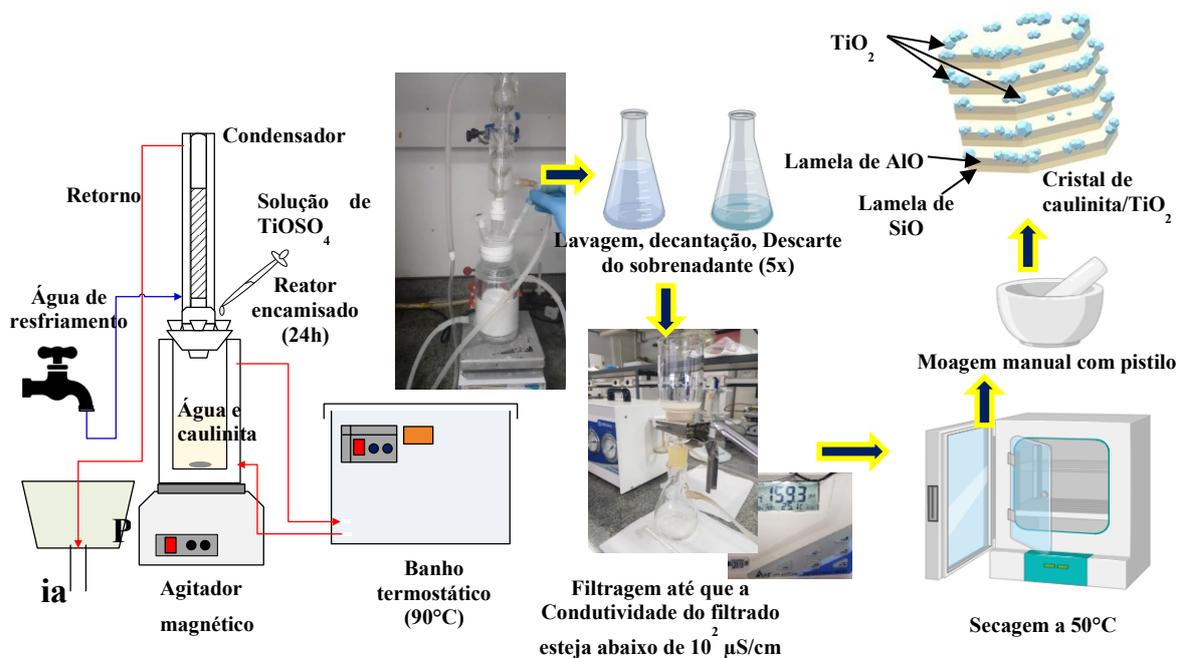


Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Para a obtenção do compósito KT, foram adicionados 200 mL de água destilada ao reator encamisado; em seguida, foram adicionados 20 g (10 % m/v) de KP. A mistura foi mantida sob agitação constante e a temperatura do meio foi elevada para 90 °C. Ao atingir essa temperatura, 50 mL (20 % v/v) do sol-gel de TiO₂ sulfatado foram lentamente gotejados através de um dos bocais do reator. Após a adição do TiO₂ sulfatado, o sistema foi mantido a 90 °C por 24 h; ao término, a reação foi encerrada e o meio reacional foi deixado em repouso até completa decantação dos sólidos. Ao atingir a temperatura ambiente, o pH final do meio foi medido, e

valores de $\text{pH} \leq 1,0$ foram observados. O material sólido foi lavado por 5 vezes com água destilada e deixado em repouso para completa decantação; entre as lavagens o sobrenadante foi descartado.

Figura 16 - Ilustração do processo de obtenção do compósito KT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Figura 17 - Compósito KT lavado antes e após a secagem.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Legenda: (Esquerda): Compósito KT úmido / (Direita): Compósito KT seco em processo de moagem

Depois das primeiras lavagens, iniciou-se um processo de lavagem do sólido por filtração. Para isso, foi utilizado um sistema de filtração à vácuo por membrana. Para cada filtração, a água do lavado foi analisada em um condutivímetro. O compósito KT foi lavado e

filtrado até que a água do lavado apresentasse uma condutividade de $1 \cdot 10^2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ou inferior, a fim de garantir que todo íon sulfato fosse removido. A filtragem ainda permitiu a remoção de uma parte de partículas de titânia que não incorporaram na caulinita. A Figura 16 ilustra o processo de obtenção do compósito KT.

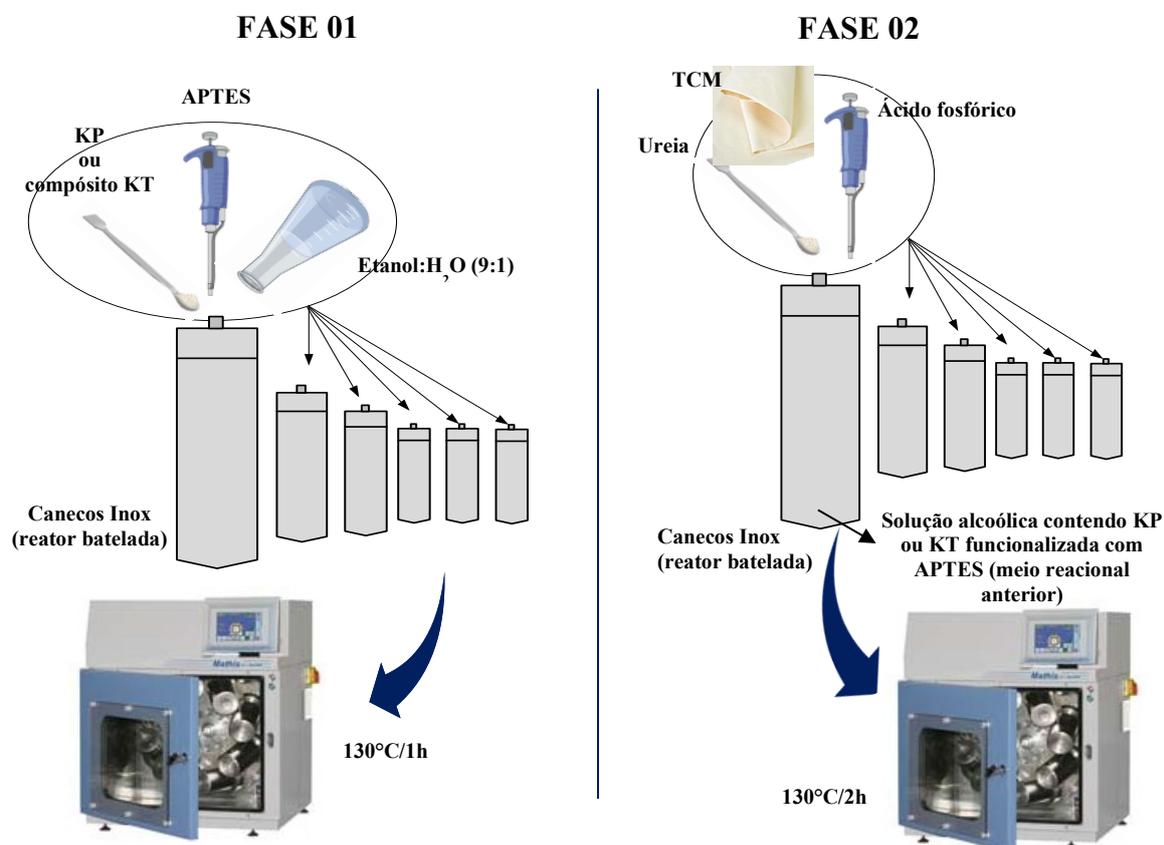
Após a lavagem e filtração, o compósito KT foi colocado em um almofariz de porcelana para secagem em uma estufa à 50°C por 3 h. Depois de seco, o sólido foi facilmente moído com o auxílio de um pistilo de porcelana. A Figura 17 mostra o antes e após a secagem do compósito KT. Terminada a moagem, o material foi guardado em recipiente de vidro âmbar.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – ETAPA 2

3.3.1 Fase 01 – Reação de Silanização de KP e do Compósito KT

A reação solvotérmica de silanização das partículas de KP e KT, se deu em meio parcialmente alcoólico e aquoso, em uma proporção de 90:10 de álcool e água.

Figura 18 - Ilustração do processo de funcionalização do TCM com KP ou compósito KT.



Desta forma, para uma reação contendo 100 mL de solução, foram adicionados 90 mL de etanol P.A. e 10 mL de água destilada em um reator de inox (caneco), onde ocorreu a reação. Para este volume, foram adicionados 1,0 g (1,0 % m/v) de partícula (KP ou compósito KT), e por fim foi adicionado 800 μ L (0,8 % v/v) de APTES.

O reator contendo o meio foi fechado e inserido no equipamento Mathis ALT-I. A reação foi conduzida à 130 °C por 1 h, sob constante agitação (giro de 40 rpm e reversão de 30 s). A Figura 18 (à esquerda) ilustra o procedimento da primeira fase, isto é, a de silanização dos particulados. Após o tempo de reação, esperou-se o resfriamento automático dos canecos para que se pudesse abri-los com segurança devido à pressão interna. Em seguida, foram adicionados aos reatores os componentes da segunda fase da reação de funcionalização.

3.3.2 Fase 02 - Reação de Incorporação da KP ou do Compósito KT em TCM

Em continuação, foram adicionados aos reatores contendo o meio reacional da fase 01, os componentes que finalizam a etapa de funcionalização do TCM. Foram adicionados ao meio contido nos reatores, 10 g de ureia e 660 μ L de ácido fosfórico (nesse momento o pH da solução chega a mais ou menos 2,5). Por último, foi adicionada uma amostra de TCM por reator; cada amostra foi previamente cortada nas dimensões² de 30 cm x 7,6 cm (dimensões da norma ASTM-D 6413:08). Após a adição dos componentes, os reatores foram fechados e instalados novamente no equipamento. A reação ocorreu a 130 °C por 2 h com velocidade de rotação de 40 rpm e reversão de giro a cada 30 s.

Ao término da reação, esperou-se o resfriamento automático dos canecos. O pH do meio pós reação foi medido e valores de pH entre 8,0 e 9,0 foram observados. Na sequência, as amostras de tecido funcionalizado foram retiradas do meio, lavadas rapidamente com água destilada usando uma pisseta, e colocadas para secar à 150 °C por 5 min em um equipamento Rama de laboratório, com ventilação interna em nível 02 do equipamento usado.

Ao final, as amostras de tecido funcionalizado foram guardadas em ambiente seco à temperatura ambiente, envoltas em papel alumínio. A Figura 18 (à direita) ilustra o

² Não foi monitorado massa de fibra (celulose) para a reação, a determinação da massa de material incorporado por massa de material inicial não foi controlada, isto é, as proporções de formulação foram determinadas apenas pela gramatura média. Portanto, as dimensões citadas neste caso, são meramente para obter as amostras tratadas imediatamente após as reações já nas dimensões da norma de teste de queima vertical. Isso foi possível porque após o tratamento de mercerização foi percebido que o tecido não sofria mais alteração dimensional.

procedimento da segunda fase, isto é, a de incorporação dos particulados no TCM. As amostras de tecido tratado contendo KP foram denominadas T1 e as amostras contendo KT foram denominadas T2.

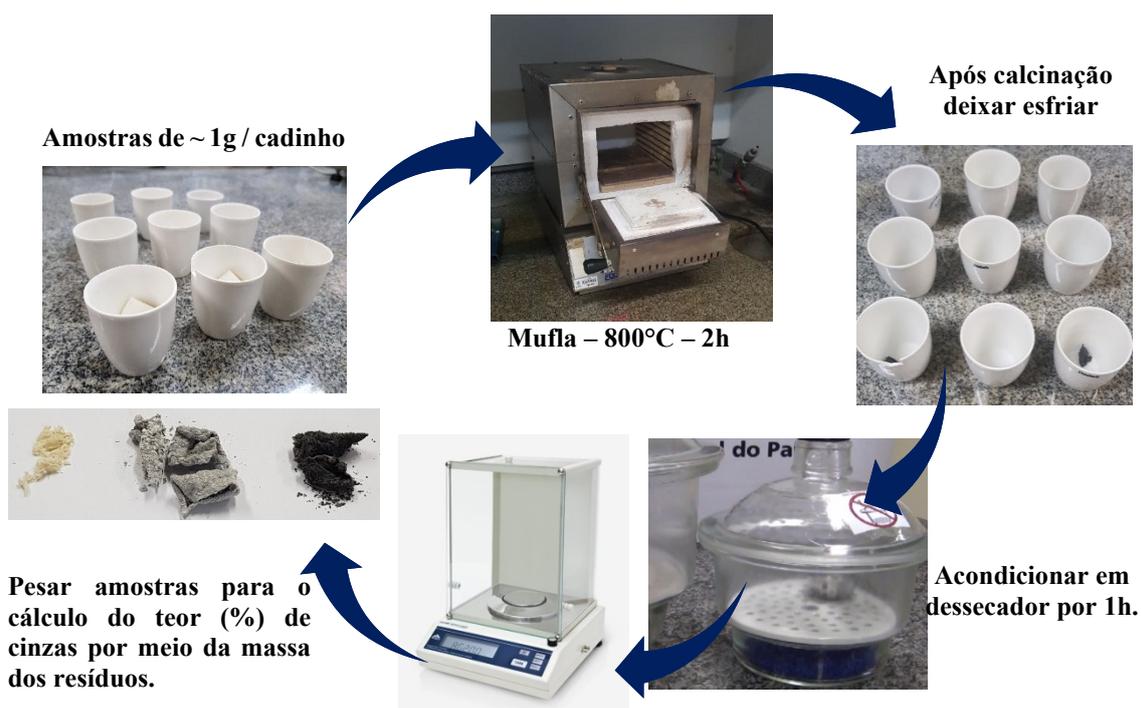
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – ETAPA 3

Nesta seção são relatados os testes que seguem normas padronizadas de ensaios analíticos de corpos de prova. São brevemente apresentados os materiais, equipamentos e métodos de ensaio usados para a avaliação de alguns parâmetros de desempenho dos tecidos funcionalizados.

3.4.1 Teste de Determinação do Teor de Cinzas (ABNT NBR 10331:2015)

A norma ABNT NBR 10331:2015 nomeada “*Lã - Determinação do teor de cinzas*”, foi utilizada como uma adaptação para o ensaio de determinação do teor de cinzas para as amostras TCM, T1 e T2. A Figura 19 apresenta o esquema do procedimento usado para as referidas amostras.

Figura 19 – Esquemática do teste de determinação do teor de cinzas das amostras de TCM, T1 e T2.



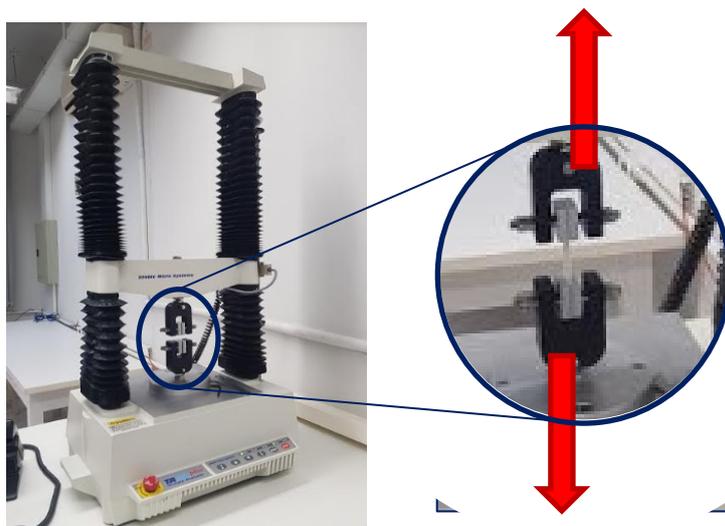
Amostras de mais ou menos 1 g foram cortadas (cada amostra teve seu peso anotado antes da calcinação, para que se pudesse calcular o teor de cinzas por meio da massa dos resíduos). Cada amostra pesada foi inserida dentro de um cadinho de porcelana (previamente numerado e pesado). Na sequência, os cadinhos contendo as amostras foram inseridos dentro de um forno mufla, onde permaneceram a 800 °C por 2 h. Após o resfriamento do forno, os cadinhos foram removidos e deixados por 1h em um dessecador. Em seguida, os cadinhos foram pesados com o resíduo dentro, e durante o cálculo sua massa vazia foi subtraída para que se determinasse a massa do resíduo. O ensaio foi feito em triplicata para o cálculo do desvio padrão. Feito isso, foi possível calcular o teor de cinzas das amostras após a calcinação.

Este teste ocorreu em duplicata e foi realizado no Laboratório de Transferência de Massa (LabMASSA) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) da UFSC.

3.4.2 Teste de Resistência à Tração (ABNT NBR ISO 13934-1:2016)

A norma ABNT NBR ISO 13934-1:2016 nomeada “*Têxteis – Propriedades de tração de tecidos. Parte 1: Determinação da força máxima e alongamento à força máxima utilizando o método de tira*”, foi utilizada como base para a medida da força de resistência à tração (rasgo) das amostras TCM, T1 e T2.

Figura 20 - Esquematização do teste de resistência à tração das amostras de TCM, T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

As referidas amostras foram cortadas em retângulos de dimensões 10 cm x 2,5 cm; sendo cinco amostras cortadas longitudinalmente (no sentido dos fios de urdume) e cinco amostras cortadas transversalmente (no sentido dos fios de trama). Uma observação importante é que as dimensões das amostras foram reduzidas proporcionalmente a partir das dimensões da norma (20 x 5 cm), para que se adaptasse o tamanho das amostras ao tamanho da garra do equipamento de teste. Para este teste foi utilizado a célula de carga de 50 kgf (0,5 kN).

As amostras foram fixadas nas garras de expansão e tracionadas pelo equipamento com velocidade de estiramento de 3,0 mm/s até a sua ruptura, como mostrado na Figura 20. Durante a análise o software *Exponent Connect* registra os valores de carga de ruptura, que indicam a força limite que os tecidos conseguem suportar até rasgar.

O ensaio foi realizado no equipamento Texturômetro, modelo TA.HD Plus da marca Stable Micro Systems, pertencente à Central de Análises (Central-EQA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.4.3 Teste de Resistência à Lavagens (ABNT NBR ISO 105-C06:2010)

A norma ABNT NBR ISO 105-C06:2010 nomeada “*Têxteis – Ensaio de solidez da cor. Parte C06: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial*” foi adaptada para avaliação da resistência do tratamento retardante de chamas à lavagem doméstica nas amostras T1 e T2.

As referidas amostras foram cortadas em retângulos de dimensões 4 cm x 10 cm para serem lavadas. Foi preparado 1 L de solução do detergente em pó padrão WOB (Without Optical Brightener) AATCC 1993, na concentração de 4 g/L em água destilada. O ensaio de lavagem foi realizado em reatores de inox utilizando o equipamento Mathis ALT-I.

Em cada reator foi adicionado 100 mL de solução de detergente juntamente com a amostra de tecido (uma amostra por reator). Os reatores foram mantidos em agitação de 40 rpm por 30 min em temperatura ambiente. Após o tempo de lavagem, as amostras foram separadamente imersas em um béquer contendo 100 mL de água de torneira (cada béquer) e agitadas com o auxílio de bastão de vidro por 1 min. Após o enxágue, as amostras foram espremidas manualmente para remoção do excesso de água e colocadas em estufa para secarem à 40 °C. Ao todo foram feitos 10 ciclos de lavagens para T1 e T2.

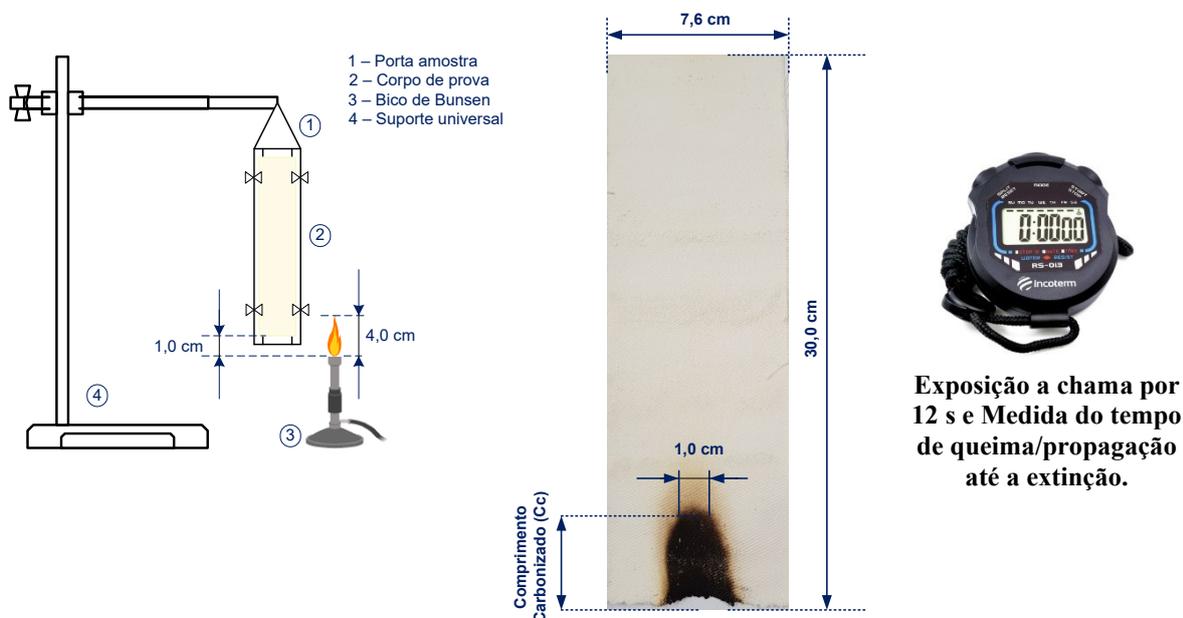
Este teste ocorreu em duplicata e foi realizado no Laboratório de Transferência de Massa (LabMASSA) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) da UFSC.

3.4.4 Teste de Resistência às Chamas (para têxteis) – Teste Vertical (ASTM-D 6413:2008)

A norma ASTM-D 6413:2008 nomeada “*Método de teste padrão para Resistência às Chamas de Têxteis (Teste Vertical)*”, foi utilizada para a avaliação das amostras TCM, T1 e T2.

As referidas amostras, preparadas nas dimensões de 30 x 7,6 cm, foram submetidas à queima no interior de uma capela com exaustão. Para isso, um gabarito de aço galvanizado foi usinado para acondicionar as amostras de tecido de acordo com as especificações da norma. O gabarito posicionado verticalmente foi suspenso com o auxílio de um suporte universal. A amostra fixada no gabarito foi posicionada à uma altura que coubesse embaixo dela um pico de Bunsen, distante 1 cm da base do tecido.

Figura 21 - Ilustração do teste de resistência à queima vertical das amostras de TCM, T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Como mostra a Figura 21, a altura da chama foi ajustada pela abertura do gás em mais ou menos 4 cm. Com o bico de Bunsen aceso e munido de um cronômetro, as amostras foram colocadas em contato direto com a chama pelo tempo de 12 s. Passados os 12 s de contato, o bico era afastado e o tempo de queima foi medido para cada amostra. Para cada condição (TCM, T1 e T2) foram queimadas 10 amostras. Ao final, obteve-se o tempo de queima e o comprimento carbonizado que as chamas conseguiram percorrer para cada amostra. Este teste foi realizado

em duplicata, no Laboratório de Transferência de Massa (LabMASSA) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) da UFSC.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Esta seção apresenta as técnicas de caracterização dos materiais empregados e dos materiais desenvolvidos neste estudo. De forma sucinta, as condições de ensaio, tipo de equipamento e local de operação são citados para cada tipo de análise.

3.5.1 Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS)

Os materiais particulados, KP, TiO₂, compósito KT e o compósito KT silanizado (KT/S), tiveram seu tamanho de partícula analisado por meio da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), em triplicata.

Para a análise das partículas de KP, KT e KT/S, foi utilizado álcool etílico P.A. como meio de dispersão. As análises foram realizadas em um equipamento MasterSizer 3000 (Malvern Instruments Ltd.) com espalhamento a laser. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) da UFSC.

As partículas de titânia comercial (TiO₂) e sulfatada, foram dispersas em água destilada e deixadas por 5 min em um ultrassonicador. As leituras de tamanho de partícula foram realizadas no equipamento ZetaSizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd.). Estas análises foram feitas no Laboratório Interdisciplinar de Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC.

3.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX das amostras de KP, compósito KT e TiO₂ (comercial) foram realizadas em um Difratorômetro de Raios-X MiniFlex600 (Rigaku Ltd.) com detector Scintillation counter (K β filter), sob radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operado a 40 kV e 100 mA. As amostras em pó foram compactadas em lâmina de vidro e os dados foram coletados sob ângulo de varredura 2θ de 5 a 80 °, com tamanho de passo de 0,01° e tempo de passo de 0,2 s. Estas análises foram feitas no Laboratório Interdisciplinar de Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC.

3.5.3 Potencial Zeta (PZ) - Particulados em Suspensão

A carga superficial dos materiais particulados foi investigada por medida do Potencial Zeta. As amostras de KP, TiO₂ e KT foram analisadas em triplicata à temperatura ambiente (~ 25°C), com dispersão em água destilada e variação de pH de 1,0 a 12. As leituras de Potencial Zeta das partículas foram obtidas no equipamento ZetaSizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd.). As análises foram feitas no Laboratório Interdisciplinar de Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC.

3.5.4 Potencial Zeta (PZ) - Superfície Macroscópica

A carga superficial das amostras de TCM, T1 e T2 foram investigadas por medida de Potencial Zeta, em duplicata à temperatura ambiente (~ 25°C), utilizando água mili-Q com variação de pH de 3,5 a 9. As leituras foram realizadas no equipamento SurPASS 2 (Anton-Paar) da Central de Análises (Central-EQA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV:FEG; MET)

As partículas de KP e KT e as amostras de T1 e T2 foram analisadas por MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e/ou MEV:FEG (Microscópio Eletrônico de Varredura: *Field Emission Gun*) usando um equipamento modelo JSM-6701F (JEOL), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

As amostras de tecido de algodão pré-alvejado (TCA), TCM, T1 e T2 carbonizadas (após o teste de queima vertical), foram analisadas por MEV. As análises foram realizadas no equipamento modelo TM3030 (Hitachi) no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) da UFSC.

As amostras de KP, KT, TiO₂ e TiO₂ sulfatado foram analisadas por MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão), utilizando o equipamento modelo JEM-1011 (JEOL), do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

3.5.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais particulados KP, KT, KT/S e TiO₂ foram analisados por pastilhas de KBr, enquanto as amostras de TCA, TCM, T1 e T2 foram analisadas *in situ* com o módulo ATR (Refletância Total Atenuada) acoplado ao FTIR, utilizando o espectrômetro modelo CARY 600 - Series FTIR Spectrometer (Agilent Technologies), na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹. Esta caracterização foi feita na Central de Análises (Central-EQA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.5.7 Espectroscopia Raman (Raman)

As análises de Raman das amostras de KP, compósito KT e TiO₂ (comercial) foram realizadas em um Espectroscópio Raman Cora 5X00 (Anton Paar). As amostras em pó foram acondicionadas em um tubo fino de vidro e expostas à um laser Raman de 785 nm e 400 mW, com leitura espectral na região de 100-2000 cm⁻¹, e comprimento do passo de 2 cm⁻¹. Estas análises foram feitas no Laboratório Interdisciplinar de Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC.

3.5.8 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis (UV-Vis DRS)

As análises de UV-Vis DRS das amostras do compósito KT e TiO₂ (comercial) foram realizadas em um Espectroscópio de UV-vis Lambda 45 (Perkin Elmer). As amostras em pó foram compactadas em lâmina de vidro e analisadas na região de 200 a 700 nm. Esta caracterização foi feita na Central de Análises (Central-EQA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.5.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise utilizou um equipamento EDS NanoTraceTM X-ray detector (Thermo Scientific) acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura JSM-6701F (Jeol) para avaliação dos elementos químicos presentes em T1 e T2 antes e após a queima das amostras. Esta caracterização foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

3.5.10 Termogravimetria (TG) e Análise Termogravimétrica Derivada (DTG)

O perfil de degradação térmica das amostras de KP, KT, TCM, T1 e T2 foi analisado por TG (Termogravimetria), usando um equipamento modelo STA 449 F3 Júpiter (Netzsch), em atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 60 mL/min e em atmosfera de ar sintético com fluxo contínuo de 20 mL/min (apenas para algumas amostras). Para a realização das análises foi utilizado cadinho de alumina, com massa de amostras entre 7 e 10 mg por análise, temperatura final de 800 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram feitas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) da UFSC.

3.5.11 Calorimetria de Fluxo Pirólise-Combustão (PCFC)

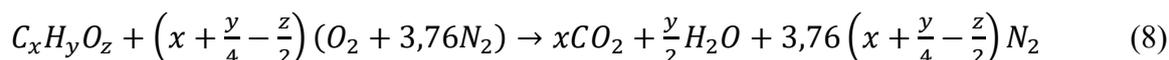
As propriedades retardantes de chamas das amostras foram avaliadas segundo a norma ASTM 7309-07 em um Calorímetro de Fluxo Pirólise-Combustão (PCFC - *Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter*) também conhecido como Calorímetro de Combustão em Microescala (MCC - *Microscale Combustion Calorimetry*), modelo FAA (Fire Testing Technology Limited, UK).

Esta análise fornece uma medida da taxa de liberação de calor do material sob pirólise em função da temperatura. O equipamento consiste em duas câmaras: uma primeira câmara de pirólise mantida sob atmosfera inerte de N₂, com uma faixa de aquecimento que vai da temperatura ambiente até 750 °C. E uma segunda câmara, neste caso, de combustão, contendo uma atmosfera de 80 % N₂ e 20 % O₂, mantida sempre a 900 °C. Neste equipamento, a amostra contida dentro de um cadinho de alumina é inserida na primeira câmara, onde permanece sendo aquecida até 750 °C utilizando uma rampa de 1 °C/min. Durante o processo de aquecimento os gases de pirólise liberados pela amostra são lançados na segunda câmara (de combustão), onde são oxidados. O PCFC possui um sensor de oxigênio que mede a variação do gás, e determina qual foi o consumo de oxigênio necessário para oxidar os gases combustíveis liberados pela amostra. Com essas informações o equipamento é capaz de mensurar a taxa de liberação de calor (HRR) do material em função da temperatura de pirólise.

O PCFC fornece o HRR a partir de medições da concentração de espécies. O método do PCFC depende de um balanço de massa em vez de um balanço térmico. Dado que o fluxo

está contido em um sistema de exaustão, este procedimento apresenta maior precisão. O método considerado é com base no balanço de massa de oxigênio.

A hipótese básica para estimar o HRR por calorimetria de espécies depende do conhecimento da evolução de concentração dos gases de combustão. A reação estequiométrica de combustão completa para um produto químico $C_xH_yO_z$ é dada por:



Cada mol de combustível queimado gera uma certa quantidade de energia. Thornton mostrou que a liberação de calor é proporcional à quantidade de oxigênio consumido para a combustão completa (WALTERS, R.N., LYON, 1997). Esta declaração sugere que variações na concentração de O_2 e uma constante de calor liberado por unidade de massa de O_2 consumido, são suficientes para estimar o HRR de uma reação de combustão completa (BITEAU *et al.*, 2008). Seguindo esse raciocínio, o princípio da calorimetria por consumo de oxigênio pode ser expresso pela Equação 9, onde \dot{q} é a taxa de liberação de calor (kJ/s), E é a energia liberada por unidade de massa das espécies consumidas ou geradas (kJ/g) e \dot{m} é a vazão mássica (g/s).

$$\dot{q} = E_{O_2}(\dot{m}_{O_2}^0 - \dot{m}_{O_2}) - (E_{O_2(CO \rightarrow CO_2)} - E_{O_2})\dot{m}_{O_2(CO \rightarrow CO_2)} \quad (9)$$

E_{O_2} provou ser aproximadamente constante para um grande número de compostos sólidos orgânicos, líquidos e gasosos, permitindo este cálculo mesmo quando a química detalhada dos materiais de interesse é desconhecida. Huggett destacou que o processo que ocorre durante a combustão desses materiais é principalmente o de quebra das ligações C-C, C-H e O=O, que requer aproximadamente a mesma quantidade de energia, e a formação de ligações C=O e O-H que liberam calor. Huggett obteve um valor médio para E_{O_2} de 13,1 MJ/kg de O_2 consumido (BITEAU *et al.*, 2008).

Com combustíveis padrão, a acurácia da constante de Huggett está dentro de $\pm 5\%$. O segundo termo da Equação 9 é uma correção que contabiliza a combustão incompleta, contando com a quantidade de O_2 que teria sido necessário para oxidar CO em CO_2 . As amostras de TCM, T1 e T2 foram analisadas antes e após as lavagens, sempre em duplicata. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Transferência de Massa (LabMASSA) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) da UFSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais. As discussões das análises estão organizadas em avaliação (micro)estrutural, avaliação térmica e avaliação de desempenho técnico.

4.1 MECANISMOS DE REAÇÃO

Esta seção tem por objetivo apresentar uma discussão a respeito das reações químicas que ocorreram durante os processos de obtenção dos materiais e amostras preparados por meio dos procedimentos descritos no capítulo 3.

4.1.1 Reações da Etapa 1 – Mercerização do tecido de algodão, preparo do TiO₂ sulfatado e obtenção do compósito caulinita-TiO₂

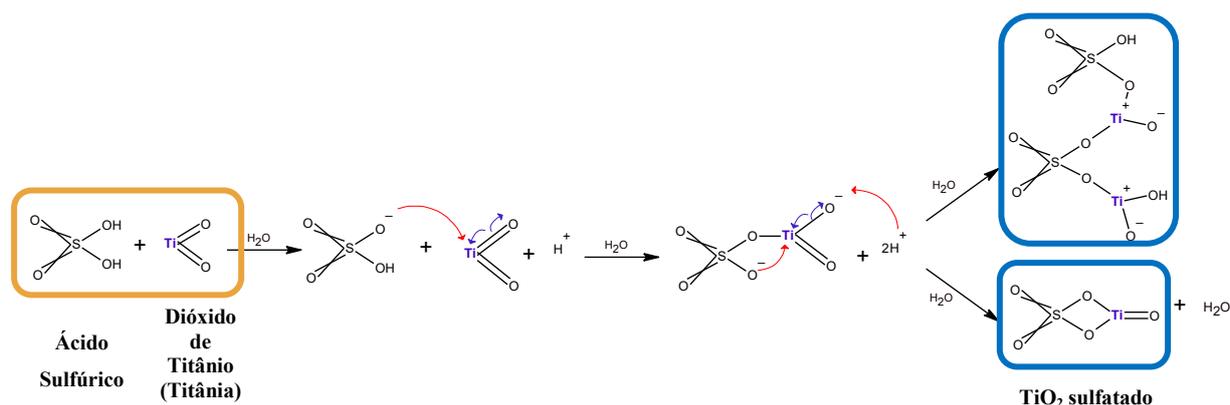
O tecido recebido em estado pré-alvejado, em teoria, possui uma estrutura fibrosa com predominância de celulose do tipo I_β, e esta por sua vez, possui um arranjo molecular cristalino mais “fechado”. O inchamento das fibras, promovido por agentes alcalinos (mercerização), provoca mudanças estruturais importantes. Entre elas, a conversão polimórfica da celulose I em celulose II nos domínios cristalinos (JÄHN *et al.*, 2002; ZUGENMAIER, 2001). Essa alteração resulta em um rearranjo molecular das cadeias e, portanto, uma mudança nas interações intermoleculares, tornando a fibra mais reativa por aumentar a quantidade de grupos hidroxilas disponíveis. Fisicamente, essas mudanças tornam a fibra mais porosa e volumosa, o que facilita a passagem de água em seu interior tornando-a mais absorvente (EL-NAGGAR; SHAARAWY; HEBEISH, 2018; JÄHN *et al.*, 2002; MANSIKKAMÄKI; LAHTINEN; RISSANEN, 2007; PARIKH *et al.*, 2006; YUN *et al.*, 2019; ZUGENMAIER, 2001). Partindo dessa premissa, optou-se por realizar a mercerização do tecido antes de sua funcionalização, dessa forma o tecido torna-se mais receptivo aos aditivos de incorporação.

Após a preparação do tecido (mercerização), foi realizada a síntese de obtenção do TiO₂ sulfatado. A titânia é um óxido metálico bastante estável e em condições normais (neutras) de pH, temperatura e pressão, podem ser considerados materiais inertes. Porém, quando sulfatada, torna-se um sólido de altíssima acidez, passando a ser, o que se conhece pela literatura

como sólidos superácidos (ALMEIDA, 2001; MAKOTO; SAKARI; KAZUSHI, 1979; NODA, Lúcia K. *et al.*, 2005; NODA, Lúcia Kiyomi *et al.*, 2003).

A superacidez do TiO_2 sulfatado é atribuída aos sítios ácidos de Brønsted, criados na titânia pelo alto teor de sulfato. Somado a isso, a acidez do sólido é aumentada pela presença de sítios ácidos fortes de Lewis na sua vizinhança. A força dos locais ácidos de Lewis está relacionada ao efeito indutivo do sulfato sobre o átomo metálico (átomo de titânio), que por sua vez se torna mais deficiente de elétrons e adquire a forma de cátion ($-\text{Ti}^+$) (ALMEIDA, 2001; ARMENDARIZ *et al.*, 1997; BENSITEL *et al.*, 1988; JIN; YAMAGUCHI; TANABE, 1986; NODA, Lúcia K. *et al.*, 2005; NODA, Lúcia Kiyomi *et al.*, 2003). O efeito que a sulfatação tem sobre a titânia age como uma ativação do óxido, tornando-o reativo, e tais mudanças químicas possibilitam a ligação da titânia na caulinita (ver Figura 23). A Figura 22 ilustra o mecanismo de reação da formação do TiO_2 sulfatado.

Figura 22 - Mecanismo de reação da formação do TiO_2 sulfatado.

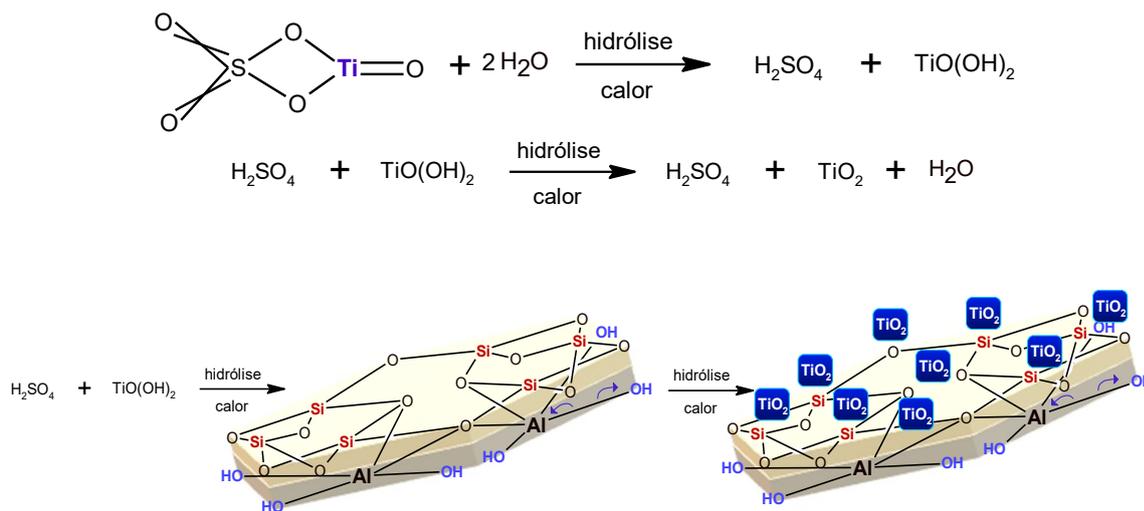


Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Após o preparo, o TiO_2 sulfatado foi utilizado na obtenção do compósito KT, a partir da imobilização/adesão dos cristais de titânia na superfície das micropartículas de KP; a Figura 23 ilustra o mecanismo desta reação. Em um meio reacional com temperatura controlada e agitação constante, ambos os materiais foram reagidos por 24 h em solução aquosa ácida. A reação entre os sólidos ocorre por hidrólise, e a influência da temperatura, tempo e principalmente do pH, conduz à formação oposta de cargas entre as partículas. As análises de Potencial Zeta revelaram que em um mesmo pH altamente ácido, a titânia se torna eletricamente positiva e a caulinita eletricamente negativa. A oposição das cargas nesse pH conduz as partículas a uma aproximação iônica e ambas interagem quimicamente neste momento (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; DUKIĆ *et al.*, 2015; HAI *et al.*, 2015; JIANG *et al.*,

2009; ZHANG, N. *et al.*, 2019). Nas imagens de MEV e MET é possível observar as nanopartículas de titânio aderidas às partículas de KP, mesmo após as várias lavagens de neutralização, comprovando visualmente a eficácia da reação no preparo de um compósito nano-híbrido de caulinita e titânia.

Figura 23 - Mecanismo reacional de incorporação do TiO_2 na caulinita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

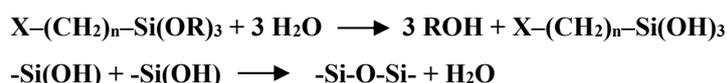
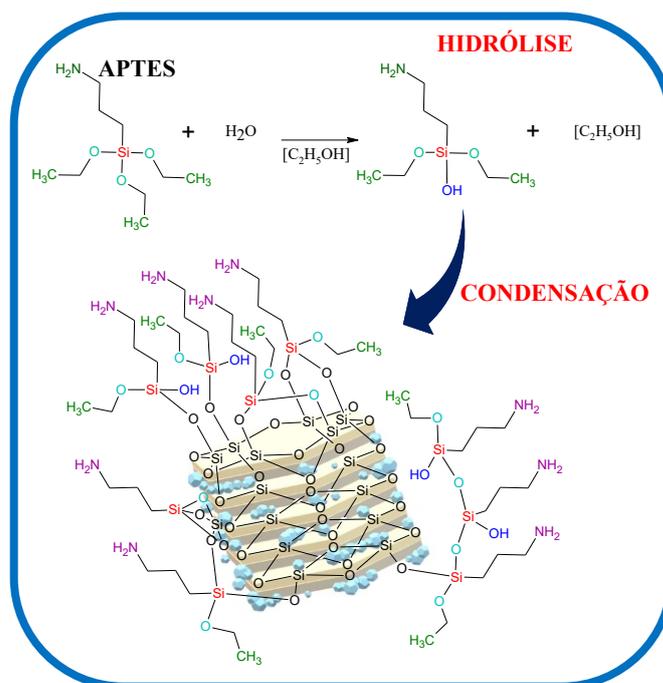
4.1.2 Reações da Etapa 2 – Silanização de KP, do compósito KT e funcionalização do tecido de algodão (incorporação de KP e KT em TCM)

A incorporação de KP e do compósito KT em TCM ocorrem em 2 fases, dentro do mesmo meio reacional. A primeira fase consiste em uma reação precursora de silanização que promove o recobrimento das partículas (KP e KT) em suspensão, com um composto organossilano. A Figura 24 ilustra o mecanismo de reação.

Em reações onde o composto usado é do tipo alquilcoxissilano, como é o caso do (3-Aminopropil)-Trietoxissilano (APTES), o grupamento alquila é hidrolisável. Uma vez que o composto silano sofre hidrólise, sua molécula passa a ter radicais alcóxi onde são formados os grupos reativos do tipo silanol (R-Si-OH). Os grupos silanóis formados são pouco estáveis, e por isso tendem a condensar formando ligações do tipo siloxano (Si-O-Si) com outros grupos silanóis, seja os da superfície do mineral (argila) em suspensão, ou os de outras moléculas de silano hidrolisadas na solução (DA FONSECA; AIROLDI, 2003; DE SOUZA LIMA *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2013; TAO, Q. *et al.*, 2014).

O composto organossilano age como um promotor de adesão entre as partícula de KP ou KT (fase inorgânica) e a fibra celulósica (fase orgânica) no TCM (CHENG, R. *et al.*, 2019; KHANJANZADEH *et al.*, 2018; LECOEUR *et al.*, 2001; RAFIEIAN *et al.*, 2019; SINGHA *et al.*, 2009; THAKUR; GUPTA; THAKUR, 2014).

Figura 24 - Reação de funcionalização do compósito KT com APTES.



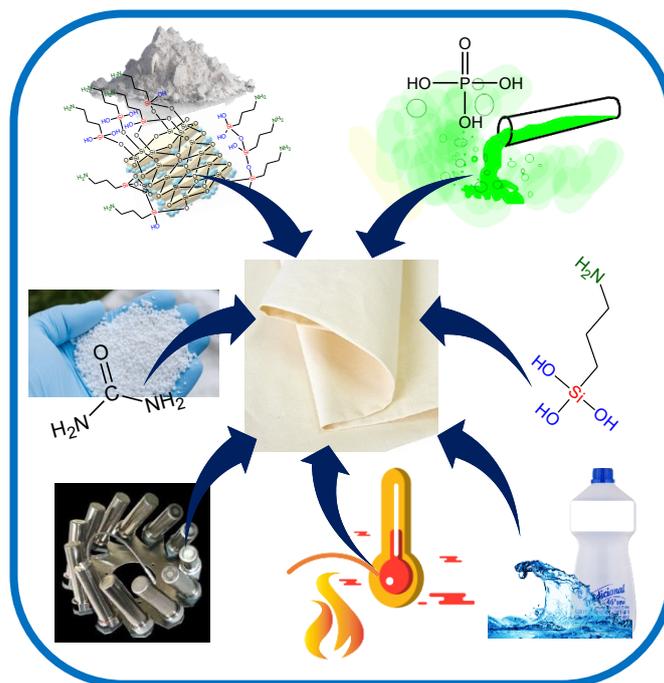
Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Nota 1: Considerando a molécula de silano como X-(CH₂)_n-Si(OR)₃, X e R são grupos orgânicos onde R representa o grupo alquila (hidrolisável). O mesmo mecanismo explica a reação com a KP.

Na segunda fase, o meio reacional de silanização é interrompido e recebe a adição de outros reagentes e da amostra de tecido. Nesta fase ocorre efetivamente a incorporação das partículas de KP ou de KT no TCM. A Figura 25 ilustra a adição dos componentes da reação.

Levando em consideração que nem todas as moléculas de APTES do meio tenham sido completamente hidrolisadas, e que nem todos os grupos silanóis formados tenham sofrido reação de condensação, pode-se afirmar que após a primeira fase reacional coexistem grupos silanóis reativos e grupos alquila hidrolisáveis, disponíveis para interagir com os sítios reativos da celulose das fibras de algodão.

Figura 25 - Ilustração da adição dos componentes de funcionalização do TCM.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Nesta fase, o meio contendo as partículas (KP ou KT) já silanizadas, recebe a adição de ácido fosfórico, ureia e por fim o TCM. A adição do ácido fosfórico promove a redução do pH da solução e induz a hidrólise dos grupos alquila restantes do APTES, gerando desta maneira novos grupos silanóis reativos, como mostra a Figura 26.

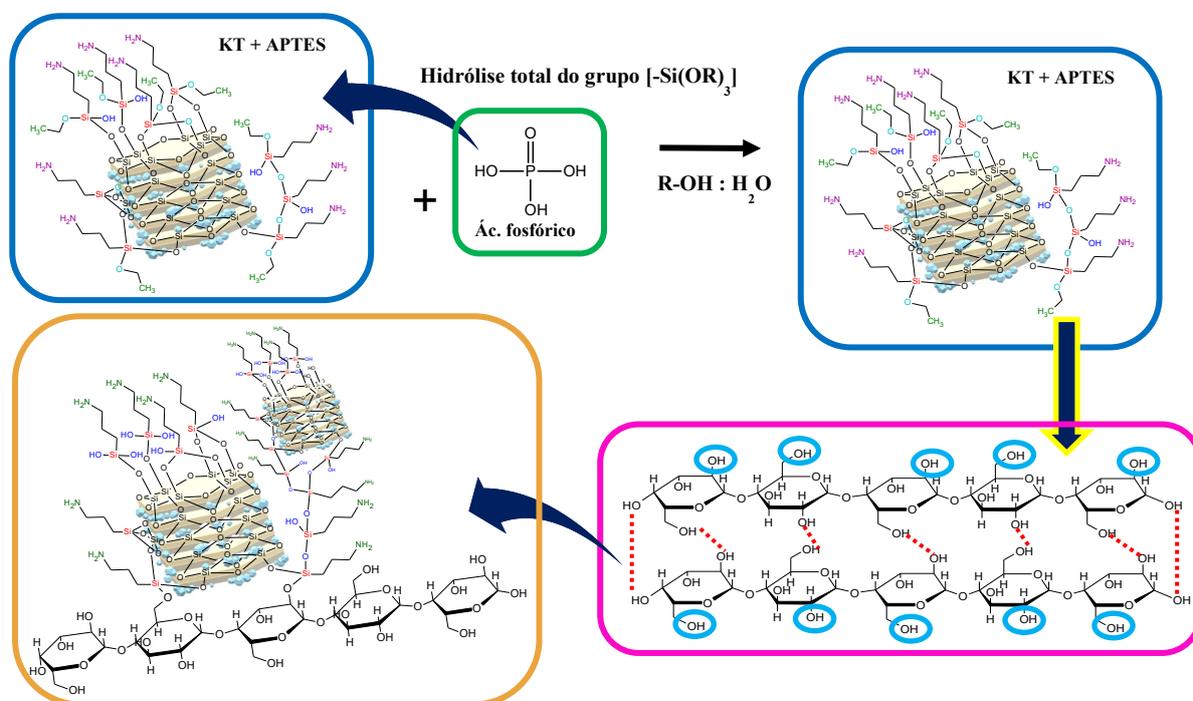
Uma parte do ácido fosfórico adicionado interage com as partículas silanizadas e/ou com as moléculas de silano da solução, catalisando a hidrólise do grupamento alquila. Uma fração do ácido interage entre si ou com produtos da decomposição da ureia, e uma parte reage ainda com os sítios hidroxila (-OH) da celulose (DOS REIS *et al.*, 2018; GAO; ZHANG; ZHANG, 2015; HUANG *et al.*, 2019; MONTAZER; HARIFI, 2018; MUBARAK, 2011; NUESSELE *et al.*, 1956; PASSAUER; BENDER, 2017; RAFIEIAN *et al.*, 2019; TIAN *et al.*, 2019).

As moléculas de ácido que reagem com as partículas silanizadas e com as moléculas de APTES em solução, como explicado anteriormente, catalisam a hidrólise do APTES originando novos grupos silanóis que interagem com as hidroxilas reativas da celulose. Quando isso acontece, ocorre inicialmente uma aproximação por pontes de hidrogênio formadas entre o grupo silanol do APTES e as hidroxilas da fibra. Na sequência, acontece a silanização da celulose e conseqüentemente a incorporação das partículas (KP ou KT) no TCM por reação

covalente (KHANJANZADEH *et al.*, 2018; MONTAZER; HARIFI, 2018; MONTEIRO *et al.*, 2014; RAFIEIAN *et al.*, 2019).

As moléculas de ácido que reagem entre si na presença de ureia e, sob alta temperatura e pressão, formam (poli)fosfatos de amônio, que podem reagir com as fibras se ligando a elas ou não reagirem e ficarem em solução. Quando há reações do ácido com a fibra, ocorre uma fosforilação parcial da celulose. O ácido fosfórico reagido diretamente com as hidroxilas da celulose, pode ainda formar pontes entre as moléculas da fibra, promovendo uma reticulação parcial (KOKOL *et al.*, 2015; MONTAZER; HARIFI, 2018; SUFLET; CHITANU; POPA, 2006; YURKSHTOVICH *et al.*, 2007).

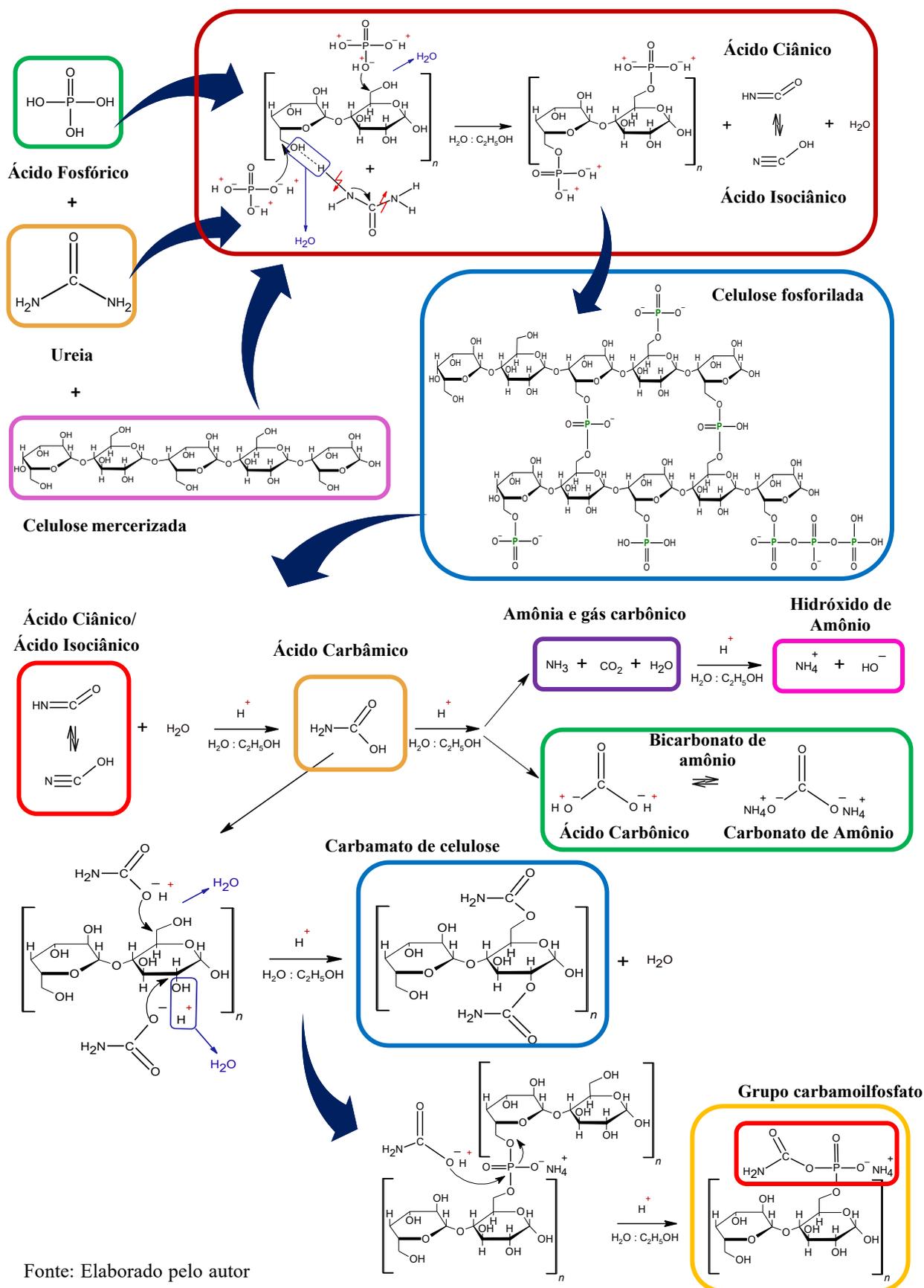
Figura 26 - Ilustração da incorporação dos particulados na fibra celulósica de TCM.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

A adição de ureia no meio reacional em condições de alta temperatura e pressão desencadeia uma série de reações. Na temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5,0$ em que o processo ocorre, a ureia sofre decomposição e origina a formação de uma série de novas espécies químicas no meio. Os primeiros compostos formados são os ácidos cianico ($HOCN$) e seu tautômero isocianico ($HNCO$), estes por sua vez em equilíbrio químico dinâmico sofrem hidrólise dando origem ao ácido carbâmico (CH_3NO_2) (mais estável) como mostra a Figura 27.

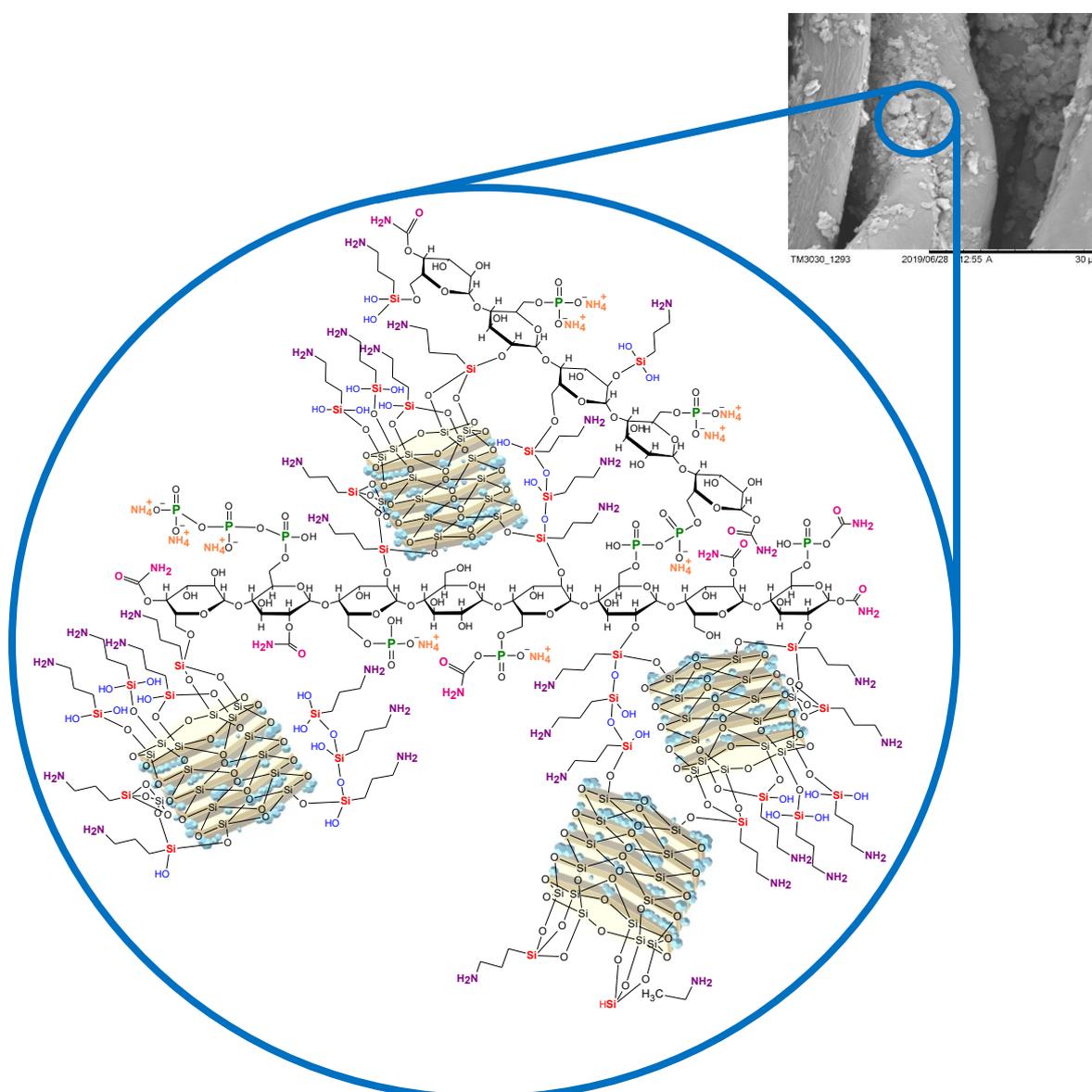
Figura 27 - Reações que ocorrem durante a incorporação das partículas de KP e KT em TCM.



Fonte: Elaborado pelo autor

O ácido carbâmico pode reagir diretamente com a celulose, formando grupos carbamato no C2,3 ou 6 do polissacarídeo, neste caso, ocorre uma carbamilação parcial da celulose. O ácido carbâmico pode também reagir com os sítios fosforilados e formar grupamentos do tipo carbamoilfosfato na estrutura da celulose (ABUSHAMMALA, 2019; HARLIN, 2019; PASSAUER; BENDER, 2017).

Figura 28 - Ilustração de um possível arranjo químico dos componentes ancorados na fibra de celulose.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

O ácido carbâmico pode ainda sofrer hidrólise e ser convertido em gás carbônico (CO_2) e amônia (NH_3). Em água, à alta temperatura, a amônia pode atrair o cátion H^+ por uma ligação dativa e formar uma base fraca, que é o hidróxido de amônio (NH_4OH); estas espécies permanecem solúveis na solução.

A hidrólise do ácido carbâmico também pode originar ácido carbônico (H_2CO_3) e/ou (bi)carbonato de amônio (NH_4HCO_3 / $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Algumas possíveis reações secundárias também podem ocorrer como, por exemplo, quando a ureia reage com o álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) da solução e forma o carbamato de etila ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) e amoníaco (NH_3) (HARLIN, 2019; PASSAUER; BENDER, 2017). A Figura 27 ilustra uma proposta de mecanismos das reações durante o processo reacional.

Ao final da reação é visível a incorporação das partículas no tecido e o ganho de massa é perceptível, embora não tenha sido visualmente notado qualquer enrijecimento, perda de flexibilidade e resistência, alteração de cor e encolhimento do tecido. A Figura 28 ilustra um possível arranjo químico dos compostos e partículas ancorados na fibra.

4.2 CARACTERIZAÇÃO (MICRO)ESTRUTURAL DOS MATERIAIS PARTICULADOS

4.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV:FEG - MET)

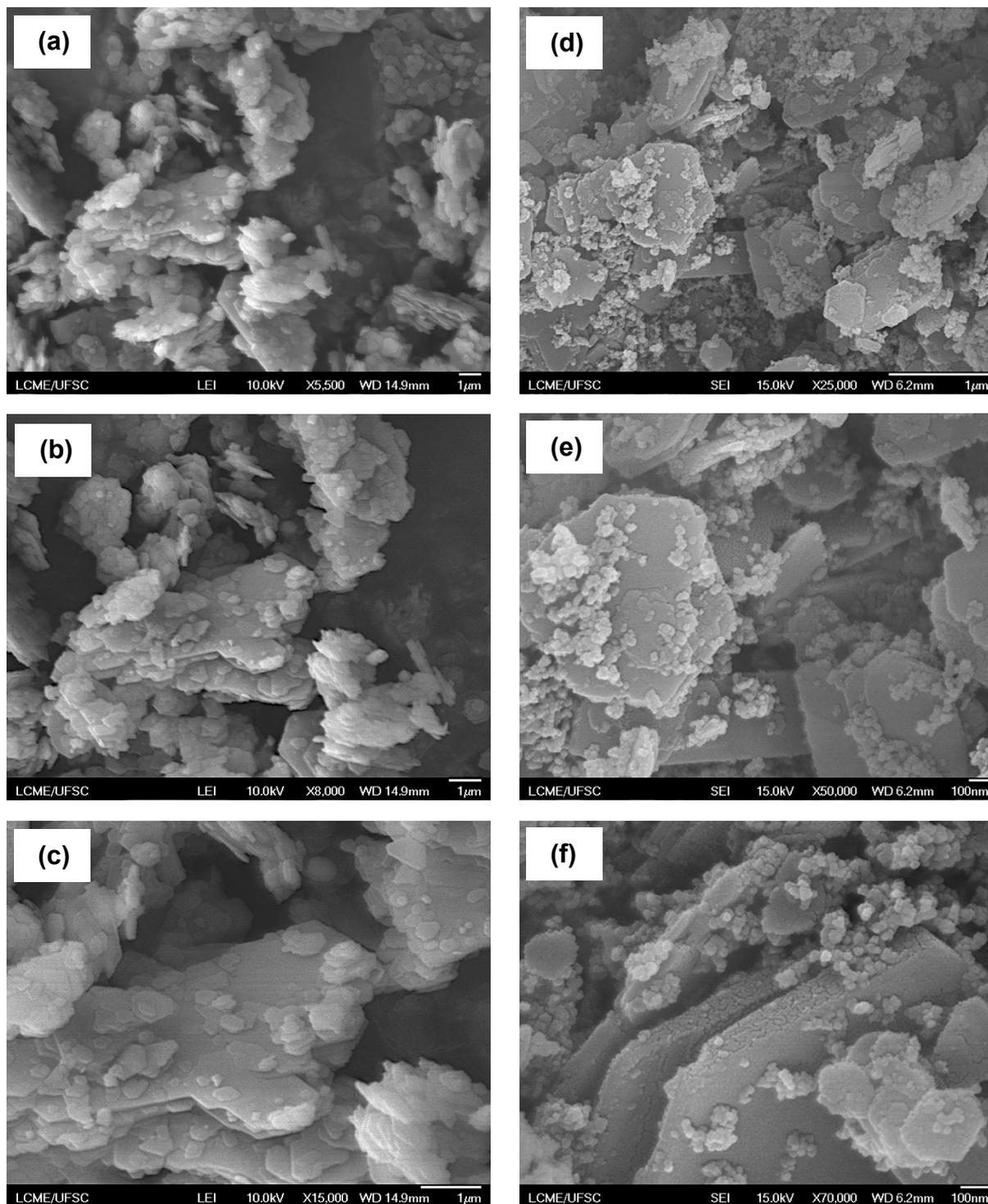
Para os materiais particulados, utilizou-se as técnicas de MEV:FEG e MET, a primeira por possibilitar uma micrografia de longo alcance que permite observar os detalhes nanométricos da topografia das amostras. E a segunda pela alta resolução ao nível nanométrico que permite observar através dos materiais, com isso é possível notar detalhes estruturais da amostra que a técnica de MEV:FEG não consegue revelar.

As imagens de MEV:FEG da Figura 29 mostram as partículas de KP à esquerda, e também mostram as partículas do compósito KT à direita, para diferentes aproximações. Por comparação, é possível observar as diferenças entre os materiais como, por exemplo, a presença de partículas nanométricas aderidas à superfície da caulinita nas imagens do compósito KT.

As micrografias de KP estão de acordo com as encontradas na literatura. As imagens revelaram um material particulado, de aspecto plano achatado, formado pelo empilhamento sequenciado de lamelas hexagonais (CHENG, H. *et al.*, 2012; DE FARIA *et al.*, 2009;

GARDOLINSKI, 2005). As imagens mostram uma grande variação de tamanho de partículas, bem como a formação de aglomerados; esta observação foi confirmada pelas análises de DLS.

Figura 29 - Micrografias de MEV:FEG das partículas de KP e do compósito KT



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: (a; b; c) - Imagens de KP – 5500x / 8000x / 15000x; (d; e; f) - Imagens do compósito KT – 25000x / 50000x / 70000x.

As micrografias do compósito KT revelaram com clareza um material formado por caulinita contendo nanopartículas aderidas à sua superfície. As nanopartículas, neste caso, são cristais de titânia que aparecem distribuídas de forma aleatória, isto é, não estão localizadas em partes específicas do cristal de caulinita. As nanopartículas são observadas nos planos basais e nas laterais do mineral, o que é corroborado em algumas literaturas e divergente em outras.

Diferentes autores obtiveram diferentes compósitos do tipo caulinita-TiO₂, isso mostra que diferentes precursores de titânia e diferentes condições experimentais, neste caso, podem interferir nas características físicas e estruturais do material obtido. Algumas pesquisas relataram uma ancoragem da titânia nos sítios de hidroxila laterais da caulinita, outras mostraram a interação do óxido com os átomos de silício nos planos basais (BARBOSA *et al.*, 2015; MAMULOVÁ KUTLÁKOVA *et al.*, 2011; SHAO *et al.*, 2015; WANG, C. *et al.*, 2011).

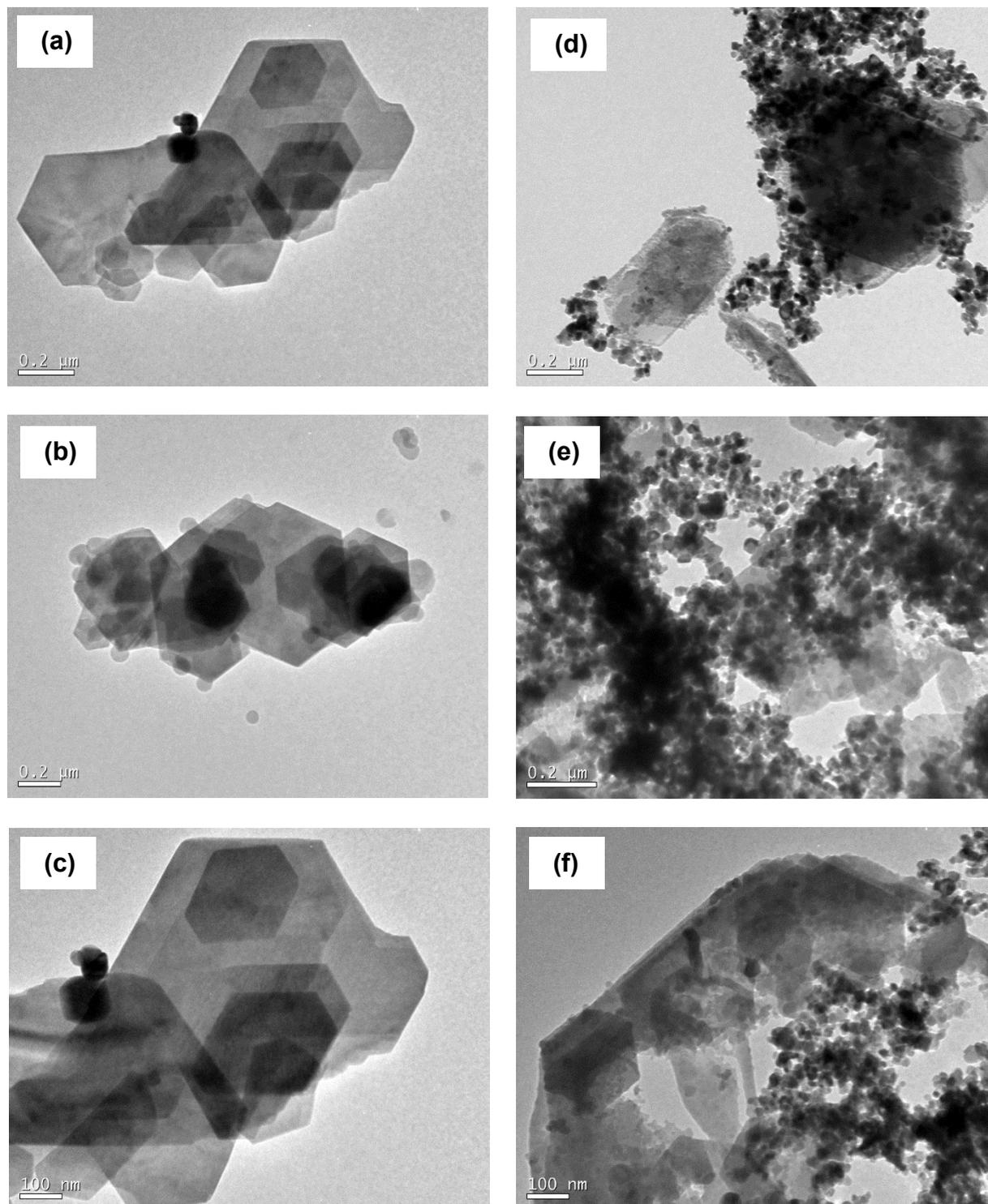
Da mesma forma que para as partículas de KP, as partículas de KT também mostraram a formação de aglomerados, o que foi confirmado pelas micrografias de T1 e T2 e a técnica de DLS do compósito. As nanopartículas de titânia aparecem aderidas de forma isolada e na forma de pequenos aglomerados em diferentes locais dos cristais de caulinita. Os aglomerados são formações não ideais, pois as chances de desuniformidade do tratamento do tecido e o desprendimento das partículas podem ser maiores; conseqüentemente, isso pode ser um fator de interferência no desempenho do tecido funcionalizado, portanto, essa característica do material é certamente uma oportunidade de melhoria.

A Figura 30 mostra as imagens de MET das partículas de KP à esquerda e também mostram as partículas do compósito KT à direita. As imagens de MET revelaram aspectos comuns à KP, conforme os relatos da literatura, por exemplo, as formações hexagonais dos planos basais dos cristais e a sobreposição das lamelas (CHENG, H. *et al.*, 2012; DE FARIA *et al.*, 2009; GARDOLINSKI, 2005) As imagens revelam também a presença de lamelas desorganizadas, defeituosas e com trincas. As imagens do compósito KT mostram a presença de nanopartículas de titânia aderidas à caulinita. Foi observado a formação de aglomerados de nanopartículas de titânia sobre KP e certa desuniformidade de concentração das nanopartículas.

A Figura 31 mostra as imagens de MET das partículas de titânia comercial e sulfatada, ambas apareceram em forma de aglomerados de partículas. Como já esperado, não foi possível observar mudanças significativas entre os materiais em termos de tamanho e morfologia, ambas as partículas apresentaram formatos semelhantes e irregulares. A técnica de MET forneceu uma aproximação dos tamanhos de partícula unitária, e as dimensões encontradas foram

nanométricas. Como mostra a Figura 31, a escala indica que as partículas são de diâmetros menores que 100 nm, algumas ainda menores que 50 nm.

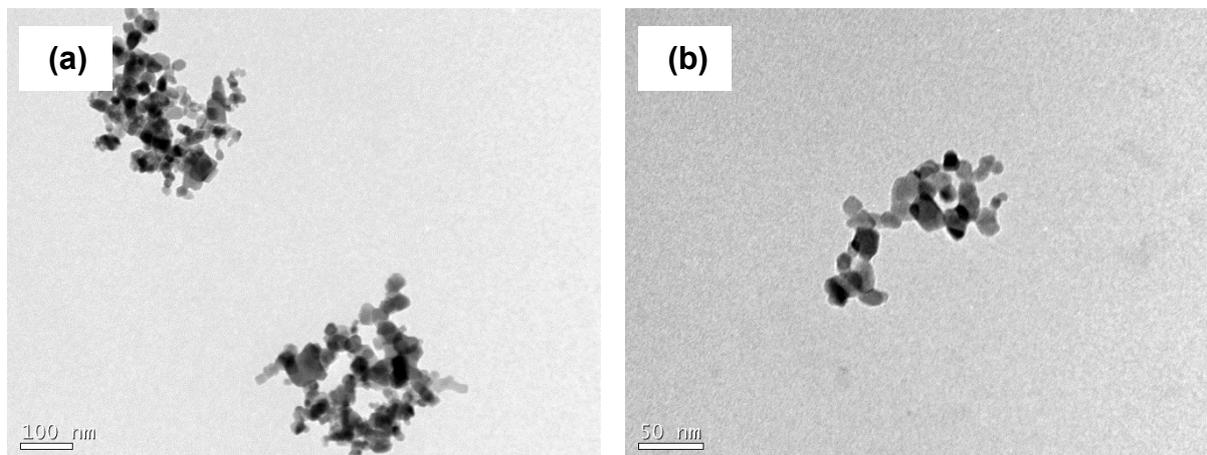
Figura 30 - Micrografias de MET das partículas de KP e do composto KT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: (a; b; c) - Imagens da caulinita pura (KP); (d; e; f) - Imagens do composto caulinita-titânia (KT).

Figura 31 - Micrografias de MET das partículas de TiO₂ comercial e do TiO₂ sulfatado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Legenda: (a) - Imagem do TiO₂ comercial; (b) - Imagem do TiO₂ sulfatado.

4.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

O tamanho médio de cristalito (D_{001}) de KP e do compósito KT foi determinado por meio da análise de difração de raios-X dos planos K(001) e K(002) em 2θ . A razão para a seleção desses picos consistiu no fato de serem os que apresentam a maior intensidade entre todas as reflexões de caulinita (00 l).

O tamanho do cristalito foi obtido usando o software *X'Pert HighScore Plus*, baseado na equação de Debye-Scherrer (Equação 10), onde D_{hkl} corresponde ao tamanho cristalográfico médio na direção h, k, l ; K é a constante de Scherrer ou fator de formato do cristalito (0,94 para reflexões “ $h, k, l = 0,0,1$ ”); λ é o comprimento de onda do raio-X incidente; β é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração; e θ é o ângulo de Bragg ou ângulo de difração (ângulo entre os raios incidentes e a superfície dos materiais) (AWAD *et al.*, 2018).

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (10)$$

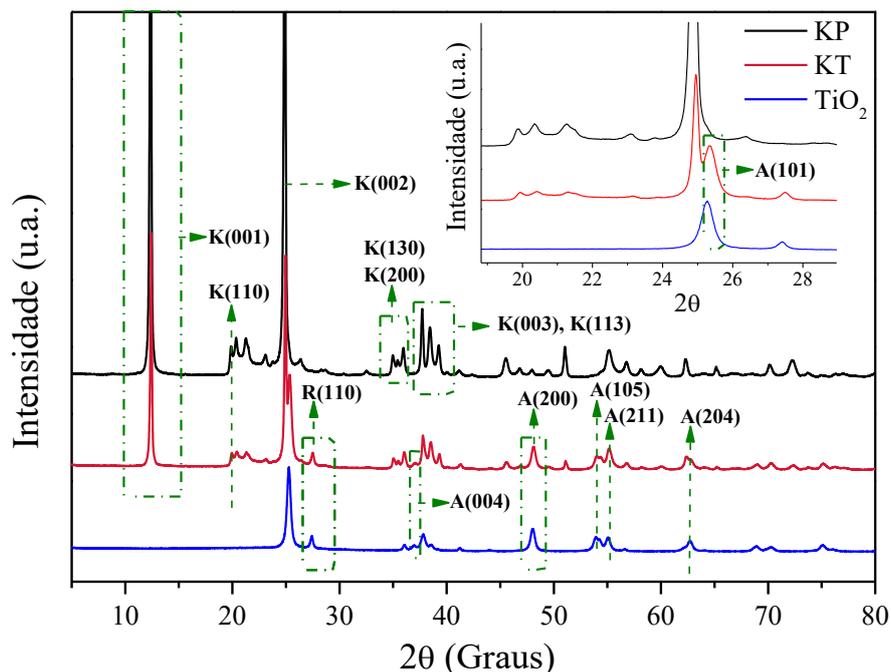
A distância interplanar entre os átomos (d) foi calculada usando a lei de Bragg (Equação 11), com base na posição de (001); onde n é um número inteiro positivo (1); λ é o comprimento de onda dos raios-X; e θ é o ângulo de Bragg.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta} \quad (11)$$

A Figura 32 mostra o DRX de KP, do compósito KT e do TiO₂ (AEROXIDE® TiO₂ P25). A análise do TiO₂ apresentou os picos em 2θ de 25,25°; 27,31°; 36,96°; 47,99°; 53,97°; 55,00° e 62,73°, correspondendo aos planos A(101), R(110), A(004), A(200), A(105), A(211) e A(204), respectivamente (WANG, C. *et al.*, 2011).

O difratograma sugere que o TiO₂ é composto por duas fases, com cerca de 78 % correspondendo a anatase e 22 % a rutilo, essas porcentagens são sugeridas pela análise de difração realizada no software *X'Pert HighScore Plus*. De acordo com a Equação 10, o tamanho médio do cristalito de anatase foi de cerca de 18 nm e do rutilo de cerca de 6 nm.

Figura 32 – Difratogramas de Raios-X das amostras de KP, compósito KT e TiO₂.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Nota: Padrão ICSD para o KP - *Aluminum Silicate Hydroxide (kaolinite 1A)*, code: 080082 / PDF 14-164. Padrão ICSD para o TiO₂ - *Titanium Oxide (Anatase, syn)*, code: 063711; *Titanium Oxide (Rutile, syn)*, code: 033838 / PDF 76-0326.

A análise de DRX revelou que a caulinita pura tem uma forma triclinica (caulinita-1A) que pode ser descrita como Al₅Si₂O₅(OH)₄. Os picos de caulinita (K) detectados foram 12,39°;

19,89°; 24,90°; 34,97°; 35,91°; 37,71°; e 38,47°. Respectivamente, esses picos referem-se aos planos K(001), K(110), K(002), K(130), K(200), K(003) e K(113) (HAMZAOUI *et al.*, 2019; SHAO *et al.*, 2015; WANG, C. *et al.*, 2011; ZHANG, Yalei; GAN; ZHANG, 2011). O difratograma sugere que a amostra de KP é composta por uma fase única, com cerca de 96 % correspondendo a caulinita, de acordo com a análise do software. O valor do espaçamento d para 12,39° (001) e 24,90° (002) em 2θ foram 7,13 e 3,57 Å, de acordo com a literatura.

O tamanho médio de cristalito calculado para KP foi de 39,66 nm. A análise de DRX do compósito KT identificou a presença de caulinita (cerca de 84 %) e TiO₂ (cerca de 14 %) nas fases anatase (cerca de 11 %) e rutilo (cerca de 3 %). Estes resultados mostram que as proporções das fases de titânia que aderiram à caulinita, são mantidas em KT. Picos de caulinita foram identificados em 12,40°; 19,91°; 24,92°; 35,01°; 36,02°; 37,78°; e 38,49 °, correspondendo aos mesmos planos identificados na amostra de KP, apenas com pequenos deslocamentos (BARBOSA *et al.*, 2015; HAMZAOUI *et al.*, 2019; SHAO *et al.*, 2015; WANG, C. *et al.*, 2011; ZHANG, Yalei; GAN; ZHANG, 2011). Segundo Shao et al (2015), a diminuição na intensidade do pico K(001) pode ser atribuída à presença de TiO₂ na amostra, conforme observado em 12,40° de KT, quando comparado ao mesmo plano de KP.

Com base nos valores de FWHM para os picos de K(001) e K(002), os resultados encontrados para KP foram 0,2104 e 0,2402; respectivamente, enquanto para KT os valores foram 0,1644 e 0,1670. De acordo com Hamzaoui *et al.* (2019), isso pode indicar que a caulinita está mais próxima de uma estrutura mais cristalina e ordenada. O tamanho médio do cristalito calculado para KT foi de 50,8 nm, que é maior do que o tamanho do cristalito encontrado para KP. Este aumento no tamanho do cristalito pode ser explicado pelos efeitos do pH ácido sobre a caulinita no meio de reação durante a preparação do compósito. De acordo com Awad *et al.* (2018), o pH pode influenciar o tamanho dos cristalitos e o empilhamento das camadas; pois em condições ácidas a cristalização e o perfeito empilhamento das camadas de caulinita são favorecidos.

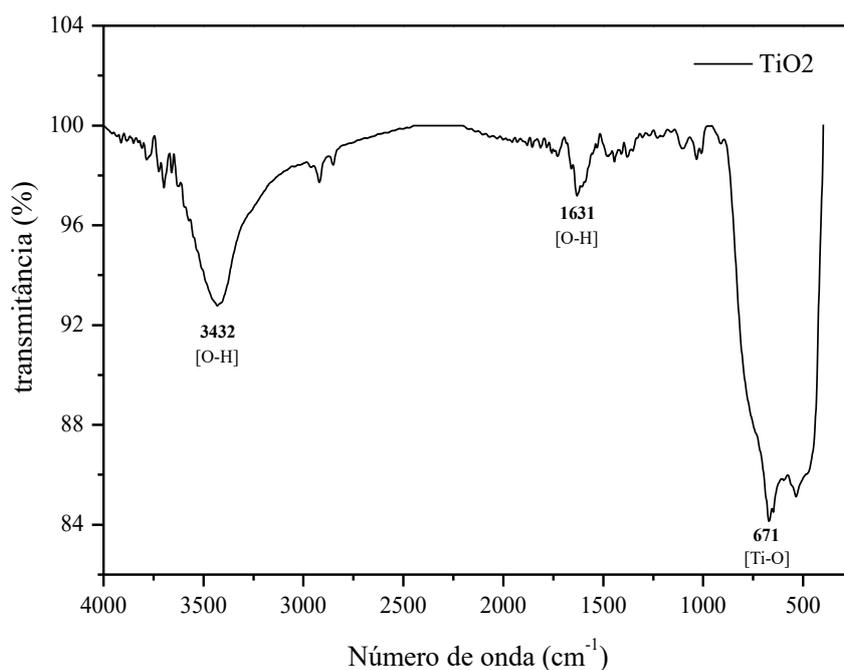
O espaçamento d para 12,40° (001) e 24,92° (002) em 2θ para KT, foram respectivamente 7,12 e 3,57 Å. Isso indica que não houve mudança no espaçamento interplanar da caulinita e, portanto, todo o material impregnado foi limitado à adesão na superfície, ou seja, não foram observados processos de intercalação, como já era esperado. Na amostra KT, picos em 25,33°; 27,48°; 37,13°; 48,07°; 54,11°; 55,13° e 62,30° de 2θ também foram identificados,

correspondendo às fases anatase (A) e rutilo (R) de TiO_2 , A(101), R(110), A(004), A(200), A(105), A(211) e A(204), respectivamente (WANG, C. *et al.*, 2011).

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro da Figura 33 revelou o aparecimento de muitas bandas de absorção de grupamentos hidroxila na amostra de TiO_2 comercial. O pico na região entre 3800 e 3000 cm^{-1} , mostra uma banda intensa correspondente ao estiramento do grupo hidroxila O-H; outro pico na banda de 1631 cm^{-1} referente à vibração de ligações O-H, também foi observado. Para ambas as bandas, neste caso, o grupo hidroxila pode ser atribuído a presença de água na forma de umidade absorvida (AL-AMIN *et al.*, 2016; BA-ABBAD *et al.*, 2012).

Figura 33 - FTIR das partículas de TiO_2 comercial.



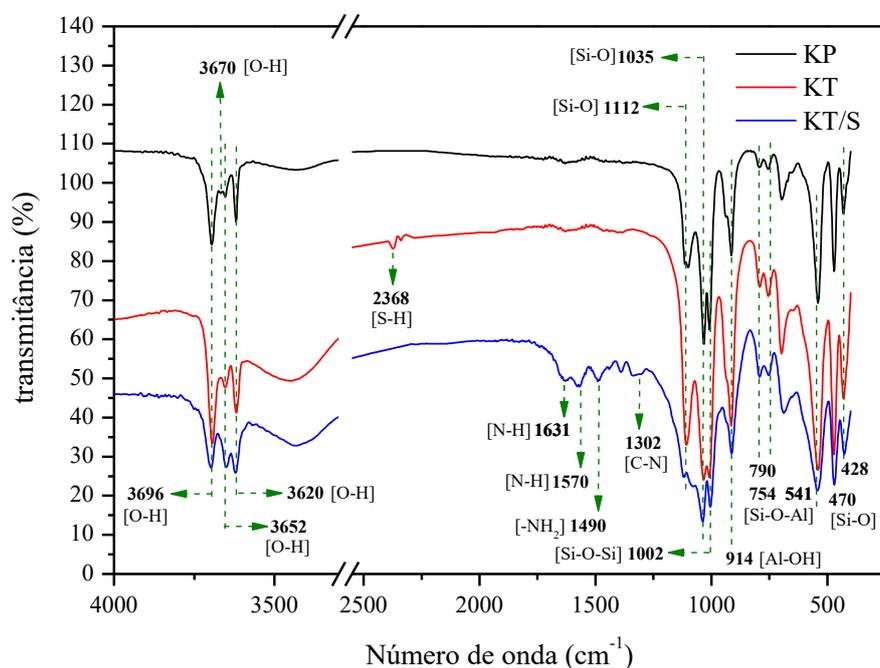
Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

A presença marcante de água adsorvida no óxido pode estar relacionada ao tamanho nanométrico do material (observado nas análises de MEV:FEG, MET e DLS). Sabe-se que as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas ao seu tamanho, isto é, reduzindo-se a escala, aumenta-se a área exposta; conseqüentemente, a proporção de átomos e locais ativos (energéticos) de superfície aumentam igualmente.

De acordo com Kusior *et al.* (2018), os sítios hidroxilados na superfície do TiO_2 são de grande relevância, eles podem modular significativamente as propriedades de superfície da titânia, como, por exemplo, melhorar sua capacidade fotocatalítica, além de serem centros de captura/reação. No entanto, de forma geral as propriedades adsorventes da titânia ainda não estão totalmente esclarecidas (BEZRODNA *et al.*, 2004; DEIANA *et al.*, 2010; KUSIOR *et al.*, 2018; WU, C. Y. *et al.*, 2017), atualmente muitos trabalhos de investigação nesta área encontram-se em andamento. O pico de alta intensidade entre 800 e 450 cm^{-1} com extremidade em 671 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da ligação Ti-O da titânia (AL-AMIN *et al.*, 2016; BA-ABBAD *et al.*, 2012).

Na Figura 34 são apresentados os espectros de KP, do compósito KT e do compósito silanizado KT/S. Picos de absorção comuns à caulinita foram observados em todos os espectros, neste caso. No entanto, para as partículas de KT e KT/S, várias alterações atribuídas a presença de titânia e APTES também foram notadas; tais mudanças do espectro evidenciam as alterações nas propriedades de superfície das referidas amostras.

Figura 34 - FTIR das amostras de KP, do compósito KT e do compósito silanizado KT/S.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Para as amostras de KP, KT e KT/S, podem ser observadas as bandas de hidroxila características da caulinita em 3696, 3670 e 3652 cm^{-1} , correspondentes ao modo de estiramento

da ligação O-H da superfície interlamelar, retratado por Ledoux e White (1965). Os picos em 3620 e 914 cm^{-1} também são referentes ao modo de estiramento da ligação O-H, retratado por Hess e Saunders (1992) e Valášková *et al.* (2007). Os picos em 1112 e 1035 cm^{-1} são vibrações de deformação de grupos silanol (-Si-OH) da caulinita, presentes nos planos basais e laterais do mineral, segundo Makó *et al.* (2006). É possível notar que essas bandas são menos evidentes na amostra de KT/S, sugerindo possivelmente que esses sítios nas partículas foram ocupados após a silanização. Os picos em 790 e 541 cm^{-1} correspondem as vibrações de translação -OH e deformação da ligação Al-O-Si, respectivamente. Por fim, a banda em 1002 cm^{-1} está relacionada, mais especificamente, às vibrações de estiramento não simétricas de ligações do tipo siloxano Si-O-Si da caulinita (HESS; SAUNDERS, 1992; LEDOUX, 1964; MAKÓ *et al.*, 2006; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2007; ZHANG, Q. *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2014)

A curva espectral de KT na Figura 34, apresentou um banda em 2368 cm^{-1} referente ao modo de estiramento de ligação S-H, possivelmente atrelada à resíduos sulfurosos da reação de adesão do TiO_2 sulfatado na caulinita (MISTRY, 2009).

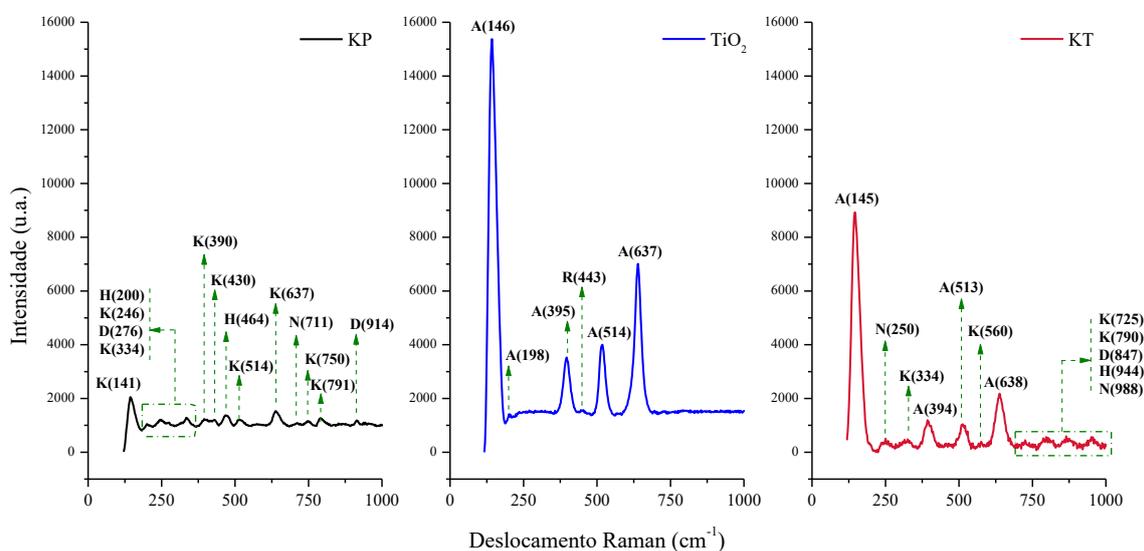
O espectro de KT/S na Figura 34 mostrou bandas de absorção em 1631 e 1570 cm^{-1} , estes picos estão relacionados ao modo vibracional de estiramento de ligações N-H, a banda em 1490 cm^{-1} também encontrada na curva corresponde ao estiramento de ligações de $-\text{NH}_2$ e por fim os picos na região de 1302 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de ligação do tipo C-N. As bandas de absorção encontradas em KT/S evidenciam o aparecimento de grupos nitrogenados pertencentes ao APTES reagido na superfície das partículas silanizadas (ANEJA *et al.*, 2015; WANG, B. *et al.*, 2013; WANG, X. *et al.*, 2015; ZHANG, Q. *et al.*, 2018). A técnica de FTIR se mostrou importante para comprovar as modificações realizadas na caulinita e a eficácia dos métodos experimentais utilizados.

4.2.4 Espectroscopia Raman (Raman)

As análises de Raman das amostras de KP, composto KT e do TiO_2 comercial são mostradas na Figura 35. O espectro de KP apresenta um pico característico em 141 cm^{-1} que corresponde aos modos de flexão simétrica O-Al-O e O-Si-O de caulinita e/ou haloisita (FROST, 1997; KLOPROGGE, 2017; SAIKIA *et al.*, 2016). A banda de haloisita em 200 cm^{-1} refere-se às vibrações do octaedro AlO_6 (KLOPROGGE, 2017). As bandas de caulinita em 246 cm^{-1} e diquita em 276 cm^{-1} estão relacionadas a uma mistura de deformação Si-O e O-H com vibrações de AlO_6 (folha octaédrica), respectivamente (KLOPROGGE, 2017); essas bandas também podem estar relacionadas aos modos vibracionais OH-O (ZHANG, Yude *et al.*,

2014). As bandas de caulinita em 334, 390, 430, 464 e 514 cm^{-1} são atribuídas à vibração de flexão de O-Si-O, enquanto a banda forte em 637 cm^{-1} está relacionada à vibração translacional do grupo aluminol (Al-OH) (ZHANG, Yude *et al.*, 2014). O pico em 514 cm^{-1} também pode ser atribuído às vibrações do grupo Si-O-Al (KLOPROGGE, 2017). A banda de nacrita em 711 cm^{-1} e caulinita em 750 e 791 cm^{-1} estão associadas ao modo vibracional de translação de Al-O-Si, e alguns grupos estruturais -OH (KLOPROGGE, 2017; SAIKIA *et al.*, 2016); enquanto a banda de diquita e/ou caulinita em 914 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação de Al-OH.

Figura 35 – Espectroscopia Raman das amostras de KP, TiO_2 e do compósito KT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Os espectros de TiO_2 e KT revelaram a banda característica de anatase em 146 e 145 cm^{-1} , respectivamente, atribuída ao modo de vibração simétrica O-Ti-O (QIAN *et al.*, 2005; SHOVAL; PANCZER; BOUDEULLE, 2008). Nesta região, a fase anatase apresenta um sinal de espectro Raman muito forte, diferente da caulinita que para a mesma banda possui espectros Raman bem fracos, isso porque a atividade Raman está relacionada à mudança na polarizabilidade durante a vibração (SHOVAL; PANCZER; BOUDEULLE, 2008). Além disso, moléculas e cristais com metais de transição possuem um caráter químico mais covalente e, portanto, fornecem bandas Raman mais intensas, como é o caso do titânio (Ti) que é facilmente polarizável; ao contrário da caulinita, que é composta de átomos de silício (Si) e

alumínio (Al), que são menos polarizáveis e, portanto, fornecem bandas Raman muito mais fracas (SHOVAL; PANCZER; BOUDEULLE, 2008).

Neste contexto, o intenso sinal na banda de 145 cm^{-1} no espectro de KT corresponde à presença da fase anatase. É possível notar a diferença de intensidade do pico entre as análises de KT em relação à mesma banda do espectro de KP. Isso pode ser explicado pela elevada sensibilidade do Raman à alta vibração simétrica de O-Ti-O (SHOVAL; PANCZER; BOUDEULLE, 2008). O espectro do TiO_2 mostrou bandas em $198, 395, 514$ e 637 cm^{-1} , associadas aos modos vibracionais E_g, B_{1g}, A_{1g} e E_g de anatase, respectivamente (ALSHARAEH *et al.*, 2017; QIAN *et al.*, 2005; SHOVAL; PANCZER; BOUDEULLE, 2008). A banda de rutilo em 443 cm^{-1} correspondente ao modo vibracional de E_g foi identificada na amostra analisada. No espectro de KT, picos característicos da fase da matriz (caulinita) do compósito foram identificados em $334, 560, 725$ e 790 cm^{-1} , entre outras bandas de argilominerais que compõem o caulim, como as bandas de nacrita em 250 e 988 cm^{-1} , diquita em 847 cm^{-1} e haloisita em 944 cm^{-1} . As bandas de anatase em $145, 394, 513$ e 638 cm^{-1} também foram identificadas, o que confirma a presença da fase dispersa (TiO_2) do compósito obtido.

4.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis (UV-Vis DRS)

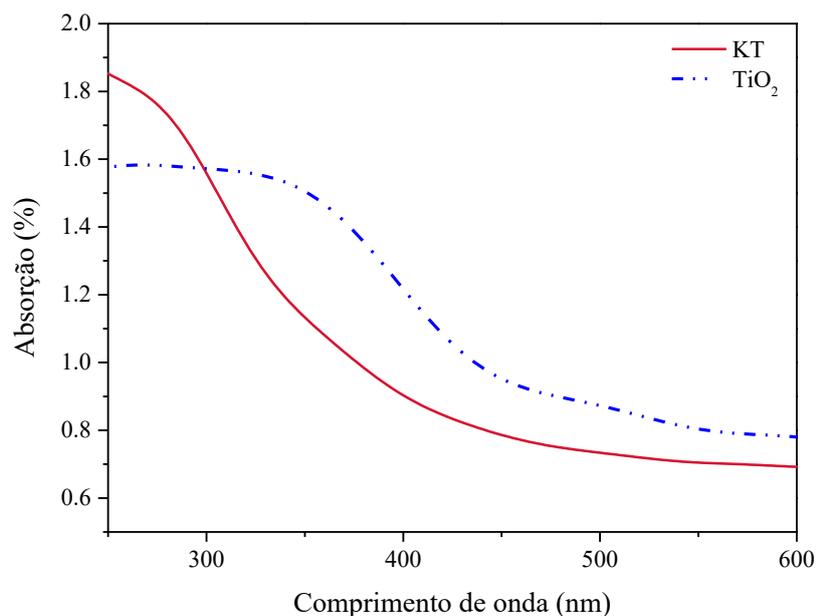
Os espectros de UV-vis do TiO_2 e do compósito KT são apresentados na Figura 36. As análises mostraram uma borda de absorção para o TiO_2 em cerca de 425 nm , enquanto a borda de absorção do compósito KT foi observada em torno de 391 nm . A energia da banda para cada material foi calculada usando a Equação 12, onde E é a energia do fóton expressa em elétron-volts (eV); h é a constante de Planck em eV, cujo valor é $4,136 \cdot 10^{-15}\text{ eV}\cdot\text{s}$; c é a velocidade da luz dada por $299.792.458\text{ m/s}$, e λ é o comprimento de onda em metros (m).

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (12)$$

A energia das bandas de absorção do TiO_2 e do compósito KT apresentaram os valores de $2,91$ e $3,17\text{ eV}$, respectivamente. Esse resultado sugere que a caulinita causa o deslocamento da borda de absorção do TiO_2 para uma região de maior energia no compósito. Este aumento na banda proibida (*band gap*) indica que o compósito KT apresenta uma capacidade redox mais intensa em relação à titânia pura. Esse resultado costuma ser bastante interessante para aplicações fotocatalíticas. Portanto, os resultado de UV-Vis do compósito KT dá um indicio de

que além da aplicação para fins de tratamento antichamas, o compósito também apresenta potencial aplicabilidade como fotocatalisador em processos de fotodegradação (BARBOSA *et al.*, 2015; MAMULOVÁ KUTLÁKOVA *et al.*, 2011; PASINI *et al.*, 2019; SHAO *et al.*, 2015; WANG, C. *et al.*, 2011; ZHANG, Yalei; GAN; ZHANG, 2011).

Figura 36 – Espectroscopia de UV-Vis DRS das amostras de TiO₂ e do compósito KT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

4.2.6 Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS)

A técnica de DLS foi utilizada para avaliação dos tamanhos de partículas das amostras de KP, KT e TiO₂. Além da importância na determinação do tamanho dos particulados e seu grau de homogeneidade, a técnica de DLS forneceu uma noção do comportamento dinâmico das partículas em solução (estudo da formação de agregados). O estudo mostrou a formação de aglomerados, previamente observados nas análises de microscopia. Os resultados ajudaram a compreender a presença de alguns desses aglomerados observados na superfície do tecido funcionalizado.

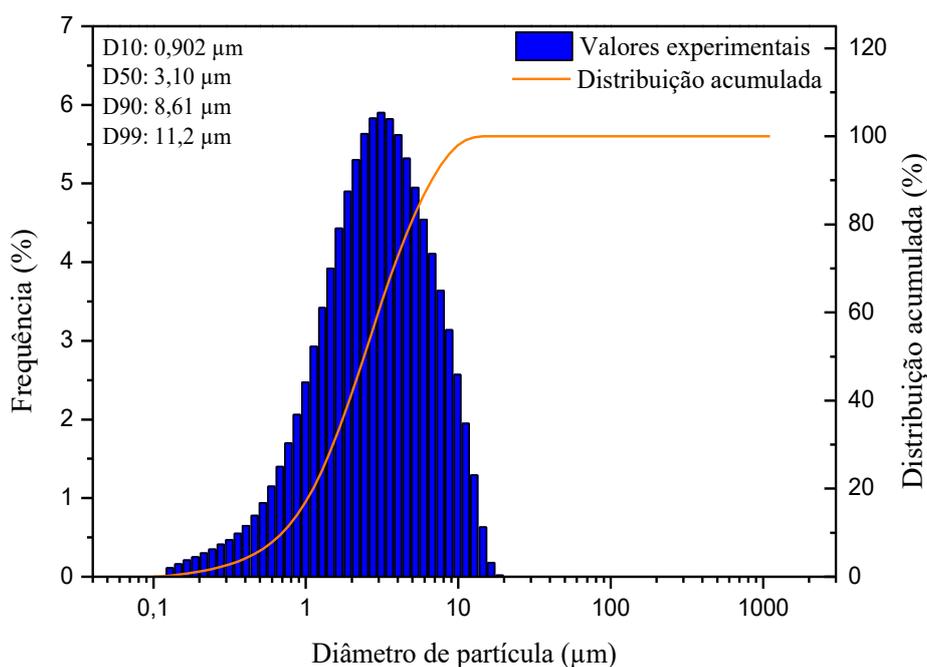
Os resultados de DLS foram apresentados na forma de histograma de distribuição do tamanho de partícula (diâmetro de partícula) em função da sua representação percentual (frequência) no volume analisado. Por meio da distribuição acumulada foi possível determinar

os valores de D10, D50 e D90, que são um indicativo do tamanho limite que as partículas podem alcançar para um percentual de 10 %, 50 % e 90 % do volume analisado.

A desvantagem da técnica de DLS é o erro que se pode ter nas medidas ao se analisar partículas que tenham uma distribuição de tamanho amplo, como é o caso da caulinita. Além disso, as partículas de KP tendem a se aglomerarem em meio líquido e, por isso, o valor de leitura para os maiores tamanhos de partícula podem, na verdade, se referir à medida do aglomerado de partículas, e não à medida da partícula unitária. Isso explica, de certa forma, a divergência entre os valores de tamanho encontrado na microscopia, em relação aos resultados de DLS.

A Figura 37 mostra um histograma de distribuição do tamanho de partículas para KP. O histograma apresenta uma ampla faixa dimensional na qual as partículas de KP estão contidas, o que representa a grande variação de tamanho de partículas do material usado.

Figura 37 - DLS das partículas de KP.

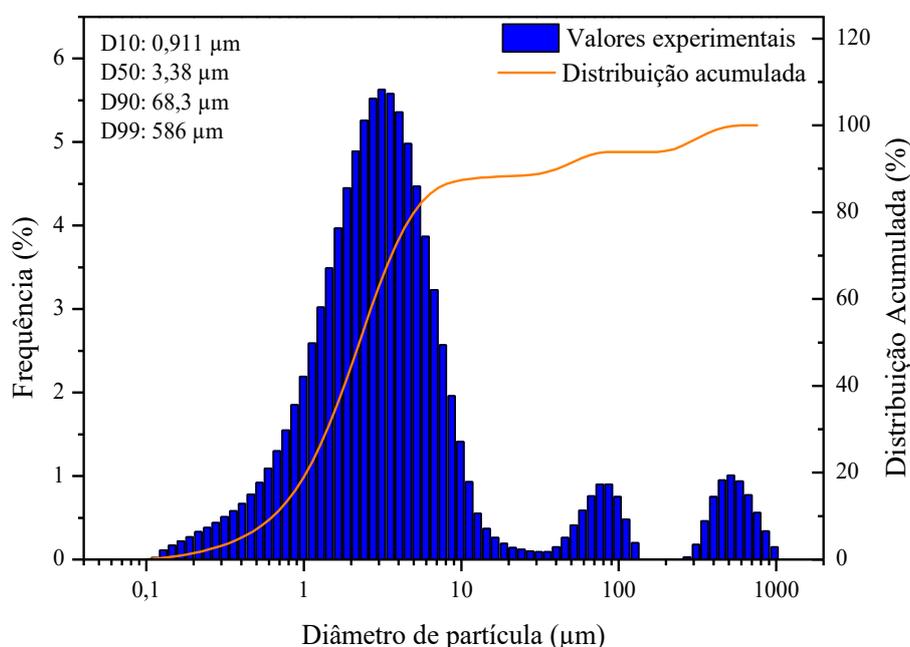


Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Essa característica também foi observada nas análises de MEV:FEG e MET. A análise de KP revelou que cerca de 10 % das partículas são sub-micrométricas (entre 0,1 e 1 μm), pois possuem diâmetro de até 0,902 μm. O valor médio global de tamanho das partículas de KP está em 3,10 μm, isto significa que 50 % das partículas se encontram abaixo de 3,10 μm, e a outra metade acima desse tamanho. Cerca de 90 % das partículas de KP possuem tamanho inferior a

8,61 μm . Para KP, os maiores valores de diâmetro de partícula são encontrados em torno de 11,2 μm . A Figura 38 mostra o histograma de distribuição do tamanho de partícula para o compósito KT. A análise de DLS revelou até 10 % das partículas da amostra de KT são sub-micrométricas e possuem um diâmetro abaixo de 0,911 μm . O diâmetro médio global das partículas da amostra indicou um diâmetro de 3,38 μm , portanto, 50 % do material possui um tamanho superior a este último. O compósito KT possui dimensões micrométricas muito semelhantes às de KP; embora D90 apresente tamanho muito grande (68,3 μm), a frequência cumulativa em 85,5 % do material apresenta um tamanho de partículas de até 8,68 μm , ou seja, cerca de 85 % da amostra possui partículas micrométricas com diâmetro abaixo deste tamanho.

Figura 38 - DLS das partículas do compósito KT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

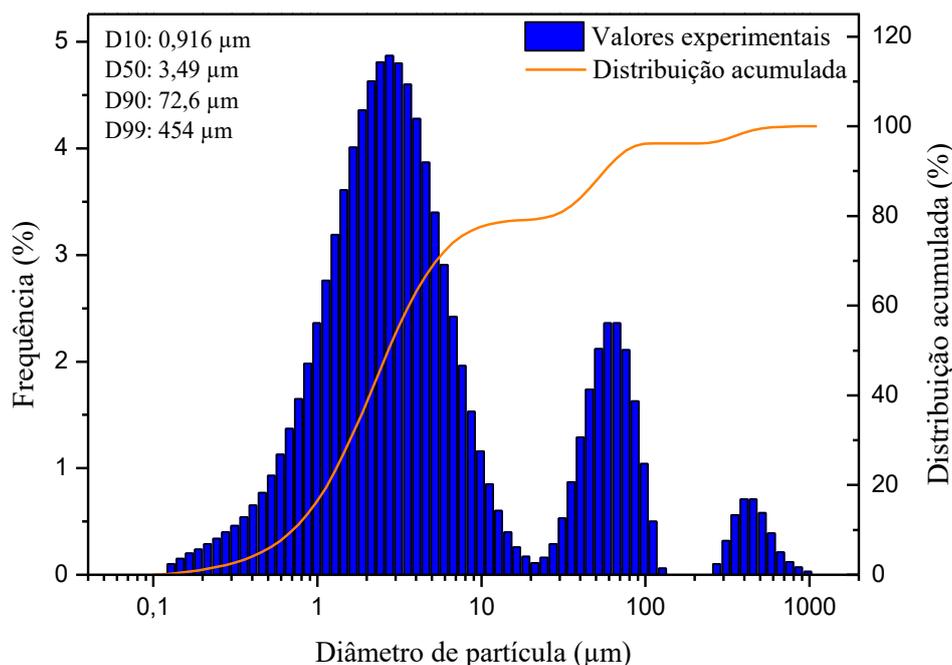
A análise mostrou que o processo de adesão de titânia em KP provoca uma alteração no perfil de tamanho dos particulados. Foi observado um aumento no tamanho das partículas e um aumento de aglomerados para KT em relação aos resultados de KP. O compósito também apresentou uma variação e heterogeneidade maior, percebida pela distribuição trimodal da curva. Para KT os maiores tamanhos de partícula encontrados foram em torno de 586 μm (tamanho macrométrico), esses tamanhos representam um pequeno percentual do material e

devem ser atribuídos à formação de grandes agregados (aglomerados), que podem estar relacionados, supostamente, à má moagem do material após a secagem.

A Figura 39 apresenta o histograma de distribuição de tamanho de partícula para KT/S. Parecida à curva do histograma de KT; o histograma de KT/S revelou um comportamento trimodal, que corrobora com a elevada variação e heterogeneidade de tamanhos de partículas.

Observa-se um aumento da granulometria pela ação do composto organossilano utilizado na funcionalização de KT. Os valores de D10, D50, D90 e D99 de KT/S, de forma geral, mostram que mesmo havendo o aparecimento ou geração de grandes aglomerados (partículas muito maiores que a média), existe um equilíbrio que mantém D10 e D50 (tamanhos sub-micrométricos e micrométricos) de KT/S com diâmetros muito semelhantes aos valores de D10 e D50 encontrados para KP e KT.

Figura 39 - DLS das partículas do compósito silanizado KT/S.

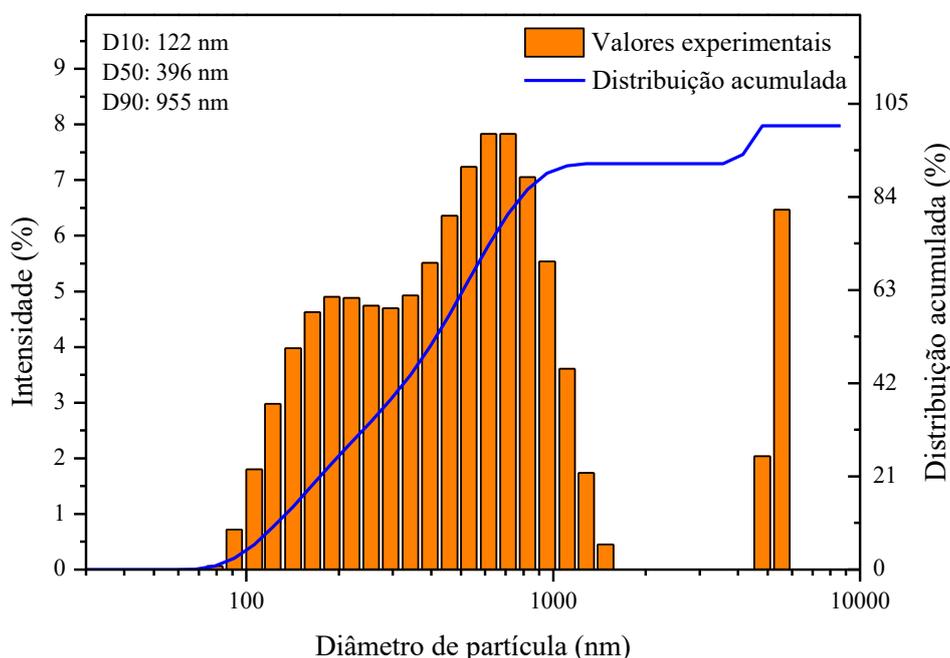


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Este comportamento pode ser explicado em partes pelo mecanismo de heterocoagulação. Este evento ocorre sempre que partículas diferentes estão em um mesmo meio e apresentam cargas opostas para uma mesma condição de pH; quando isso ocorre, inicia-se um processo de coagulação ordenada devido à atração eletrostática entre as cargas das diferentes partículas, havendo isso, as partículas menores promovem o recobrimento das maiores (fenômeno que também ocorre na obtenção de KT) (CARLOS *et al.*, 2005; TANG *et*

al., 2004; TANG; FUDOUZI; SAKKA, 2003). Na obtenção de KT/S, por exemplo, o APTES age recobrando a superfície do material por condensação. Uma vez que as moléculas de silano apresentem sítios reativos disponíveis, estes locais podem se combinar aos sítios reativos de partículas vizinhas. Neste caso, uma “ponte” entre partículas se forma, promovendo o aumento da agregação do material. Por isso, uma agitação vigorosa do meio reacional e alta temperatura são fatores importantes que podem minimizar esses efeitos (RATKE, LORENZ, VOORHEES, 2002).

Figura 40 - DLS das partículas de titânia (TiO₂).

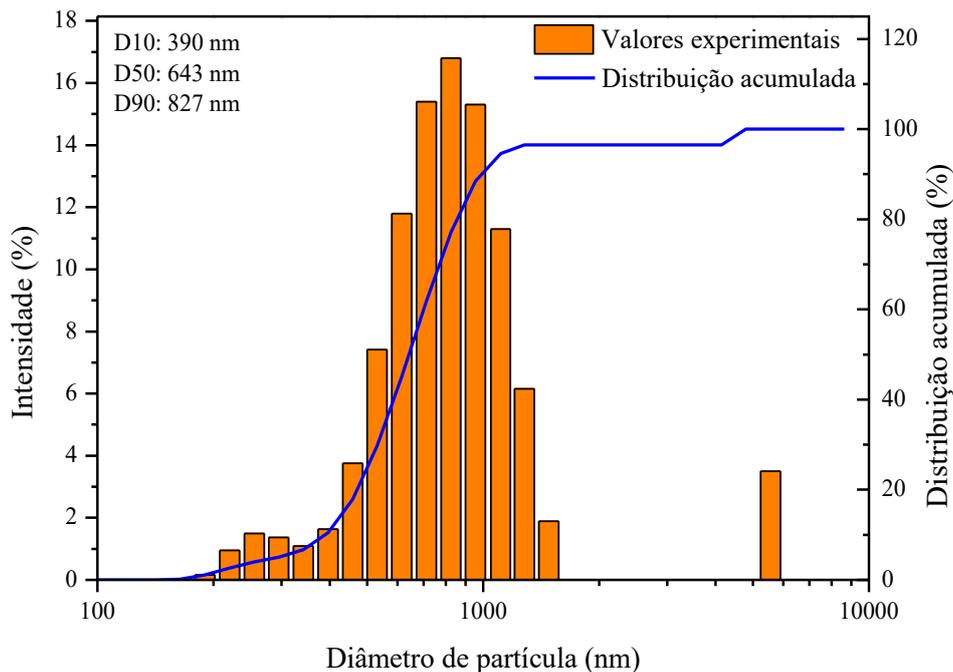


Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

A Figura 40 apresenta o histograma de tamanho de partículas para o TiO₂ comercial. A curva de distribuição apresenta um perfil bimodal, relacionado à presença de dois tamanhos médios representativos na amostra; um em torno de 190 nm (pico 1) e o outro em torno de 615 nm (pico 2). Cerca de 10 % das partículas de titânia, possuem um tamanho de até 122 nm ou menos. D50 mostrou um tamanho médio global em torno de 396 nm, e D90 mostrou que cerca de 90 % das partículas possuem um diâmetro inferior a 955 nm. Na prática, fica claro que os resultados desta análise não correspondem de fato ao tamanho unitário das partículas de titânia (observado nas análises de microscopia do material), e sim aos tamanhos de aglomerados formados em suspensão aquosa.

Na Figura 41 é apresentado o histograma de distribuição de tamanho de partículas para o TiO₂ sulfatado. Da mesma maneira, a análise não representou os resultados reais de tamanho unitário das partículas, e sim dos aglomerados formados em suspensão. No entanto, o tamanho dos aglomerados é semelhante para os valores de D10, D50 e D90 do TiO₂ comercial, mostrando que não ocorrem mudanças dimensionais significativas do óxido após a sulfatação.

Figura 41 - DLS das partículas de TiO₂ sulfatado.



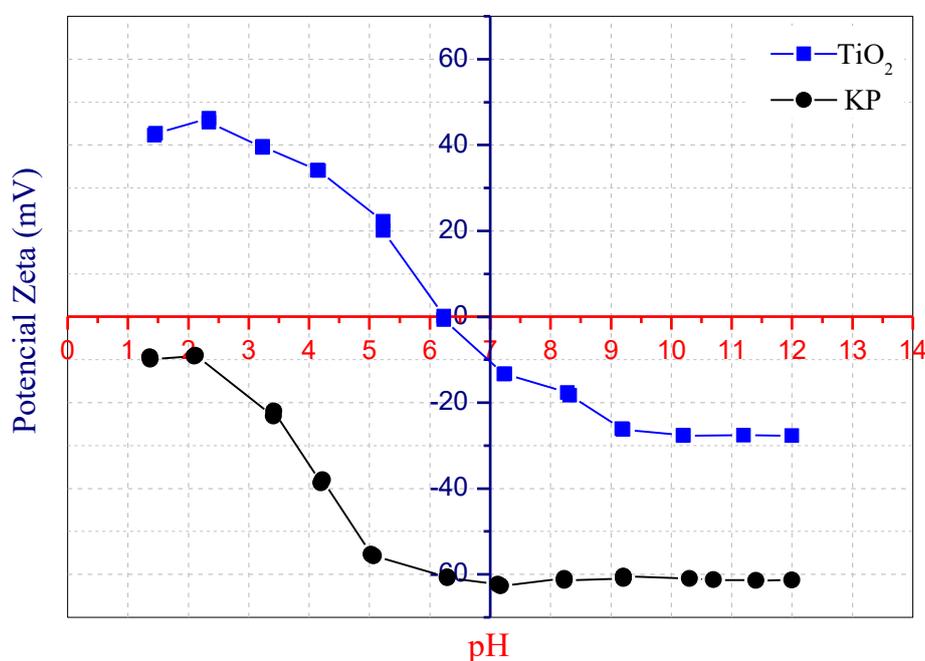
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.7 Potencial Zeta (PZ) - Particulados em Suspensão

A Figura 42 apresenta os resultados de Potencial Zeta para as partículas de KP e titânia. A análise mostrou que para qualquer faixa de pH as partículas de KP apresentam valores negativos de Potencial Zeta, ou seja, a carga superficial das partículas é negativa, e o ponto isoelétrico (PIE), isto é, o ponto de carga zero, não foi encontrado. No entanto, o comportamento da curva revela que a região mais próxima do PIE está na faixa de pH abaixo de 2,0; ou seja, quanto mais ácido o meio, mais próxima da neutralidade de carga a superfície do mineral tende a chegar; por consequência, nesta faixa a tendência à formação de aglomerados é maior. Acima de pH 2,0; as partículas se tornam eletricamente mais negativa até o pH próximo de 7,0 (neutro); a partir deste ponto, há uma estabilidade e não ocorre mais alterações.

Segundo os trabalhos de Doi *et al.* (2019), Sposito *et al.* (1999), Murray (2006) e Leroy e Revil (2004), a maioria dos minerais argilosos adquirem uma carga superficial específica quando são suspensos em solução aquosa. A caulinita, por exemplo, apresenta dois tipos de potencial superficial, um “permanente” e o outro “dependente”. O potencial superficial “permanente” é negativo, e ele é atribuído à substituição isomórfica do Si^{4+} por Al^{3+} no plano tetraédrico. Essa substituição é um fenômeno natural que ocorre na formação dos argilominerais, e que neste caso, causa um saldo negativo nas ligações dos átomos de oxigênio no material, por isso, nos planos basais do cristal as cargas são sempre negativas.

Figura 42 - Potencial Zeta das partículas de KP e TiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O potencial superficial “dependente” tem característica anfótera, isto é, depende do pH do meio, e é localizado nas bordas e laterais do cristal, que podem adquirir cargas positivas (protonação) ou negativas (desprotonação); conhecidos como sítios de Brönsted e Lewis. Este comportamento existe devido as imperfeições do cristal, tais como trincas, bordas quebradas e estados de alta amorfização (DOI; EJTEMAEI; NGUYEN, 2019; LEROY; REVIL, 2004; MURRAY, 2006; SPOSITO *et al.*, 1999). A superfície lateral e bordas do cristal de caulinita são altamente reativas devido à abundância de grupos OH anfóteros (doadores/receptores), em contrapartida, a superfície basal (sítios silanol e aluminol) é menos reativa do que as bordas e

laterais. De qualquer forma, as reações de ionização promovem a protonação/desprotonação das bordas e a hidroxilação da superfície basal (BERGAYA; LAGALY, 2006; BRADY; CYGAN; NAGY, 1996; DOI; EJTEMAEI; NGUYEN, 2019; LIU, X. *et al.*, 2012)

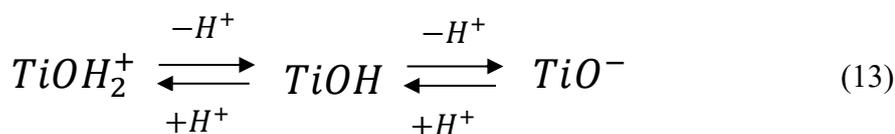
A Figura 42 apresenta a análise de Potencial Zeta da partícula de TiO₂. Para valores de pH abaixo de 6,0 (pH ácido), as partículas apresentaram carga positiva, e entre pH 6,0 e 6,5 foi observado o PIE (ponto de carga zero). No PIE, a suspensão se torna instável, pois a neutralidade das partículas induz a aglomeração por forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio (LEBRETTE; PAGNOUX; ABÉLARD, 2004; ZIELIŃSKA-JUREK *et al.*, 2017). A partir do pH 6,5 as partículas apresentaram um caráter negativo crescente até um pH próximo de 9,0. Acima de pH 9,0 a suspensão se torna estável e as partículas tendem a se manter dispersas por repulsão eletrostática. Os resultados encontrados corroboram com a literatura; muitos estudos relataram um comportamento elétrico do TiO₂ similar para as mesmas faixas de pH (LEBRETTE; PAGNOUX; ABÉLARD, 2004; ZIELIŃSKA-JUREK *et al.*, 2017).

De acordo com Liao *et al.* (2009) e Xu *et al.* (2003), o Potencial Zeta de nanopartículas de titânia em suspensão aquosa depende de fatores como pH, morfologia da partícula (arranjo cristalino e área superficial) concentração e carga de íons. Em presença de um eletrólito forte, os óxidos sofrem hidratação e formam grupos hidroxila anfóteros reativos na superfície exposta. Em soluções aquosas contendo eletrólitos diluídos a superfície da titânia adquire cargas superficiais por reação com os íons H⁺ e OH⁻ presentes ou adicionados ao meio.

A interação dos grupos hidroxila com os íons em solução irá determinar a carga superficial e o Potencial Zeta da suspensão, como mostra a equação 13. O mecanismo que representa esse processo é o modelo da Dupla Camada Elétrica (DCE). Este modelo diz que a partícula funciona como um eletrodo que atrai para si cargas opostas, e as retém fortemente em sua superfície de contato direto. Em suspensão os contraíons formam uma mono camada fortemente ligada à superfície do óxido a fim de equilibrar as forças, origina-se então uma camada compacta que envolve a partícula chamada de camada de Stern.

Na camada de Stern os contraíons se mantêm fortemente adsorvidos (estáticos) na superfície do óxido e sujeitos a interações específicas (iônica, covalente, ligações de hidrogênio...) e/ou eletrostáticas. Em torno da camada de Stern uma outra camada mais espessa chamada de camada de Gouy, ou camada difusa, é formada. Na camada difusa, os contraíons estão em constante movimentação, sob influência da energia térmica, formando um gradiente de densidade iônico que decresce à medida que se afasta da superfície da partícula. Nesta camada as forças de energia térmica e eletrostática são de mesma grandeza, e as interações

específicas são desprezíveis devido à distância de afastamento do sólido (LEBRETTE; PAGNOUX; ABÉLARD, 2004; LIAO; WU; LIAO, 2009; XU *et al.*, 2003).



Levando em consideração que o início da reação para a obtenção do compósito KT (explicada na seção de materiais e métodos) acontece em $pH \pm 1,0$ e que nessa faixa de pH ambas as partículas possuem cargas opostas, presume-se que a ligação química entre a titânia e KP ocorre, primeiramente, por atração eletrostática (heterocoagulação). A força de atração entre as partículas de titânia (positivas) e KP (negativas), promove uma aproximação mútua. Os íons opostos ao atingirem a distância de equilíbrio interatômico, que é o ponto onde a força resultante de atração e repulsão entre as partículas é nula (ponto onde a energia é menor do que a energia dos íons livres em suspensão), eles se ligam quimicamente por interação de caráter misto iônico-covalente.

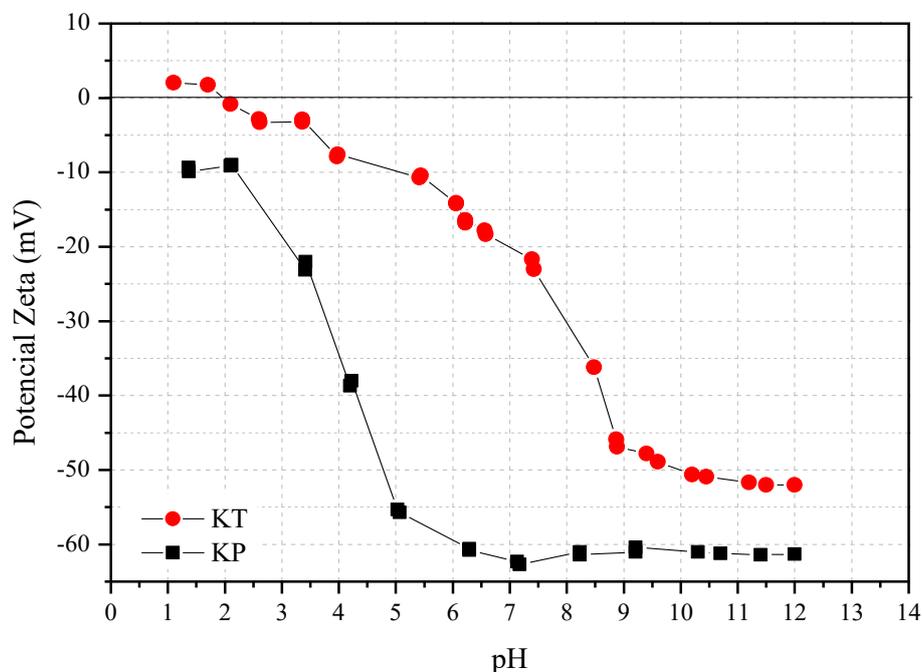
De acordo com Gu e Evans (2008), os cátions metálicos podem se fixar firmemente nas bordas e laterais da caulinita formando ligações químicas por compartilhamento de elétrons (BEE *et al.*, 2017; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; DOI; EJTEMAEI; NGUYEN, 2019; GU; EVANS, 2008; HAI *et al.*, 2015; LEROY; REVIL, 2004; MURRAY, 2006; SPOSITO *et al.*, 1999). Partindo do princípio que as ligações iônicas são as mais fortes dentre as ligações primárias (energia de ligação: 150 a 370 Kcal·mol⁻¹), seguida das ligações covalentes (125 a 300 Kcal·mol⁻¹), supõe-se que a titânia se encontra fortemente incorporada à caulinita no compósito KT.

A análise de Potencial Zeta também indicou que as interações entre KP e a titânia podem ocorrer na faixa de pH entre 1,0 e 6,0; isto porque, a partir do pH próximo de 7,0 as partículas de TiO₂ e KP adquirem cargas iguais (negativas), e por isso tendem à repulsão, ou seja, é importante que a reação para obtenção do compósito ocorra em meio ácido.

A Figura 43 mostra os dados de Potencial Zeta para o compósito KT. Para valores de pH abaixo de 2,0 as partículas de KT têm um caráter superficial positivo. O PIE do compósito foi encontrado em $pH \pm 2,0$; o que quer dizer que nesta faixa de pH as partículas alcançam um ponto de carga zero e tendem a se aglomerar. Valores de pH acima de 2,0 invertem o Potencial

Zeta da suspensão, ou seja, as partículas adquirem carga negativa e, portanto, tendem à dispersão por efeito eletrostático de repulsão.

Figura 43 - Potencial Zeta em suspensão das amostras de KP e do composto KT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.3 CARACTERIZAÇÃO (MICRO)ESTRUTURAL DO TECIDO DE ALGODÃO E DAS AMOSTRAS DE TECIDO FUNCIONALIZADO

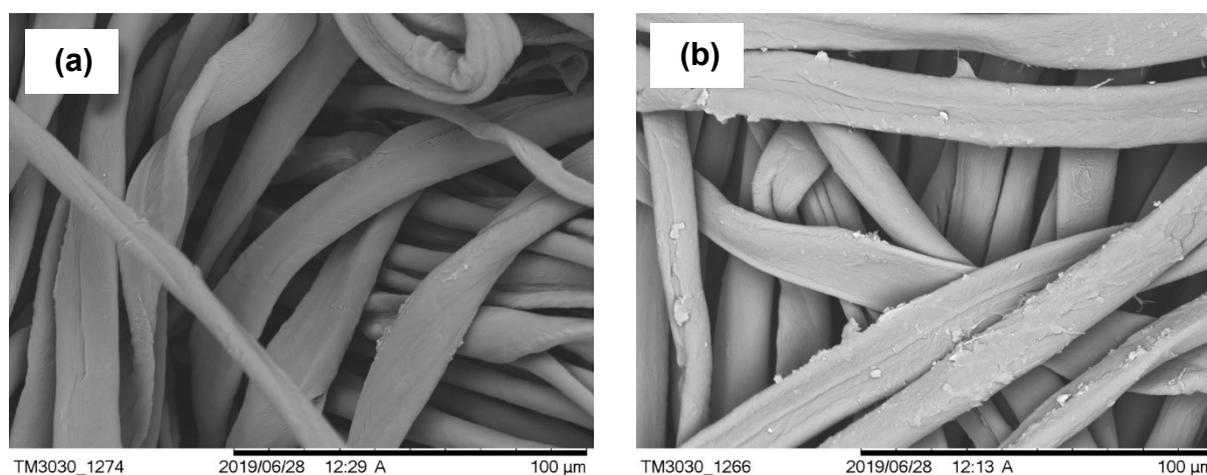
4.3.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV:FEG)

A Figura 44 mostra as imagens de MEV das amostras de TCA (à esquerda) e TCM (à direita). Em ambas amostras, as fibras apresentam um aspecto natural, isto é, sem qualquer aditivo adicionado e/ou impregnado a elas. A morfologia das fibras da amostra de TCA condiz com as encontradas na literatura. As fibras mostraram uma aparência achatada contendo leve torções, que são naturalmente resultantes da maturação do algodão quando ainda na lavoura. O aspecto levemente rugoso pode ser atribuído à desorientação das cadeias que forma a parede primária na superfície da fibra.

A morfologia das fibras na amostra de TCM, quando comparada as de TCA, apresentam algumas diferenças. As fibras de TCM mostram uma diminuição no aspecto achatado e torcido, aparentando um aspecto mais cilíndrico e linear. Isso ocorre devido a ação

do hidróxido de sódio (NaOH) durante a mercerização; o álcali ao penetrar as fibras provoca o seu inchamento, conduz mudanças estruturais nas regiões cristalina e promove um aumento de sua porosidade. A superfície das fibras de TCM apresentou uma aparência mais rugosa com ranhuras mais pronunciadas, isto possivelmente pode ter ocorrido pela ação hidrolítica do NaOH e da temperatura nas microfibrilas da parede primária. Esses resultados também corroboram com a literatura sobre os efeitos secundários do álcali na fibra por meio do processo de mercerização.

Figura 44 - Micrografias de MEV das amostras de TCA e TCM.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

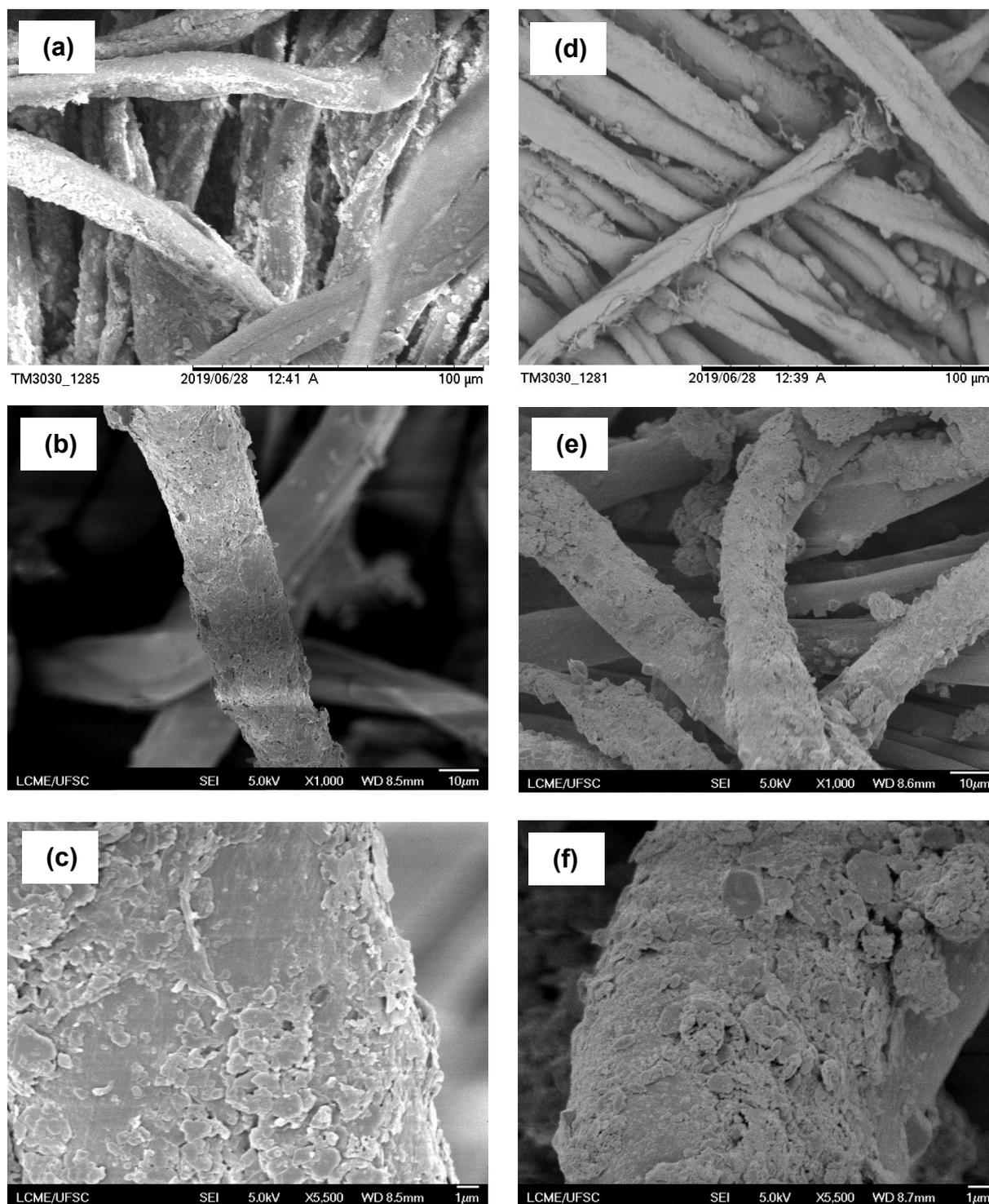
Legenda: (a) - Imagem do TCA – 1000x; (b) - Imagem do TCM – 1000x.

A Figura 45 mostra as micrografias de MEV:FEG das amostras T1 (à esquerda) e T2 (à direita). As micrografias de T1 mostraram que o tratamento das fibras ocorreu de maneira uniforme; sugerindo que toda a superfície do tecido tenha sido recoberta por uma película mineral de KP, embora pequenos locais com falhas de recobrimento tenham sido observados.

As micrografias de T2 também mostraram que o tratamento do tecido ocorreu de maneira uniforme. Na primeira imagem da Figura 45, as fibras do tecido aparentam uma película de recobrimento que dá um aspecto “empoeirado” às fibras. Nas imagens seguintes, com maior aproximação, foi possível observar com maior detalhe a presença do composto KT recobrindo toda seção longitudinal das fibras.

Nas imagens com maior magnificação, é possível notar algumas fibras ao fundo que não apresentam o recobrimento de sua superfície.

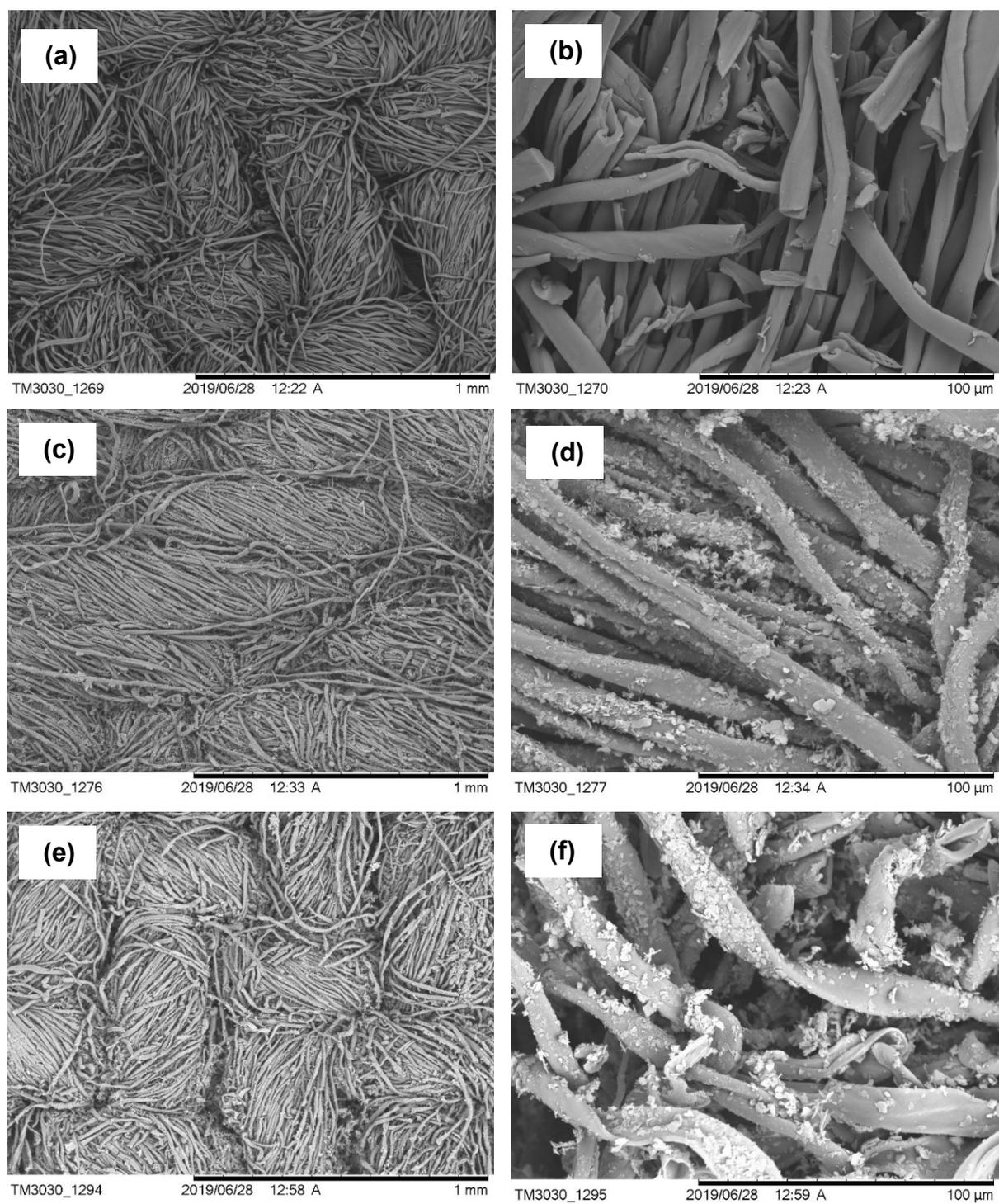
Figura 45 - Micrografias de MEV:FEG das amostras de T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Legenda: (a; b; c) - Imagens das amostras incorporadas com KP – 500x / 1000x / 5500x; (d; e; f) - Imagens das amostras incorporadas com KT – 500x / 1000x / 5500x.

Figura 46 - MEV das amostras de TCM, T1 e T2 carbonizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: (a) e (b) - Imagens da amostra TCM carbonizada – 100x / 1000x; (c) e (d) - Imagens da amostra T1 carbonizada – 100x / 1000x; (e) e (f) - Imagens da amostra T2 carbonizada – 100x / 1000x.

Isso ocorre, possivelmente, por vários fatores, por exemplo, a baixa difusão de partículas para o interior da estrutura do tecido em razão dos aglomerados, e da própria padronagem do tecido devido a ser uma estrutura mais fechada (sarja 2×1) e com elevada gramatura. No geral, as imagens revelaram que a funcionalização do tecido ocorreu com sucesso, para ambas as condições (incorporação de KP ou de KT).

A Figura 46 mostra as micrografias de amostras carbonizadas de TCM, T1 e T2, após o teste de resistência à queima vertical. Diferentemente da amostra de TCM; as amostras de T1 e T2 apresentaram uma maior preservação das fibras após a queima. As imagens (a) e (b) mostram as fibras rompidas e quebradiças, e tecido com um aspecto degradado. As imagens (d) de T1 e (f) de T2, mostraram que fibras se mantêm mais preservadas e o tecido não aparenta aspectos severos de degradação; isso ocorre porque o acabamento retardante de chamas promove a formação de uma camada vítrea superficial que mitiga os efeitos da degradação oxidativa e mantém a estrutura parcialmente preservada.

4.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

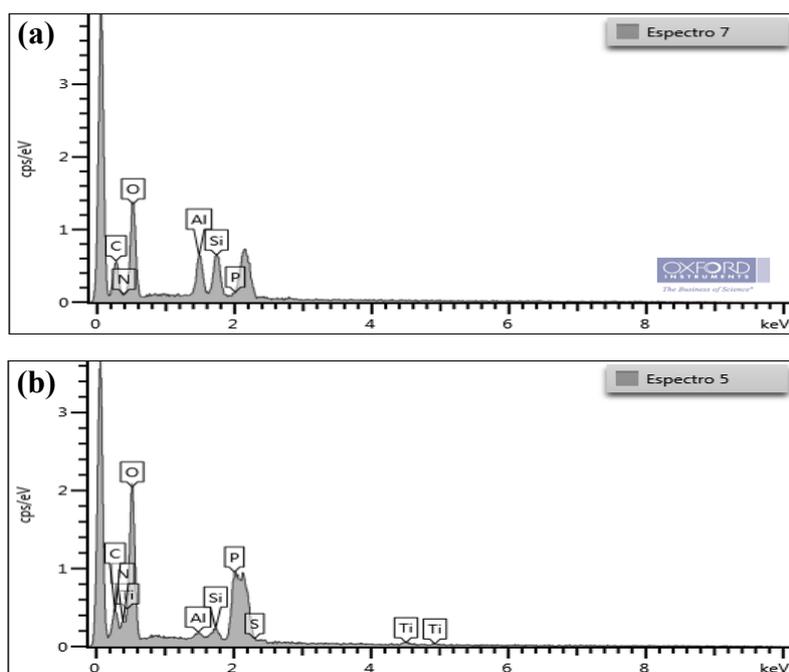
A espectroscopia de dispersão de energia (EDS) ajustada ao microscópio foi aplicada para analisar os componentes químicos da superfície das fibras das amostras T1 e T2 e seus resíduos de carvão (região de comprimento carbonizado das amostras após o teste de queima vertical). A Figura 47 mostra o EDS de T1 e T2, respectivamente, e os valores percentuais atribuídos aos elementos encontrados foram mostrados na Tabela 7.

Os elementos determinados pelo EDS correspondem à composição dos materiais usados na funcionalização do tecido de algodão, isto é, os elementos “Si” (silício) e “Al” (alumínio) são provenientes da presença da caulinita, o “Si” também pode estar relacionado à presença do APTES. Os elementos “N” (nitrogênio) e “P” (fósforo) estão relacionados à ureia e derivados e/ou à presença do APTES, e ao ácido fosfórico, respectivamente. O elemento “C” (carbono) está relacionado à matéria orgânica (celulose), o “O” (oxigênio) é comum a todos os componentes da formulação e à celulose, enquanto o “Ti” (titânio) é observado apenas em T2 o qual contém o compósito KT.

A análise de EDS mostrou qualitativamente que a mesma formulação quando aplicada com KP ou com o compósito KT produz um tecido final com proporções diferentes de “P”, “O”, “Si” e “Al” presentes. A Tabela 7 mostra que T2 tem uma proporção menor de “C”, é possível supor que isto pode estar relacionado à um maior carregamento de compostos da formulação recobrando a superfície da fibra em relação à T1. A maior proporção de “O” em T2

pode estar relacionado à presença do TiO_2 aderido à caulinita do compósito KT e às hidroxilas do ácido fosfórico ligado a fibra. As proporções de “Si” e “Al” são menores em T2, possivelmente devido ao menor carregamento de caulinita para a fibra na forma de compósito. Isto pode ocorrer devido à redução dos sítios reativos disponíveis (ocupados pelo “Ti”) no argilomineral para com o APTES e as fibras.

Figura 47 – Análise elementar por EDS das amostras T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

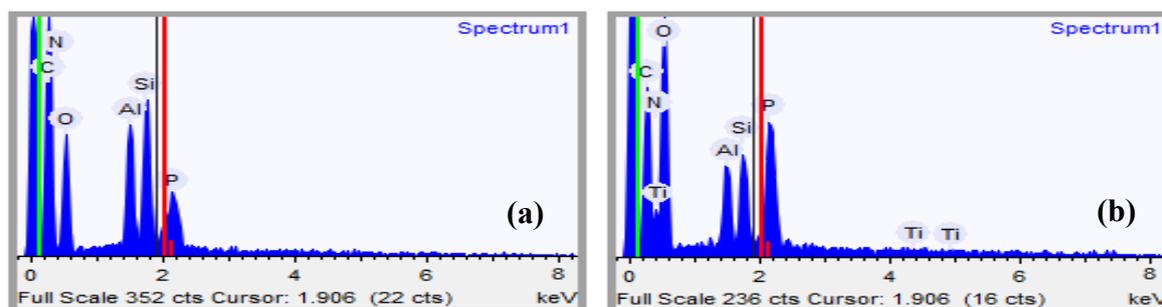
Legenda: (a) Análise EDS da amostra T1; (b) - Análise EDS da amostra T2.

Se isso realmente ocorre, então há um aumento da disponibilidade de sítios não ocupados na fibra, os quais ficam livres para reagirem com outros componentes da formulação, como por exemplo o “P”, que aparece em maior proporção em T2. O uso do compósito KT permitiu um maior aprisionamento de fósforo na fibra que pode ter contribuído para o melhor desempenho de T2 em relação à T1.

A análise de EDS dos resíduos (Figura 48) mostrou a presença remanescente de todos os elementos da formulação aplicada, o que indica que os fenômenos de retardância de chamas neste tipo de acabamento ocorre majoritariamente na fase sólida, por meio da interação entre os componentes da formulação e a fibra na formação da camada carbono-mineral. O conteúdo de “N” parece manter as proporções, como as encontradas no resíduo, o que pode ser um indicio

de que uma pequena parte é volatilizada e age na fase gasosa, enquanto a maior parte permanece no carvão. As proporções de “C” aumentam substancialmente devido a formação de carvão, enquanto o “O” diminui devido à desidroxilação da celulose e a volatilização na forma de espécies orgânicas de baixo peso molecular.

Figura 48 – Análise elementar por EDS dos resíduos de queima das amostras de T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: (a) - Análise EDS do resíduo de T1; e (b) - Análise EDS do resíduo de T2.

Tabela 7 - Porcentagem elementar das amostras T1 e T2 e seus resíduos após a queima.

Elemento	% em T1	% em T2	% remanescente em T1	% remanescente em T2
C	38,51	21,89	47,29	27,25
N	15,42	14,36	16,82	15,38
O	35,38	48,59	19,64	32,77
Al	3,87	1,77	4,43	1,94
Si	4,05	2,15	5,60	2,87
P	2,77	8,26	6,22	15,58
Ti	-	2,98	-	4,21
Total	100 %	100 %	100 %	100 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: C – Carbono; N – Nitrogênio; O – Oxigênio; Al – Alumínio; Si – Silício; P – Fósforo; Ti – Titânio.

Como já esperado as proporções de “Si”, “Al” e “Ti” aumentam ligeiramente na massa do resíduo devido a redistribuição das proporções dos componentes remanescentes que ocupam o valor em massa dos elementos volatilizados durante a pirólise. O aumento de “P” no resíduo indica que para este tratamento aplicado ao algodão o fósforo na pirólise/combustão age na fase

sólida promovendo a formação da camada carbonácea que contribui para a extinção do fogo e/ou a não propagação das chamas.

4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

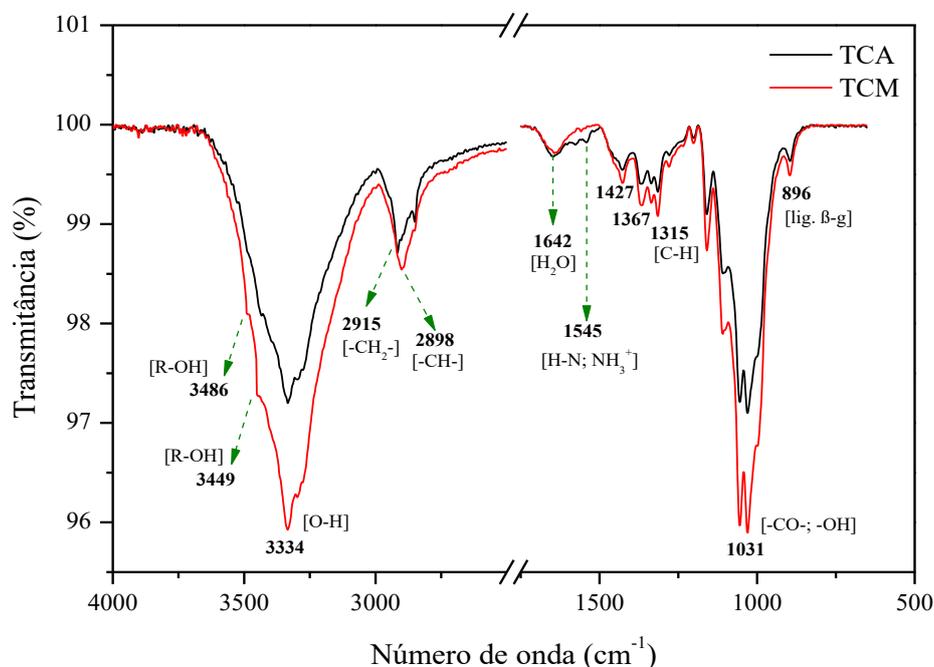
As amostras de TCA, TCM, T1 e T2, foram analisadas por FTIR com o equipamento operado em módulo de ATR (Refletância Total Atenuada). A Figura 49 mostra as curvas espectrais das amostras de TCA e TCM. Por se tratar do mesmo material base, isto é, o tecido de algodão, os espectros revelaram muitas semelhanças entre as amostras, por exemplo, as bandas vibracionais características de celulose. O pico intenso na banda de 3334 cm^{-1} é atrelado ao estiramento de grupos hidroxilas estruturais da celulose. As bandas em 2915 e 2898 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico de ligações do tipo “-CH₂-” e “C-H”, respectivamente. A banda de absorção em 1642 cm^{-1} está relacionada à deformação vibracional de H₂O absorvida no material. A banda de 1427 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional *wagging* do plano de ligação de C-H, enquanto 1315 e 1367 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional de deformação axial de ligações C-H.

A banda em 1031 cm^{-1} é característica do estiramento das ligações de C-O e -OH da celulose e o pico em 896 cm^{-1} está relacionado ao modo vibracional de estiramento de ligações β -1,4-glucosídicas fora de fase -C₁-O-C₄ (ALLEN; FOULK; GAMBLE, 2007; CHUNG; LEE; CHOE, 2004; DE OLIVEIRA *et al.*, 2017). No espectro de TCA, um pico em 1545 cm^{-1} incomum foi observado, segundo Mistry (2009), tal banda pode estar relacionada ao estiramento de grupos amida e nitrogenados, não se sabe ao certo o motivo do aparecimento da banda no material recebido, porém, supõe-se que seja relacionada a presença de resíduos de tensoativos industriais ou mesmo sujidades. No espectro de TCM essa banda estranha desaparece totalmente, provavelmente em razão da remoção do contaminante.

O espectro de TCM revelou mudanças sutis, tais como as bandas de 3486 e 3449 cm^{-1} ; essas bandas estão relacionadas ao aparecimento parcial de celulose II, como esperado. Essas bandas correspondem ao modo vibracional de estiramento das ligações do tipo R-OH. Neste caso, indicam alterações na rede de hidrogênio entre as cadeias celulósicas após transições polimórficas, sugerindo, que, um arranjo antiparalelo de algumas cadeias de celulose se estabeleceu nas regiões cristalinas da fibra; e, portanto, alguns dipolos dos grupos hidroxila

ligados aos hidrogênios inter cadeia, são perdidos (ALLEN; FOULK; GAMBLE, 2007; KAFLE *et al.*, 2014; LANGAN; NISHIYAMA; CHANZY, 1999; LEE *et al.*, 2013).

Figura 49 - FTIR das amostras de TCA e TCM.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

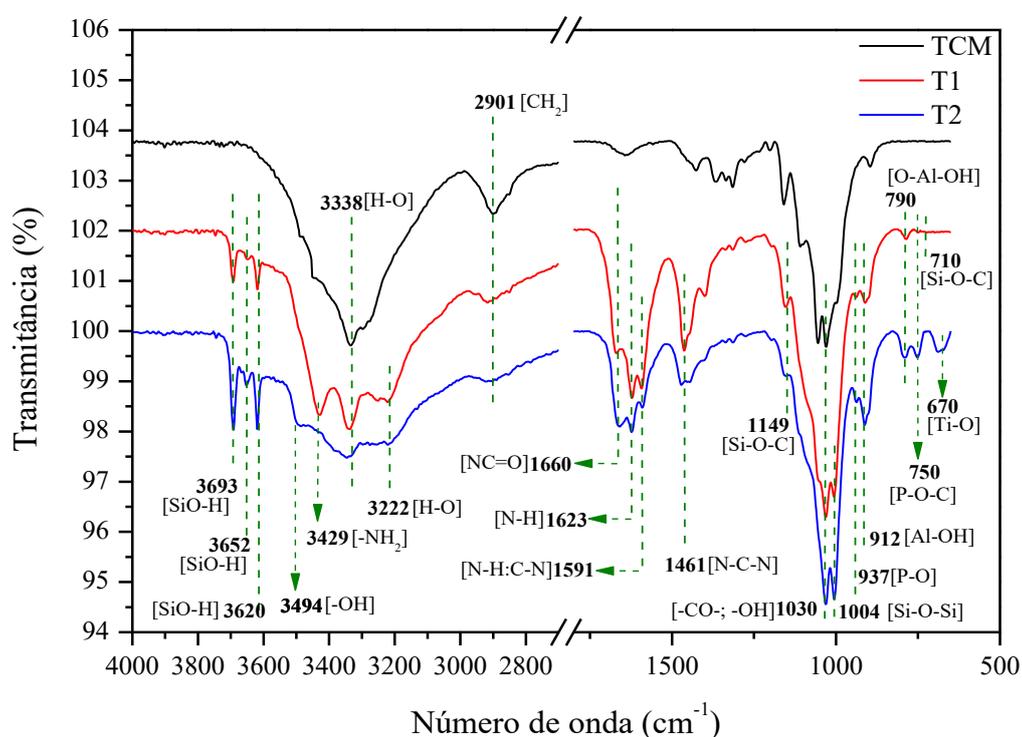
O gráfico da Figura 50, mostra os espectros de FTIR das amostras de TCM, T1 e T2 sobrepostos, para facilitar a identificação das diferenças entre as superfícies das amostras. Entre os espectros de T1 e T2 é possível notar algumas semelhanças em razão da presença da caulinita e dos demais componentes de funcionalização, com exceção da titânia que aparece apenas em T2. Os picos característicos da celulose na região de 3338 e 1030 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento vibracional de ligações -OH e C-O, aparecem em todas as amostras.

Para as amostras T1 e T2, foi observado picos de absorção em 3693, 3652 e 3620 cm^{-1} , relacionados ao estiramento vibracional de ligações Si-OH, que podem ser provenientes da presença de caulinita ou do APTES. O aparecimento da banda de absorção em 3222 cm^{-1} de ligações O-H corresponde as mudanças nas ligações de hidrogênio intra e inter cadeias após o tratamento da fibra (KOTTEGODA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018; MONTEIRO *et al.*, 2014; RATAJCZAK *et al.*, 2015).

A banda de absorção em 1461 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de estiramento de ligações -C-N, possivelmente pertencente a extremidade livre da molécula de APTES. O pico de absorção na banda de 1660 cm^{-1} é correspondente ao estiramento vibracional de ligações

C=O de N-C=O, provenientes da carbamilação da celulose pela reação com os produtos de decomposição da ureia. A banda de absorção em 1623 cm^{-1} , é atribuída a deformação vibracional de ligações do tipo N-H do grupo amina primária do APTES. A banda de 1590 cm^{-1} relacionada a vibração de estiramento da ligação N-H e C-N de amina primária indicam que grupos funcionais nitrogenados foram introduzidos com sucesso à estrutura da celulose (ANEJA *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2019; MONTEIRO *et al.*, 2014; PASSAUER; BENDER, 2017; RAFIEIAN *et al.*, 2019; RATAJCZAK *et al.*, 2015).

Figura 50 - FTIR das amostras de T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

O pico de absorção em 1149 cm^{-1} corresponde a vibração das ligações do tipo Si-O-C, que pode ser atribuído a pontes formadas entre o carbono da fibra e o silício da partícula/APTES, comprovando a ligação entre as fases (orgânica-inorgânica). Em 710 cm^{-1} a banda de absorção corresponde a vibração de estiramento de ligações Si-O-C, que pode estar relacionada a ligação da celulose com o APTES (MONTEIRO *et al.*, 2014; RATAJCZAK *et al.*, 2015). A banda de absorção em 790 cm^{-1} atribuída a vibração de ligação de O-Al-OH, indica a presença da caulinita nas amostras T1 e T2 (JOSE *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018; PARVINZADEH GASHTI; ELAHI; PARVINZADEH GASHTI, 2013).

O pico de absorção em 937 cm^{-1} , corresponde ao estiramento vibracional de ligações P-OH, que mostra a presença de grupos fosfóricos na fibra, enquanto o pico de absorção na banda de 750 cm^{-1} , refere-se à vibração de ligações de P-O-C, indicando que uma fosforilação parcial da celulose ocorreu durante a reação de incorporação das partículas (HUANG *et al.*, 2019; KOKOL *et al.*, 2015; SUFLET; CHITANU; POPA, 2006; ZHAO, 2010) A banda de absorção em 670 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação do tipo Ti-O, neste caso, pertencente a titânia incorporada na caulinita (compósito KT aplicado à T2) (DĚDKOVÁ *et al.*, 2014; KIBANOVA *et al.*, 2009; WANG, C. *et al.*, 2011)

4.3.4 Potencial Zeta (PZ) - Superfície Macroscópica

A capacidade de tingir, o aspecto visual, a eficácia das operações de acabamento e o desempenho dos tecidos, estão fortemente ligados às propriedades da superfície do material. Mudanças na superfície têxtil causadas por acabamentos físico-químicos como, neste caso, a imobilização de partículas nas fibras, podem alterar substancialmente as propriedades do material têxtil, e, portanto, precisam ser entendidas (GRANCARIC; TARBUK; PUSIC, 2005; RIPOLL *et al.*, 2012). A carga superficial dos tecidos está relacionada à dissociação de grupos químicos na superfície, como os grupos hidroxila e carboxila, e pode sugerir diferenças na disponibilidade de sítios reativos, bem como mudanças na hidrofiliabilidade e hidrofobicidade das fibras (RIPOLL *et al.*, 2012). Por estas razões, as amostras de tecido tratado e não tratado foram investigadas pela técnica de Potencial Zeta.

Para estudar as propriedades eletrocinéticas da superfície de TCM, T1 e T2, o Potencial Zeta foi medido em função do pH para cada amostra individualmente. A Figura 51 apresenta os resultados de cada uma das amostras analisadas. Para o TCM, os resultados mostraram valores de Potencial Zeta negativos, entre -15 e -20 mV para a faixa de pH entre 3,0 e 9,0; em acordo com a literatura (RIPOLL *et al.*, 2012). O caráter eletronegativo de superfície da amostra de TCM está relacionado à sua alta hidrofiliabilidade e potencial reativo através dos grupos hidroxila da celulose. As fibras de algodão puro contêm muitos grupos do tipo hidroxila e carboxila em sua superfície, o que explica sua excelente capacidade de absorção e alta hidrofiliabilidade, principalmente no caso de um material mercerizado, por apresenta maior porosidade e disponibilidade desses grupos na fibra (GRANCARIC; TARBUK; PUSIC, 2005; LUXBACHER, 2014).

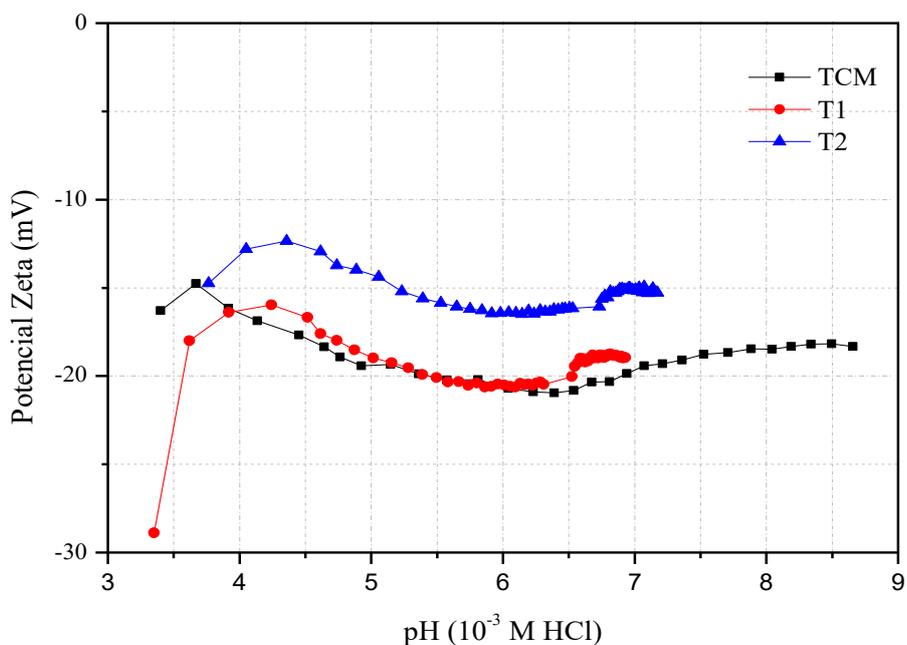
Os resultados de TCM corroboram com a literatura, exceto pelo fato de que nesta análise o PIE não foi determinado. Muitos autores relatam o PIE do tecido de algodão limpo e

natural (sem corantes) para valores de $\text{pH} \leq 2,5$ (GRANCARIC; TARBUK; PUSIC, 2005; LUXBACHER, 2014; RIPOLL *et al.*, 2012). Porém, a análise realizada no presente trabalho foi conduzida na faixa de pH entre 3,5 e 9,0, faixa onde os resultados são confiáveis quanto às limitações de sensibilidade do equipamento utilizado. Isso ocorre porque, fora dessa faixa de pH , a força iônica varia significativamente em função do pH que quando em valores muito baixos, reduz a magnitude do Potencial Zeta medido.

As curvas T1 e T2, também apresentaram valores de Potencial Zeta negativos para toda a faixa de pH testada, exceto pela diferença de -10 mV entre os pontos das curvas ao longo da faixa de pH . O resultado para T1 mostrou mais semelhança ao resultado de TCM do que quando comparado ao de T2 possivelmente devido à presença do TiO_2 em T2, que pode causar alterações no comportamento eletrocinético do tecido.

A análise mostrou que a presença das partículas minerais imobilizadas na superfície do tecido tem pouco influência em seu perfil de carga superficial. Esta característica revela que T1 e T2 permanecem altamente hidrofílicos independente do acabamento retardante de chamas aplicado, isso pode estar relacionado à grande presença de hidroxilas, carboxilas, carbonilas e outros grupos polares pertencentes não apenas à celulose, mas também aos aditivos que foram incorporados (por exemplo, KP e KT).

Figura 51 - Potencial Zeta de superfície sólida das amostras de TCM, T1 e T2.



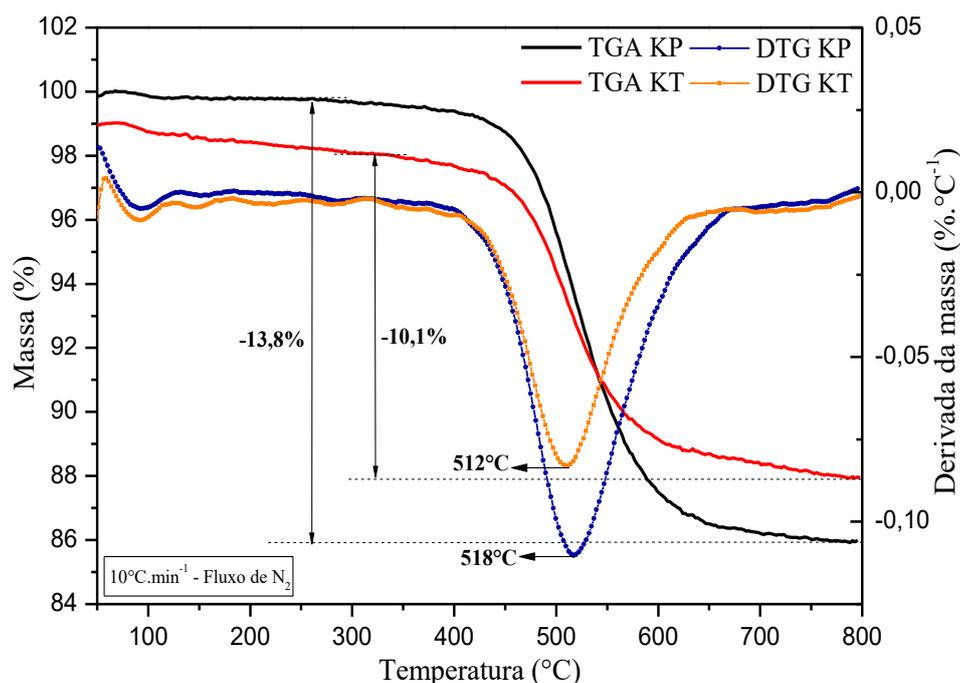
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS MATERIAIS PARTICULADOS

4.4.1 Termogravimetria (TG) e Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG)

As curvas de TG-DTG das partículas de KP e KT são mostrados na Figura 52. No início do processo de aquecimento até mais ou menos 110 °C, ocorre uma perda de massa de pelo menos 2 % e um pico menos pronunciado pode ser visto na DTG para ambas as partículas, esse evento está relacionado à sua desidratação (perda de umidade). A DTG não revelou eventos (picos de perda de massa %) pronunciados entre 100 e 250 °C, o indica a ausência de água nos canais internos do cristal. Também não foram observados eventos na faixa entre 200 e 400 °C, o que indica que não há presença de contaminantes orgânicos nas partículas. Um pico pronunciado de perda de massa de 13,8 % e 10,1 % para KP e KT, respectivamente, pode ser observado entre 400 e 700 °C com pico de decomposição máxima em 518 e 512 °C para KP e KT, nesta ordem. Esse evento está relacionado a desidroxilação do cristal e formação de metacaulinita. O termograma de KT apresentou uma perda mássica final ligeiramente menor em relação a KP, que pode estar relacionado a carga de titânia na superfície do compósito.

Figura 52 - TG-DTG das amostras de KP e do compósito KT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO TECIDO DE ALGODÃO E DAS AMOSTRAS DE TECIDO FUNCIONALIZADO

4.5.1 Termogravimetria (TG) e Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG)

As análises de TG foram realizadas nas amostras de TCM, T1 e T2, conduzidas em atmosfera inerte (100 % N₂) e em atmosfera de ar sintético para fins de comparação do comportamento de degradação térmica. Os resultados da referida análise são apresentados na Figura 53.

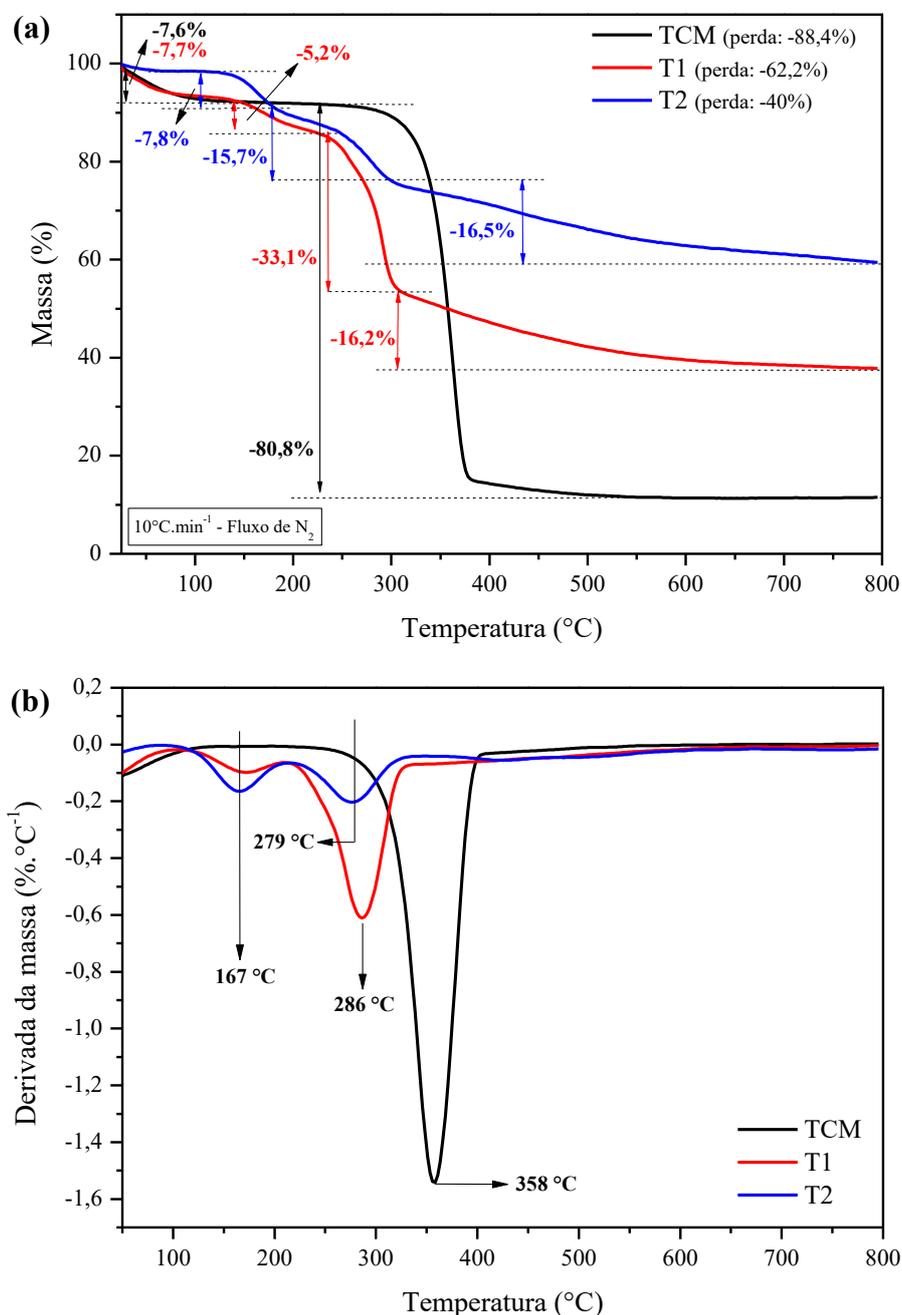
Durante o processo de aquecimento, na faixa de temperatura que vai até cerca de 300 °C (primeiro estágio de pirólise), ocorrem mudanças físico-químicas importantes na fibra de algodão, acompanhada de pequena perda de massa, atribuída à desidratação e o início da liberação dos gases de pirólise. O termograma da amostra de TCM revela uma pequena perda de massa inicial em torno de 7,6 %, que acontece entre as temperaturas ambiente e 110 °C. Essa perda de massa pode ser atribuída a desidratação da celulose; nesse momento, ocorrem as perdas de água livre e de água estrutural nas regiões amorfas da fibra (principais regiões onde acontecem os danos de degradação iniciais).

O estágio principal de pirólise (segundo estágio de pirólise) ocorre entre as temperaturas de 300 e 380 °C com pico em 358 °C. Neste intervalo acontece o ápice da degradação, mostrado pela rápida e intensa perda de massa em torno de 80,8 %. Nesta fase ocorre a geração da maior parte dos produtos de pirólise, por exemplo, carvão, alcatrão, L-glicose, cetonas, álcoois, aldeídos, ésteres, CO e outros (MOLTÓ *et al.*, 2005). Deste ponto em diante, o aumento crescente da temperatura (acima de 400 °C) dá início ao processo de pirólise do carvão (terceiro estágio de pirólise).

Acima de 500 °C, as reações de desidratação e carbonização competem com a produção de L-glicose. A partir deste ponto, a decomposição da amostra continua de forma mais lenta e estável, neste caso, o carvão continua a desidratar e descarboxilizar liberando produtos carbonil, carboxil e CO₂ (MOLTÓ *et al.*, 2005). À medida que a temperatura progride, o teor de carbono nos produtos decompostos aumenta e se formam os resíduos carbonizados. Em atmosfera de N₂, a perda total de massa da amostra de TCM foi de 88,4 %, e conseqüentemente, um resíduo carbonoso remanescente de cerca de 11,6 %. Os termogramas das amostras T1 e T2 apresentaram algumas semelhanças entre si, certa similaridade com o

perfil da curva de TCM; o que já era esperado, visto que se trata do mesmo material base, ou seja, tecido de algodão.

Figura 53 - TG-DTG das amostras de TCM, T1 e T2 em atmosfera de N₂.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Legenda: (a) – TG das amostras de TCM, T1 e T2; (b) – DTG das amostras de TCM, T1 e T2.

As curvas de T1 e T2, diferentemente da curva de TCM, apresentaram um processo de degradação em etapas e isso ocorre devido aos aditivos FRs adicionados às fibras do tecido. A amostra T1 apresentou uma pequena perda de massa inicial, muito parecida com a de TCM, em

torno de 7,7 % até 120 °C. Da mesma forma, essa perda inicial é referente à desidratação do tecido. Enquanto, que para T2, esse efeito não foi significativo, possivelmente em razão do material no instante do teste apresentar um teor de umidade reduzido.

Após a perda de água, a amostra T1 apresenta uma primeira etapa de degradação entre 140 e 230 °C, com um pico em 167 °C e perda mássica de 5,2 %. Levando em consideração os componentes da formulação aplicados em T1, e sabendo que a temperatura de fusão (T_f) da ureia é em torno de 133 °C, é possível atribuir essa etapa à decomposição da ureia e/ou seus derivados. Entre 140 e 160 °C os compostos de carbamato e ureia atuam como meio solvente e auxiliam na formação de ortofosfato e pirofosfato de amônio, que ocorre em temperaturas próximas de 200 °C. Com o aquecimento adicional, novas espécies surgem a partir da decomposição do ortofosfato e do pirofosfato, como por exemplo, éster de ortofosfato e metafosfato de amônio (NAM *et al.*, 2012). Esta etapa também pode ser percebida no termograma de T2, e ocorre entre 120 e 180 °C com pico em 167 °C e uma perda de massa em torno de 7,8 %.

Para a amostra T1, a faixa de degradação das fibras funcionalizadas ocorre entre 230 e 306 °C, com pico em 286 °C e perda mássica de 33,1 %; enquanto que na amostra T2, a degradação das fibras ocorre entre 180 e 298 °C, com pico em 279 °C e perda mássica de 15,7 %. Para ambas as amostras T1 e T2, após o pico de degradação da celulose, observa-se que uma perda de massa (± 16 %) mais lenta e contínua acontece entre 350 e 700 °C. Dentro dessa faixa de temperatura alguns eventos podem ocorrer, entre eles, até cerca de 450 °C, uma degradação mais lenta de matérias orgânicas, neste caso, o mais provável seria a decomposição do APTES que envolve as partículas de KP e KT incorporadas. Entre 500 e 700 °C, neste caso, mudanças estruturais cristalinas ocorrem nas partículas; entre essas temperaturas a caulinita sofre desidroxilação (perda das hidroxilas) e dá origem a metacaulinita (RIBEIRO *et al.*, 2018).

O deslocamento da temperatura de degradação das amostras de T1 e T2 para valores mais baixos em relação ao TCM, foi melhor observado na curva DTG. Este fenômeno é resultado da ação dos componentes do tratamento aplicado. Embora pareça estranho observar um deslocamento da temperatura de degradação da celulose para valores menores em relação aos do tecido sem tratamento, isso não significa que o tecido tratado queima mais rápido. Em muitos casos, um deslocamento para temperaturas mais baixas significa que os FRs estão reagindo com o material e o conduzem à formação de compostos termicamente estáveis diminuindo a quantidade de gases combustíveis e, conseqüentemente, melhorando a resistência

à chama. As análises também mostraram que o conteúdo de resíduos de T1 e T2 ao final do processo é muito superior ao de TCM, isso significa que menos material foi degradado (maior quantidade de massa preservada) e conseqüentemente menos energia liberada por pirólise/combustão.

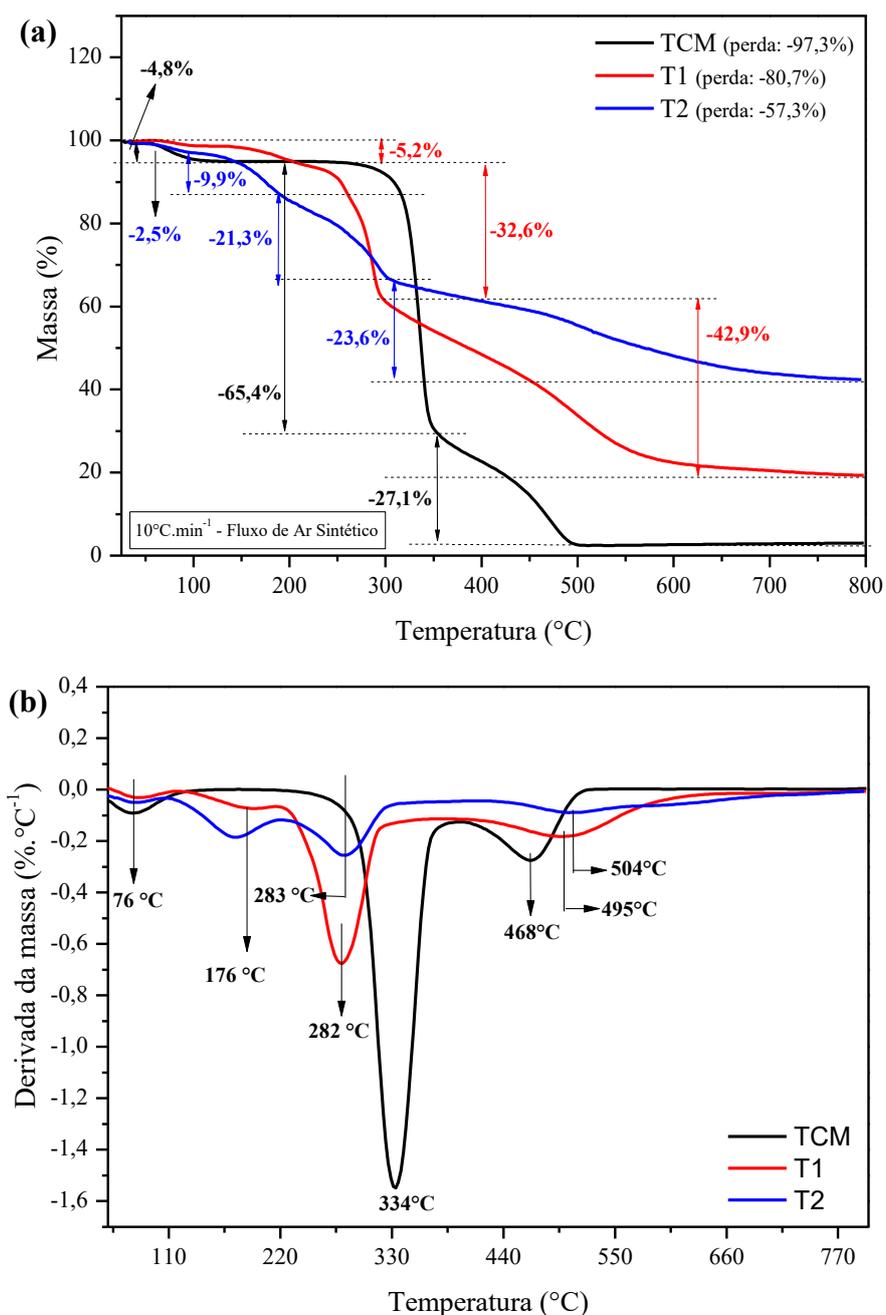
Para Gaan *et al.* (2007), a presença de ácido fosfórico e derivados causam na fibra uma desidratação catalisada da celulose, isso promove a formação superficial de uma camada carbonácea não inflamável (termicamente mais estável) de recobrimento, e esse fenômeno se traduz como um deslocamento do pico de degradação da fibra para valores menores. Estes autores encontraram que tecidos de algodão tratados com ácido fosfórico apresentam uma energia de ativação (E_a) superior ($214 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à E_a de tecidos sem tratamento ($150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (GAAN; SUN, 2007). De acordo com Gaan *et al.* (2007), o aumento da E_a do tecido confere a ele um aumento de sua estabilidade térmica no intervalo entre 200 e 400 °C. A formação da camada protetiva também pode estar relacionada às partículas minerais incorporadas, uma vez que elas atuam na fase condensada de forma semelhante e contribuem para a formação de uma camada vítrea que dificulta as trocas térmicas e gasosas entre as fases.

Nam *et al.* (2012) estudaram os efeitos sinérgicos da ureia com um composto de fósforo em diferentes concentrações, por meio das medidas de energia de ativação (E_a) dos tecidos tratados e sem tratamento. A equipe descobriu que para uma quantidade fixa de composto fosforado, a quantidade de ureia interfere diretamente nos valores de temperatura de degradação do algodão. Eles também observaram que os componentes quando aplicados de forma isolada não apresentam retardância significativa, pelo contrário, a ureia tem um efeito retardante desprezível. Eles também observaram que existe um limite de quantidade de ureia relacionado diretamente com a quantidade de fósforo elementar na formulação, e que para quantidades de ureia acima do limite, um efeito contrário pode ser observado. Em seu trabalho, os autores relataram que os FRs (neste caso, compostos de fósforo e ureia) usados possuem uma E_a inferior à E_a do tecido de algodão natural sem tratamento, e por isso o ponto de decomposição desses FRs é muito abaixo da temperatura de degradação da celulose.

Com base nisso, Nam *et al.* (2012) explicam que durante o início do aquecimento a ureia liquefeita permeia as regiões amorfas da fibra facilitando a passagem para a entrada dos compostos fosforados. Esse “acesso” às camadas fibrilares, em um primeiro momento facilita a transferência de calor e a liberação dos gases de pirólise através do tecido, acelerando sua decomposição superficial, fazendo com que ela ocorra em uma temperatura um pouco menor. Com o avanço do aquecimento, as reações entre a ureia e o composto de fósforo no interior das fibras promovem sua fosforilação. Neste momento, durante a pirólise, os produtos de

decomposição da celulose se recombina com os FRs dando origem a uma camada carbonácea que recobre as fibras como um escudo, mitigando as transferências de calor e massa entre a fase condensada e gasosa. Com isso a degradação é interrompida pois a E_a do carvão formado na superfície das fibras é muito superior.

Figura 54 - TG-DTG das amostras de TCM, T1 e T2 em atmosfera de Ar Sintético.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: (a) – TG das amostras de TCM, T1 e T2; (b) – DTG das amostras de TCM, T1 e T2.

Sabe-se que maiores quantidades de resíduos carbonosos ao final da análise podem indicar uma redução da inflamabilidade das fibras. A análise de TG em atmosfera de N₂ mostrou que à 800 °C a amostra de TCM teve 88,4 % de sua massa degradada, enquanto T1 e T2 tiveram 62,2 % e 40 % de perda mássica, respectivamente. Esses resultados mostram a eficácia dos tratamentos na proteção térmica das fibras de algodão. É igualmente notável a diferença da quantidade de resíduos na amostra T2 em relação à T1. Levando em conta que todo resto é igual para ambas as amostras, mudando apenas o tipo de partícula que foi incorporado ao tecido (KP ou KT), pode-se atribuir tais diferenças à presença de titânia na amostra T2, o que sugere que o titânio contribui muito para um efeito retardante de chamas melhorado.

As amostras de TCM, T1 e T2 foram analisadas em atmosfera de ar sintético, como mostra a Figura 54. O comportamento das curvas de degradação se mostrou similar às curvas obtidas em atmosfera inerte, inclusive com os mesmos fenômenos ocorrendo nas faixas de temperatura mostradas. No entanto, a atmosfera de ar sintético devido à presença do oxigênio, tem um poder oxidativo muito superior, capaz de promover uma degradação maior ou completa das amostras.

A curva de TCM na Figura 54 apresenta uma perda de massa inicial de 4,8 % entre a temperatura ambiente e 110 °C, em razão da desidratação das fibras. O aumento gradativo do aquecimento provoca as reações de pirólise que levam a fibra ao ponto de degradação máxima, que ocorre entre 300 e 380 °C com pico em 334 °C. Nesta fase, ocorre a formação da maior parte dos produtos de pirólise, em especial o carvão. Entre 380 e 500 °C ocorre uma perda mássica significativa (cerca de 27 %) relacionada a decomposição intensiva do carvão formado anteriormente. Nesta fase, há uma geração elevada de voláteis aromáticos, tais como toluenos, benzenos e fenóis. Ao final da análise, 97,3 % do material é degradado até 500 °C restando a partir daí apenas cinzas, óxidos e resíduos carbonosos.

O termograma de T1 mostra uma perda inicial de massa em torno de 5,2 % entre as temperaturas ambiente e 236 °C, nesse intervalo, a massa perdida está atribuída a desidratação da celulose e a liberação de produtos voláteis de pirólise. A análise de DTG indicou um evento térmico em cerca de 170 °C, este pico corresponde a decomposição da ureia e/ou derivados, como explicado anteriormente na análise sob atmosfera de N₂. Entre 236 e 298 °C ocorre o pico de degradação máxima da celulose, em 282 °C; com perda mássica de 32,6 % de material. De 298 a 800 °C nota-se uma curva suave descendente que representa uma perda mássica de 42,9 %. Nessa faixa, vários eventos podem ocorrer, entre eles a desidroxilação das argilas, perda de

água estrutural e decomposição do organossilano utilizado (APTES). Da mesma forma o termograma para T2 se repetiu com deslocamentos desprezíveis de temperatura.

Quando comparado os termogramas das amostras de T1 e T2, percebe-se que a amostra de T1 tem uma degradação total mássica muito maior (cerca de 80,7 %) em relação a amostra de T2 (cerca de 57,3 %). Novamente, essa diferença pode ser atribuída à presença das nanopartículas de titânio em KT incorporado à T2, portanto, o TiO₂ confere um reforço térmico ao tecido funcionalizado em relação à amostra contendo apenas KP.

4.5.2 Calorimetria de fluxo pirólise-combustão (PCFC)

A Figura 55 mostra os resultados de PCFC das amostras de TCM, T1 e T2. Para fins de comparação, as curvas foram plotadas em um único gráfico. A análise mostra a variação das taxas de liberação de calor (HRR – *Heat Release Rate*) das amostras em função da temperatura.

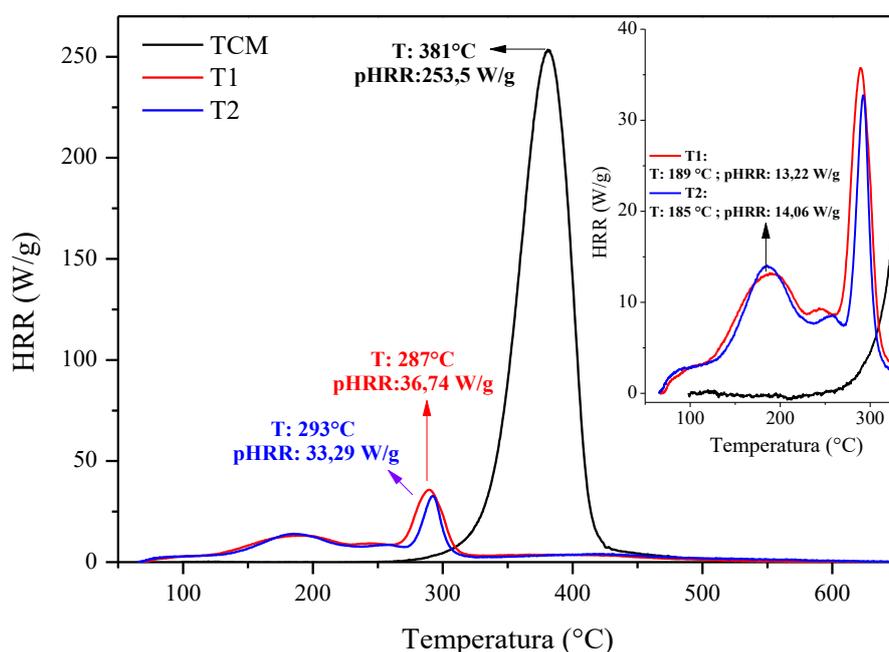
A amostra de TCM apresentou um pico de liberação de calor (pHRR – *Peak of Heat Release Rate*) de 253,50 W/g a uma temperatura de 381 °C. Este resultado condiz com a faixa de temperatura de degradação térmica da celulose, que ocorre entre 300 e 400 °C (ALONGI *et al.*, 2013). Para as amostras T1 e T2, um rápido evento químico com baixa liberação de voláteis combustíveis ocorre entre 130 e 250 °C.

Entre 270 e 320 °C foi observado o pico de liberação máxima de calor para as amostras de T1 e T2. As amostras de tecido tratado exibiram uma redução notável nos valores de pHRR e THR (*Total Heat Release*). Os resultados de PCFC, neste caso, permitiram avaliar os efeitos da camada carbonácea observada nas outras análises térmicas do tecido tratado.

A formação de compostos termicamente estáveis na fase condensada que ocorre neste intervalo de temperatura, promove a preservação das fibras (CHENG, X. W. *et al.*, 2020); que devido a sua menor degradação térmica, acaba gerando um menor volume de compostos voláteis combustíveis e, portanto, menor liberação de energia (calor) e maior massa residual (ver Tabela 8). Tais fenômenos explicam a baixa taxa de liberação de calor de T1 e T2 (36,74 e 33,29 W/g), uma vez que a taxa é calculada pelo consumo de oxigênio necessário para levar à combustão completa os voláteis presentes na câmara de combustão, isto é, quanto menor o teor de voláteis inflamáveis menor será a quantidade de oxigênio necessário para queimar e, portanto, menor é a taxa de liberação de calor.

De forma geral os resultados mostraram uma redução de mais de 85 % nos picos de liberação de calor (pHRR) para as amostras de T1 e T2 em relação ao TCM, conseqüentemente o calor total liberado (THR) das amostras T1 e T2 são muito menores que o THR da amostra de TCM como pode ser visto na Tabela 8. A formação de resíduo final das amostras T1 e T2 é muito maior que o formado para TCM, devido à preservação das fibras causada pelos FRs durante a combustão.

Figura 55 - PCFC das amostras de TCM, T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 8 - Dados obtidos do ensaio de PCFC para as amostras de TCM, T1 e T2.

Amostra	pHRR (W·g ⁻¹)	T _{pHRR} (°C)	Redução pHRR (%)	THR (kJ·g ⁻¹)	Resíduo (%)
TCM	253,50 ± 0	381 ± 0	-	12,86 ± 0	13,75 ± 0
T1	36,74 ± 1,5	287 ± 2,83	85,51 ± 0,59	3,16 ± 0,05	38,77 ± 0,22
T2	33,29 ± 0,75	293 ± 1,41	86,87 ± 0,30	2,93 ± 0,03	54,06 ± 2,92

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: pHRR - pico da taxa de liberação de calor; T_{pHRR} - Temperatura do pico da taxa de liberação de calor; Redução pHRR: Redução % do pico de T1 e T2 em relação a amostra de TCM; THR - Calor total liberado; Resíduo - % de resíduo ao final da análise.

Nota: Os resultados são reportados como “média ± desvio padrão” de duas determinações independentes.

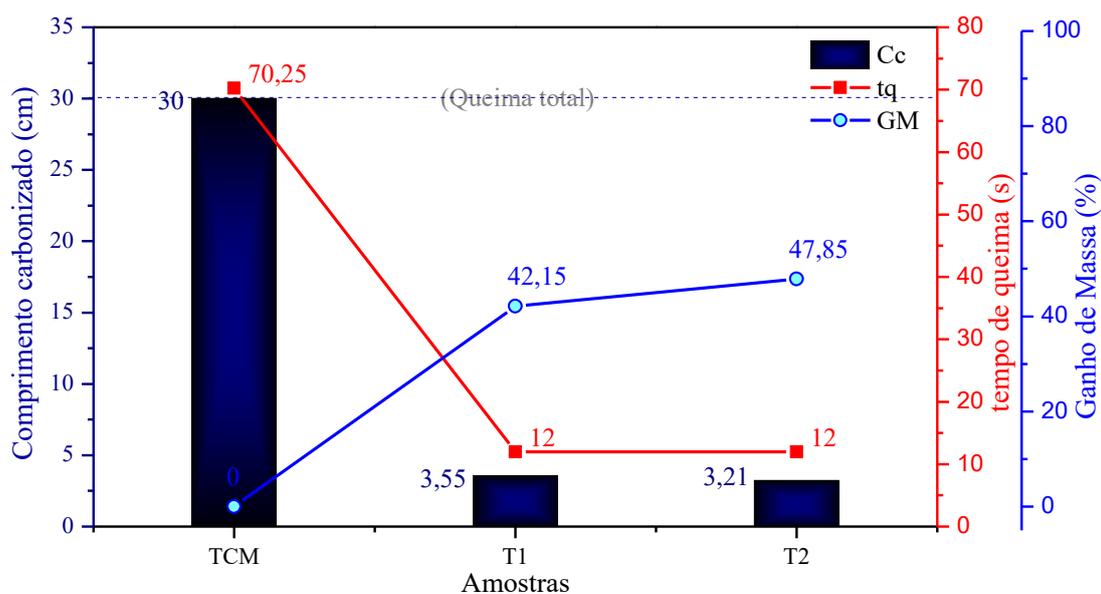
As amostras T1 e T2 apresentaram uma redução significativa dos valores de pHRR e uma mudança na temperatura de decomposição térmica para valores mais baixos em comparação a amostra de TCM (Tabela 8). Este fenômeno foi observado também na análise de TG (ver as Figuras 53 e 54), e os mesmos eventos térmicos mostrados pela DTG foram observados nos dados do PCFC.

4.6 CARACTERIZAÇÃO TÉCNICA DE DESEMPENHO DO TECIDO DE ALGODÃO FUNCIONALIZADO

4.6.1 Teste Padrão Para Resistência à Chama de Têxteis – Teste Vertical (ASTM-D 6413:2008)

O teste de resistência à queima vertical de tecidos, é uma norma utilizada para medir e descrever a resposta desses materiais ao calor e a queima em condições controladas de laboratório. Embora os resultados deste teste sejam de grande importância para a avaliação do desempenho do material em uma situação de contato direto com a chama, eles não são suficientes para a avaliação do efeito e do mecanismo retardante. Portanto, este teste é complementar às demais técnicas de análise térmica.

Figura 56 - Resistência à queima vertical das amostras de TCM, T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para cada uma das condições (TCM, T1 e T2) foram preparados 10 corpos de prova, portanto, cada uma das condições foi testada com 10 repetições. A Tabela 9 apresenta os resultados do teste de queima vertical para cada uma das condições. As amostras de TCM queimaram completamente (30 cm = tamanho do corpo-de-prova), o que já era esperado (Figura 57).

Tabela 9 - Resultados do teste de queima vertical para as amostras de TCM, T1 e T2.

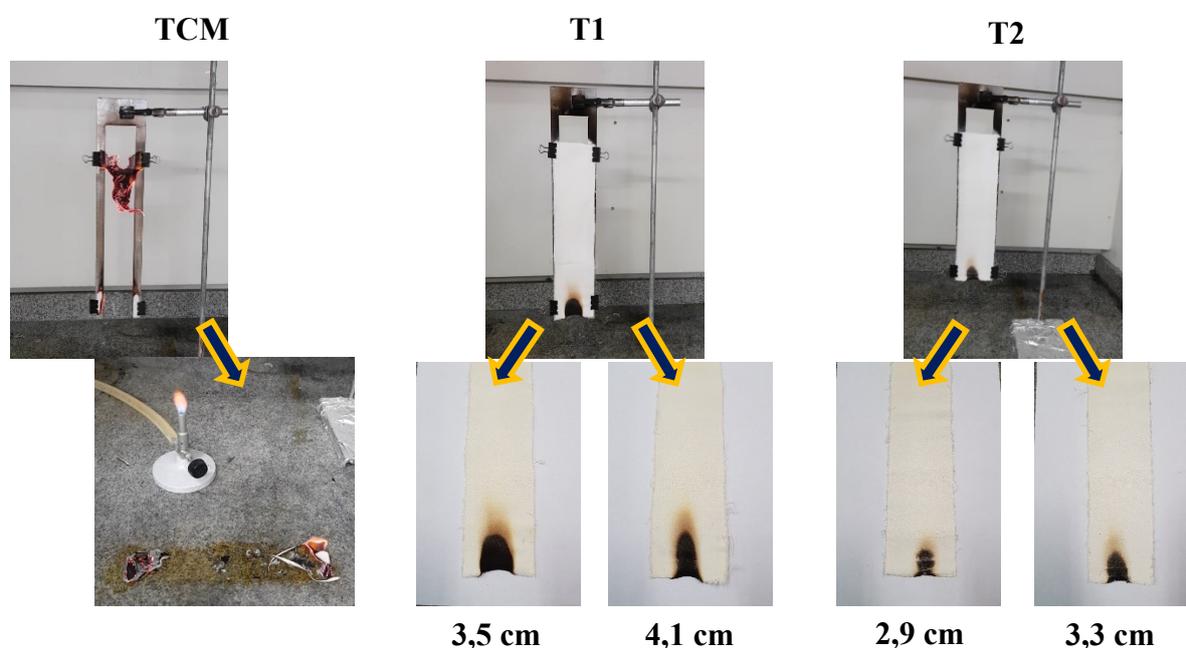
Amostra	Cc (cm)	tq (s)	G (g/m ²)	Gm (% m/m)	Et (mm)
TCM	Queima total	72 ± 2,43	314 ± 1,85	-	0,446 ± 0,003
T1	3,55 ± 0,42	12 ± 0,00	447 ± 16,21	42,1 ± 5,12	0,527 ± 0,013
T2	3,21 ± 0,39	12 ± 0,00	464 ± 8,53	47,8 ± 2,78	0,591 ± 0,007

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: Cc - Comprimento carbonizado; tq - tempo de queima; G - Gramatura média; Gm - Ganho de massa; Et - Espessura do tecido.

Nota: Os resultados são reportados como “média ± desvio padrão” de dez determinações independentes.

Figura 57 - Comprimento carbonizado das amostras de TCM, T1 e T2 queimadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

O tempo para a queima completa dos corpos de prova de TCM foi em média de 72 s, o que dá uma taxa de queima de $3,15 \text{ cm}^2/\text{s}$ (cm^2 de tecido queimado por segundo). As amostras de T1 e T2 quando expostas às chamas do bico de Bunsen, apresentaram uma degradação lenta e sem ignição. Foi observado que as amostras de T1 e T2 sofrem decomposição somente quando em contato direto com a fonte de calor (chamas), ao se retirar a chama, a decomposição do material se encerra instantaneamente. Portanto, não foi observada a formação e propagação de chamas. Para T1 e T2 o tempo de queima (t_q) foi o tempo mínimo de 12 s (tempo de contato direto com a chama), já que as amostras apresentaram um comportamento autoextinguível. O comprimento carbonizado (comprimento da área exposta diretamente à chama) para ambas as amostras foi medido entre 3,21 e 3,55 cm (veja na Figura 56).

Um estudo do ganho de massa da amostra TCM foi realizado durante o preparo das amostras de T1 e T2. As tiras de TCM cortadas nas dimensões da norma foram pesadas, e sua massa foi registrada antes das reações de incorporação das partículas. Após as reações, os tecidos foram secados e pesados. Com isso, foi possível calcular a gramatura média das amostras, e o ganho de massa das amostras em relação ao tecido sem tratamento.

T1 apresentou um ganho mássico em média de 42 % e T2 um ganho médio de 47,8 %, em relação ao peso antes da funcionalização. Com o auxílio de um micrometro portátil, as espessuras das amostras também foram medidas, e T1 e T2 revelaram um ligeiro aumento de espessura em relação ao TCM. Os valores de gramatura, ganho mássico e espessura, encontram-se registrados na Tabela 9.

4.6.2 Teste de Resistência à Lavagem (NBR ISO 105-C06:2010)

A norma NBR ISO 105-C06:2010 foi usada como base para realização do teste de resistência dos tratamentos à lavagem doméstica. As amostras de T1 e T2 lavadas foram submetidas ao teste de queima vertical e análises de PCFC.

4.6.2.1 Teste de resistência à chama das amostras T1 e T2 após ciclos de lavagens

As amostras de T1 e T2 após a 1^a, 3^a, 5^a e 10^a lavagens, foram submetidas ao teste de queima vertical para avaliar o efeito retardador através do comportamento de queima

(velocidade de propagação da chama) das amostras (ver Tabela 10). Após a 1ª lavagem, as amostras de T1 e T2 autoextinguem as chamas logo que a fonte de ignição é afastada. Após a 3ª lavagem, T1 e T2 queimaram lentamente e sem formação de labaredas durante a queima; ao final, foi observado uma formação significativa de carvão ao longo de todo o caminho da chama. Neste caso, a formação de carvão possibilitou uma preservação parcial da estrutura do tecido; ao contrário da amostra de tecido não tratado, o qual as chamas consumiram completamente de forma vigorosa e com formação de labaredas sem deixar resíduos. Após a 5ª e 10ª lavagem, T1 e T2 ao serem colocados em contato com a chama, inflamam e propagam o fogo ao longo de toda a amostra, no entanto, ainda assim o processo flamejante é menos intenso do que o observado na queima da amostra de TCM, e ao final da queima o resíduo carbonizado aparenta que a estrutura do tecido foi levemente preservado, como pode ser visto na Figura 58.

Tabela 10 - Resultados do teste de queima vertical das amostras tratadas antes e após as lavagens em relação à perda mássica das amostras.

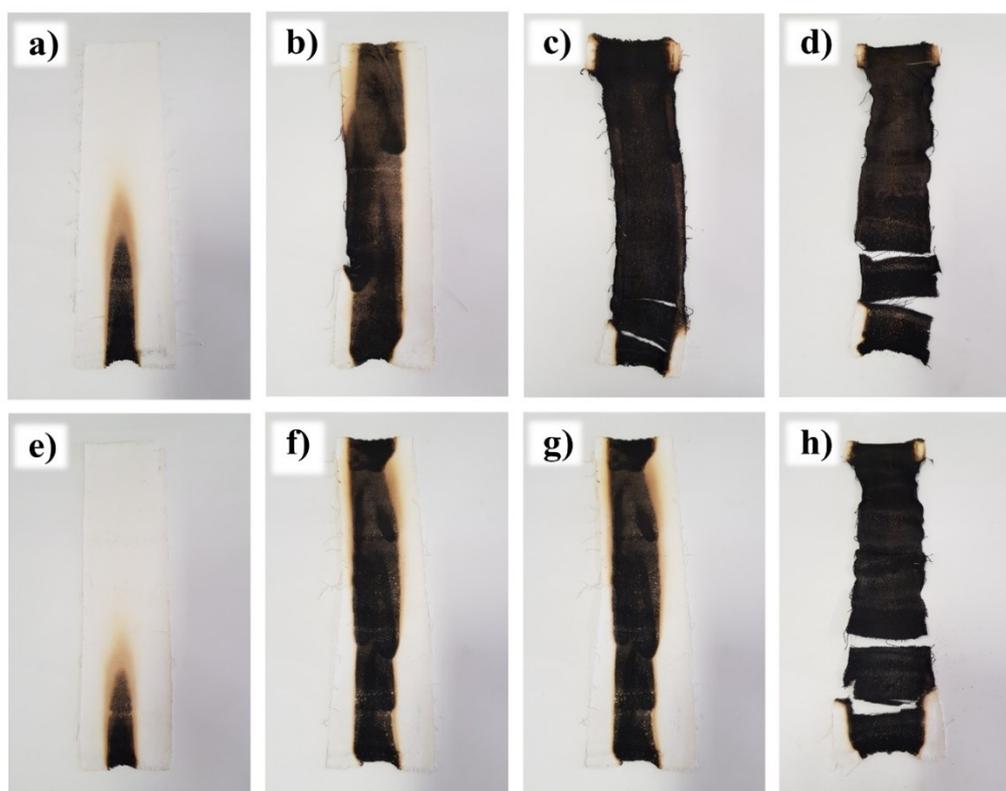
Amostra	Cc (cm)	Tq (s)	Gt (g/m²)	Pm (%)	Vq (cm²/s)
TCM	Queima completa	72 ± 2	314 ± 1,85	-	3,15
T1	3,7 ± 0,4	Não propaga	444,81 ± 8,72	-	-
T1: 1ª Lav.	9,6 ± 0,4	Não propaga	404,70 ± 7,07	30,66 ± 0,78	-
T1: 3ª Lav.	30,0 ± 0,0	44 ± 2	394,74 ± 5,61	38,28 ± 1,31	5,18
T1: 5ª Lav.	Forma carvão	46 ± 3	390,13 ± 1,55	41,80 ± 1,08	4,96
T1: 10ª Lav.	Forma carvão	56 ± 2	337,86 ± 2,06	81,76 ± 0,61	4,07
T2	3,2 ± 0,3	Não propaga	464,66 ± 1,72	-	-
T2: 1ª Lav.	7,8 ± 0,6	Não propaga	434,40 ± 1,51	20,09 ± 1,59	-
T2: 3ª Lav.	30,0 ± 0,0	55 ± 2	393,04 ± 3,36	47,53 ± 0,38	4,15
T2: 5ª Lav.	Forma carvão	48 ± 2	388,86 ± 0,59	50,31 ± 1,39	4,75
T2: 10ª Lav.	Forma carvão	52 ± 3	348,81 ± 2,11	76,89 ± 0,82	4,38

Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Legenda: Cc - Comprimento carbonizado; Tq - Tempo de queima; Gt - Gramatura das amostras de tecido; Pm - Perda de massa de acabamento; Vq - velocidade de queima; TCM - tecido de algodão mercerizado. Nota: Os resultados são relatados como “média ± desvio padrão” de duas determinações independentes.

Este teste mostrou que a redução do efeito retardante ocorre com a progressão das lavagens de T1 e T2; possivelmente devido à lixiviação dos componentes da formulação. Durante a lavagem, a ação da água aliada à energia da agitação pode induzir a perda de algumas partículas que aderem fracamente à fibra. As alterações químicas causadas pela ação de produtos de limpeza (geralmente alcalinos) podem, por exemplo, ocasionar a substituição dos íons NH_4^+ fixados aos fosfatos por íons Na^+ , diminuindo a eficácia de retardamento promovida pela interação do fósforo e nitrogênio, entre outros. Embora os resultados sejam bons mesmo após algumas lavagens, eles não são satisfatórios para aplicações que requerem lavagens frequentes, neste caso, os tratamentos com agentes reticuladores (poliácidos, resinas, *etc.*) podem ser uma possível solução para a lixiviação. Para aplicações a seco que não requerem lavagem do material, o tratamento proposto oferece ação retardante de chamas altamente eficaz.

Figura 58 - Fotos das amostras lavadas após o teste de queima vertical.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

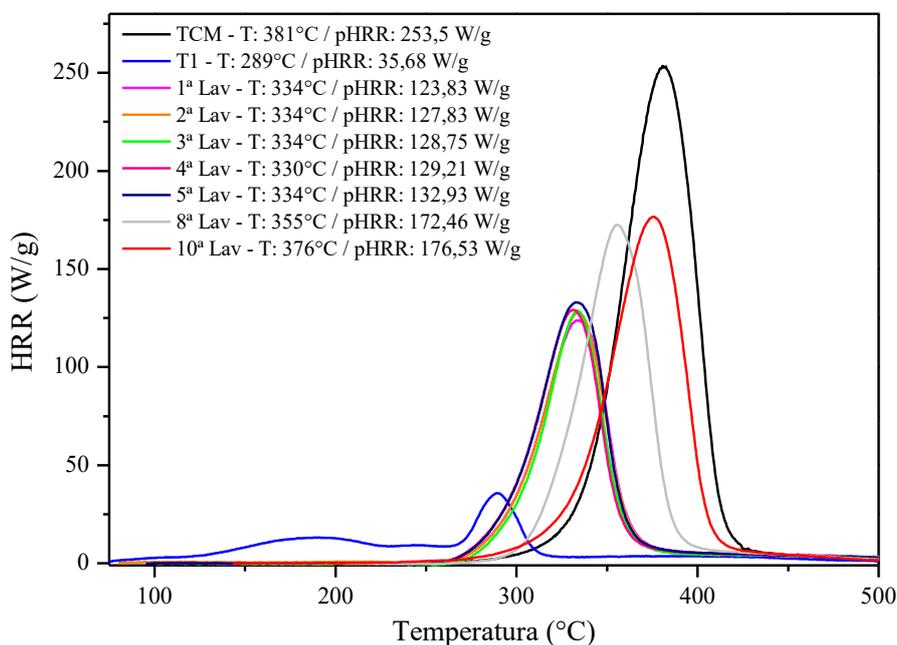
Legenda: (a) - T1 após a 1ª lavagem; (b) - T1 após a 3ª lavagem; (c) - T1 após a 5ª lavagem; (d) - T1 após a 10ª lavagem; (e) - T2 após a 1ª lavagem; (f) - T2 após a 3ª lavagem; (g) - T2 após a 5ª lavagem; e (h) - T2 após a 10ª lavagem.

4.6.2.2 Teste de PCFC das amostras T1 e T2 após ciclos de lavagens

A Figura 59 mostra os resultados de PCFC para as amostras de T1 lavadas. Após a 1ª lavagem T1 apresenta um pHRR de 123,83 W/g, valor muito superior ao da amostra antes da lavagem (35,68 W/g), portanto, há um aumento significativo (247 %) de liberação de calor pela amostra tratada logo após a primeira lavagem. A análise de PCFC mostrou que T1 mantém certa constância nos resultados de pHRR durante as cinco primeiras lavagens.

Após cinco lavagens, T1 ainda apresenta uma redução de 51 % de calor liberado em relação ao TCM. A 8ª lavagem apresenta um valor de pHRR piorado em comparação ao resultado da 5ª lavagem. Isso pode indicar que a perda progressiva dos componentes aplicados ao tecido ocorre por lixiviação à medida que as lavagens são continuadas, neste caso, o pHRR apresentou um aumento de 30 % na liberação de calor na 8ª lavagem. Os resultados mostraram que a perda da eficiência do tratamento é progressiva, embora lenta até a 5ª lavagem.

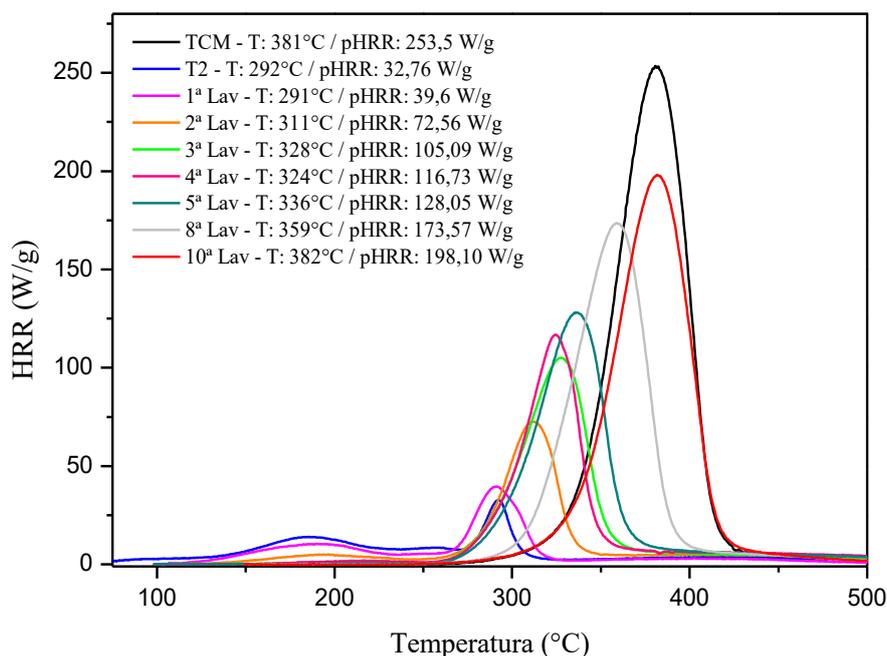
Figura 59 - Resultado de PCFC da amostra de T1 após as lavagens.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A Figura 60 mostra os resultados de PCFC para as amostras de T2 lavadas. As curvas de PCFC mostram que T2 não apresenta perda significativa após a primeira lavagem.

Figura 60 - Resultado de PCFC da amostra de T2 após as lavagens.



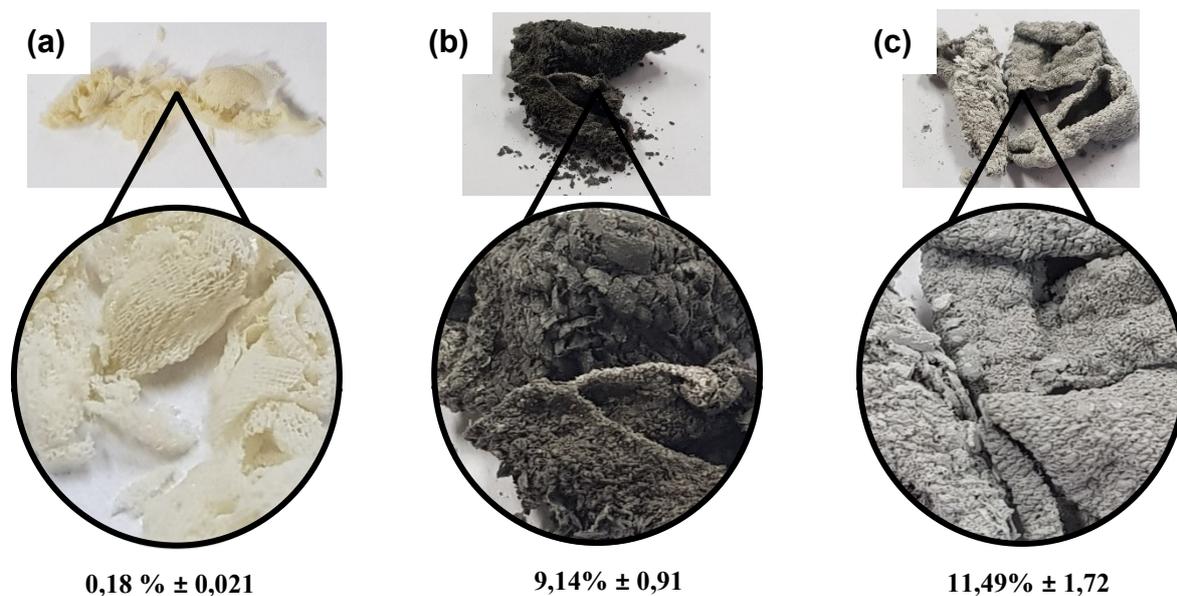
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Embora lenta, a perda de material FRs ocorre de forma progressiva com a continuação das lavagens. Ao final da 5ª lavagem, T2 atinge um valor de pHRR muito parecido ao de T1 (ver a Figura 59). Portanto, a perda de desempenho para ambas as amostras é similar, o que muda é a dinâmica da perda material dos componentes por lixiviação. O resultado para a 8ª lavagem é semelhante entre as amostras T1 e T2, enquanto que a 10ª lavagem de T2, apresenta um valor de pHRR próximo ao do TCM. Neste caso, após a 10ª lavagem não há mais ação retardante no tecido, todo conteúdo FRs sofreu modificações químicas ou foi lixiviado.

4.6.3 Teste de Determinação do Teor de Cinzas (ABNT NBR 10331:2015)

A análise do teor de cinzas é uma análise simples, mas não menos importante, fundamentalmente ela permite a verificação do teor de material inorgânico presente em uma matriz orgânica. O princípio parte de que as altas temperaturas de calcinação decompõem os materiais orgânicos, deixando apenas os minerais, óxidos metálicos e demais substâncias inorgânicas que compõem as cinzas.

Figura 61 - Resíduos de cinzas das amostras de TCM, T1 e T2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: (a) - TCM; (b) - T1; (c) - T2.

No entanto, como o material aqui analisado possui aditivos FRs que interferem na decomposição das matérias orgânicas (T1 e T2), não é possível afirmar que os teores residuais encontrados sejam em totalidade, cinzas da calcinação. A Figura 61 mostra as imagens dos resíduos da calcinação em forno mufla para as amostras de TCM, T1 e T2.

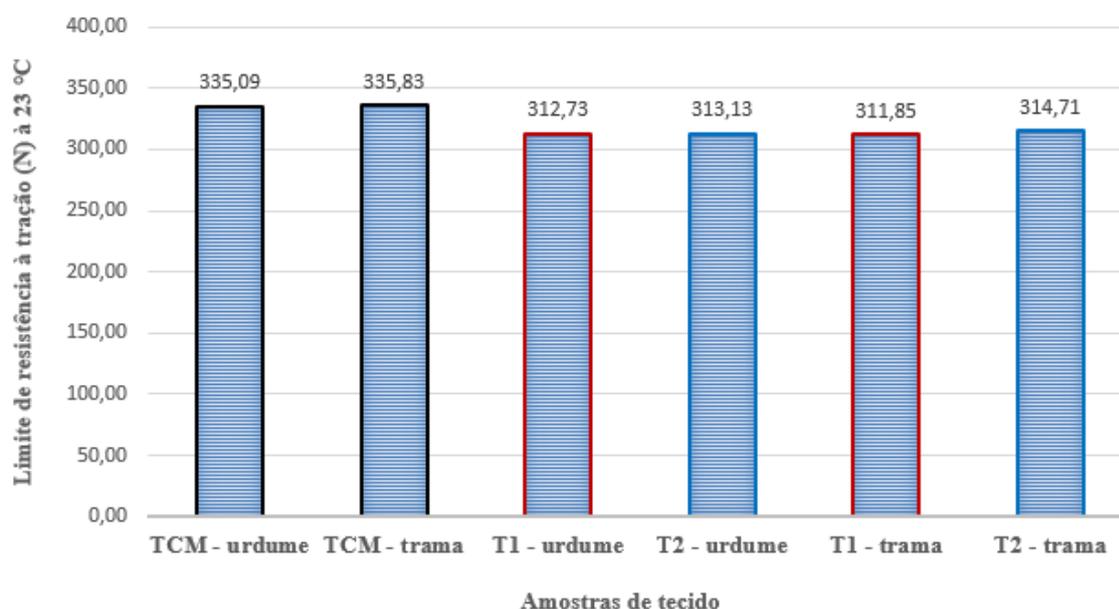
Em (a), a amostra de TCM apresenta um resíduo de 0,18 % de massa em relação ao peso inicial (~1 g), neste caso, apenas as cinzas ficaram no resíduo (sais, hidróxidos metálicos, óxidos e minerais como: sódio, cálcio, *etc.*). A imagem do resíduo é muito característica em termos de cor e aspecto físico, pode ser observado que toda matéria orgânica foi consumida.

Em (b), a amostra de T1 aparenta um aspecto escuro, mais voltado a aparência de carvão. Isso ocorre devido a formação da camada carbonácea que os compostos FRs aplicados promovem sobre as fibras. O peso residual indica que uma parte da matéria orgânica é preservada. Em (b) e (c) existe um indicio visual que os compostos de silício presentes ajudam a formar uma camada carbonácea intumescente (expansiva) na superfície das fibras, o que explica a aparência volumosa das amostras após a calcinação. Em (c) o aspecto é ainda mais peculiar, um tom de cinza que recobre os tecidos mostra bem a formação da camada protetiva na superfície das fibras. O aspecto acinzentado pode ser atribuído a presença do TiO_2 na amostra.

4.6.4 Teste de Resistência à Tração (ISO 13934-1:1999)

A amostra de TCM apresentou uma força de 335,09 N e 335,83 N respectivamente no sentido do comprimento (urdume) e da largura (trama) do tecido, enquanto as amostras de T1 e T2 apresentaram uma redução de cerca de 6 % na resistência à tração em relação ao TCM, como mostra a Figura 62. Essa diminuição pode ser atribuída aos ataques químicos que as fibras sofrem durante o tratamento. No entanto, a diminuição da resistência à tração apresentada é desprezível, uma vez que ela não interfere negativamente no desempenho do tecido.

Figura 62 – Teste de resistência a tração das amostras TCM, T1 e T2



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho asseguraram o cumprimento dos objetivos propostos, tanto os objetivos específicos, quanto por consequência, o objetivo geral, que era o de desenvolver e caracterizar um compósito nano-híbrido à base de caulinita-TiO₂, e testar sua eficiência e durabilidade como retardante de chamas incorporado em tecidos de algodão.

Os resultados de caracterização dos tecidos tratados confirmaram a eficácia do acabamento aplicado. As análises de MEV:FEG e MET mostraram visualmente que o compósito KT foi obtido com sucesso, assim como a sua incorporação nas fibras de algodão. As análises de FTIR, assim como as microscopias, validaram o método proposto de incorporação, uma vez que grupos funcionais e ligações químicas específicas confirmaram a presença e aderência dos aditivos à celulose. A eficiência dos tratamentos pôde ser determinada pelas análises térmicas realizadas sobre as amostras tratadas, tais como TG-DTG, PCFC e o teste de queima vertical. Os resultados desta pesquisa foram inovadores e superiores aos reportados na literatura e, portanto, podem ser considerados como resultados excelentes, em termos de retardância às chamas.

Os resultados de resistência à lavagem revelaram um efeito de lixiviação. Embora a resistência à lavagem tenha se mostrado mediana ou regular, o tratamento diretamente aplicado se mostrou bastante promissor e eficaz no bloqueio à queima. Para aplicabilidades secas o tratamento semidurável atende às expectativas de proteção antichamas com excelência; já para finalidades que exijam lavagem do produto, é preciso maiores estudos para aprimoramento da técnica. O ponto forte neste trabalho foi, além dos excelentes resultados de retardância às chamas, o atendimento ao apelo de sustentabilidade.

O presente trabalho trouxe contribuições científicas e tecnológicas importantes para a área de desenvolvimento e aplicação de retardantes de chamas em tecidos de algodão. Os frutos deste estudo incluem os conhecimentos gerados no âmbito científico quanto à pesquisa de acabamentos retardantes de chamas aplicados a produtos têxteis; a proposta de um método novo, seguro, eficaz e simples de acabamento retardante de chamas utilizando minerais e compostos não/pouco poluentes; e um produto físico com excelente desempenho antichamas, testado e validado por técnicas científicas de caracterização e testes padronizados. Considerando os resultados promissores alcançados até aqui, a continuidade desta linha de pesquisa no grupo pode ser fortemente encorajada para o aprimoramento da técnica e a elevação da maturidade tecnológica, até atingir a escala de aplicação industrial.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões para o desenvolvimento de futuros trabalhos de pesquisa:

- Busca de soluções sustentáveis para o melhoramento da resistência do tratamento às lavagens domésticas. Dentro dessa proposta, sugere-se o teste com resinas/polímeros naturais aplicados como agentes reticulantes; o teste combinado ou não de diferentes agentes de silanização (ex.: trimetoxi(octadecil)silano, trimetoxi(fenil)silano, viniltrióxissilano, *etc.*); aplicação de ácidos policarboxílicos como agentes de reticulação; teste da síntese de incorporação das partículas no tecido em temperaturas viáveis acima de 130 °C (entre 150 e 170 °C);
- Teste desse acabamento em outras composições fibrosas e estruturas de tecido;
- Teste de aplicação do acabamento em tecidos tingidos e o estudo da influência do acabamento nas características colorísticas do substrato;
- Teste da aplicação do tecido tratado e/ou compósito KT para outras finalidades, como, por exemplo, aplicações fotocatalíticas, degradação de poluentes emergentes, propriedade autolimpante, proteção UV-A, entre outros;
- Avanço nos testes de desempenho antichamas (teste de LOI, Calorimetria de Cone, *etc.*), teste de resistência do acabamento a ciclos de abrasão, teste da citotoxicidade do tecido, estudo do processo de lixiviação por técnicas refinadas como Absorção atômica, entre outros;
- Teste da imobilização da titânia pelo mesmo método em outros argilominerais, por exemplo, montmorilonita, vermiculita, entre outras. Teste da imobilização de outros óxidos na caulinita pelo mesmo método, por exemplo, óxido de zinco.

6 REFERÊNCIAS

ABUSHAMMALA, Hatem. A Simple Method for the Quantification of Free Isocyanates on the Surface of Cellulose Nanocrystals upon Carbamation using Toluene Diisocyanate. **Surfaces**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 444–454, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/surfaces2020032>

AL-AMIN, Mohammad *et al.* Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide. **International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET)**, [s. l.], v. 2, n. March, p. 14–21, 2016. Disponível em: www.ijlret.com

AL-MOSAWI, Ali I *et al.* Flame Retardancy of Biopolymer Polyhydroxyalkanoate Composite. **International Journal of Advanced Research**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 883–886, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1465.9282>

ALAEI, Mehran *et al.* An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. **Environment International**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 683–689, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00121-1)

ALI, Nadeem *et al.* Analytical characteristics and determination of major novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 400, n. 9, p. 3073–3083, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4966-7>

ALLEN, Angela; FOULK, Jonn; GAMBLE, Gary. Preliminary Fourier-transform infrared spectroscopy analysis of cotton trash. **Journal of Cotton Science**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 68–74, 2007.

ALMEIDA, Rusiene Monteiro De. **Preparação e caracterização do TiO₂ sulfatado por algumas técnicas físico-químicas e sua utilização como catalisador em algumas reações**. 37 f. 2001. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2001. Disponível em: [https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/94468/Rusiene Monteiro de Alemeida.PDF?sequence=1](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/94468/Rusiene_Monteiro_de_Alemeida.PDF?sequence=1)

ALONGI, Jenny. *et al.* **Update on Flame Retardant Textiles : State of the Art, Environmental Issues and Innovative Solutions**. 1. ed. Shawbury: Smithers Rapra Publishing, 2013. *E-book*.

ALSHARAEH, E. H. *et al.* Sol-gel-assisted microwave-derived synthesis of anatase Ag/TiO₂/Go nanohybrids toward efficient visible light phenol degradation. **Catalysts**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 1–11, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal7050133>

ANEJA, Karanveer S. *et al.* Graphene based anticorrosive coatings for Cr(VI) replacement. **Nanoscale**, [s. l.], v. 7, n. 42, p. 17879–17888, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5nr04702a>

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. 1. ed. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

ARMENDARIZ, H. *et al.* Hydrogen exchange between sulfated zirconias and per deuterio-benzene as characterization of the surface acidity: Study by DRIFT and ¹H MAS-NMR spectroscopies. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 171, n. 1, p. 85–92, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1780>

AWAD, Mahmoud E. *et al.* Crystallite size as a function of kaolinite structural order-disorder and kaolin chemical variability: Sedimentological implication. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 162, n. March, p. 261–267, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.027>

BA-ABBAD, Muneer M. *et al.* Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 4871–4888, 2012.

BAJAJ, Pushpa. Flame retardant materials. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 67–76, 1992.

BARBOSA, Lorrana Vietro *et al.* Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 246, p. 133–142, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.019>

BARUEL, A. F. *et al.* Organofilização e Silanização de Argila Bentonita. **Química Nova**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 134–139, 2018.

BAYDAR, G.; CILIZ, N.; MAMMADOV, A. Life cycle assessment of cotton textile products in Turkey. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 104, p. 213–223, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.08.007>

BEE, Soo Ling *et al.* Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 110, p. 83–95, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.084>

BENSITEL, M. *et al.* An infrared study of sulfated zirconia. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 19, n. 1–2, p. 147–156, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(88\)90007-7](https://doi.org/10.1016/0254-0584(88)90007-7)

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. **Developments in Clay Science**, [s. l.], v. 1, n. C, p. 1–18, 2006. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)

BEZRODNA, T. *et al.* IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 700, n. 1–3, p. 175–181, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.12.057>

BHATTACHARYYA, Krishna Gopal; GUPTA, Susmita Sen. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 140, n. 2, p. 114–131, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>

BITEAU, Hubert *et al.* Calculation Methods for the Heat Release Rate of Materials of

Unknown Composition. **Fire Safety Science**, [s. l.], v. 9, p. 1165–1176, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.9-1165>

BRADY, Patrick V.; CYGAN, Randall T.; NAGY, Kathryn L. Molecular controls on kaolinite surface charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 183, n. 2, p. 356–364, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0557>

BRUSHLINNSKY, N. N.; *et al.* **World Fire Statistics 2009**. [S. l.], 2009. Disponível em: https://www.ctif.org/sites/default/files/ctif_report14_world_fire_statistics_2009.pdf. Acesso em: 8 mar. 2020.

BRUSHLINNSKY, N. N.; *et al.* **World Fire Statistics 2016**. [S. l.], 2016. Disponível em: https://www.ctif.org/sites/default/files/ctif_report21_world_fire_statistics_2016.pdf. Acesso em: 8 mar. 2020.

BRUSHLINNSKY, N. N.; *et al.* **World Fire Statistics 2018**. [S. l.], 2018. Disponível em: https://www.ctif.org/sites/default/files/2018-06/CTIF_Report23_World_Fire_Statistics_2018_vs_2_0.pdf. Acesso em: 8 mar. 2020.

CARLOS, M. O. *et al.* Heterocoagulação como técnica para obtenção de cerâmicas porosas. **Cerâmica**, [s. l.], v. 51, n. 318, p. 78–84, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132005000200002>

CHELLI, Venkatanarasimha Rao; CHAKRABORTY, Satyadip; GOLDER, Animes Kumar. Ag-doping on TiO₂ using plant-based glycosidic compounds for high photonic efficiency degradative oxidation under visible light. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 271, p. 380–388, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.140>

CHENG, Hongfei *et al.* The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 545, p. 1–13, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005>

CHENG, Rong *et al.* Adsorption of Sr(II) from water by mercerized bacterial cellulose membrane modified with EDTA. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 364, n. June 2018, p. 645–653, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.083>

CHENG, Xian-Wei *et al.* Durable flame retardant wool fabric treated by phytic acid and TiO₂ using an exhaustion-assisted pad-dry-cure process. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 665, n. March, p. 28–36, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.05.011>

CHENG, Xian Wei *et al.* An eco-friendly and effective flame retardant coating for cotton fabric based on phytic acid doped silica sol approach. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 141, n. September 2019, p. 105539, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105539>

CHUNG, C; LEE, M; CHOE, E. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 58, n. 4, p. 417–420, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.005>

CLAYS, Special; CLAYS, Chemically Modified. ARGILAS ESPECIAIS: ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADAS – UMA REVISÃO Antonio Carlos Vieira Coelho* e Pêrsio de Souza Santos. [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

COOK, J. G. **Handbook of Textile Fibres Man-Made Fibres**. Limiteded. [S. l.]: Woodhead Publishing, 1984.

COOK, J. G. **Handbook of Textile Fibres Vol.I - Nature Fibres**. 8th ed., ved. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001.

COSTES, Lucie *et al.* Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. **Materials Science & Engineering R**, [s. l.], v. 117, p. 1–25, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.04.001>. Acesso em: 5 maio 2017.

D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. *In*: CELULOSE E PAPEL: TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DA PASTA CELULÓSICA. 2 ed.ed. São Paulo: IPT-Senai, 1988. p. 45–106.

DA FONSECA, Maria Gardênnia; AIROLDI, Claudio. Inorganic-organic hybrids derived from the reaction of phyllosilicates with organosilanes. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 699–707, 2003.

DA SILVA, Andre L.; DONDI, Michele; HOTZA, Dachamir. Self-cleaning ceramic tiles coated with Nb2O5-doped-TiO2 nanoparticles. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 15, p. 11986–11991, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.049>

DASARI, Aravind *et al.* Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 1357–1387, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006>

DE FARIA, Emerson H. *et al.* Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 335, n. 2, p. 210–215, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.067>

DE OLIVEIRA, Carlos Rafael Silva *et al.* Development of flexible sensors using knit fabrics with conductive polyaniline coating and graphite electrodes. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 134, n. 18, p. 1–10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.44785>

DE SÁ, Dominichi Miranda; SÁ, Magali Romero; LIMA, Nísia Trindade. The national museum and its role in the history of science and health in Brazil. **Cadernos de Saude Publica**, [s. l.], v. 34, n. 12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0102-311X00192818>

DE SOUZA LIMA, Janaina *et al.* Functionalized kaolin as support for endoglucanase immobilization. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], n. 0123456789, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00449-019-02113-w>

DĚDKOVÁ, Kateřina *et al.* Antibacterial activity of kaolinite/nanoTiO2 composites in relation to irradiation time. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 135, p. 17–22, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.04.004>

DEIANA, Chiara *et al.* Surface structure of TiO2 P25 nanoparticles: Infrared study of hydroxy groups on coordinative defect sites. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114,

n. 49, p. 21531–21538, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp107671k>

DOI, Andrew; EJTEMAEI, Majid; NGUYEN, Anh V. Effects of ion specificity on the surface electrical properties of kaolinite and montmorillonite. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 143, n. March, p. 105929, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105929>

DOS REIS, Glaydson Simões *et al.* Novel kaolin/polysiloxane based organic-inorganic hybrid materials: Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 260, n. January, p. 106–116, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.01.028>

DRYSDALE, D. **An Introduction to Fire Dynamics**. 3th ed.ed. University of Edinburgh, Scotland, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

DUKIĆ, Anđelka B. *et al.* Simultaneous removal of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ from highly acidic solutions using mechanochemically synthesized montmorillonite-kaolinite/TiO₂ composite. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 103, p. 20–27, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.021>

EL-NAGGAR, Mehrez E.; SHAARAWY, S.; HEBEISH, A. A. Multifunctional properties of cotton fabrics coated with in situ synthesis of zinc oxide nanoparticles capped with date seed extract. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 181, n. October 2017, p. 307–316, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.074>

FAO ICAC. World Apparel Fiber Consumption Survey. **AGRICULTURE, FOOD AND THE ORGANIZATION OF AND, UNITED NATIONS COTTON, INTERNATIONAL COMMITTEE, ADVISORY**, [s. l.], 2013.

FREITAS, R. L. M. **Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos**. 52 f. 2014. - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), [s. l.], 2014.

FROST, R. L. The structure of the kaolinite minerals — a FT-Raman study. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 65–77, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.1997.032.1.08>

GAAN, Sabyasachi; SUN, Gang. Effect of phosphorus flame retardants on thermo-oxidative decomposition of cotton. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 92, n. 6, p. 968–974, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.009>

GALLO, Jorge B.; AGNELLI., José A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 23–38, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0104-14281998000100005>

GAO, Wei Wei; ZHANG, Guang Xian; ZHANG, Feng Xiu. Enhancement of flame retardancy of cotton fabrics by grafting a novel organic phosphorous-based flame retardant. **Cellulose**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 2787–2796, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0641-z>

GARDOLINSKI, J. E. **Interlayer grafting and delamination of kaolinite**. 249 f. 2005. - Christian-Albrechts-University in Kiel, [s. l.], 2005. Disponível em: https://macau.uni-kiel.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dissertation_derivate_00001508/d1508.pdf

GOHL, E. P. G.; VILENSKY, L. D. **Textile Science**. 2nd ed.ed. Melbourne: Longman Cheshire, 1983.

GONÇALVES, Camila dos Santos; GUARESCHI, Pedrinho; ROSO, Adriane. Problematizar O Campo De Saber Psicológico: Ausências E Emergências Do Trabalho Pós-Incêndio Da Kiss. **Psicologia & Sociedade**, [s. l.], v. 30, n. 0, p. 1–10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1807-0310/2018v30185097>

GRANCARIC, Ana Marija; TARBUK, Anita; PUSIC, Tanja. Electrokinetic properties of textile fabrics. **Coloration Technology**, [s. l.], v. 121, n. 4, p. 221–227, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2005.tb00277.x>

GRAYSON, M. **Encyclopedia of Textiles, Fibers, and Nonwoven Fabrics**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. [S. l.]: Butterworth-Heinemann, 1997. *E-book*.

GU, Xueyuan; EVANS, Les J. Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 72, n. 2, p. 267–276, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.032>

GÜNTHER, Jasmin *et al.* Carbon and phosphorus footprint of the cotton production in Xinjiang, China, in comparison to an alternative fibre (Apocynum) from Central Asia. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 148, p. 490–497, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.153>

HAI, Y. *et al.* Modification of acid-activated kaolinite with TiO₂ and its use for the removal of azo dyes. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 114, p. 558–567, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.010>

HAMZAOU, Rabah *et al.* Introduction of milled kaolinite obtained by mechanosynthesis to cement mixture for the production of mortar: Study of mechanical performance of modified mortar. **Powder Technology**, [s. l.], v. 355, p. 340–348, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.062>

HARLIN, Ali. **Cellulose carbamate: Production and applications**. 1. ed. Finland: VTT Technical Research Centre of Finland, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.32040/2019.978-951-38-8707-0>

HE, Hongping *et al.* Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 71, p. 15–20, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.028>

HESS, Anthony C.; SAUNDERS, Victor R. Periodic ab initio Hartree-Fock calculations of the low-symmetry mineral kaolinite. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 96, n. 11, p. 4367–4374, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100190a047>

HUANG, Shuo *et al.* A novel high whiteness flame retardant for cotton. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 164, p. 157–166, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.014>

HULL, T. R.; KANDOLA, B. K. **Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms**. [S. l.]: RSC Publishing, 2009. *E-book*.

INSTITUTO SPRINKLER BRASIL. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://sprinklerbrasil.org.br/instituto-sprinkler-brasil/estatisticas/estatisticas-2013-1o-semester/>. Acesso em: 8 mar. 2020.

INSTRUÇÃO NORMATIVA DO MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO; ORÇAMENTO E GESTÃO. **SEGURANÇA QUÍMICA: GESTÃO DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS - (ROHS BRASILEIRA)**. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/gestao-das-substancias-quimicas/rohs-brasileira.html>.

ISO 10678:2010. **Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue**. [S. l.], 2010. Disponível em: [https://www.iso.org/standard/46019.html#:~:text=ISO 10678%3A2010 specifies a,degrade dissolved organic molecules on](https://www.iso.org/standard/46019.html#:~:text=ISO 10678%3A2010 specifies a,degrade dissolved organic molecules on.). Acesso em: 28 out. 2020.

JÄHN, A. *et al.* Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 58, n. 10, p. 2271–2279, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00697-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00697-7)

JIANG, Ming qin *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 170, n. 1, p. 332–339, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.092>

JIN, Tuo; YAMAGUCHI, Tsutomu; TANABE, Kozo. Mechanism of acidity generation on sulfur-promoted metal oxides. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 90, n. 20, p. 4794–4796, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100411a017>

JOSE, Seiko *et al.* Coating of lightweight wool fabric with nano clay for fire retardancy. **Journal of the Textile Institute**, [s. l.], v. 110, n. 5, p. 764–770, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1516529>

KAFLE, Kabindra *et al.* Cellulose polymorphs and physical properties of cotton fabrics processed with commercial textile mills for mercerization and liquid ammonia treatments. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 84, n. 16, p. 1692–1699, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0040517514527379>

KHANJANZADEH, Hossein *et al.* Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 106, p. 1288–1296, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.136>

KIBANOVA, Daria *et al.* Synthesis of hectorite-TiO₂ and kaolinite-TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 42, n. 3–4, p. 563–568, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.009>

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C.D. Polymer/layered silicate (clay)

nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 902–958, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry; Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998a.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry; Volume 2: Functionalization of cellulose**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998b.

KLEMM, Dieter *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

KLOPROGGE, J. T. **Raman Spectroscopy of Clay Minerals**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2017. ISSN 15724352.v. 8 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00006-0>

KOKOL, Vanja *et al.* Characterisation and properties of homo- and heterogeneously phosphorylated nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 125, p. 301–313, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.056>

KOTTEGODA, Nilwala *et al.* Modified Layered Nanohybrid Structures for the Slow Release of Urea. **Nanoscience & Nanotechnology-Asia**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 94–102, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/221068120402150521124729>

KUSIOR, Anna *et al.* Structural properties of TiO₂ nanomaterials. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1157, p. 327–336, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.064>

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s. l.], v. 24, n. 19, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>

LANGAN, P.; NISHIYAMA, Y.; CHANZY, H. A revised structure and hydrogen-bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 121, n. 43, p. 9940–9946, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja9916254>

LAOUTID, F. *et al.* New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 63, n. 3, p. 100–125, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mserr.2008.09.002>

LEBRETTE, Séverine; PAGNOUX, Cécile; ABÉLARD, Pierre. Stability of aqueous TiO₂ suspensions: influence of ethanol. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 280, n. 2, p. 400–408, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.033>

LECOEUR, E. *et al.* Flame retardant formulations for cotton. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 74, n. 3, p. 487–492, 2001. Disponível em:

[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00172-0)

LEDOUX, Robert L. Infrared Studies of the Hydroxyl Groups in Intercalated Kaolinite Complexes*. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 289–315, 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1964.0130128>

LEE, Christopher M. *et al.* Cellulose polymorphism study with sum-frequency-generation (SFG) vibration spectroscopy: Identification of exocyclic CH₂OH conformation and chain orientation. **Cellulose**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 991–1000, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9917-3>

LEROY, P.; REVIL, A. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 270, n. 2, p. 371–380, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.007>

LESSAN, F.; MONTAZER, M.; MOGHADAM, M. B. A novel durable flame-retardant cotton fabric using sodium hypophosphite, nano TiO₂ and maleic acid. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 520, n. 1–2, p. 48–54, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.012>

LI, Xiaoyu *et al.* TiO₂ nanoparticles assembled on kaolinites with different morphologies for efficient photocatalytic performance. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–11, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29563-8>

LIAO, D. L.; WU, G. S.; LIAO, B. Q. Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 348, n. 1–3, p. 270–275, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.07.036>

LIU, Xiandong *et al.* Atomic scale structures of interfaces between kaolinite edges and water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 92, p. 233–242, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.008>

LIU, Yan *et al.* The Effect of a Novel Intumescent Flame Retardant-functionalized Montmorillonite on the Thermal Stability and Flammability of EVA. **Polymers & Polymer Composites**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 345–350, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/096739111502300507>

LUXBACHER, Thomas. **The ZETA Guide: Principles of the streaming potential technique**. 1.ª ed. [S. l.]: Anton Paar GmbH, 2014.

LV, Fenni *et al.* GhCFE1A, a dynamic linker between the ER network and actin cytoskeleton, plays an important role in cotton fibre cell initiation and elongation. **Journal of Experimental Botany**, [s. l.], v. 66, n. 7, p. 1877–1889, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/jxb/eru530>

MAKÓ, Éva *et al.* Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 294, n. 2, p. 362–370, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.033>

MAKOTO, Hino; SAKARI, Kobayashi; KAZUSHI, Arata. Reactions of Butane and Isobutane Catalyzed by Zirconium Oxide Treated with Sulfate Ion. Solid Superacid Catalyst 1.

Journal of the American Chemical Society, [s. l.], v. 101, n. 21, p. 6439–6441, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00515a051>

MAMULOVÁ KUTLÁKOVA, K. *et al.* Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 188, n. 1–3, p. 212–220, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.106>

MANSIKKAMÄKI, Paavo; LAHTINEN, Manu; RISSANEN, Kari. The conversion from cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization performed in alcohol-water systems: An X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 68, n. 1, p. 35–43, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.07.010>

MELO, V. F. *et al.* Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 53–64, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-06832002000100006>

MENACHEM, L., PEARCE, E. M. **Handbook of fiber chemistry**. 3rd ed.ed. New York: Taylor & Francis, 2006.

MISTRY, B. D. **A Handbook of Spectroscopic Data - Chemistry**. [S. l.: s. n.], 2009. ISSN 00034967.

MOLTÓ, Julia *et al.* Organic Compounds Produced during the Thermal Decomposition of Cotton Fabrics. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 39, n. 14, p. 5141–5147, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0482435>

MONDAL, S. Phase change materials for smart textiles - An overview. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 11–12, p. 1536–1550, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.08.009>

MONTAZER, Majid; HARIFI, Tina. Flame-retardant textile nanofinishes. *In*: NANOFINISHING OF TEXTILE MATERIALS. 1. ed. [S. l.]: The Textile Institute Book Series and Elsevier, 2018. p. 163–181. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101214-7.00011-X>

MONTEIRO, A. *et al.* Efficient immobilization of montmorillonite onto cotton textiles through their functionalization with organosilanes. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 101, p. 304–314, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.019>

MUBARAK, Yousef A. Production of crystalline urea phosphate using the untreated Jordanian wet process phosphoric acid. **Engineering Sciences**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 61–72, 2011. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Production-of-Crystalline-Urea-Phosphate-using-the-Mubarak/eae96a6905af17202cad1121c4d75183ab6a66b9>

MURRAY, Haydn H. Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. *In*: CLAY MINERALS. [S. l.: s. n.], 2006. p. 7–31. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2)

MYTTON, Julie; GOODENOUGH, Trudy; NOVAK, Claire. Children and young

people's behaviour in accidental dwelling fires: A systematic review of the qualitative literature. **Safety Science**, [s. l.], v. 96, p. 143–149, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2017.03.019>

NAM, Sunghyun *et al.* Effect of urea additive on the thermal decomposition kinetics of flame retardant greige cotton nonwoven fabric. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 97, n. 5, p. 738–746, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.008>

NEEDLES, H. L. **Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes – A concise guide**. New Jersey: Noyes Publications, 1986.

NÓBREGA, K. C. *et al.* Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 6.2, n. 2, p. 84–90, 2011. Disponível em: www.dema.ufcg.edu.br/revista%0ARevista

NODA, Lúcia K. *et al.* Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 225, n. 1, p. 39–46, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.08.025>

NODA, Lúcia Kiyomi *et al.* TiO₂ with a high sulfate content—thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 85, n. 1, p. 69–74, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00195-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00195-0)

NUESSELE, A.C. *et al.* Some Aspects of the Cellulose-Phosphate-Urea Reaction. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 32–39, 1956. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/004051755602600105>

OLAWOYIN, Richard. Nanotechnology: The future of fire safety. **Safety Science**, [s. l.], v. 110, n. August, p. 214–221, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.08.016>

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, [s. l.], v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132008000200012>

PARIKH, D V *et al.* Effect of cotton fiber mercerization on the absorption properties of cotton nonwovens. **AATCC Review**, [s. l.], v. 6, p. 38–43, 2006.

PARVINZADEH GASHTI, Mazeyar; ELAHI, Alireza; PARVINZADEH GASHTI, Mahyar. UV radiation inducing succinic acid/silica-kaolinite network on cellulose fiber to improve the functionality. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 48, p. 158–166, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.12.002>

PASINI, Sarah Mozzaquatro *et al.* Plasma-modified TiO₂/polyetherimide nanocomposite fibers for photocatalytic degradation of organic compounds. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 103213, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103213>

PASSAUER, Lars; BENDER, Hans. Functional group analysis of starches reacted with urea-phosphoric acid—Correlation of wet chemical measures with FT Raman spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 168, n. March, p. 356–364, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.094>

PIERONI, Michelle Conti; LEONEL, Juliana; FILLMANN, Gilberto. Retardantes de chama bromados: uma revisão. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 317–326, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160176>

POON, Chin Kuen; KAN, Chi Wai. Effects of TiO₂ and curing temperatures on flame retardant finishing of cotton. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 121, p. 457–467, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.064>

PRICE, D. *et al.* Influence of flame retardants on the mechanism of pyrolysis of cotton (cellulose) fabrics in air. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 40–41, p. 511–524, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00043-0)

QIAN, Lei *et al.* Raman study of titania nanotube by soft chemical process. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 749, n. 1–3, p. 103–107, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.04.002>

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RAFIEIAN, Fatemeh *et al.* Amine functionalization of microcrystalline cellulose assisted by (3-chloropropyl)triethoxysilane. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 130, p. 280–287, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.108>

RATAJCZAK, Izabela *et al.* The effect of alkyd resin on the stability of binding (3-aminopropyl) triethoxysilane with cellulose and wood. **Drewno**, [s. l.], v. 58, n. 195, p. 91–99, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.12841/wood.1644-3985.115.08>

RATKE, LORENZ, VOORHEES, Peter W. **Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing**. 1. ed. [S. l.: s. n.], 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04884-9>

REI, M. **As Fibras Têxteis – Características, Cuidados, Aplicações**. [S. l.]: APIM – Associação Portuguesa das Indústrias da Malha e de Confecção, 2001.

REIN, G. Smoldering combustion. In: M. J. HURLEY, D. GOTTUK, J. R. HALL, K. HARADA, E. KULIGOWSKI, M. PUCHOVSKY, J. TORERO, J. M. WATTS, and C. Wieczoreks (org.). **Handbook of Fire Protection Engineering**. New York: Springer New York, 2016. p. 581–603.

RIBEIRO, Simone Pereira da Silva *et al.* Effect of clay minerals structure on the polymer flame retardancy intumescent process. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 161, n. January, p. 301–309, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.037>

RIPOLL, Lionel *et al.* Electrokinetic properties of bare or nanoparticle-functionalized textile fabrics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.],

v. 397, p. 24–32, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.01.022>

SAIKIA, Bhaskar J. *et al.* Raman and FTIR Spectroscopic Evaluation of Clay Minerals and Estimation of Metal Contaminations in Natural Deposition of Surface Sediments from Brahmaputra River. **International Journal of Geosciences**, [s. l.], v. 07, n. 07, p. 873–883, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/ijg.2016.77064>

SÁNCHEZ-ALBORES, Rocío Magdalena *et al.* Hydrothermal synthesis of bismuth vanadate-alumina assisted by microwaves to evaluate the photocatalytic activity in the degradation of methylene Blue. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 353, n. July 2019, p. 126–133, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.044>

SANTOSO, Muhammad A. *et al.* Review of the Transition From Smouldering to Flaming Combustion in Wildfires. **Frontiers in Mechanical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. September, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmech.2019.00049>

SCHARTEL, B.; BARTHOLMAI, M.; KNOLL, U. Some comments on the use of cone calorimeter data. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 88, n. 3, p. 540–547, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.016>

SCHECTER, Arnold *et al.* Hexabromocyclododecane (HBCD) Stereoisomers in U.S. Food from Dallas, Texas. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 120, n. 9, p. 1260–1264, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1289/ehp.1204993>

SHAO, Godlisten N. *et al.* Sol–gel synthesis of photoactive kaolinite-titania: Effect of the preparation method and their photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 331, p. 98–107, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.199>

SHESHAMA, Mahendra *et al.* Bulk vs. Nano ZnO: Influence of fire retardant behavior on sisal fibre yarn. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 175, p. 257–264, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.032>

SHOVAL, S.; PANCZER, G.; BOUDEULLE, M. Study of the occurrence of titanium in kaolinites by micro-Raman spectroscopy. **Optical Materials**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 1699–1705, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.11.012>

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, 2009.

SINGHA, A. S. *et al.* Surface-modified Hibiscus sabdariffa fibers: Physicochemical, thermal, and morphological properties evaluation. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, [s. l.], v. 14, n. 8, p. 695–711, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10236660903325518>

SKINNER, Lawrence C. Distributions of polyhalogenated compounds in Hudson River (New York, USA) fish in relation to human uses along the river. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 159, n. 10, p. 2565–2574, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.013>

SMOLE, M. S. **Plant fibres for textile and technical applications**. [S.l.]: InTech, 2013.

SPOSITO, Garrison *et al.* Surface geochemistry of the clay minerals. **Proceedings of**

the National Academy of Sciences of the United States of America, [s. l.], v. 96, n. 7, p. 3358–3364, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3358>

SUFLET, Dana Mihaela; CHITANU, Gabrielle Charlotte; POPA, Valentin I. Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 66, n. 11, p. 1240–1249, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.03.006>

SUN, Yan *et al.* Brassinosteroid regulates fiber development on cultured cotton ovules. **Plant and Cell Physiology**, [s. l.], v. 46, n. 8, p. 1384–1391, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/pcp/pci150>

SZCZEPANIK, Beata. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 141, p. 227–239, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.029>

TAKIGAMI, Hidetaka *et al.* Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. **Chemosphere**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 270–277, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.006>

TANG, Fengqiu *et al.* Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 341–344, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00223-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00223-1)

TANG, Fengqiu; FUDOUZI, Hiroshi; SAKKA, Yoshio. Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 86, n. 12, p. 2050–2054, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03607.x>

TAO, Q. *et al.* Silylation of mechanically ground kaolinite. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 49, n. 04, p. 559–568, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.4.06>

TAO, Xiaoming. **Smart fibres, fabrics and clothing**. [S. l.: s. n.], 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9781855737600>

THAKUR, Manju Kumari; GUPTA, Raju Kumar; THAKUR, Vijay Kumar. Surface modification of cellulose using silane coupling agent. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 111, p. 849–855, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.041>

THOMPSON, Owain F.; GALEA, Edwin R.; HULSE, Lynn M. A review of the literature on human behaviour in dwelling fires. **Safety Science**, [s. l.], v. 109, n. March, p. 303–312, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.06.016>

TIAN, Peixiu *et al.* Synthesis of a new N–P durable flame retardant for cotton fabrics. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 165, p. 220–228, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.024>

TONGUE, Andrew D.W. *et al.* Flame retardant concentrations and profiles in wild birds associated with landfill: A critical review. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 248, p. 646–658, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.103>

TROTMAN, E. R. **Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres**. [S. l.]: John Wiley & Sons Inc., 1985.

TSOUKLERIS, D.S. *et al.* Photocatalytic properties of screen-printed titania. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 124, n. 3–4, p. 110–117, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.029>

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY**. [S. l.], 2020. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>. Acesso em: 23 fev. 2020.

VALÁŠKOVÁ, M. *et al.* Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 35, n. 1–2, p. 108–118, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.001>

VAN LANGENHOVE, Lieva; HERTLEER, Carla. Smart clothing: A new life. **International Journal of Clothing Science and Technology**, [s. l.], v. 16, n. 1–2, p. 63–72, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/09556220410520360>

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G.N. Biomassa: Uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, [s. l.], v. 15, p. 105–212, 2014.

WAKELYN, Phillip J. Environmentally friendly flame resistant textiles. **Advances in Fire Retardant Materials**, [s. l.], p. 188–212, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9781845694701.1.188>

WALTERS, R.N., LYON, R.E. A Microscale Combustion Calorimeter for Determining Flammability Parameters of Materials. *In:* , 1997. **International SAMPE Symposium and Exhibition**. [S. l.: s. n.], 1997. p. 1335–1344.

WAN, Caiyan *et al.* Synthesis of a phosphorus-nitrogen flame retardant endowing cotton with high whiteness and washability. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 141, n. April, p. 111738, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111738>

WANG, Baoxiang *et al.* The electrorheological properties of polyaniline nanofiber/kaolinite hybrid nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 130, n. 2, p. 1104–1113, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.39262>

WANG, Cheng *et al.* Synthesis and characterization of kaolinite/TiO₂ nano-photocatalysts. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 646–649, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.017>

WANG, Hui *et al.* Têxteis Inteligentes – Uma breve revisão da literatura Smart Textile – A Review of Literature (State of the Art). **Revista de Design, Inovação e Gestão Estratégica**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 22, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s130404192>

WANG, Xin *et al.* Intumescent multilayer hybrid coating for flame retardant cotton fabrics based on layer-by-layer assembly and sol–gel process. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 14, p. 10647–10655, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4RA14943B>

WU, Aichun *et al.* A comparative photocatalytic study of TiO₂ loaded on three natural clays with different morphologies. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 183, n. October, p. 105352,

2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105352>

WU, Chung Yi *et al.* Markedly enhanced surface hydroxyl groups of TiO₂ nanoparticles with Superior water-dispersibility for photocatalysis. **Materials**, [s. l.], v. 10, n. 5, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma10050566>

XU, Guanli *et al.* Effect of complexation on the zeta potential of titanium dioxide dispersion. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [s. l.], v. 24, n. 3–4, p. 527–535, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/DIS-120021807>

YANG, Zuoren *et al.* Gossypium Genomics: Trends, Scope, and Utilization for Cotton Improvement. **Trends in Plant Science**, [s. l.], v. 25, n. 5, p. 488–500, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2019.12.011>

YOSHIOKA-TARVER, Megumi *et al.* Enhanced flame retardant property of fiber reactive halogen-free organophosphonate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 51, n. 34, p. 11031–11037, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie300964g>

YUN, Yong Ju *et al.* Mercerization to enhance flexibility and electromechanical stability of reduced graphene oxide cotton yarns. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 184, n. September, p. 107845, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107845>

YURKSHTOVICH, N. K. *et al.* Esterification of viscose fibres with orthophosphoric acid and study of their physicochemical and mechanical properties. **Fibre Chemistry**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 31–36, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10692-007-0007-x>

ZHANG, Ningning *et al.* XPS analysis of the surface chemistry of sulfuric acid-treated kaolinite and diaspore minerals with flotation reagents. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 136, n. September 2018, p. 1–7, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.002>

ZHANG, Qiang *et al.* Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 157, n. October 2017, p. 283–290, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.009>

ZHANG, S. *et al.* The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al₂O₃/high density polyethylene (HDPE) composites. **Express Polymer Letters**, [s. l.], v. 5, n. 7, p. 581–590, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.57>

ZHANG, Yalei; GAN, Huihui; ZHANG, Gaoke. A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 172, n. 2–3, p. 936–943, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.005>

ZHANG, Yude *et al.* Insight into morphology and structure of different particle sized kaolinites with same origin. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 426, p. 99–106, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.057>

ZHAO, Xue. Synthesis and application of a durable phosphorus/silicon flame-

retardant for cotton. **Journal of the Textile Institute**, [s. l.], v. 101, n. 6, p. 538–546, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00405000802563677>

ZHENG, Wan *et al.* Formation of intercalation compound of kaolinite–glycine via displacing guest water by glycine. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 432, p. 278–284, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.016>

ZHU, Ping *et al.* A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY–GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 71, n. 2, p. 645–655, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.09.005>

ZIELIŃSKA-JUREK, Anna *et al.* Design and application of magnetic photocatalysts for water treatment. The effect of particle charge on surface functionality. **Catalysts**, [s. l.], v. 7, n. 12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal7120360>

ZUGENMAIER, Peter. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 26, n. 9, p. 1341–1417, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00019-3)

APÊNDICE A

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO TECIDO FUNCIONALIZADO

Neste apêndice são descritos os materiais, equipamentos, métodos de ensaios e resultados da avaliação do efeito antimicrobiano do tecido tratado (T2) em relação ao tecido sem tratamento (TCM). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Atribuições e agradecimentos:

Os métodos e análises apresentados neste apêndice foram descritos e executados sob ajuda, supervisão e orientação da aluna **Jéssica Mulinari**; a quem reporto o meu profundo agradecimento pela amizade sincera, disposição e presteza.

7 MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 MATERIAIS

7.1.1 Reagentes Químicos

Tabela 11 - Lista de reagentes usados no Apêndice A

Reagentes	Característica	Marca
Fosfato Monopotássico P.A.	Sal solúvel	Vetec
Caldo – <i>Tryptic Soy Broth</i> (TSB)	Nutriente	Kasvi
Ágar – <i>Plate Count Agar</i> (PCA)	Meio de cultivo	Merck
Ágar – <i>Sabouraud Cloranfenicol</i>	Meio de cultivo	Kasvi

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

As bactérias *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Bacillus cereus* (*B. cereus*) foram utilizadas como microrganismos-teste para determinação da atividade antimicrobiana do tecido tratado.

Ambas as bactérias foram isoladas de lodo biológico de uma indústria têxtil, de modo que já estavam adaptadas aos aditivos têxteis.

7.1.2 Equipamentos

Tabela 12 - Lista de equipamentos laboratoriais utilizados no Apêndice A

Equipamento	Marca	Modelo
Autoclave	Phoenix Luferco	AV
Banho termostático orbital	Quimis	Dubnoff Q226-M
Câmara fluxo laminar vertical	Pachane	Pa310 ECO
Incubadora B.O.D.	Tecnal	TE-424

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

7.1.3 Materiais Auxiliares

Para a realização de algumas etapas deste trabalho os materiais seguintes foram necessários.

- ✓ Balança analítica;
- ✓ Placas de Petri (plástico, já estéreis);
- ✓ Algodão e Gaze;
- ✓ Borrachinhas (de dinheiro);
- ✓ Papel Kraft;
- ✓ Reagentes;
- ✓ Espectrofotômetro UV-Vis.

7.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A propriedade antimicrobiana do tecido funcionalizado foi investigada através do método de contato dinâmico ASTM E2149-13a (2014) modificado. As células bacterianas foram inoculadas em Caldo Tripticaseína de Soja (TSB) à 35 °C e agitação de 100 rpm, durante 18 h. A cultura foi então diluída em solução tampão estéril (0,3 mM KH₂PO₄ pH 7,2) até absorbância de 0,16 ± 0,02 e 0,67 ± 0,02 a 600 nm para a *E. coli* e para o *B. cereus*, respectivamente. Essas absorbâncias representam concentrações de aproximadamente 3,0·10⁸ Unidades Formadoras de Colônia (UFC)/mL. Essas soluções foram diluídas para obter uma

solução de trabalho contendo $3,0 \cdot 10^5$ UFC/mL, aproximadamente. A concentração bacteriana da solução inicial foi determinada por diluição seriada e contagem de placa. Para isso, 0,1 mL das diferentes diluições foram espalhados na superfície de placas de ágar Trypticaseína de Soja (TSA), que foram incubados a 35 °C por 24 h.

Amostras de tecido de $1,0 \pm 0,1$ g foram utilizadas nos testes, o tecido funcionalizado e o tecido não tratado foram avaliados. Cada amostra foi alocada no fundo de um Erlenmeyer estéril de 250 mL e adicionou-se 50 mL da solução de trabalho. Um frasco contendo apenas a solução de trabalho foi preparado como controle. Os frascos foram incubados em shaker orbital a 30 °C e 155 rpm por 1 h. Passado esse tempo, diluições seriadas das amostras (sobrenadante) foram plaqueadas em TSA e incubadas a 35 °C por 24 h para determinar o número de UFC que permaneciam ativas. Os testes foram feitos em triplicata. Os resultados foram expressos em termos de redução percentual do número de UFC (R%) comparando as amostras (A) com a concentração inicial de UFC (B) calculada de acordo com a Equação 1A.

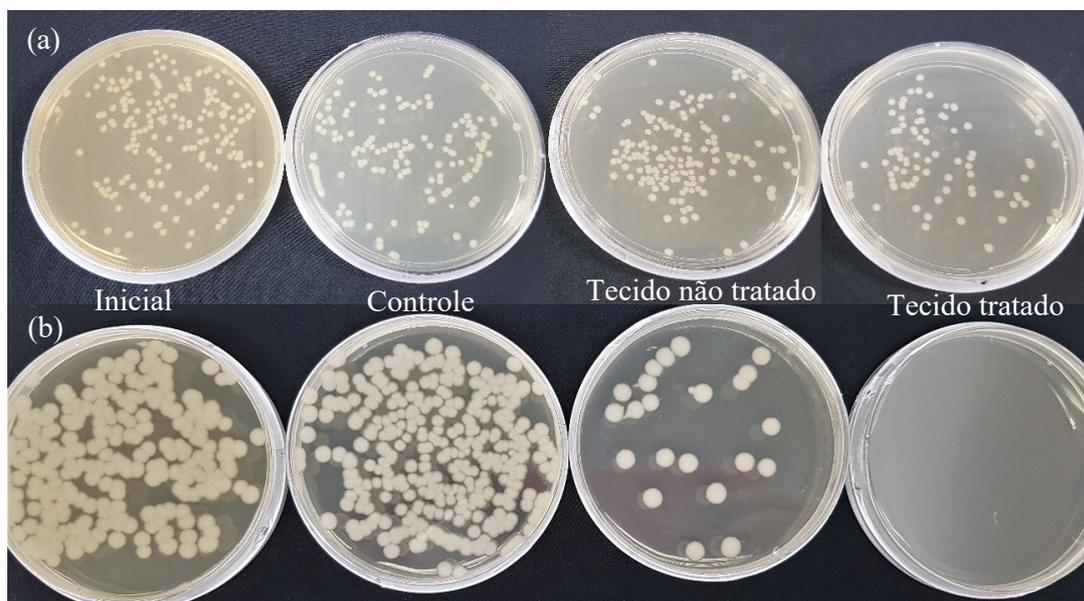
$$R\% = \frac{(B-A) \times 100}{B} \quad (1A)$$

A fim de determinar se o agente antimicrobiano lixiviava do tecido, realizou-se o método das estrias paralelas AATCC 147 (2011) utilizando *E. coli* como microrganismo teste. O inóculo bacteriano foi preparado transferindo 1,0 mL de uma cultura de 24 h (em TSB) a 9,0 mL de água destilada esterilizada. Utilizando uma alça de 4 mm de loop com inóculo, cinco estrias de aproximadamente 6 cm de comprimento espaçadas 1 cm uma da outra foram feitas na superfície das placas de TSA. Amostras retangulares ($2,5 \times 5,0$ cm) de tecidos tratados e não tratados foram colocadas transversalmente às estrias garantindo o contato entre os microrganismos e o tecido. As placas foram então encubadas a 37 °C por 24 h. O teste foi feito em triplicata. Depois disso, as placas foram examinadas visualmente a fim de observar se uma zona de inibição havia se formado além das bordas do tecido.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

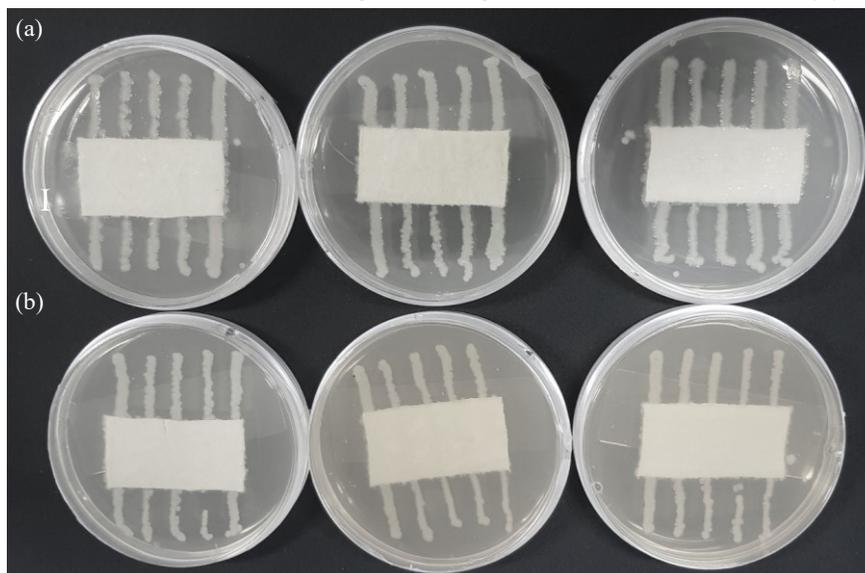
O compósito KT aplicado ao tecido apresentou resultados significativos (Tabela 13) na atividade antimicrobiana do tecido funcionalizado, como mostram as Figuras 63 e 64, tanto para *E. coli* (gram-negativa) quanto para *B. cereus* (gram-positiva).

Figura 63 - Resultado do teste de contato dinâmico (ASTM E2149-13a) para (a) *E. coli* e (b) *B. cereus*



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Figura 64 - Resultado do teste de estrias paralelas para o tecido não tratado (a) e tratado (b).



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Tabela 13 - Quantificação da atividade antimicrobiana das amostras de T2 e TCM em relação a *E. coli* e *B. cereus*.

Microrganismo	Amostra	Inicial (UFC/mL)	Final (UFC/mL)	Redução (%)
<i>E. coli</i>	Controle	$2,99 \times 10^5$	$2,77 \times 10^5$	$7,57 \pm 4,65$
	TCM	$2,99 \times 10^5$	$8,13 \times 10^4$	$72,83 \pm 4,76$
	T2	$2,99 \times 10^5$	$3,33 \times 10^3$	$98,89 \pm 4,83$

<i>B. cereus</i>	Controle	$3,49 \times 10^5$	$3,10 \times 10^5$	$11,09 \pm 2,77$
	TCM	$3,49 \times 10^5$	$7,00 \times 10^4$	$79,92 \pm 2,99$
	T2	$3,49 \times 10^5$	0	$100,00 \pm 1,95$

Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

APÊNDICE B

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO COMPÓSITO NANO-HÍBRIDO DE CAULINITA-TiO₂

Neste apêndice são descritos os materiais, equipamentos, métodos de ensaios e resultados da avaliação do efeito fotocatalítico do compósito KT na degradação do corante azul de metileno (AM). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação por Membranas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Atribuições e agradecimentos:

Estes experimentos tiveram a coparticipação do aluno **Afonso Henrique da Silva Júnior**; a quem reporto o meu profundo agradecimento pela amizade sincera, parceria e presteza. Agradeço também pelo gentil empréstimo de seu sistema fotorreator, cuja as especificações estão descritas na seção seguinte. Agradeço também ao professor **Alan Ambrosi** por me permitir gentilmente o acesso e utilização do Espectrofotômetro de UV-Vis nas dependências do LabSEM (Laboratório de Separação por Membranas) da UFSC, para a realização desses ensaios.

9 MATERIAIS E MÉTODOS

9.1 MATERIAIS

9.1.1 Reagentes Químicos

Tabela 14 - Lista de reagentes usados no Apêndice B.

Reagentes	Característica	Marca
Azul de Metileno (C.I. 52.015)	Corante	Synth
Compósito KT	fotocatalisador	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

9.1.2 Equipamentos

Tabela 15 - Lista de equipamentos laboratoriais utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Espectrofotômetro UV-Vis	Quimis	Q898U2M5
Agitador magnético	Tecnal	TE-0854

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

9.1.3 Materiais Auxiliares

Para a realização de algumas etapas deste trabalho os materiais seguintes foram necessários.

- ✓ Cubeta de quartzo para leitura de UV-Vis de amostra líquida;
- ✓ Sistema fotorreator: Câmara Negra com Luz UV-C (1 tubo; 8 W; 254 nm);
- ✓ Centrífuga (até 10.000 rpm).

9.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para comparar a atividade fotocatalítica do compósito KT, o mesmo procedimento experimental de síntese (seção 3.2.3) foi replicado com o uso de caulinita pura (KP) e AEROXIDE® TiO₂ P25 conforme recebido (ou seja, sem a sulfatação prévia do TiO₂), para obter um pó secundário denominado aqui de KT*.

A atividade fotocatalítica do compósito KT foi avaliada na degradação do corante azul de metileno (AM), utilizando uma metodologia adaptada da ISO 10678:2010 (ISO 10678:2010, 2010). O teste fotocatalítico foi conduzido em um fotorreator, que consiste em uma câmara negra (sem entrada de luz externa) equipada com uma lâmpada de radiação UV-C de alta intensidade (Osram Puritec HNS G5; P = 8 W; $\lambda = 254$ nm; $\phi = 7800$ cd; $E_{UV-C} = 20$ W/m²) localizada na parte superior. Antes do teste; 0,15 g de pó (amostra do fotocatalisador-teste) foi misturado a 100 mL de solução aquosa 20 ppm de AM (solução de condicionamento) e deixado em repouso na câmara escura por 24 h. Esta etapa é necessária pois as partículas tendem a adsorver o corante.

Após o condicionamento, a solução de adsorção foi substituída pela solução teste (100 mL; 10 ppm) e deixada no escuro por 10 min sob agitação a 475 rpm. Em seguida, a suspensão

foi exposta à luz UV-C (mantida a 15 cm da lâmpada) por 3 h à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) sob a mesma agitação. A cinética fotocatalítica foi avaliada em intervalos de 20 min por espectroscopia de absorção UV-vis na região de 400 a 750 nm, com comprimento de célula de $d = 10$ mm, e passo de leitura de 1 nm. Para isso, 50 mL da amostra foram retirados e centrifugados (10.000 rpm; 5 min) para separação dos sólidos. A seguir, os sobrenadantes foram analisados em UV-vis a 664 nm, depois misturados e devolvidos à solução de teste para minimizar a variação de volume. Para comparação, o efeito da luz (fotólise), do AEROXIDE® TiO₂ P25 e do KT* na fotodegradação de AM foram testados. O efeito da KP também foi testado, mas apenas a absorção inicial e final foi medida após 3 h de exposição à luz UV-C. A amostra de referência (branco) foi mantida no escuro e a absorção de UV-vis também foi medida no mesmo período de tempo.

10 RESULTADOS E DISCUSSÕES

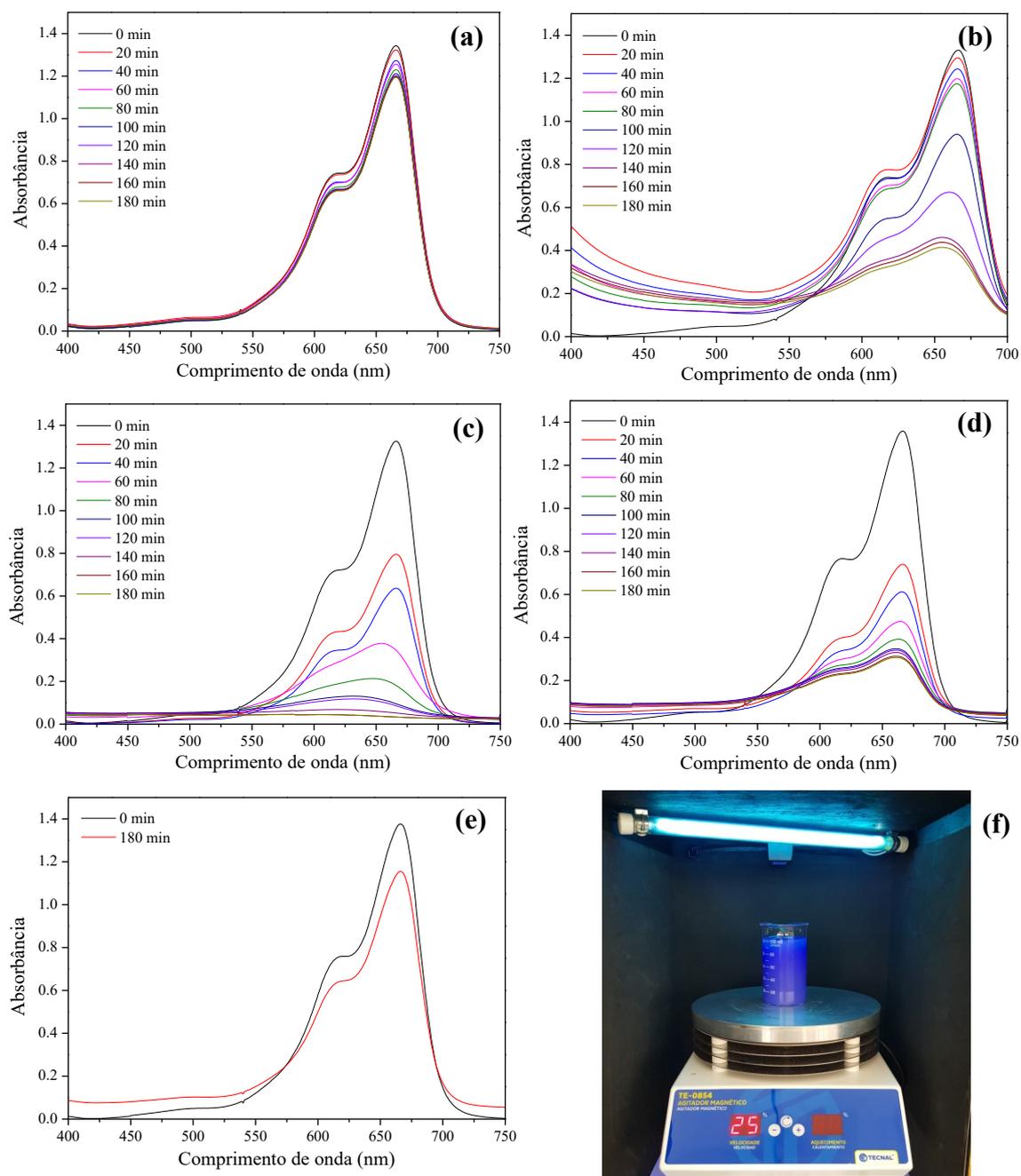
A Figura 65 mostra a varredura espectral das cinéticas de degradação fotocatalítica da solução de AM. Na Figura 65-a as curvas espectrais mostram uma fotólise lenta que tende a estabilizar após 3 h de exposição, com uma eficiência de degradação de cerca de 11 % sob irradiação UV-C.

A Figura 65-b mostra a curva espectral cinética de fotodegradação do AM por ação do TiO₂ livre (AEROXIDE® TiO₂ P25). A fotocatalise com TiO₂ atingiu uma eficiência de cerca de 70 % em 3 h de exposição. A Figura 65-c mostra o processo fotocatalítico da solução de AM contendo o compósito KT.

Dentre todas as amostras testadas, o compósito KT apresentou o melhor resultado fotocatalítico com uma eficiência de aproximadamente 97 % de degradação do corante (Figura 66-a). O pó de KT* apresentou boa atividade fotocatalítica com eficiência em torno de 78 %, porém, as curvas espectrais apresentam tendência de estabilização em torno de 3 h.

A caulinita por si só (KP) não mostrou atividade fotocatalítica relevante durante o período de exposição de 3 h, conforme mostrado pelos espectros inicial e final apresentados na Figura 65-e.

Figura 65 - Curvas espectrais do processo de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (AM).



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Legenda: (a) - Fotólise; (b) - solução de AM contendo TiO_2 (AEROXIDE® TiO_2 P25); (c) - solução de AM contendo o compósito KT; (d) - solução de AM contendo KT^* ; (e) - solução de AM contendo KP; (f) - Sistema fotorreator.

O modelo Langmuir–Hinshelwood (Equação 1B) assume a forma do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 2B) para a degradação fotocatalítica de um substrato em uma concentração baixa ($KC \ll 1$) (CHELLI; CHAKRABORTY; GOLDBER, 2018; DA SILVA; DONDI; HOTZA, 2017; SÁNCHEZ-ALBORES *et al.*, 2020; SZCZEPANIK, 2017; TSOUKLERIS *et al.*, 2007; WU, A. *et al.*, 2019). Onde C (mg/L) é a concentração do reagente; r (mg/L·min) é a taxa de oxidação do AM no tempo t (min); K é a constante de equilíbrio para adsorção de AM na superfície do pó (catalisador); e k_r é a constante de taxa limite, quando a superfície do catalisador atinge a cobertura máxima. Quando C é muito pequeno, o produto de KC é desprezível, de modo que a integração da Equação 1B entre as condições ($t = 0; C_0$) e ($t; C_t$) fornece a Equação 2B, que descreve uma cinética de primeira ordem, onde C_t é a concentração após a exposição à luz no tempo t (min); C_0 é a concentração inicial (antes da fotoreação); e k_{app} corresponde ao produto de $k_r K$, que é a constante de reação aparente de primeira ordem.

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (1B)$$

$$- \ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = k_{app} t \quad (2B)$$

O k_{app} resultante dos gráficos lineares aplicando a Equação 2B, estão resumidos na Tabela 16, bem como os valores do coeficiente de correlação (R^2) para cada fotocatalisador testado. O compósito KT apresentou o maior valor de k_{app} quando comparado ao TiO_2 livre e o KT^* . Portanto, a degradação fotocatalítica com KT, além de ser mais eficiente, ocorre mais rapidamente do que com os demais. Nesse contexto, a ordem da cinética de degradação segue a sequência $KT > KT^* > TiO_2$.

A atividade fotocatalítica específica (P_{AM}) e a eficiência fotônica (φ_λ) são as expressões padrão de fotoatividade, de acordo com a ISO 10678:2010 (CHELLI; CHAKRABORTY; GOLDBER, 2018; DA SILVA; DONDI; HOTZA, 2017; SÁNCHEZ-ALBORES *et al.*, 2020; SZCZEPANIK, 2017; TSOUKLERIS *et al.*, 2007; WU, A. *et al.*, 2019). A atividade fotocatalítica dos pós é calculada pela diferença entre as taxas de degradação específicas (R) do corante na solução irradiada e na solução mantida no escuro (branco), enquanto a eficiência fotônica é um fator importante que correlaciona a eficiência de degradação da amostra irradiada com a quantidade de fótons incidente no reator para a decomposição do corante.

A taxa de degradação específica, R , foi calculada a partir da Equação 3B, onde ΔAbs é a diferença entre as medidas (inicial e final) de absorção durante a cinética (adimensional); V é o volume da solução de AM (m^3); Δ_t é a diferença de tempo entre o intervalo avaliado (h); ε é o coeficiente de extinção molar do AM a 664 nm, que é de $7.402,8 m^2/mol$; d é o comprimento da célula de medição usado no espectrofotômetro (m), e A é a área irradiada da solução de AM contendo o fotocatalisador (m^2). O R das amostras no escuro (R_{esc}) e irradiadas (R_{irr}) torna possível o cálculo da atividade fotocatalítica específica pela Equação 4B.

$$R = \frac{\Delta Abs \cdot V}{\Delta_t \cdot \varepsilon \cdot d \cdot A} \quad (3B)$$

$$P_{AM} = R_{irr} - R_{esc} \quad (4B)$$

$$\varphi_\lambda = \frac{M}{L} \quad (5B)$$

Finalmente, a eficiência fotônica, φ_λ , pode ser calculada usando a Equação 5B, onde M é a taxa de moléculas decompostas e L é a taxa total de fótons incidentes no reator. O número de moléculas de AM (para um volume de 100 mL) decompostas no tempo t é dado pela Equação 6B, onde C_0 é a concentração inicial de AM (mol/L); N é a constante de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}/mol$) e k é a constante de reação de primeira ordem aparente (s^{-1}).

$$M_t = \left(\frac{100}{1000} \right) \cdot C_0 \cdot N \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (6B)$$

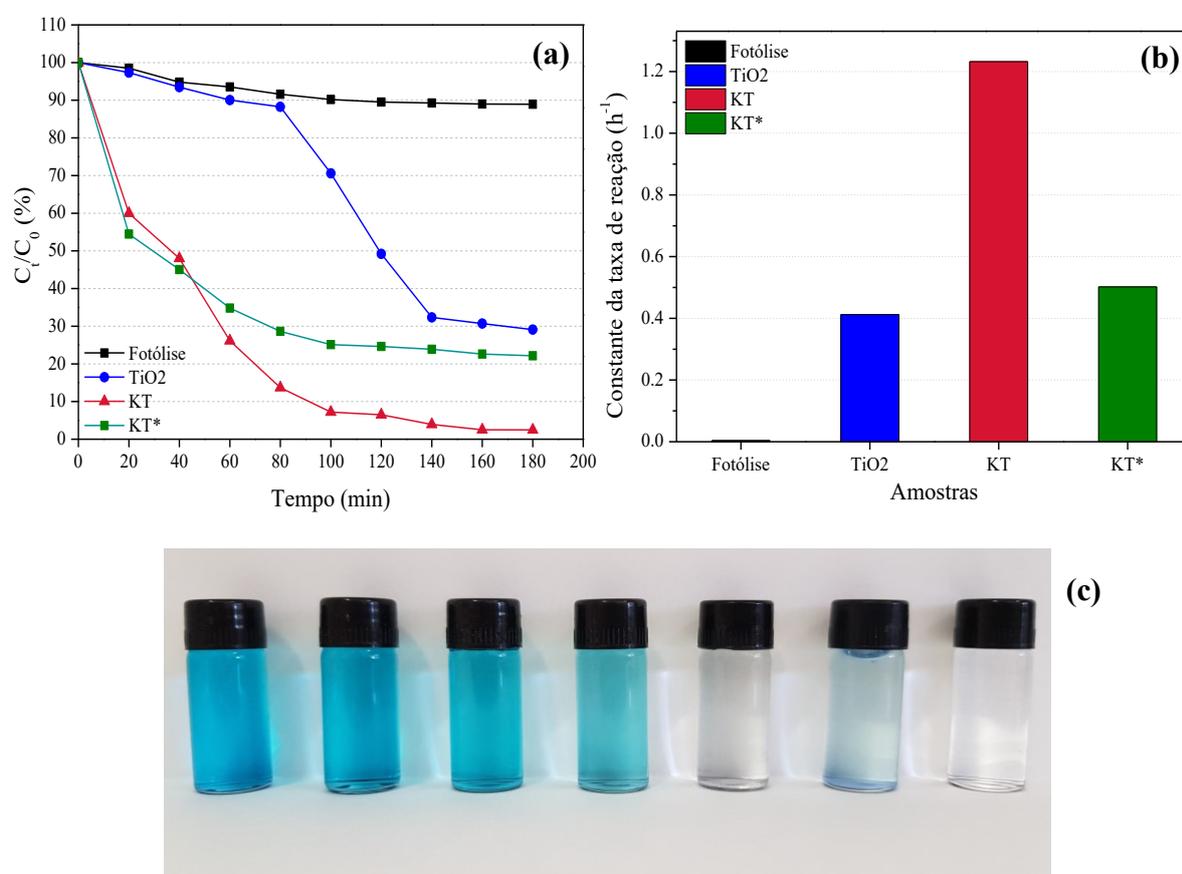
$$L_t = \frac{P \cdot \lambda \cdot t}{h \cdot c} \quad (7B)$$

O número de fótons incidentes no tempo t (s) é dado pela Equação 7B, onde P é a potência da luz (W); λ é o comprimento de onda da luz (m); h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$), c é a velocidade da luz no vácuo ($2,99 \cdot 10^8 m/s$). Considerando um tempo de decomposição tão curto quanto $t = 1 s$, então φ_λ corresponde à “eficiência fotônica inicial”. Assumindo que todos os fótons incidentes são absorvidos pela superfície sólida do

fotocatalisador, então os valores encontrados constituem um limite inferior do rendimento quântico real (CHELLI; CHAKRABORTY; GOLDBER, 2018; DA SILVA; DONDI; HOTZA, 2017; SÁNCHEZ-ALBORES *et al.*, 2020; SZCZEPANIK, 2017; TSOUKLERIS *et al.*, 2007; WU, A. *et al.*, 2019).

Portanto, as Equações 5B, 6B e 7B podem nos ajudar a obter uma primeira aproximação sobre a eficiência quântica do processo de decomposição. Deve-se considerar que os valores de φ_λ encontrados não são padronizados, uma vez que o número real de fótons absorvidos pelo fotocatalisador é experimentalmente difícil de medir.

Figura 66 – Resultados da cinética de fotodegradação da solução de AM pelo o compósito KT; por KT* e pelo TiO₂.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Legenda: (a) - Cinética de fotodecomposição da solução de AM contendo KT, KT*, TiO₂ (AEROXIDE® TiO₂ P25) e por fotólise; (b) - k_{app} (h⁻¹) de KT, KT*, TiO₂ (AEROXIDE® TiO₂ P25) e fotólise no processo de fotodegradação de AM; (c) - Intensidade de cor das soluções resultante da fotodegradação após 3 h de exposição à luz UV-C.

Os resultados da Tabela 16 mostram que k_{app} , P_{AM} , e φ_{λ} seguem sempre o mesmo comportamento de magnitude numérica $KT > KT^* > TiO_2$. Portanto, o composto KT é mais eficaz na fotodegradação de AM nas condições testadas do que o KT^* e o TiO_2 livre. Essa diferença pode ser explicada pelo fato da fotocatalise ser um fenômeno de superfície e requerer o contato direto entre corante e o fotocatalisador.

Tabela 16 - Resultados do processo fotocatalítico de degradação do azul de metileno (AM).

Amostra	C (%) 1h	C (%) 2h	C (%) 3h	k_{app} (h^{-1})	Erro padrão	R^2	$P_{AM} \cdot 10^{-5}$ ($mol/m^2 \cdot h$)	$\varphi_{\lambda} \cdot 10^{-2}$ (%)
Fotólise	93,6	89,5	88,9	0,0039	0,00091	0,8801	-	0,053
TiO_2	90,1	49,2	29,1	0,412	0,00486	0,8805	16,546	0,549
KT	26,1	6,5	2,5	1,232	0,02867	0,9794	24.567	1.63
KT^*	34,8	24,6	22,2	0,502	0,03976	0,8107	19.172	0,684

Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Nota: Os resultados são relatados como “média \pm erro padrão” de duas determinações independentes.

Portanto, pode-se supor que KT^* tenha menos partículas de TiO_2 aderidas à sua superfície em relação a KT e, portanto, isso leva a um rendimento fotocatalítico intermediário. A Figura 66-c mostra a intensidade da cor das soluções após 3 h de exposição à luz. O efeito da fotodegradação da solução corante contendo KT é perceptível, e corrobora com os resultados apresentados na Tabela 16.