



SAMARA BOAVENTURA DE MORAES

**“POLIMERIZAÇÃO EM MASSA PARA A SÍNTESE DE
NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS USANDO HIDROXISSAIS
LAMELARES (HSLs)”**

CAMPINAS

2013



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**“POLIMERIZAÇÃO EM MASSA PARA A SÍNTESE DE
NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS USANDO
HIDROXISSAIS LAMELARES (HSLs)”**

Autora: Samara Boaventura de Moraes

Orientadora: Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Co-orientadora: Dra. Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi Machado

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA SAMARA
BOAVENTURA DE MORAES E ORIENTADA PELA PROFA.
DRA LILIANE MARIA FERRARESO LONA**

Assinatura do Orientador

Campinas

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M791p	Moraes, Samara Boaventura de, 1989- Polimerização em massa para a síntese de nanocompósitos poliméricos usando hidroxissais lamelares (HSLs) / Samara Boaventura de Moraes. -- Campinas, SP: [s.n.], 2013. Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona Coorientador: Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi Machado. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Materiais nanocompósitos poliméricos. 2. Poliestireno. 3. Compósitos poliméricos. 4. Nanocompósitos. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Machado, Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.
-------	---

Título em Inglês: Bulk polymerization to synthesize polymeric nanocomposites using layered hydrxide salts (LHS)

Palavras-chave em Inglês: Materials polymer nanocomposites, Polystyrene, Polymer composites, Nanocomposites

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora: Elizabeth Fátima de Souza, Maria Ingrid Rocha Barbosa

Data da defesa: 27-03-2013

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Samara Boaventura de Moraes e aprovada em 27 de março de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona



Profa. Dra. Elizabeth Fátima de Souza



Dra. Maria Ingrid Rocha Barbosa

Aos meus pais Mario e Elza e, aos meus
sobrinhos Renan e Andressa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à DEUS pela oportunidade concedida, e que na sua infinita bondade me deu a necessária coragem para atingir meu objetivo.

À Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona, por ter aceitado me orientar neste trabalho de mestrado, por toda a paciência, apoio e incentivo durante esse período. Pela amizade e confiança demonstrada ao longo de todo o trabalho.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e pela bolsa de mestrado concedida para desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Mario e Elza, por todo o carinho, pelo apoio, incentivo e confiança que sempre demonstraram.

As minhas irmãs Telma e Daniela, por estarem sempre ao meu lado, por me apoiarem e incentivarem. E ao meu cunhado Fabio, que é como um irmão, pela amizade.

Aos meus sobrinhos Andressa e Renan por serem pessoas tão especiais e que estão sempre torcendo por mim.

A minha avó Margarida por todo o carinho e incentivo, principalmente por me transmitir tanta força mesmo passando por um momento delicado.

Aos meus amigos do LASSPQ, Núria, Telma e Rodrigo, pela amizade, pelos momentos de descontração e por todo o conhecimento compartilhado, a ajuda de vocês foi de extrema importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço em especial ao Rodrigo Botan por toda a co-orientação neste trabalho, pelas dicas, pelos conselhos, enfim por toda a ajuda, sem essa ajuda esse trabalho não teria sido realizado.

A Paulinha pela ajuda na realização da síntese dos HSL's.

A Beth, minha orientadora da graduação, que sempre me incentivou, me apoiou, esteve presente em todos os momentos da minha formação. Agradeço principalmente pela amizade e por todos os conselhos.

A Tati pela amizade e por toda ajuda durante o trabalho.

Aos funcionários e professores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Ao pessoal do LRAC e da Central Analítica pelas análises.

A UNICAMP, em especial a Faculdade de Engenharia Química pela infraestrutura concedida para desenvolvimento do trabalho.

A todos que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

“Quando nada parecer dar certo, verei o cortador de pedras martelando sua rocha por cem vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada verei a pedra se abrindo em duas partes, e eu saberei que não foi aquela que conseguiu isto, mas todas as que vieram antes.”

(Jacob Rus)

RESUMO

O interesse pelos nanocompósitos de matriz polimérica tem crescido acentuadamente nos últimos anos, pois estes materiais apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, entre outras, quando comparados aos materiais convencionais. Entre os diferentes tipos de nanocompósitos de matriz polimérica, aqueles reforçados com compostos lamelares têm sido amplamente estudados. Os hidroxissais lamelares (HSLs) são exemplos de compostos lamelares e o estudo sobre estes materiais é um assunto novo. Trabalhos na literatura que envolvem os HSLs são relativamente escassos e a maioria está relacionada a sua síntese e caracterização estrutural. Neste trabalho foram sintetizados nanocompósitos de poliestireno utilizando hidroxissais lamelares como agente de reforço. Os nanocompósitos foram produzidos via polimerização *in situ* utilizando a polimerização em massa e diferentes frações mássicas de HSL. Foram produzidos HSLs intercalados com o ânion dodecilsulfato e o ânion laurato. O polímero puro foi caracterizado pelas análises de cromatografia de permeação em gel, análise gravimétrica, difração de raios-x, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e teste de inflamabilidade. Os hidroxissais lamelares foram caracterizados pelas técnicas de inchamento de Foster, difração de raios-x e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Os nanocompósitos poliméricos sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-x, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e teste de inflamabilidade. Foi escolhido um dos nanocompósitos sintetizados e foi realizada análise gravimétrica para avaliar a influência do HSL na conversão do polímero. Dentre as propriedades do material, os resultados obtidos mostram que os nanocompósitos sintetizados tendem a apresentar melhoras na inflamabilidade quando comparados ao polímero puro e, também apresentam temperatura final de degradação superior ao do poliestireno, além de não influenciarem significativamente na temperatura de transição vítrea do polímero.

Palavras-Chave: nanocompósitos poliméricos; poliestireno; hidroxissais lamelares.

ABSTRACT

Interest in the nanocomposite polymeric matrix has grown dramatically in recent years because these materials exhibit better mechanical and thermal properties, among others, when compared to conventional materials. Among the different types of nanocomposite polymeric matrix, those reinforced with layered compounds has been widely studied. The layered hydroxides salts (LHSs) are examples of layered compounds and the study of layered hydroxides salts is a new subject. Studies in the literature involving the LHSs are relatively scarce and most of them are related to their synthesis and structural characterization. In this work nanocomposites of polystyrene using layered hydroxides salts as a reinforcing agent were synthesized. The nanocomposites were produced via *in situ* bulk polymerization. Polymer nanocomposites were synthesized with different mass fractions of LHS. LHSs intercalated with dodecyl sulfate anion and laurate anion were produced. The pure polymer was characterized by analysis of gel permeation chromatography, gravimetric analysis, x-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric and flammability test. The layered hydroxides salts were characterized by swelling of Foster techniques, x-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. The synthesized polymer nanocomposites were characterized by x-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric and flammability test. One of the synthesized nanocomposites was chosen and gravimetric analysis was performed to assess the influence of LHS on the conversion of the polymer. Among the material properties, the results obtained show that the nanocompósito synthesized tend to have improved flammability compared to the pure polymer, and also present final temperature higher than the degradation of polystyrene, and do not significantly influence the glass transition temperature of the polymer.

Keywords: polymer nanocomposites; polystyrene; layered hydroxide salt.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Compostos lamelares	5
3.2. Hidroxissais lamelares	6
3.2.1. Hidroxinitrato de zinco	10
3.2.2. Hidroxinitrato de cobre	11
3.2.3. Métodos de sínteses de hidroxissais.....	12
3.3. Polímeros.....	13
3.3.1. Tipos de polimerização	15
3.3.2. Processos de síntese polimérica	16
3.3.3. Poliestireno	18
3.4. Nanocompósitos poliméricos	21
3.4.1. Modificação química da superfície do agente de reforço	22
3.4.2. Processos de síntese de nanocompósitos poliméricos	27
3.4.3. Morfologia dos nanocompósitos poliméricos.....	29
3.4.4. Propriedades e aplicações.....	30
3.5. Estado da arte	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Material	39
4.2. Síntese dos hidroxissais lamelares.....	41
4.3. Síntese do polímero e dos nanocompósitos	42
4.3.1. Purificação do monômero.....	42

4.3.2. Polimerização.....	43
4.4. Técnicas de caracterização.....	44
4.4.1. Teste de compatibilidade	45
4.4.2. Análise gravimétrica.....	45
4.4.3. Cromatografia de permeação em gel	46
4.4.4. Difração de raios-X	47
4.4.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	49
4.4.6. Análise Termogravimétrica.....	50
4.4.7. Calorimetria Exploratória Diferencial	50
4.4.8. Teste de inflamabilidade	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1. Teste de compatibilidade	53
5.2. Análise gravimétrica	56
5.3. Cromatografia de permeação em gel	59
5.4. Difração de raios-X	60
5.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	70
5.6. Análise termogravimétrica	78
5.7. Calorimetria exploratória diferencial.....	84
5.8. Teste de inflamabilidade	87
6. CONCLUSÕES.....	91
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	93
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Parâmetros utilizados para compostos lamelares.	5
Figura 3.2	Esquema da estrutura da brucita.	7
Figura 3.3	Classificação de Louër das estruturas Tipo I e II.	9
Figura 3.4	Estrutura do hidroxinitrato de zinco, visão lateral da lamela (a) e visão superior da lamela (b).	11
Figura 3.5	Estrutura do hidroxinitrato de cobre, visão lateral da lamela (a) e visão superior da lamela (b).	12
Figura 3.6	Reação entre o etileno e o benzeno para obter o etilbenzeno.	19
Figura 3.7	Reação de desidrogenação do etilbenzeno para obter o estireno.	19
Figura 3.8	Representação do esquema de polimerização do estireno.	20
Figura 3.9	Representação da estrutura química do surfactante (a) dodecilsulfato de sódio, (b) dodecilbenzenosulfato de sódio, (c) laurilsulfoacetato de sódio e (d) nonilfenolsulfato de sódio.	24
Figura 3.10	Representação esquemática do arranjo dos surfactantes entre as lamelas do composto lamelar: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) monocamada do tipo parafínico e (d) bicamada do tipo parafínico.	25
Figura 3.11	Representação esquemática do arranjo dos surfactantes entre as lamelas do composto lamelar sugerido por Vaia <i>et al.</i> (1994): (a) moléculas curtas, (b) moléculas de comprimento intermediário e (c) moléculas longas.	26
Figura 3.12	Esquema do mecanismo modificação/polimerização dos nanocompósitos.	26
Figura 3.13	Esquema da estratégia de síntese de nanocompósitos, (I) mistura simples entre polímero e agente de reforço (II) intercalação do polímero a partir de uma solução (III) polimerização intercalativa <i>in situ</i>	28
Figura 3.14	Representação dos tipos de morfologia apresentada pelos nanocompósitos poliméricos.	29

Figura 3.15	Representação dos ganhos de propriedades dos nanocompósitos: (a) propriedade mecânica, (b) propriedade de barreira e (c) retardante a chama.	31
Figura 4.16	Representação da fórmula estrutural do iniciador TBEC.	40
Figura 4.17	Esquema experimental utilizado para a síntese dos HSL's.	41
Figura 4.18	Esquema da etapa de lavagem do monômero (estireno).	43
Figura 4.19	Ampolas, contendo a solução, conectadas nas mangueiras da linha de vácuo.	44
Figura 4.20	Difração de raios-X.	48
Figura 4.21	Esquema do teste de inflamabilidade realizado.	52
Figura 5.22	Fotografias dos resultados do teste de compatibilidade do HSL Zn SDS em (a) estireno e (b) água.	53
Figura 5.23	Fotografias dos resultados do teste de compatibilidade do HSL Zn Ác. Láurico em (a) estireno e (b) água.	54
Figura 5.24	Fotografias dos resultados do teste de compatibilidade do HSL Cu SDS em (a) estireno e (b) água.	55
Figura 5.25	Curva de conversão do poliestireno puro, à 125 °C, $[I] = 0,0029$ mol/L.	56
Figura 5.26	Comparação entre os resultados obtidos na conversão do polímero puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS.	57
Figura 5.27	Perfil da massa molar numérica (M_n) versus a conversão.	59
Figura 5.28	Perfil de polidispersidade versus conversão.	60
Figura 5.29	Difratograma do hidroxinitrato de zinco.	61
Figura 5.30	Difratograma do hidroxidodecilsulfato de zinco.	61
Figura 5.31	Difratograma do hidroxilaurato de zinco.	62
Figura 5.32	Difratograma do hidroxiacetato de cobre.	64
Figura 5.33	Difratograma do hidroxidodecilsulfato de cobre.	64
Figura 5.34	Difratograma do poliestireno puro.	66

Figura 5.35	Difratograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn SDS 1,0%; (b) PS HSL Zn SDS 2,0% e (c) PS HSL Zn SDS 3,0%.	67
Figura 5.36	Difratograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn Ác. Láurico 1,0%; (b) PS HSL Zn Ác. Láurico 2,0% e (c) PS HSL Zn Ác. Láurico 3,0%. ..	68
Figura 5.37	Difratograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Cu SDS 1,0%; (b) PS HSL Cu SDS 2,0% e (c) PS HSL Cu SDS 3,0%.	69
Figura 5.38	Espectro de infravermelho do hidroxinitrato de zinco.	70
Figura 5.39	Espectro de infravermelho do hidroxidodecilsulfato de zinco.	71
Figura 5.40	Espectro de infravermelho do hidroxilaurato de zinco.	72
Figura 5.41	Espectro de infravermelho do hidroxiacetato de cobre.	73
Figura 5.42	Espectro de infravermelho do hidroxidodecilsulfato de cobre.	73
Figura 5.43	Espectro de infravermelho do poliestireno puro.	74
Figura 5.44	Espectros de infravermelho dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn SDS 1,0%; (b) PS HSL Zn SDS 2,0% e (c) PS HSL Zn SDS 3,0%.	75
Figura 5.45	Espectros de infravermelho dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn Ác. Láurico 1,0%; (b) PS HSL Zn Ác. Láurico 2,0% e (c) PS HSL Zn Ác. Láurico 3,0%.	76
Figura 5.46	Espectros de infravermelho dos nanocompósitos (a) PS HSL Cu SDS 1,0%; (b) PS HSL Cu SDS 2,0% e (c) PS HSL Cu SDS 3,0%.	77
Figura 5.47	Termograma do poliestireno puro.	78
Figura 5.48	Termograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn SDS 1,0%; (b) PS HSL Zn SDS 2,0% e (c) PS HSL Zn SDS 3,0%.	79
Figura 5.49	Termograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn Ác. Láurico 1,0%; (b) PS HSL Zn Ác. Láurico 2,0% e (c) PS HSL Zn Ác. Láurico 3,0%. .	81
Figura 5.50	Termograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Cu SDS 1,0%; (b) PS HSL Cu SDS 2,0% e (c) PS HSL Cu SDS 3,0%.	82
Figura 5.51	Curva de DSC do poliestireno puro.	84
Figura 5.52	Curva de DSC dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS 1,0%; PS HSL Zn SDS 2,0% e PS HSL Zn SDS 3,0%.	85

Figura 5.53	Curva de DSC dos nanocompósitos PS HSL Zn AL 1,0%; PS HSL Zn AL 2,0% e PS HSL Zn AL 3,0%.	86
Figura 5.54	Curva de DSC dos nanocompósitos PS HSL Cu SDS 1,0%; PS HSL Cu SDS 2,0% e PS HSL Cu SDS 3,0%.	86
Figura 5.55	Resultado do teste de inflamabilidade do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS.	88
Figura 5.56	Resultado do teste de inflamabilidade do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn Ác. Láurico.	89
Figura 5.57	Resultado do teste de inflamabilidade do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Cu SDS.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Alguns tipos de polímeros e suas principais aplicações.	14
Tabela 3.2	Exemplificação do esquema cinético envolvido na poliadição.	15
Tabela 3.3	Algumas propriedades do estireno, à temperatura ambiente.	20
Tabela 3.4	Distribuição de artigos publicados envolvendo as palavras chave: nanocompósitos mais polímero mais (vide tabela), no site de busca ISI.	32
Tabela 4.5	Algumas propriedades do iniciador TBEC, à temperatura ambiente. ...	40
Tabela 4.6	Parâmetros de injeção para processamento dos corpos de prova.	52
Tabela 5.7	Resultados de conversão, obtidos através da análise gravimétrica do polímero puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS 1,0, 2,0 e 3,0%.	58
Tabela 5.8	Valores do espaçamento basal e espaçamento interlamelar do HNZ, HSL Zn SDS e do HSL Zn Ác. Láurico sintetizados.	63
Tabela 5.9	Valores do espaçamento basal e espaçamento interlamelar do HAc e do HSL Cu SDS sintetizados.	65
Tabela 5.10	Tamanhos dos cristalitos dos HSLs, calculados calculados através da equação de Debye-Scherrer.	66
Tabela 5.11	Temperaturas de decomposição do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS em três diferentes pontos de comparação.	80
Tabela 5.12	Temperaturas de decomposição do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn Ác. Láurico em três diferentes pontos de comparação.	81
Tabela 5.13	Temperaturas de decomposição do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Cu SDS em três diferentes pontos de comparação.	83

SIGLAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HAc – Hidroxiacetato de cobre

HNZ – Hidroxinitrato de zinco

HSL – Hidroxissal lamelar

HSL Cu SDS – Hidroxidodecilsulfato de cobre

HSL Zn AL – Hidroxilaurato de zinco

HSL Zn SDS – Hidroxidodecilsulfato de zinco

GPC – Cromatografia de permeação em gel

PS – Poliestireno

PS HSL Cu SDS – Nanocompósito hidroxidodecilsulfato de cobre

PS HSL Zn AL – Nanocompósito hidroxilaurato de zinco

PS HSL Zn SDS – Nanocompósito hidroxidodecilsulfato de zinco

SDS – Dodecil sulfato de sódio

TBEC – Tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetraidrofurano

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma das áreas mais investigadas e estudadas nos dias atuais, sendo desenvolvida em basicamente todas as áreas técnicas, como por exemplo, materiais, biomédica, eletrônica, entre tantas outras. Para que uma pesquisa englobe a nanotecnologia, pelo menos um dos componentes em estudo deve apresentar uma dimensão entre 1 – 100 nm (MEDEIROS *et al.*, 2006).

No campo de ciência e tecnologia de polímeros, a nanotecnologia está presente nos biomateriais, fármacos, catalisadores de células de combustível poliméricos, impressão litográfica, nanocompósitos e outros (PAUL & ROBESON, 2008).

Os nanocompósitos são materiais que surgiram para superar as limitações apresentadas pelos compósitos. Eles apresentam propriedades superiores em relação aos compósitos convencionais. Podem ser classificados de diversas maneiras diferentes de acordo com sua matriz, sendo nanocompósitos de matriz metálica, nanocompósito de matriz cerâmica e nanocompósito de matriz polimérica (CAMARGO *et al.*, 2009).

Em escala nanométrica, as interações na interface entre matriz/reforço tendem a aumentar, fazendo com que haja um aumento nas propriedades do material (CAMARGO *et al.*, 2009).

O surgimento dos nanocompósitos poliméricos deu-se no final da década de 80, quando a Toyota produziu um nanocompósito termoplástico de poliamida 6 e argilas organofílicas. Este material apresentou melhores propriedades mecânicas, físicas e térmicas. A partir de então, foi despertado o interesse de outras companhias em desenvolver novos tipos de nanocompósitos (OKADA *et al.*, 1988).

Outro fator importante nos nanocompósitos poliméricos é que se conseguem excelentes resultados com pequenos teores de carga de agente de reforço (< 5%).

Nos últimos anos, o interesse pelos nanocompósitos de matriz polimérica vem crescendo acentuadamente. Entre os diferentes tipos de nanocompósitos de matriz polimérica, aqueles reforçados com compostos lamelares são particularmente interessantes e têm sido amplamente estudados nos últimos anos, pois têm mostrado

os melhores ganhos de propriedades e apresentam versatilidade para serem modificados mediante reações de intercalação (MARANGONI, 2009).

Polímeros de uso geral, como o poliestireno, polietileno, polipropileno, entre outros, muito utilizados em aplicações de baixo custo são caracterizados por apresentarem facilidade em seu processamento, além de baixo nível de exigência mecânica. A produção de nanocompósitos desses polímeros é uma maneira de agregar valor a estes materiais, melhorando suas propriedades mecânicas, térmicas e físicas (ANADÃO *et al.*, 2011).

Diversos métodos experimentais têm sido utilizados na síntese de nanocompósitos poliméricos, os mais importantes são: polimerização intercalativa *in situ*; intercalação do polímero a partir da solução; mistura direta do polímero e das partículas; processo sol-gel (CAMARGO *et al.*, 2009).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os hidroxissais lamelares (HSLs) são exemplos de reforços estudados para síntese de nanocompósitos poliméricos. Neste trabalho foi realizada a síntese de nanocompósito polimérico utilizando os hidroxissais lamelares como reforço.

Trabalhos em literatura envolvendo HSLs são relativamente escassos, sendo que a maioria se refere à síntese e à caracterização estrutural. A aplicação dessas matrizes hóspedes lamelares tem sido pouco explorada.

A estrutura de HSLs deriva da estrutura da brucita, em que uma fração do grupo hidróxido estrutural é substituída por moléculas de água e ânions, resultando em compostos com a fórmula $M(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m}.nH_2O$ (ARIZAGA, 2008).

Entre as propriedades que se destacam para os HSLs estão: a formação de filmes epitaxiados, a capacidade de magnetização e de troca iônica, o que fazem deles candidatos a matrizes hóspedes em reações de intercalação. Atualmente estes materiais são de grande interesse para a ciência e a tecnologia (ARIZAGA *et al.*, 2007).

Devido à natureza inorgânica e hidrofílica dos HSLs, a interação com a matriz polimérica pode ser dificultada. Portanto, faz-se necessária uma modificação orgânica dos HSLs para torná-los hidrofóbicos e com caráter orgânico. A intercalação de ânions orgânicos na estrutura do HSL faz com que aumente o espaçamento interlamelar do mesmo e diminui as interações entre as lamelas adjacentes do HSL, facilitando assim a

inserção do polímero entre as camadas do HSL (VAIA *et al.*, 1994; AVALOS *et al.*, 2008; LEITE *et al.*, 2011).

Neste trabalho foi realizada uma investigação da síntese *in situ* de nanocompósitos poliméricos de estireno utilizando HSL como reforço, sendo o estudo da síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno com HSLs inédito, não há na literatura trabalhos referentes a este assunto. Com este trabalho se pretende contribuir para o conhecimento dos ganhos ou não das propriedades do material quando este reforço é utilizado.

Foram realizadas análises de difração de raio-X (DRX) para avaliar a cristalinidade das estruturas e, mostrar a modificação química nos HSLs através do aumento do espaçamento basal e a dispersão do HSL no nanocompósito; espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras; análise termogravimétrica (TGA) para verificar a temperatura de decomposição do material; análise gravimétrica para verificar possível interferência da presença do HSL na conversão do polímero; cromatografia de permeação em gel (GPC) para avaliar a massa molar do polímero puro; calorimetria exploratória diferencial (DSC) para verificar a temperatura de transição vítrea (Tg) do material e teste de inflamabilidade para avaliar a resistência a chama (antichama).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o de explorar a síntese de nanocompósitos de poliestireno reforçados com hidroxissais lamelares.

Os objetivos específicos são:

- síntese do poliestireno puro, para posterior comparação com os nanocompósitos;
- síntese de dois tipos de HSLs intercalados com dodecilsulfato de sódio, hidroxinitrato de zinco e hidroxiacetato de cobre;
- síntese do hidroxinitrato de zinco intercalado com ácido láurico;
- síntese dos nanocompósitos (PS HSL Zn SDS; PS HSL Zn Ác. Láurico e PS HSL Cu SDS) com diferentes teores de material inorgânico (1,0%; 2,0% e 3,0%);
- caracterização do polímero puro por cromatografia de permeação em gel (GPC);
- caracterização dos HSLs, polímero puro e dos nanocompósitos pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e teste de inflamabilidade;
- comparar os resultados obtidos, através das técnicas de caracterização utilizadas, entre o polímero puro e os nanocompósitos;
- investigar o ganho ou não nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos quando este reforço é utilizado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compostos lamelares

Compostos lamelares correspondem a um tipo de material no qual os cristais são construídos por empilhamento de unidades bidimensionais ligadas entre si através de forças fracas do tipo van der Waals. A região das lamelas em que estão presentes as forças fracas é conhecida como espaço interlamelar (Figura 3.1) (ARIZAGA *et al.*, 2007; LERF, 2004).

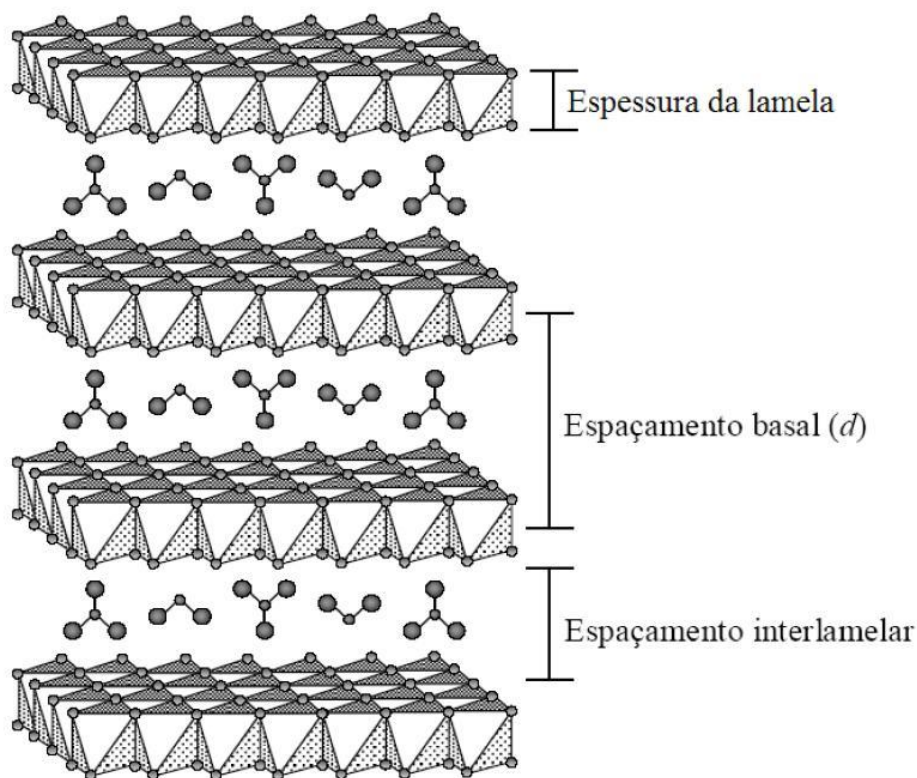


Figura 3.1 – Parâmetros utilizados para compostos lamelares. Adaptado de: MARANGONI, 2009.

A distância basal ou espaçamento basal (d), conhecida como a distância entre os centros de duas lamelas consecutivas e a distância interlamelar ou espaçamento interlamelar (l), conhecida como a distância entre as superfícies de lamelas adjacentes,

representadas na Figura 3.1, são dois conceitos de extrema importância em compostos lamelares (MARANGON, 2008).

Os exemplos mais simples de compostos lamelares são grafite e hidróxidos de metais alcalino-terrosos ou de transição. Há também estruturas complexas como é o caso dos HDLs e os HSLs.

Esta classe de compostos tem despertado interesse, uma vez que é suscetível a sofrer processos de intercalação, podendo reter espécies químicas, como por exemplo, cátions, ânions e até mesmo macromoléculas, nos espaços entre as lamelas, sendo que esta modificação pode ser controlada, a fim de se obter a composição desejada (ARIZAGA, 2008; KRYSZEWSKI, 2000). O motivo principal pelo interesse nas reações de intercalações está no fato de que elas modificam as propriedades do material formado, como por exemplo, as propriedades físicas (CARDOSO & GUSHIKEM, 2005).

Os compostos lamelares podem ser classificados, de acordo a distribuição de cargas elétricas nas lamelas, de três maneiras diferentes: lamelas carregadas positivamente (trocadores de ânions); lamelas carregadas negativamente (trocadores de cátions) e lamelas neutras (CURSINO, 2010; MARANGONI, 2009).

Em muitos casos, as lamelas possuem cargas elétricas devido a uma substituição isomórfica de íons de cargas diferentes na rede. Para alcançar a neutralidade eletrônica da estrutura, os chamados íons de compensação ocupam a região interlamelar. Esses íons de compensação são íons com carga contrária, normalmente solvatados por água ou outras moléculas polares (PERGHER *et al.*, 1999).

Dentre as lamelas carregadas positivamente se encontram os HSLs, que serão abordados com mais ênfase no item 3.2. deste trabalho.

3.2. Hidroxissais lamelares

A estrutura dos HSLs derivam da estrutura da brucita, que é constituída pelo hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$), pertencente ao grupo de hidróxidos simples (RADHA *et al.*, 2003; RAMESH *et al.*, 2003).

Na Figura 3.2 pode ser observado o esquema da estrutura da brucita. A brucita apresenta centros octaédricos com cátions Mg^{2+} , possuindo ânions hidroxila em seus vértices. Os octaedros se ligam pelas arestas formando o empilhamento dessas lamelas, gerando uma estrutura lamelar neutra, que se mantém ligada através de ligações tipo ponte de hidrogênio (ARIZAGA, 2008).

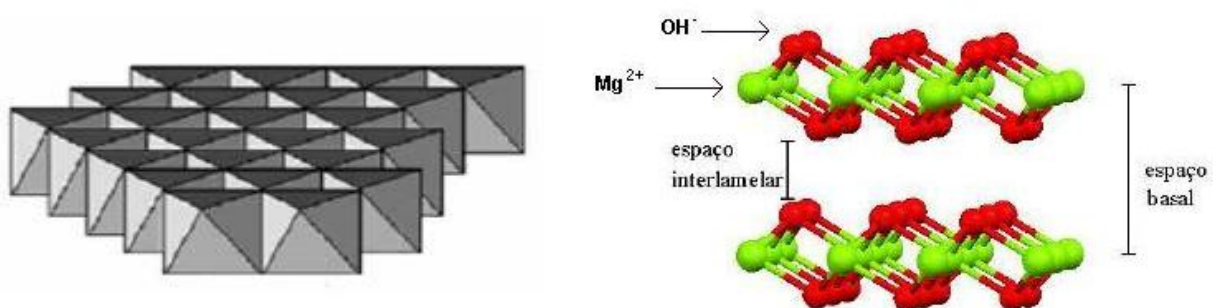
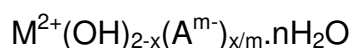


Figura 3.2 – Esquema da estrutura da brucita (CURSINO, 2010; SANTOS, 2007).

A estrutura da brucita pode sofrer modificações, se ocorrer a substituição dos íons Mg^{2+} por íons divalentes, como por exemplo, Zn^{2+} , Cu^{2+} , entre outros, e/ou a substituição parcial dos íons OH^- por íons, como por exemplo, o NO_3^- , acetato, CO_3^{2-} ou até mesmo a água. Essa modificação gera os hidroxissais lamelares (ARÍZAGA, 2008).

Os HSLs podem ser representados pela seguinte fórmula geral:

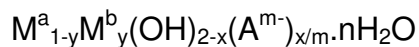


onde,

M^{2+} - é um cátion metálico com carga 2+;

A^{m-} - é um ânion com mesma carga que o íon hidroxila e diâmetro parecido.

Os HSLs podem conter também dois tipos de cátions nos sítios octaédricos, formando compostos chamados de hidroxissais duplos (HSD), representado pela seguinte fórmula geral:



onde,

M^a e M^b – são cátions divalentes;

A^{m-} - é um ânion com mesma carga que o íon hidroxila e diâmetro parecido.

Analisando-se as estruturas de HSLs de acordo com as possibilidades de arranjos de cátions, grupos hidróxidos, contraíons e água, verificou-se que na verdade, elas se restringem a apenas duas estruturas principais. Os modelos teóricos para classificação destas estruturas foram propostos por Louër *et al.* (1973) baseados em características de hidróxidos nitrato de níquel e zinco, sendo também válidos para outros hidroxissais, em que os cátions divalentes possuem raios atômicos similares (Figura 3.3). A estrutura Tipo I da Figura 3.3 inclui HSLs que possuem camadas principais formadas por centros de metal apenas coordenados em um arranjo octaédrico e os contraíons estão diretamente coordenados com o metal. Neste grupo se encontram hidroxinitrato de cobre ($Cu_2(OH)_3NO_3$), hidroxinitrato de níquel ($Ni_2(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) e hidroxinitrato de zinco ($Zn_2(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$).

A estrutura do Tipo II também possui camadas principais octaédricas, mas uma fração dos íons metálicos está disposta em sítios tetraédricos localizados em ambos os lados da camada principal. A base da porção tetraédrica dos grupos hidróxidos com a camada octaédrica e o vértice podem ser ocupados tanto por contraíons ou por moléculas de água.

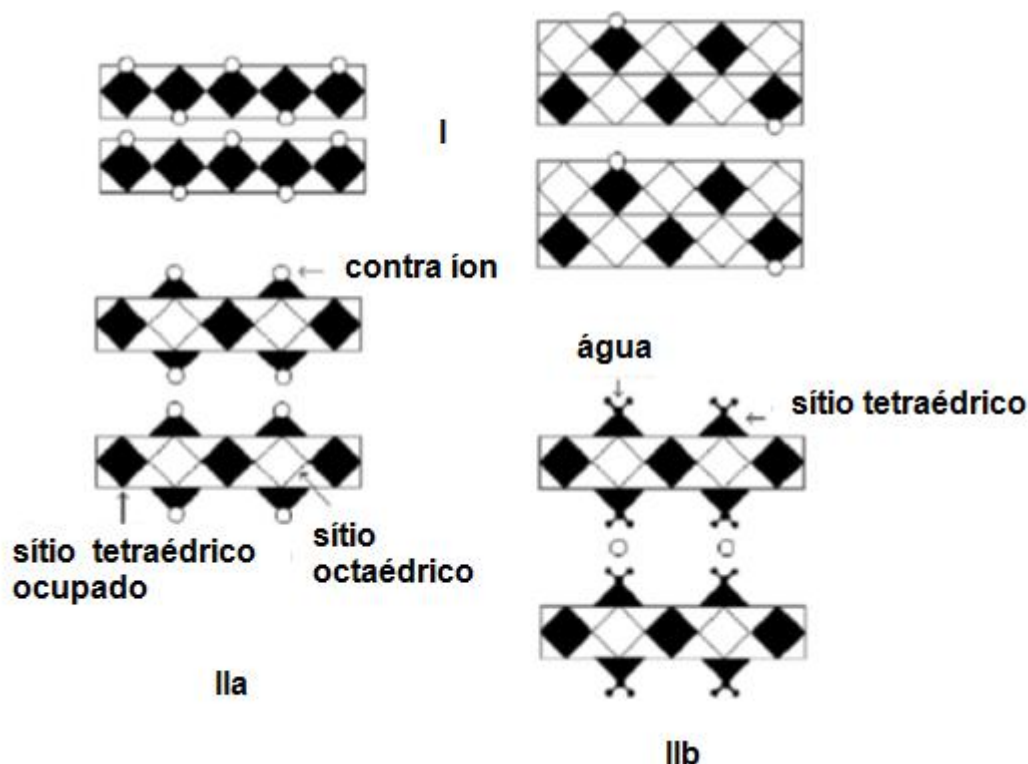


Figura 3.3 – Classificação de Louër das estruturas Tipo I e II. Adaptado de Louër *et al.* 1973.

Para explicar a presença de contraíons na estrutura de HSLs, Rajamathi e Kamath (2001) descreveram dois mecanismos para a incorporação de nitrato em uma matriz de hidróxido de cobalto. O primeiro corresponde a uma substituição parcial simples do hidróxido por nitrato, seguida por coordenação do cátion como encontrado na estrutura do Tipo I. A segunda possibilidade se refere à incorporação de íons nitrato nos espaços interlamelar. Neste caso, os grupos hidróxidos permanecem nos sítios originais, mas podem ser parcialmente protonados como mostra a reação representada pela Equação 01:



A substituição parcial do M^{2+} octaédricamente coordenado para sítios tetraédricos pode ocorrer formando estruturas do Tipo II de maneira que a carga fique

na unidade $[M^{octa}_{1-x}M^{tetra}_{2x}(OH)_{2-x}(H_2O)_x]^{2x+}$. No caso dos íons metálicos com mais de um estado de oxidação, como o cobalto, uma oxidação parcial pode ocorrer, levando à formação de uma estrutura tipo hidrotalcita.

HSLs podem ser incorporados em matrizes poliméricas e considerando a versatilidade do espaço entre camadas do polímero, os íons ou moléculas podem ser intercalados nestas camadas conferindo diferentes características às matrizes.

3.2.1. Hidroxinitrato de zinco

O hidroxinitrato de zinco pode ser considerado como uma variação estrutural do hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) cuja estrutura apresenta lamela semelhante à do mineral brucita (MARANGONI, 2009).

A estrutura do hidroxinitrato de zinco apresenta os átomos de zinco (Zn) em posições tetraédricas e octaédricas (ALLMANN, 1986, *apud* THOMAS & RAJAMATHI, 2011; STÄHLIN & OSWALD, 1970). Nos sítios octaedros ocupados por íons Zn^{2+} há octaedros vazios que são preenchidos por sítios tetraédricos que se coordenam acima e abaixo dos octaedros vazios da lamela. Essa conformação estrutural faz com que a lamela apresente carga residual positiva (DRITS & BOOKIN, 2006). Para compensar a carga residual positiva, ânions são acomodados em seu espaço interlamelar (THOMAS & RAJAMATHI, 2011).

A estrutura lamelar desse composto é mantida por ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio do íon nitrato com moléculas de água e com as hidroxilas da lamela, pois os íons nitrato (NO_3^-) não se coordenam diretamente com os íons Zn^{2+} tetraédrico ou octaédrico (STÄHLIN & OSWALD, 1970).

O hidroxinitrato de zinco apresenta espaçamento basal de 0,9 nm (STÄHLIN & OSWALD, 1970).

HSLs com estruturas semelhantes a do hidroxinitrato de zinco são hidroxinitrato de cobalto ($Co_7(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$) (LAGET *et al.*, 1996) e hidroxissulfato de zinco ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$) (BOSHKOV *et al.*, 2005).

Na Figura 3.4 está representada a estrutura do hidroxinitrato de zinco.

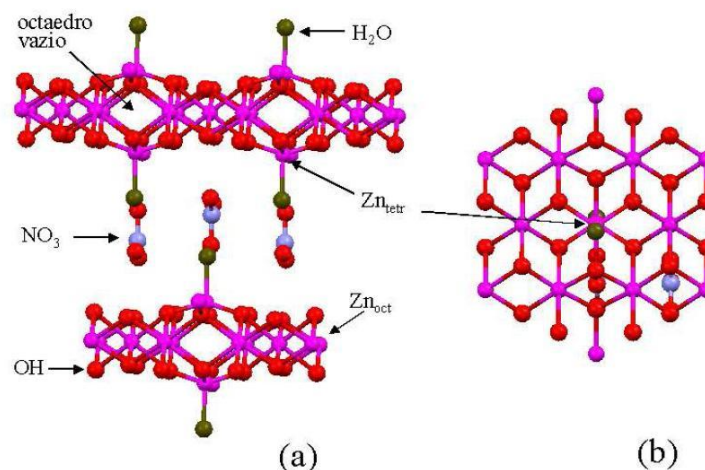


Figura 3.4 – Estrutura do hidroxinitrato de zinco, (a) visão lateral da lamela e (b) visão superior da lamela (CURSINO, 2010).

3.2.2. Hidroxinitrato de cobre

O hidroxinitrato de cobre é encontrado na natureza na forma do mineral gerhardita, em sua forma natural possui estrutura ortorrômbica e quando produzido em laboratório possui estrutura monocíclica (GUILLOU *et al.*, 1994).

Na estrutura do hidroxinitrato de cobre a lamela principal é do tipo brucita, na qual os íons de cobre (Cu²⁺) estão presentes nos centros dos octaedros (ARÍZAGA, 2008).

Unidades [Cu(OH)_{1.5}ONO_{0.5}]²⁺ pseudo-hexagonais formam a estrutura das lamelas e as unidades distorcidas dos poliedros favorecem a estabilização energética pelo efeito Jahn-Teller (ATANASOV *et al.*, 1995).

HSLs com estruturas semelhantes a do hidroxinitrato de cobre são hidroxinitrato de zinco (Zn₃(OH)₄(NO₃)₂) (ATANASOV *et al.*, 1995), hidroxinitrato de níquel (Ni₂(OH)₃NO₃) (NEWMAN & JONES, 1999), hidroxinitrato de cobalto (Co₂(OH)₃NO₃), hidroxidodecilsulfato de cobalto (Co₂(OH)₃C₁₂H₂₅SO₄⁻), hidroxiacetato de cobalto (Co₂(OH)₃CH₃COO) (LAGET *et al.*, 1996) e hidroxinitrato de cádmio (Cd(OH)NO₃.H₂O) (PADESTE *et al.*, 1992).

A Figura 3.5 ilustra esquematicamente a estrutura do hidroxinitrato de cobre.

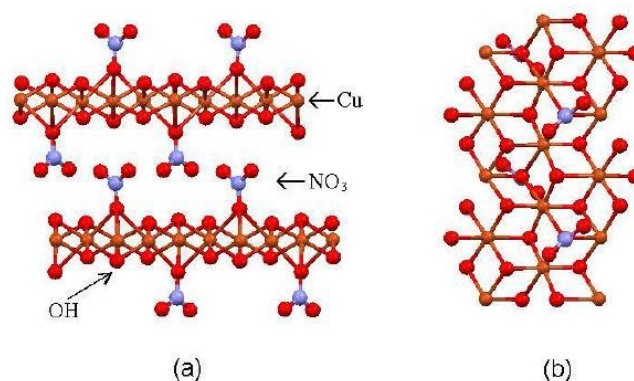


Figura 3.5 – Estrutura do hidroxinitrato de cobre, (a) visão lateral da lamela e (b) visão superior da lamela (CURSINO, 2010).

3.2.3. Métodos de sínteses de hidroxissais

Os métodos mais comuns para síntese de HSLs disponíveis em literatura estão descritos a seguir.

a) Hidratação de óxido mais sal

Este método consiste na decomposição de um sal hidratado do metal de interesse em presença de um óxido metálico do mesmo sal, sendo que o óxido tem função de agente hidrolisante. O ânion intercalado no hidroxissal é o ânion do sal utilizado (ROUBA *et al.*, 1995; TAGAYA *et al.*, 2000).

b) Sal mais ureia

Este método consiste na reação de hidrólise da ureia na presença de uma solução do sal desejado. Com a solução em meio básico, os íons metálicos irão precipitar de forma lenta e controlada na forma do hidroxissal (HENRIST *et al.*, 2003; STÄHLIN & OSWALD, 1971).

c) Sal mais base

Este método consiste em precipitar o hidroxissal partindo de uma solução que contém o sal desejado por adição de uma base. Este procedimento é o mais utilizado na síntese dos HSLs (HENRIST *et al.*, 2003; NEWMAN & JONES, 1999).

3.2.4. Aplicações dos hidroxissais lamelares

Baseado nas características apresentadas pelos HSLs, estes materiais podem ser aplicados em diversas áreas. Algumas aplicações encontradas em literatura para os HSLs são: retenção seletiva de ânions (TAGAYA *et al.*, 2000); incorporação topotática de cátions divalentes (STÄHLIN & OSWALD, 1971); precursores de óxidos metálicos (AUDEBRAND *et al.*, 1998); agente anticorrosão (BOSHKOV *et al.*, 2005; LIGIER *et al.*, 1999; BERGER *et al.*, 2004, *apud* ARÍZAGA *et al.*, 2007); molde para nanopartículas metálicas (MARANGONI, 2005); aditivo em polímeros (KANDARE *et al.*, 2006b), entre outras.

Muitas dessas aplicações citadas acima são compatíveis com o desenvolvimento de compósitos, incluindo os nanocompósitos poliméricos (ARÍZAGA *et al.*, 2007).

3.3. Polímeros

A palavra polímero tem origem grega e significa poli (muitas) mais mero (partes), ou seja, muitas partes, sendo exatamente isso um polímero: a repetição de várias unidades (poli) de um tipo de composto químico (mero). A polimerização é o processo na qual as várias unidades de repetição (monômeros) reagem para formar um polímero (FERNANDES & LONA, 2002).

Os polímeros estão inclusos entre as macromoléculas, e são caracterizados por seu tamanho, elevada massa molar, podendo ser material orgânico.

Todo polímero é uma macromolécula, mas nem toda macromolécula é um polímero, uma vez que uma macromolécula não necessariamente apresenta uma unidade de repetição (CANEVAROLO, 2006; MANO & MENDES, 1999).

Esta classe de compostos químicos exerceu e exerce importante influência em nossa civilização e estão inclusos entre os mais antigos materiais utilizados pelo homem, como a madeira (celulose), os cereais (amido), algodão (celulose), entre outros (MARINHO, 2005).

Nos dias atuais existe uma grande quantidade no mercado de diferentes tipos de polímeros, obtidos de diferentes compostos químicos.

Os principais exemplos de polímeros são: polietileno, polipropileno, poliestireno, borracha estireno-butadieno, polibutadieno, poli(metacrilato de metila), poli(acetato de vinila), poli(cloreto de vinila), nylon 6,6, poli (tereftalato de etileno), policarbonatos e resinas epóxi (MANO, 1991; MANO & MENDES, 1999; MARINHO, 2005).

O polímero utilizado neste trabalho foi o poliestireno, suas características e propriedades estão detalhadas no item 3.3.3. deste trabalho.

As aplicações atribuídas aos polímeros são diversas, sendo que cada polímero apresenta uma ou mais aplicação de acordo com suas propriedades.

A Tabela 3.1 apresenta vários exemplos de polímeros e suas aplicações.

Tabela 3.1 – Alguns tipos de polímeros e suas principais aplicações

Poliestireno	Escovas, utensílios domésticos, embalagem de equipamentos, pranchas flutuadoras.
Polietileno	Embalagens, utensílios domésticos, material hospitalar, fitas para lacre de embalagens.
Polipropileno	Parachoques de carros, sacaria, carpetes, recipientes, seringas de injeção descartáveis.
Poli(acetato de vinila)	Tintas de parede, adesivos para papel, revestimentos.
Poli(metacrilato de metila)	fibras ópticas, painéis, luminárias, calotas e janelas de aviões, lanternas de carros.
Poli(ftalato-maleato de propileno) estirenizado	Cascos de barco, carrocerias de carro esportivo, bandejas, piscinas, móveis, painéis.
Poliuretanos	Solados e saltos de calçado, estofamento de móveis e veículos, roupas isolantes.
Poli(tereftalato de etileno)	Embalagens, componentes elétricos, limpadores de parabrisa, fibras têxteis.
Policarbonato	Placas resistentes ao impacto, janelas de segurança, cabines de proteção, talheres.
Poliamidas alifáticas	Ventiladores para motor, fios de pescar, rodas de bicicleta, malhas para meias e roupas.
Poli(tetraflúor-etileno)	Torneiras, revestimentos antiaderentes em painéis, fitas de vedação, selos mecânicos.
Copolímero de butadieno e estireno	Pneumáticos e artefatos.
Poli(álcool vinílico)	Espessante em loções, xampus, emulsões aquosas, banhos para acabamento.

Fonte: MANO & MENDES, 1999; MANO, 1991.

3.3.1. Tipos de polimerização

Existem dois tipos de reação, nas quais as reações de polimerização podem ser classificadas, que são as reações de polimerização de poliadição ou polimerização em cadeia e a polimerização de policondensação ou polimerização em etapas.

Neste trabalho será feita uma breve descrição da polimerização de adição, uma vez que foi a utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

Polimerização de adição

A polimerização de poliadição consiste em três processos cinéticos: iniciação, propagação e terminação. Uma das principais características deste tipo de polimerização é a necessidade de um iniciador no meio reacional, uma vez que o simples fato dos monômeros estarem em contato não é suficiente para que ocorra a polimerização (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006).

O termo poliadição é utilizado devido ao fato dos monômeros serem adicionados a cadeia polimérica em crescimento um por vez.

A Tabela 3.2 apresenta uma exemplificação do esquema dos processos cinéticos envolvidos na poliadição. A primeira etapa é denominada iniciação, nesta etapa ocorre a geração de espécies ativas do iniciador. A etapa seguinte é a propagação, na qual ocorre a reação entre monômero e iniciador e por fim, a ultima etapa é a terminação, no qual os sítios reativos são desativados (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006; MANO & MENDES, 1999).

Tabela 3.2 – Exemplificação do esquema cinético envolvido na poliadição.

Iniciação	$I \rightarrow I^*$
	$I^* + M \rightarrow IM^*$
Propagação	$IM^* + nM \rightarrow IM_nM^*$
Terminação	$IM_nM^* + IM_mM^* \rightarrow IM_{n+1} + IM_{m+1}$

Fonte: COUTINHO & OLIVEIRA, 2006.

As principais características da poliadição são:

- não há formação de sub-produtos;

- reação em cadeia;
- centro ativo é uma insaturação;
- velocidade de reação rápida, formação imediata de polímeros;
- alta grau de polimerização;
- altas massas molares desde o início da reação;
- normalmente produz cadeia carbônica;
- há necessidade de iniciador;
- mecanismo homolítico, heterolítico ou por coordenação.

Exemplos de polímeros obtidos por poliadição são: poliestireno e polipropileno.

A iniciação em poliadição pode ser feita de três maneiras diferentes: iniciação via radicais livres, iniciação iônica e iniciação por coordenação.

Neste trabalho foi utilizada a iniciação via radicais livres. Neste tipo de iniciação as espécies ativas são radicais livres, gerados na etapa de iniciação. Esses radicais livres se ligam ao monômero gerando o primeiro radical que participará da etapa de propagação. Os radicais livres são espécies eletricamente neutras. A maioria dos monômeros pode polimerizar via radicais livres (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006).

3.3.2. Processos de síntese polimérica

Em qualquer sistema químico, a etapa de preparação exige uma série de fatores que precisam ser considerados para que seja possível obter rendimentos satisfatórios dos produtos. Os polímeros não são diferentes, assim como os outros compostos químicos, exigem conhecimento das características físicas e químicas do material para poder avaliar a rota sintética e as condições experimentais mais apropriadas.

As principais técnicas empregadas em polimerização são: polimerização em massa, polimerização em solução, polimerização em lama, polimerização em emulsão, polimerização em suspensão, polimerização interfacial e polimerização em fase gasosa (KIPARISSIDES, 1996; MANO & MENDES, 1999).

Neste trabalho foi utilizada a polimerização em massa, que será abordada com mais ênfase a seguir.

Polimerização em massa

O processo de polimerização em massa é o método mais simples de polimerização. Utiliza monômero e iniciador, sem adicionar nenhum solvente ao reator. A reação se inicia com o aquecimento, podendo ser verificada pelo aumento de viscosidade do meio. Ocorre em meio homogêneo e não há formação de subprodutos no meio reacional. A iniciação pode ser feita por agentes físicos, como por exemplo, calor, radiação eletromagnética, entre outros, neste caso tem-se apenas o monômero no reator, e pode ser feita por agentes químicos, como por exemplo, percomposto, azocomposto, entre outros, neste caso são adicionados ao reator o monômero e o iniciador (CANEVAROLO, 2006; FERNANDES, 2002; MANO & MENDES, 1999).

A produção de polímero neste tipo de processo é a maior possível, a polimerização pode ser realizada em um molde, com isso o objeto produzido não apresenta necessidade de ser moldado.

Este tipo de processo, apesar de simples, apresenta vários problemas, principalmente devido à alta viscosidade do meio reacional. À medida que aumenta a conversão, o meio reacional se torna mais viscoso, dificultando a movimentação das moléculas dentro do reator, afetando o curso da polimerização. Também devido à alta viscosidade do meio, há problemas em controlar a temperatura e manter a uniformidade das condições de reação, causando heterogeneidade no tamanho das moléculas formadas, a massa molar do polímero pode atingir elevados valores, se apresentando sempre com larga curva de distribuição (FERNANDES, 2002; KIPARISSIDES, 1996; MANO & MENDES, 1999).

Uma maneira de evitar os problemas acima citados é o de conduzir a polimerização em massa em baixas temperaturas e com baixas concentrações de iniciador, a fim de ter um maior controle do processo de polimerização (FERNANDES, 1999).

As reações de polimerização em massa podem ser realizadas em reatores tipo batelada ou semibatelada.

Poliuretano e polimetacrilato de metila são exemplos de polímeros obtidos através da polimerização em massa.

As vantagens deste processo são:

- polímero com poucos contaminantes residuais;
- polímero com excelentes qualidades ópticas e elétricas;
- facilidade e baixo custo de moldagem para poucas peças.

Entre as desvantagens apresentadas pelo processo estão:

- exige monômero com alta reatividade;
- dificuldade de remoção de monômero e iniciador.

3.3.3. Poliestireno

O poliestireno (PS) é um termoplástico, assim, como o polietileno (de baixa e alta densidade), o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), entre outros. Entre os termoplásticos, o PS é o pioneiro, sendo a primeira planta industrial a operar comercialmente instalada na Alemanha, em 1930, pela empresa IG Farbenindustrie (MONTENEGRO & SERFATY, 2002).

É obtido através da polimerização do monômero de estireno, podendo ser produzido sob três formas: poliestireno padrão (cristal), poliestireno de alto impacto e poliestireno expandido.

Sua preparação pode ser realizada por poliadição em massa, poliadição em solução, poliadição em emulsão e poliadição em suspensão.

O estireno utilizado deve ter grau de pureza acima de 99,6%, uma vez que os contaminantes presentes podem afetar a massa molar do polímero produzido. O estireno pode ser obtido através de vários processos, porém o mais utilizado é o processo de desidrogenação do etilbenzeno. Este processo consiste em duas etapas, sendo a primeira etapa a reação entre o etileno e o benzeno na presença de catalisadores (sílica, alumina, ácido fosfórico ou trifluoreto de bromo) (Figura 3.6), obtendo como produto o etilbenzeno. A segunda etapa do processo é a desidrogenação do etilbenzeno passando a estireno, esta etapa é realizada na fase gasosa e na presença de catalisadores (óxidos de ferro ou de magnésio) (Figura 3.7) (WIEBECK & HARADA, 2005; MONTENEGRO & SERFATY, 2002).

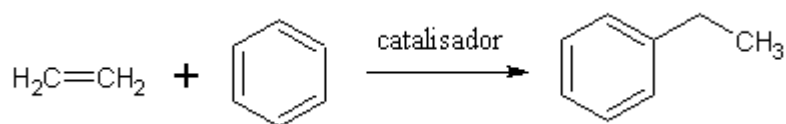


Figura 3.6 – Reação entre o etileno e o benzeno para obter o etilbenzeno

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

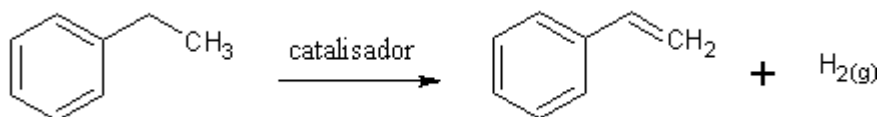


Figura 3.7 – Reação de desidrogenação do etilbenzeno para obter o estireno

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

O poliestireno apresenta propriedades semelhantes ao vidro, possui resistência a ácidos fracos, alcoóis e acetona, baixa resistência ao impacto e à radiação ultravioleta, é solúvel em ésteres, hidrocarbonetos aromáticos e solventes halogenados. Possui temperatura de transição vítrea em torno de 100 °C e massa molar da ordem de 10⁶ g/mol (MARINHO, 2005; MANO & MENDES, 1999).

Entre suas aplicações se destacam as embalagens, brinquedos, isolantes térmicos e acústicos, corpo de canetas, utensílios domésticos, etc.

No Brasil o PS é fabricado por várias empresas, como por exemplo, BASF, Resinor, EDN/Dow e CBE (MANO & MENDES, 1999).

Alguns copolímeros industriais do estireno são de estireno e butadieno (HIPS); de estireno e acrilonitrila (SAN) e de estireno e acrilonitrila e butadieno (ABS) (MANO, 1991).

A Tabela 3.3 apresenta algumas propriedades do monômero de estireno.

Tabela 3.3 – Algumas propriedades do estireno, à temperatura ambiente (25° C).

Composto	Estireno
Fórmula molecular	C ₈ H ₈
Massa molar (g/mol)	104,14912
Composição	C (92,26 %) H (7,74 %)
Volume molar (cm³)	115,3
Índice de refração	1,557
Densidade (g/cm³)	0,902
Constante dielétrica	2,35
Tensão superficial (dinas/cm)	30,9

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

Na Figura 3.8 está representado o esquema de polimerização do poliestireno.

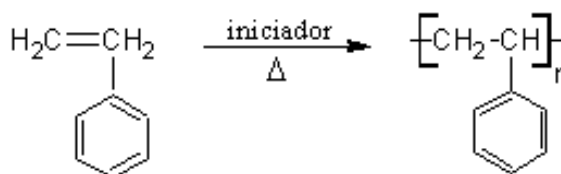


Figura 3.8 – Representação do esquema de polimerização do estireno.

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

O poliestireno pode ser produzido de três diferentes maneiras, sendo elas: poliestireno padrão, poliestireno de alto impacto e poliestireno expandido. A seguir há uma breve descrição do poliestireno de alto impacto e poliestireno expandido.

Poliestireno de alto impacto

Ao poliestireno comum (cristal) é adicionado um elastômero, normalmente o cis-polibutadieno. O material obtido consiste de uma matriz de poliestireno com pequenas inclusões de borracha. Entre suas propriedades se destacam a resistência ao impacto e maior flexibilidade, quando comparado ao poliestireno comum, é atacado por ácidos fortes e bases (MARINHO, 2005).

É aplicado na fabricação de copos descartáveis, móveis, eletrodomésticos, componentes automotivos, etc.

Poliestireno expandido

Obtido por meio da expansão do PS durante sua polimerização. Na fase de reação da polimerização injeta-se um agente químico. O agente de expansão normalmente utilizado é o gás carbônico (CO₂). É isolante térmico e acústico, apresentando boa resistência à água, umidade e mofo, sendo vulnerável às radiações solares (MONTENEGRO & SERFATY, 2002; MARINHO, 2005).

Suas principais aplicações são em isolantes térmicos, embalagens e isolantes acústicos.

3.4. Nanocompósitos poliméricos

Os compósitos poliméricos convencionais reforçados com materiais inorgânicos apresentam grande interesse devido às suas aplicações nas mais diversas áreas. Porém esses compósitos convencionais, muitas vezes, envolvem uma alta quantidade de reforços para alcançar melhorias em suas propriedades, o que traz desvantagens em algumas propriedades do compósito, como por exemplo, aumento da densidade e perda de tenacidade (SOUZA *et al.*, 2006).

Nos últimos anos o interesse pela nanotecnologia tem crescido acentuadamente no desenvolvimento de nanocompósitos, uma vez que estes compostos apresentam propriedades superiores às propriedades apresentadas pelos compósitos convencionais.

Os nanocompósitos são constituídos de misturas de materiais, na qual um dos materiais é considerado matriz e o outro é considerado reforço. Ao menos um dos componentes apresenta dimensões da ordem de nanômetros (BOTAN, 2010).

As nanopartículas utilizadas como agente de reforço para produção de nanocompósitos podem ser classificadas de acordo com o número de dimensões

nanométricas em (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; CARASTAN & DEMARQUETTE, 2007):

- lamelares que apresentam uma dimensão nanométrica, como as argilas;
- fibrilares e tubulares que apresentam duas dimensões nanométrica, como os nanotubos de carbono.
- Isodimensionais que apresentam três dimensões nanométricas, como as nanoesferas de sílica.

Uma das principais vantagens dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais é que os nanocompósitos apresentam melhoria em suas propriedades com apenas uma pequena quantidade do reforço (< 5%). Com a pequena quantidade de agente de reforço nos nanocompósitos, o peso específico do material é praticamente o mesmo do polímero puro, característica muito desejada em algumas áreas, como por exemplo, automobilística e aeroespacial, na qual redução de massa significa redução de custos (LIU *et al.*, 1999).

Os principais agentes de reforço utilizados na produção de nanocompósitos são compostos inorgânicos, como por exemplo, argilas, que são compostas por lamelas com espessura da ordem de 1 nm e diâmetro que varia entre 100 e 1000 nm. Esses agentes de reforço inorgânicos têm sido considerados como promissores, pois permitem obter nanocompósitos com melhores propriedades, físicas, mecânicas e ópticas (BOTAN *et al.*, 2011; CARASTAN & DEMARQUETTE, 2007).

Entre os agentes de reforço, se encontram os hidroxissais lamelares (HSLs), reforço utilizado neste trabalho.

3.4.1. Modificação química da superfície do agente de reforço

Um fator muito importante que deve ser levado em consideração na síntese dos nanocompósitos é a compatibilidade do agente de reforço e a matriz, neste caso o poliestireno (PS).

Os polímeros são compostos por cadeias longas cujo esqueleto é composto por átomos de carbono, o que lhes confere caráter hidrofóbico. Já os hidroxissais lamelares, agente de reforço utilizado neste trabalho, apresentam natureza hidrofílica,

ou seja, em sua forma natural não são compatíveis quimicamente com os polímeros. Com isso, faz-se necessário uma modificação química nos hidroxissais lamelares para que os mesmos tornem-se hidrofóbicos e, conseqüentemente apresentem maior caráter orgânico ou uma modificação química no polímero tornando-o mais hidrofílico para que assim seja possível a interação química entre o polímero e o hidroxissal lamelar.

Existem duas possibilidades de modificação, uma é a organomodificação do hidroxissal lamelar, aumentando o caráter hidrofóbico do hidroxissal lamelar e a outra é o emprego de um agente compatibilizante no polímero pela grafitização para que o mesmo tenha maior caráter hidrofílico (ANADÃO, 2012).

Neste trabalho foi utilizada a organomodificação da estrutura do hidroxissal lamelar, cuja técnica está descrita com mais ênfase na sequência do trabalho.

O método de organomodificação consiste na troca dos ânions interlamelares e da superfície por ânions de moléculas orgânicas (com cadeia carbônica longa), com o objetivo de aumentar o caráter hidrofóbico do composto. Esta troca faz com que aumente o espaçamento basal do hidroxissal lamelar e a compatibilidade do mesmo com o polímero. A organomodificação pode ser realizada por reações de troca iônica (ANADÃO, 2012).

As reações de troca de ânions são realizadas em meio aquoso, com o hidroxissal lamelar disperso em água. Para isso, adiciona-se o composto orgânico, normalmente um surfactante, mantendo a mistura por agitação por um determinado período, em seguida é realizado um ciclo de lavagem para retirar o excesso do surfactante que não reagiu. Estão disponíveis na literatura as condições experimentais, como concentração do agente de modificação, tempo de agitação e temperatura. Exemplos de trabalhos que utilizam esta técnica são Arízaga (2008), Cursino (2010), Kandare *et al.* (2006b), Marangoni (2009).

Na Figura 3.9 estão representadas algumas estruturas de surfactantes que podem ser utilizados na reação química de modificação da superfície dos HSL's.

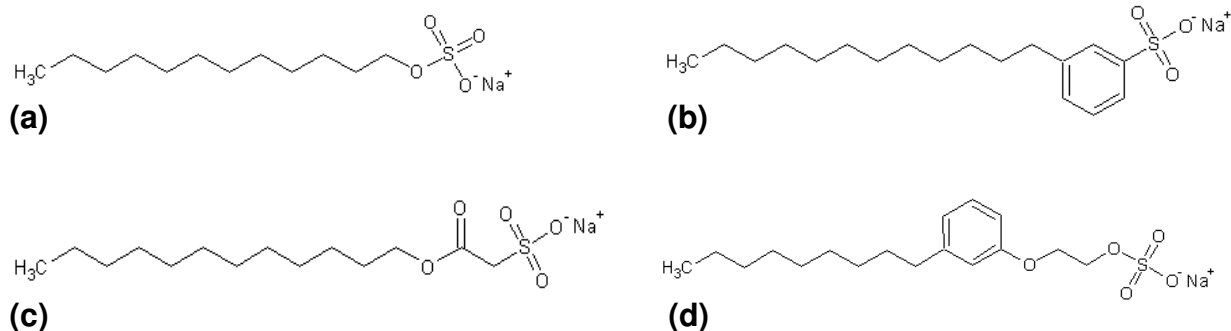


Figura 3.9 – Representação da estrutura química do surfactante (a) dodecilsulfato de sódio, (b) dodecilbenzenosulfato de sódio, (c) laurilsulfoacetato de sódio e (d) nonilfenoletilsulfato de sódio.

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

As moléculas de surfactantes podem se acomodar entre as lamelas do hidroxissal lamelar de diferentes maneiras, dependendo de diversos fatores (CARASTAN & DEMARQUETTE, 2007).

Os tipos de arranjos estruturais que os surfactantes podem adotar na estrutura do hidroxissal lamelar são: monocamadas, em que os surfactantes formam monocamadas paralelas às lamelas (Figura 3.10 (a)); bicamadas, quando os surfactantes formam bicamadas paralelas às lamelas (Figura 3.10 (b)) e parafínico monocamada ou bicamada, com os surfactantes ficam inclinados entre as lamelas de argila formando monocamadas ou bicamadas (Figura 3.10 (c e d)) (LAGALY & WEISS, 1969; LAGALY, 1986).

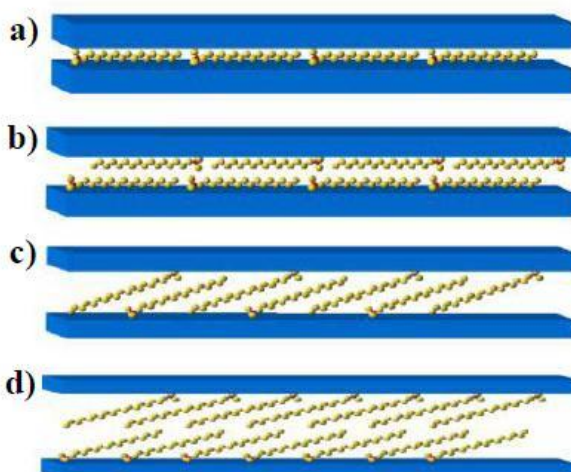


Figura 3.10 – Representação esquemática do arranjo dos surfactantes entre as lamelas do composto lamelar: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) monocamada do tipo parafínico e (d) bicamada do tipo parafínico. Adaptado de: VAIA *et al.*, 1994.

Vaia *et al.* (1994) propuseram um novo modelo de arranjo das moléculas de surfactantes entre as lamelas do composto lamelar. Eles demonstraram através de análises de FTIR associadas à DRX que as moléculas de surfactantes apresentam uma quantidade considerável de conformações do tipo *gauche* (desordenada), o que indica possíveis dobras aleatórias das caudas das moléculas. Conforme aumenta a temperatura ou diminui o comprimento das cadeias ou a densidade de empacotamento, as cadeias de surfactantes tendem a apresentarem uma estrutura mais desordenada, semelhante a um líquido, gerando um aumento na razão *gauche*/trans. Essa estrutura interlamelar pode ser acompanhada por DRX e FTIR através do monitoramento das frequências de vibrações do grupo CH₂ em função da densidade de empacotamento, temperatura e comprimento de cadeia.

Na Figura 3.11 pode ser visto o modelo de arranjo das moléculas de surfactantes na estrutura lamelar proposta por Vaia *et al.* (1994). Observa-se que conforme aumenta o número de átomos de carbono, as cadeias tendem a adotar estruturas mais ordenadas.

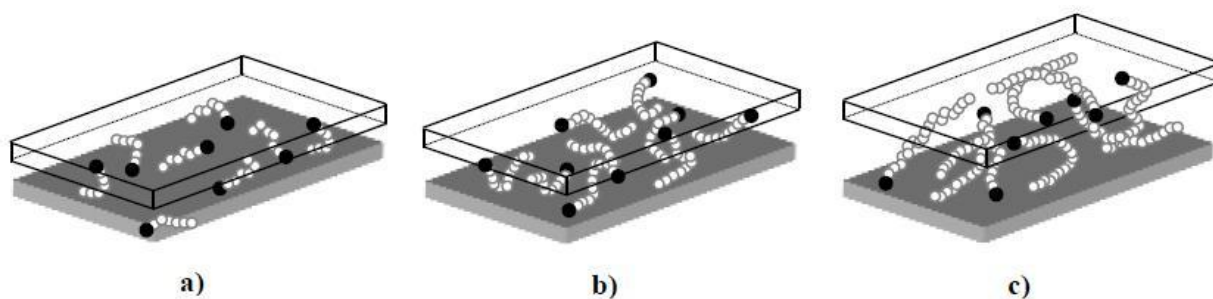


Figura 3.11 – Representação esquemática do arranjo dos surfactantes entre as lamelas do composto lamelar sugerido por Vaia *et al.* (1994): (a) moléculas curtas, (b) moléculas de comprimento intermediário e (c) moléculas longas.

A Figura 3.12 mostra, de maneira resumida, o mecanismo da modificação/polimerização dos nanocompósitos.

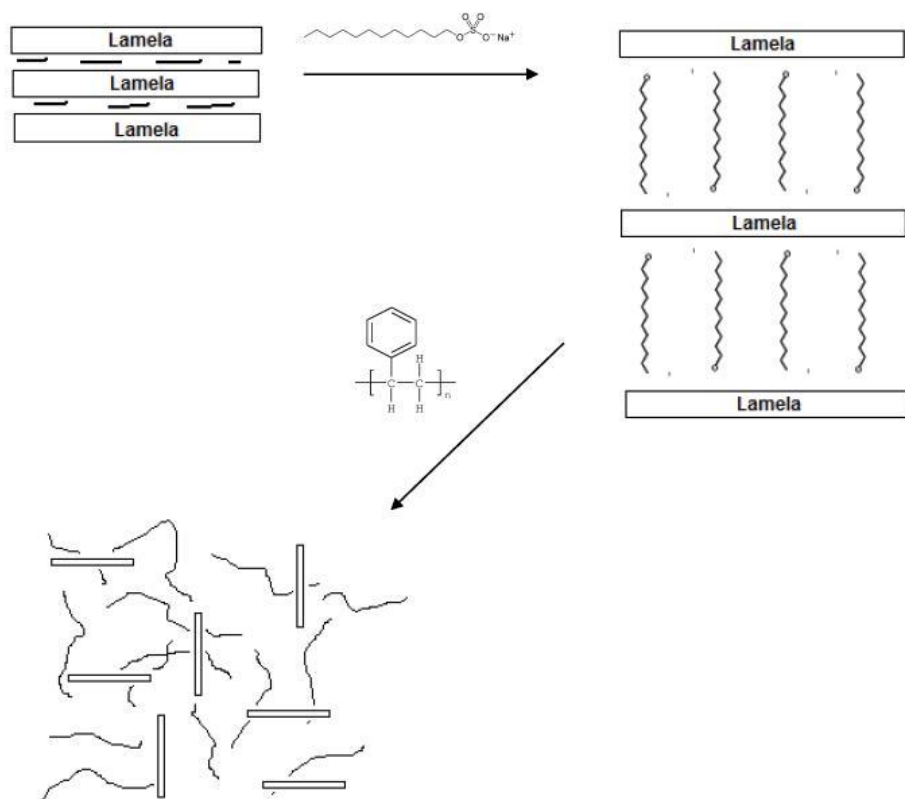


Figura 3.12 – Esquema do mecanismo modificação/polimerização dos nanocompósitos (BOTAN, 2010).

Para comprovar a modificação química desses compostos lamelares, várias técnicas de caracterização têm sido empregadas, como a DRX e a FTIR.

Os resultados obtidos com análises de DRX permitem uma análise qualitativa das mudanças no espaçamento interlamelar, através dos picos de baixo ângulo (RAY & OKAMOTO, 2003). Através da lei de Bragg (Equação 02) é possível calcular o valor do espaçamento basal do composto lamelar.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

EQ. 02

onde n corresponde a um número inteiro (ordem da difração), λ é o comprimento de onda da radiação que incide na amostra, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios-x.

As análises por FTIR permitem verificar bandas características de ligações químicas dos grupos funcionais presentes na estrutura do composto (BOTAN, 2010). Além de fornecer também informações referentes à estrutura interlamelar do composto lamelar (PAIVA, 2009).

3.4.2. Processos de síntese de nanocompósitos poliméricos

Dentre os vários processos de síntese existentes para a produção de nanocompósitos, os três métodos mais citados são (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; BOTAN, 2010; CAIO, 2012; COUTINHO, 2003; HASEGAWA *et al.*, 1998; KORNMAN *et al.*, 2001; PAVLIDOU & PAPASPYRIDES, 2008; YANO *et al.*, 1993):

- mistura simples entre agente de reforço e polímero: processo em que ocorre a mistura simples do monômero com o agente de reforço. Este processo ocorre, normalmente, por fusão em extrusoras (Figura 3.13 (I));
- intercalação do polímero a partir de uma solução: processo no qual tanto o agente de reforço quanto o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico. Devido ao fato de algumas estruturas lamelares apresentarem forças de interação fracas, ocorre a dispersão dessas lamelas no solvente, possibilitando assim que haja a adsorção do polímero nas lamelas dispersas. Para obtenção do

nanocompósito, o solvente presente no meio reacional é evaporado (Figura 3.13 (II));

- polimerização intercalativa *in-situ*: processo em que o agente de reforço e o monômero são colocados em contato, para que ocorra a intercalação entre o monômero e as lamelas do agente de reforço, para que a reação de polimerização ocorra posteriormente, com o objetivo de que o polímero seja formado entre os espaços interlamelares. A polimerização se inicia com a adição de um iniciador no meio reacional (Figura 3.13 (III)).

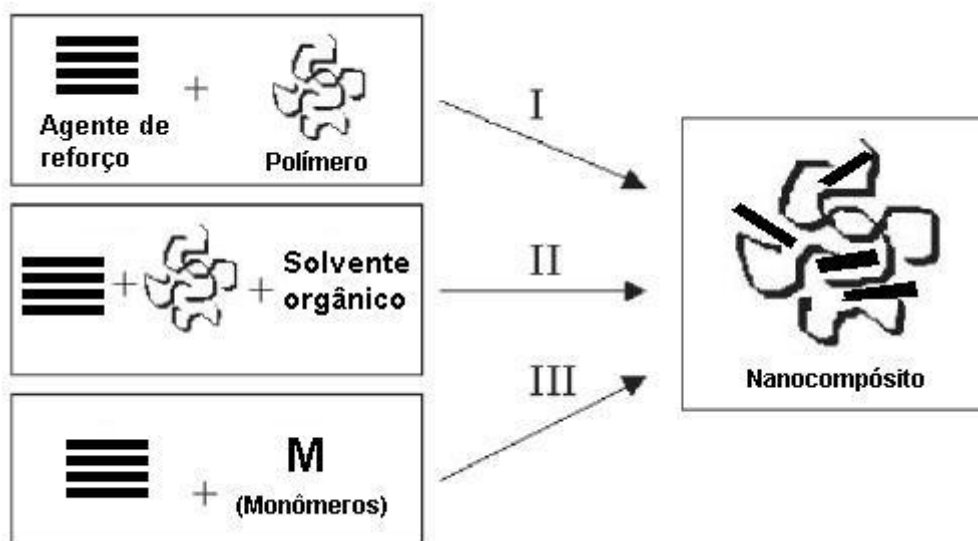


Figura 3.13 – Esquema da estratégia de síntese de nanocompósitos, (I) mistura simples entre polímero e agente de reforço (II) intercalação do polímero a partir de uma solução (III) polimerização intercalativa *in situ*. Adaptado de: ESTEVES *et al.*, 2004.

O método de polimerização intercalativa *in situ* permite obter boa dispersão das cargas, consequentemente obtêm nanocompósitos homogêneos, que apresentam fácil processamento e baixo custo de produção (ESTEVES *et al.*, 2004).

Na obtenção de nanocompósitos de poliestireno, a polimerização intercalativa *in situ* é um método muito importante. É o método que apresenta maior eficácia na produção de estruturas esfoliadas (CARASTAN & DEMARQUETTE, 2007).

Este método tem ganhado destaque nesta área de nanocompósitos, pois permite um controle da escala molecular, tornando possível obter nanocompósitos com composição e microestrutura controladas (BOTAN, 2010; ESTEVES *et al.*, 2004).

3.4.3. Morfologia dos nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos podem apresentar três diferentes morfologias, como mostrado na Figura 3.14.

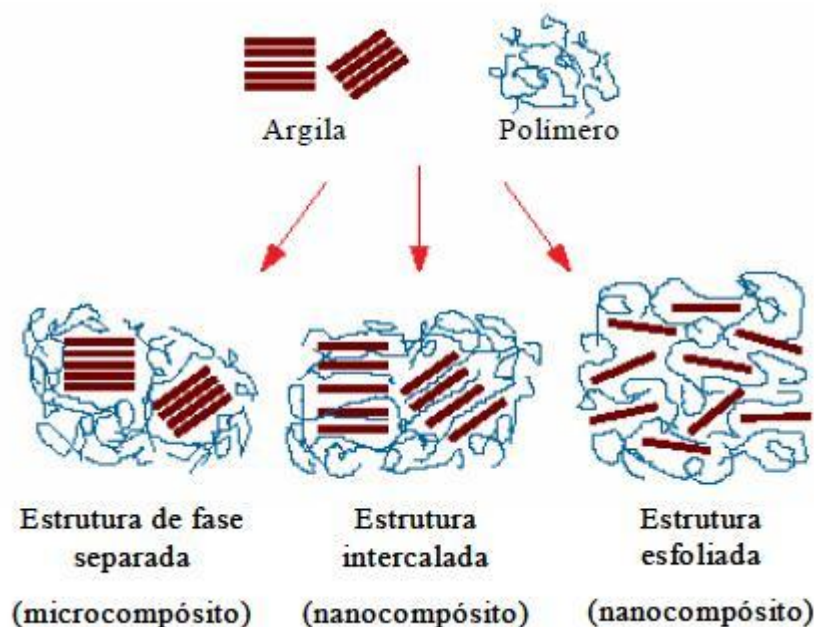


Figura 3.14 – Tipos de morfologia apresentada pelos nanocompósitos poliméricos. Adaptado de: BEYER, 2002.

- Microcompósito de fase separada: neste tipo de morfologia as cadeias poliméricas não intercalam as camadas do agente de reforço, podendo ser observadas duas fases distintas. As propriedades obtidas neste tipo de morfologia são semelhantes às propriedades obtidas para um compósito convencional (BOTAN, 2010; PAIVA, 2009).

- Nanocompósito intercalado: neste tipo de morfologia observa-se as cadeias poliméricas intercaladas nos espaços interlamelares do agente de reforço, havendo um aumento no espaço interlamelar, porém não ocorre uma delaminação completa e o agente de reforço consegue manter sua estrutura cristalina. Este tipo de estrutura apresenta propriedades superiores aos compósitos convencionais, porém não é a ideal (BOTAN, 2010; PAIVA, 2009).
- Nanocompósito esfoliado: neste tipo de morfologia o agente de reforço é completamente disperso nas cadeias poliméricas. Os nanocompósitos obtidos com este tipo de morfologia apresentam os melhores resultados em relação à melhoria de suas propriedades físicas e mecânicas (BOTAN, 2010; PAIVA, 2009).

3.4.4. Propriedades e aplicações

Os nanocompósitos poliméricos se destacam por apresentarem propriedades importantes com um pequeno teor de agente de reforço. Dentre essas propriedades se destacam as propriedades mecânicas (tração, resistência à fratura), propriedades de barreira (permeabilidade, resistência a solventes), propriedades ópticas e condutividade iônica. A adição de pequenas quantidades de agente de reforço é uma vantagem dos nanocompósitos, uma vez que quanto menor a carga de reforço, menor será o massa do produto fabricado, o que é um fator muito importante em muitas aplicações, como por exemplo, em transportes. Outras propriedades interessantes dos nanocompósitos são a estabilidade térmica e a capacidade de retardar a chama (FIGUEIREDO, 2007; SOUZA *et al.*, 2006).

A Figura 3.15 ilustra os ganhos de propriedades mecânicas, de barreira e retardante a chama dos nanocompósitos.

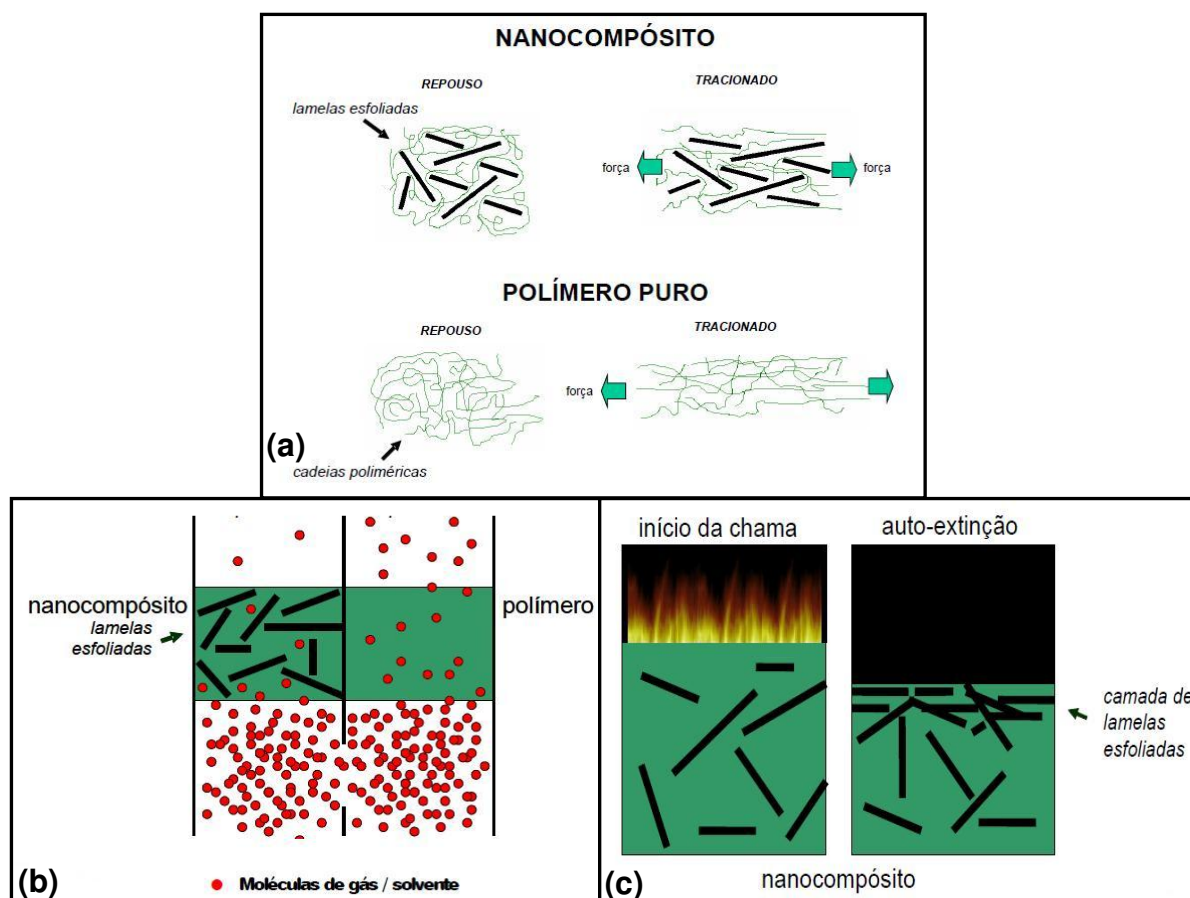


Figura 3.15 – Representação dos ganhos de propriedades dos nanocompósitos: (a) propriedade mecânica, (b) propriedade de barreira e (c) retardante a chama (FIGUEIREDO, 2007).

Os nanocompósitos podem trazer muitos benefícios, como propriedades melhoradas, redução de resíduos sólidos, maiores capacidade de produção, entre outros. Apresentam aplicações promissoras em diversas áreas, tanto na produção de novos materiais como na melhoria de desempenho de materiais já conhecidos. Entre as aplicações dos nanocompósitos poliméricos destacam-se (CAMARGO *et al.*, 2009):

- suporte catalítico;
- fase estacionária para cromatografia;
- células de combustível;
- microeletrônicos;
- material eletrônico;

- tanque de combustível;
- interior de aviões;
- componentes elétricos;
- desenvolvimento de bateria de lítio;
- embalagens;
- recipiente para bebidas.

A grande maioria dos nanocompósitos, aproximadamente 80 %, são destinados às indústrias automotiva, aeronáutica e de embalagem. A indústria pioneira no uso dos nanocompósitos é a indústria de autopeças (ANADÃO, 2012).

3.5. Estado da arte

Trabalhos em literatura envolvendo hidroxissais lamelares (HSL) são relativamente escassos (vide Tabela 3.4), sendo que a maioria se refere à síntese e à caracterização estrutural.

Tabela 3.4 – Distribuição de artigos publicados envolvendo as palavras chave: nanocompósitos mais polímero mais (vide tabela), no site de busca Web of Science ISI.

Palavra chave: polymer + nanocomposite +	Período (anos)		
	1970-2000	2001-2006	2007-2012
Clay	40	836	1880
Layered Double hydroxide	1	27	104
Layered hydroxide salt	0	2	4
Chrysotile	0	0	6
Imogolite	1	0	3
Kaolinite	1	2	26
Halloysite	0	0	20

Kandare *et al.* (2006a) realizaram um estudo sobre a estabilidade térmica e a cinética de degradação de compósitos formados por metacrilato de metila/hidróxido metacrilato de cobre. Os compósitos foram preparados via polimerização em solução e em massa usando HSL.

Os resultados obtidos por Kandare *et al.* (2006a) mostram que houve intercalação nos compósitos sintetizados, a presença de cristalitos nanométricos identificados pela equação de Debye-Scherrer no hidroxissal indicam que o compósito produzido é um nanocompósito. As análises de termogravimetria mostram que o nanocompósito produzido, com 3 e 4% do agente de reforço, apresenta uma melhor estabilidade térmica do que o poli(metacrilato de metila) comercial testado, tanto nas amostras obtidas por polimerização em solução como nas amostras obtidas por polimerização em massa. Os resultados obtidos com a calorimetria de cone mostram que não houve diferença significativa na liberação de calor total das amostras sintetizadas. Os resultados obtidos indicam que o HSL testado neste trabalho pode ser utilizado para proporcionar melhor estabilidade térmica do poli(metacrilato de metila).

Kandare *et al.* (2006b) sintetizaram nanocompósitos poliméricos de poli(vinil-éster) (PVE) reforçados com hidroxidodecil sulfato de cobre, as quantidades adicionadas do HSL variaram entre 1 e 10 %. O objetivo deste trabalho foi o de estudar o potencial que o HSL tem como retardante a chama.

Através das análises de difração de raio-x, Kandare *et al.* (2006b) verificaram que os nanocompósitos com carga maior que 5 % do agente de reforço apresentaram picos característicos do hidroxidodecilsulfato de cobre. Isto sugere que as cadeias poliméricas não intercalaram nas lamelas do hidroxissal. Os resultados da análise termogravimétrica obtidos mostram que os nanocompósitos sintetizados apresentam temperatura de degradação menor que o poli(vinil-éster) puro. Quando comparadas as temperaturas de degradação com 10 % de perda de massa, verifica-se que quanto maior a quantidade de aditivo no compósito, menor é a temperatura de degradação. Com 50 % de perda de massa, todos os compósitos apresentam mesma faixa de temperatura de degradação, porém inferior à temperatura de degradação do PVE puro. A inflamabilidade do PVE e dos nanocompósitos foi analisada por calorimetria de cone,

os resultados obtidos mostram que há uma redução muito pequena no pico da taxa de liberação de calor (PHRR) dos nanocompósitos quando comparados ao PVE puro. Foram obtidas reduções significativas na liberação de calor total (THR) para os nanocompósitos com baixa carga de agente de reforço. Observou-se um aumento de 160 % no valor de cinzas restantes após a análise de calorimetria de cone e termogravimetria, o que sugere um retardamento significativo na inflamabilidade dos compósitos em relação ao PVE puro.

Hussein *et al.* (2009) estudaram o efeito no tamanho de hidroxinitrato de zinco em camadas com a adição de polímeros durante a síntese do hidroxinitrato de zinco. Os polímeros utilizados neste trabalho foram o poli(vinil álcool) e poli(etileno glicol).

As análises de difração de raio-x obtidas para o hidroxinitrato de zinco indicam a formação de estrutura semelhante a da brucita e apresentaram espaçamento basal de aproximadamente 9,6 – 9,68 Å. A equação de Debye-Scherrer permitiu obter a espessura média dos cristalitos formados. Os resultados indicam que as amostras sintetizadas na presença de polímeros apresentam espessura média menor em relação ao hidroxinitrato de zinco puro (HUSSEIN *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos com a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier mostram bandas características das ligações presentes na estrutura do hidroxissal sintetizado. Nas amostras que continham os polímeros, observaram-se bandas características de grupos presentes na estrutura destes polímeros, como por exemplo, bandas entre 2800-3000 cm⁻¹ referente ao grupo CH₂ do poli(etileno glicol), porém estas bandas são muito pequenas, revelando que o polímero não adsorve fortemente sobre as superfícies das partículas durante a síntese e são lavados durante a etapa de lavagem (HUSSEIN *et al.*, 2009).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a adição de polímeros afetou no tamanho e forma dos materiais resultantes. A amostra de hidroxinitrato de zinco sem adição de polímero apresentou placas de 20 mm, enquanto que a amostra contendo 0,25 % de poli(vinil álcool) apresenta placas de 15 mm e a amostra contendo 0,25 % de poli(etileno glicol) apresentou placas de 10 mm (HUSSEIN *et al.*, 2009).

Os dados obtidos com a análise termogravimétrica mostraram que o hidroxinitrato de zinco apresenta duas etapas de decomposição. As amostras com adição de polímero apresentaram temperatura de decomposição menor do que o hidroxinitrato de zinco. Isto ocorreu devido às amostras contendo polímero apresentarem tamanho menor quando comparadas com o hidroxinitrato de zinco puro (HUSSEIN *et al.*, 2009).

As isotermas de adsorção-dessorção em nitrogênio mostraram que as amostras contendo polímeros apresentaram área superficial maior do que as amostras de hidroxinitrato de zinco puro, indicando a diminuição do tamanho de partícula.

As amostras foram calcinadas e os resultados indicaram que, quando o hidroxinitrato de zinco é aquecido a 500 °C, a estrutura em camadas sofre mudanças, há a formação de óxido de zinco. Para as amostras com a adição de polímeros, a formação de óxido de zinco foi menor. Os autores observaram que foram obtidas nanoesferas de óxido de zinco.

Este estudo demonstrou que foi possível sintetizar hidroxinitrato de zinco em tamanhos menores quando utilizados polímeros como agente estabilizante, além disso, as amostras contendo polímeros apresentam maior área superficial. O produto de calcinação do hidroxinitrato de zinco, o óxido de ferro, foi obtido em diferentes tamanho, sendo dependente do tamanho inicial do hidroxinitrato de zinco.

Marangoni *et al.* (2009) utilizaram diferentes corantes aniônicos como agentes intercalantes em hidroxinitrato de zinco. O material obtido foi utilizado para preparar compósitos de poli(vinil álcool).

O aumento no espaçamento basal no HSL sintetizado com o corante Orange G indica que houve a intercalação da molécula do corante no hidroxinitrato de zinco.

Os espectros de infravermelho mostram que a amostra com o hidroxinitrato de zinco modificado apresenta bandas características da estrutura do corante, o que indica a presença do corante na estrutura do hidroxissal, provavelmente intercalado entre as lamelas (MARANGONI *et al.*, 2009).

No termograma do hidroxinitrato de zinco foram detectados dois eventos endotérmicos e um exotérmico, já para o hidroxinitrato de zinco modificado foi

detectado um evento exotérmico. Os compósitos de poli(vinil álcool) apresentaram maior estabilidade térmica do que o corante puro.

Na análise por espectroscopia no UV-visível, o hidroxinitrato de zinco não conseguiu absorver a luz UV, enquanto que o hidroxinitrato de zinco modificado apresentou espectro semelhante ao obtido para o corante puro, apresentando uma banda em torno de 550 nm. Foram adicionados os intervalos para UV-A e UV-B para mostrar que o composto pode ser usado para filtrar radiações UV nocivas, o que não é possível para o poli(vinil álcool) puro (MARANGONI *et al.*, 2009)..

Os resultados indicam que a síntese do hidroxinitrato de zinco modificado com o corante Orange G foi realizada com sucesso. O hidroxissal modificado foi utilizado na síntese de compósitos poliméricos. O compósito de poli(vinil álcool)/hidroxissal sintetizado apresentam melhores propriedades mecânicas e estabilidade térmica e capacidade de absorver radiação UV. O hidroxissal modificado pode ser utilizado na síntese de compósitos poliméricos para produzir materiais com propriedades multifuncionais (MARANGONI *et al.*, 2009)..

Marangoni *et al.* (2010) testaram os efeitos da adsorção/intercalação de corantes aniônicos em hidroxinitrato de zinco nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de poli(vinil álcool).

Os resultados obtidos mostram que no caso dos corantes azuis (Azul do Céu de Chicago, Azul de Evans e Azul do Niágara) apenas uma parte dos íons nitrato são substituídos pelos corantes nas superfícies dos cristais. Já para os corantes laranja (alaranjado G, alaranjado II e alaranjado de metila), ocorre a intercalação do corante, com exceção do corante metil-laranja em que é obtido uma mistura de fase intercalada/adsorvida.

Foram produzidos nanocompósitos de poli(vinil álcool) com hidroxinitrato de zinco modificado com corantes azuis e laranja (MARANGONI *et al.*, 2010).

Os nanocompósitos sintetizados com o hidroxinitrato de zinco modificado com os corantes azuis apresentaram picos relacionados com o material inorgânico, o que indicou que não houve esfoliação. O mesmo não é observado para o hidroxinitrato de zinco modificado com os corantes laranjas.

Foram avaliadas as propriedades mecânicas do material produzido e, em geral, o módulo de Young aumentou para os nanocompósitos, quando comparados com o polímero puro. Esse aumento ocorreu até 2 % de quantidade do agente de reforço e partir disso começou a diminuir. Comportamento semelhante ao apresentado para o módulo de Young, os nanocompósitos apresentaram maior resistência à tração em relação ao polímero puro. Esse ganho nas propriedades mecânicas ocorreu tanto para os nanocompósitos produzidos com os corantes azuis (adsorvidos), quanto para os nanocompósitos produzidos com os corantes laranja (intercalados), os melhores resultados foram obtidos para os corantes laranja. Os materiais preparados com os corantes azuis apresentam comportamento de um microcompósito (MARANGONI *et al.*, 2010).

Conclui-se que HSLs adsorvidos/intercalados com corantes aniônicos podem ser utilizados na preparação de materiais multifuncionais como, por exemplo, na preparação de nanocompósitos poliméricos.

Silva *et al.* (2012) realizou estudo semelhante ao de Marangoni *et al.* (2010), a diferença está no fato de que além da intercalação com o corante laranja (alaranjado de metila e alaranjado II), o hidroxinitrato de zinco foi também co-intercalado com ânions cloreto. Este material foi utilizado para sintetizar nanocompósitos de poli(vinil álcool)/HSL.

Foram avaliadas as propriedades mecânicas dos nanocompósitos produzidos e, como já observado por Marangoni *et al.* (2010), houve uma melhora nos módulos de Young e resistência à tração nos nanocompósitos produzidos utilizando como agente de reforço o hidroxinitrato de zinco intercalado com o corante laranja e co-intercalado com ânions cloreto. Um dos fatores analisados na melhora das propriedades do material foi a umidade relativa do ar em que o material foi armazenado. Os resultados obtidos indicam que as propriedades melhoram quando a umidade em que o material estava armazenado era baixa (SILVA *et al.*, 2012).

Neste trabalho foram sintetizados dois tipos de HSLs (hidroxinitrato de zinco e hidroxiacetato de cobre) com diferentes agentes intercalantes (dodecilsulfato de sódio e

ácido láurico). Estes HSLs foram utilizados para sintetizar nanocompósitos de poliestireno. Uma vez que não há relatos na literatura sobre o nanocompósito poliestireno/HSL, este trabalho visa contribuir com o conhecimento dos ganhos ou não das propriedades quando este agente de reforço é utilizado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

Na síntese dos hidroxissais lamelares os reagentes utilizados foram:

- hidróxido de sódio (NaOH) (Synth);
- hidróxido de amônio (NH₄OH) (Ecibra);
- nitrato de zinco hexaidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O) (Synth);
- acetato de cobre monoidratado (Cu(CH₃COO)₂.H₂O) (Vetec);
- dodecil sulfato de sódio (C₁₂H₂₅NaO₄, SDS) (Synth);
- ácido láurico (C₁₂H₂₄O₂) (Vetec).

Os reagentes utilizados na síntese do polímero puro e dos nanocompósitos foram:

- estireno (Sigma-Aldrich);
- etanol (Synth);
- tetraidrofurano (THF) (Sigma-Aldrich);
- cloreto de cálcio (Ecibra);
- tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC) (Sigma-Aldrich);
- hidróxido de sódio (NaOH) (Synth)

Os equipamentos utilizados na síntese e caracterização dos HSL's, polímero puro e nanocompósitos foram:

- estufa a vácuo TECNAL TE-395;
- banho com agitação CIENTEC CT-268H;
- banho ultrassom UNIQUE;
- bomba a vácuo EDWARDS;
- balança analítica Analyser OHAUS AR2140;
- pHmetro pH 300M;
- centrífuga Sigma 3-16P;

- mini-injetora marca Thermo Scientific, modelo Haake Mini Jet II;
- infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) marca NICOLET, modelo 7000;
- equipamento de difração de raios-X (DRX) marca Shimadzu, modelo XRD 7000;
- equipamento de termogravimetria (TGA) marca TA Instruments, modelo TGA 2050;
- calorímetro exploratório diferencial (DSC) marca Mettler-Toledo, modelo DSC 823e;
- cromatógrafo de permeação em gel marca Viscotek, modelo TDA 302.

Na Tabela 4.5 e Figura 4.16 encontram-se algumas propriedades e a representação da fórmula estrutural do iniciador (TBEC) utilizado nas polymerizações.

Tabela 4.5 – Algumas propriedades do iniciador TBEC, à temperatura ambiente (25° C).

Composto	Tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato
Fórmula molecular	C ₁₃ H ₂₆ O ₄
Massa molar (g/mol)	246,34314
Composição	C (63,38%) H (10,64%) O (25,98%)
Volume molar (cm³)	259,7
Índice de refração	1,432
Densidade (g/cm³)	0,948
Tensão superficial (dinas/cm)	29,6

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

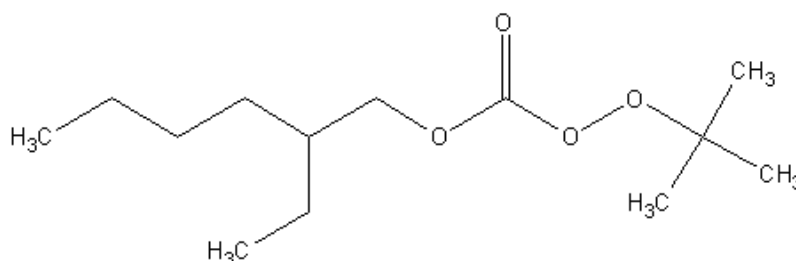


Figura 4.16 – Representação da fórmula estrutural do iniciador TBEC.

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

4.2. Síntese dos hidroxissais lamelares

A Figura 4.17 apresenta o esquema experimental utilizado na síntese dos HSL's.

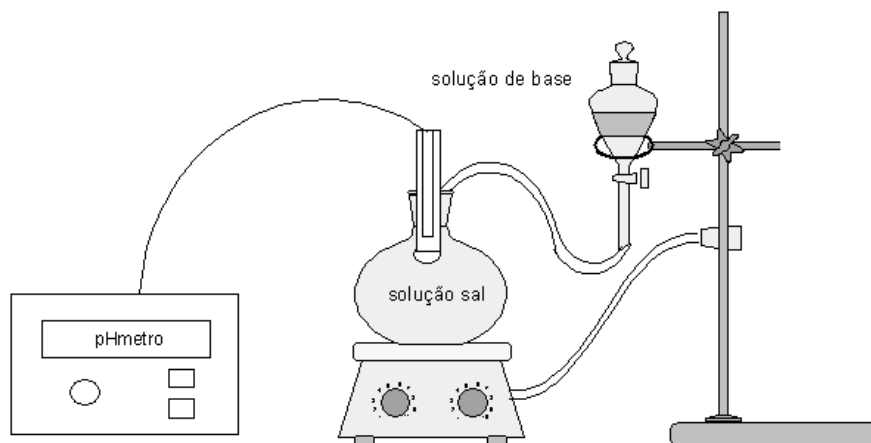


Figura 4.17 – Esquema experimental utilizado para a síntese dos HSL's

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

O método utilizado para produzir o hidroxissal lamelar foi o de co-precipitação.

Inicialmente preparou-se uma solução do sal desejado em água deionizada desaerada com nitrogênio gasoso.

O pH da solução foi ajustado em 7,0 através da adição lenta de uma solução de NH_4OH ou NaOH , sob forte agitação e temperatura ajustada em 45°C .

O sólido formado foi lavado com água deionizada e levado a uma centrífuga a 4000 rpm por 12 minutos. Este ciclo foi repetido 5 vezes, a seguir o sólido foi seco em estufa a 60°C até massa constante.

O HSL seco foi macerado em almofariz e guardado em recipiente identificado para posterior caracterização.

Para síntese do hidroxissal lamelar modificado, adicionou-se à solução de sal o agente intercalante, que é adicionado em excesso, a fim de se ter certeza de que ocorrerá a troca iônica.

O hidroxissal lamelar sem modificação foi sintetizado com o objetivo de comparar os resultados obtidos com os resultados dos hidroxissais modificados quimicamente, a fim de comprovar que houve a modificação no HSL, através do aumento do espaçamento basal.

4.3. Síntese do polímero e dos nanocompósitos

As sínteses do polímero e dos nanocompósitos foram divididas em duas etapas, sendo a primeira etapa a purificação do monômero (estireno) e a segunda etapa o processo de polimerização do polímero puro e dos nanocompósitos.

As reações de polimerização ocorreram em ampolas de vidro, com diâmetro interno de 5 mm.

Ambas as etapas se encontram detalhadas nos itens 4.3.1 e 4.3.2., respectivamente.

4.3.1. Purificação do monômero

Foi realizada a lavagem do monômero para retirada do inibidor adicionado pelo fabricante, para garantir estocagem e transporte seguros.

Preparou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10 % em massa.

Em um funil de separação, com capacidade de 1000 mL, adicionou-se 500 mL do monômero (estireno). A seguir, certa quantidade da solução de NaOH foi adicionada ao funil de separação, a fim de promover a purificação/lavagem do monômero. O monômero e a solução de NaOH permaneceram em contato por aproximadamente 3 minutos sob agitação vigorosa. Esta etapa foi realizada por três vezes. Após esta etapa, o monômero foi lavado novamente, por três vezes, com água deionizada.

O monômero lavado foi colocado em um frasco previamente limpo, a este frasco foi adicionado cloreto de cálcio na forma de grânulos, que tem a função de agente secante.

A Figura 4.18 apresenta o esquema utilizado para lavagem do monômero.



Figura 4.18 – Esquema da etapa de lavagem do monômero (estireno).

Concluída esta etapa de purificação/lavagem do monômero, a próxima etapa foi a polimerização.

4.3.2. Polimerização

O monômero e o iniciador foram retirados do refrigerador para que atingissem a temperatura ambiente.

Quantidades desejadas do monômero e iniciador foram pesadas separadamente em balança analítica, isto para o polímero puro, para o nanocompósito, além destes dois reagentes, foi pesada a quantidade desejada de HSL.

Para o polímero puro, adicionaram-se o monômero e o iniciador em um frasco, deixando-os em agitação por 15 minutos.

Já para os nanocompósitos, adicionou-se primeiramente o monômero e o HSL em um frasco, deixando-os em agitação por 2h, após esse tempo, introduziu-se ao frasco o iniciador, permanecendo essa mistura em agitação por mais 15 minutos.

A seguir, a solução contendo polímero puro ou o nanocompósito foi colocada em ampolas.

A partir desta etapa, o procedimento é o mesmo tanto para a síntese do polímero puro quanto para a do nanocompósito.

As ampolas, contendo a solução, foram conectadas nas mangueiras da linha de vácuo (Figura 4.19) e submersas em um recipiente com nitrogênio líquido. Após total congelamento da solução, as válvulas foram abertas. Depois de alguns minutos, as linhas individuais foram fechadas e uma ampola de cada vez foi retirada e lavada com etanol. Este ciclo se repetiu por 3 vezes. O principal objetivo desta etapa é a retirada de oxigênio presente na amostra.

As ampolas foram seladas, uma de cada vez, com auxílio de um maçarico. As ampolas seladas foram colocadas em um banho com circulação de fluido, a uma temperatura de 125° C.

Decorridas 4h de reação, as ampolas foram retiradas do banho e colocadas em um recipiente com água e gelo, em seguida as mesmas são quebradas para retirada do material, que foi armazenado em frascos identificados para posterior caracterização dos mesmos.



Figura 4.19 – Ampolas, contendo a mistura, conectadas nas mangueiras da linha de vácuo.

4.4. Técnicas de caracterização

Nesta etapa do trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas: cromatografia de permeação em gel, análise gravimétrica, teste de inchamento Foster, difração de Raios-X, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, teste de inflamabilidade e

espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. A seguir estão apresentados os parâmetros utilizados e uma breve descrição de cada técnica.

4.4.1. Teste de compatibilidade

O teste de compatibilidade tem como objetivo verificar a afinidade do hidroxissal lamelar com o monômero estudado. Este teste foi baseado no teste de inchamento Foster (DÍAZ, 1994; FOSTER, 1953).

Foram utilizadas duas provetas. Em uma delas foi adicionada água, e na outra estireno.

O HSL foi pesado e adicionado lentamente, à mesma quantidade, em cada proveta. A mistura HSL e água ou estireno permaneceu em repouso por 24 h e após esse período, a mistura foi agitada e mantida em repouso por mais 24 h. Após este período de 48 h, é possível observar a afinidade do HSL com o meio orgânico visualmente.

Foram registradas imagens do teste, que se encontram no item 5.1. deste trabalho.

4.4.2. Análise gravimétrica

A análise gravimétrica consiste em um cálculo da conversão da reação, através da massa inicial de monômero e da massa de polímero formado.

Para o cálculo da conversão por gravimetria é utilizada a seguinte equação:

$$X(\%) = \frac{[P]}{[M]_0} \times 100 \quad \text{EQ. 03}$$

onde:

X é a conversão

[P] é a massa de polímero formado e,

[M]₀ é a massa inicial de monômero

Para obter a massa inicial de monômero, primeiramente utiliza-se a massa da ampola com a mistura (polímero/monômero não reagido). Considera-se esta massa com sendo P_1 . Estas ampolas são cortadas em vários pedaços e a mistura polímero/monômero não reagido contida na ampola é dissolvida em um solvente apropriado, neste caso o solvente utilizado é o tetraidrofurano. Após total dissolução, estes pedaços de ampola são secos e pesados, e esta massa considerada como sendo P_2 .

Através da diferença entre P_1 e P_2 obtêm a massa inicial de monômero:

$$[M]_0 = P_1 - P_2 \quad \text{EQ. 04}$$

Para obter a massa de polímero formado, primeiramente utiliza-se a massa do béquer vazio, e considera-se esta massa como sendo P_3 .

Após total dissolução da mistura polímero/monômero não reagido no solvente tetraidrofurano, utiliza-se etanol para precipitar o polímero. Todo o solvente presente é evaporado, restando apenas o polímero precipitado no béquer. Este béquer contendo o polímero é pesado, e considera-se esta massa como sendo P_4 .

A diferença entre P_4 e P_3 é a massa de polímero formado:

$$[P] = P_4 - P_3 \quad \text{EQ. 05}$$

4.4.3. Cromatografia de permeação em gel

A cromatografia de permeação em gel ou cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) é uma técnica de separação utilizada normalmente em compostos com alta massa molar (LUCAS *et al.*, 2001; HOLLER *et al.*, 2009).

Os equipamentos de GPC são constituídos por uma bomba, sistema de injeção, colunas e detectores (CANEVAROLO, 2004).

Nesta técnica a separação ocorre por tamanho molecular. A uma solução de amostra a ser analisada passa pela bomba do equipamento, que bombeia a solução através das colunas recheadas com um gel poroso. As cadeias poliméricas entram

pelos poros, sendo que as cadeias maiores são excluídas apenas contornando as partículas, com isso as cadeias com massas molares maiores são eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias com massa molar menor (CANEVAROLO, 2004).

A GPC é utilizada para determinar a massa molar numérica, a massa mássica e o índice de polidispersidade das amostras poliméricas.

As análises de GPC foram realizadas em um equipamento Viscotek modelo TDA 302, este equipamento possui um triplo detector (refractômetro, viscosímetro e espalhamento de luz 90°) e 2 colunas Viscogel I-MBHMW-30783 de 300x7,8 mm com um tamanho de partícula 10 µm. O solvente utilizado como fase móvel foi o THF. As análises foram realizadas no laboratório multiusuário, na FEQ-UNICAMP.

As amostras foram previamente preparadas dissolvendo-se aproximadamente 3 mg do polímero em 3 mL de THF, em seguida essa solução foi passada em filtros de 45 µm de tamanho de poro adaptados a seringas de 1 mL. Após esse processo, a amostra está pronta para ser injetada no GPC.

4.4.4. Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma das técnicas empregadas em análises de nanocompósitos poliméricos com o intuito de compreender melhor a estrutura cristalina dos nanocompósitos.

Nesta técnica, um feixe de raios-X é lançado na amostra, quando esta radiação X passar pela amostra, ocorre uma interação com os elétrons da amostra. Estes raios-X são difratados (Figura 4.20), tendo como resposta uma curva de DRX, conhecido como difratograma (ANADÃO, 2012; CANEVAROLO, 2004).

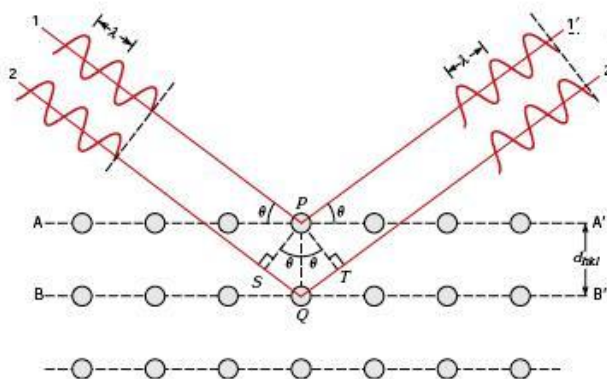


Figura 4.20 – Difração de raios-X (CALLISTER, 2002).

A Lei de Bragg, representada pela Equação 02 (item 3.4.1.), expressa as condições para que ocorra a difração de raios-X.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

EQ. 02

Onde n é um número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios-X.

Como pode ser observado pela Equação de Bragg, as condições para que ocorra a difração de raios-X dependem da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente (CANEVAROLO, 2004).

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000. O equipamento utiliza uma fonte com potência de 40 kV; corrente de 30 mA e um cátodo de cobre com comprimento de onda 1,5406 Å. As análises foram realizadas na Central Analítica, no Instituto de Química - UNICAMP

Os parâmetros utilizados para realização desta técnica foram: velocidade de varredura de 0,02° a cada 30 segundos; faixa de varredura de (2θ) 1,5 a 70°.

4.4.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho, assim como as outras técnicas espectroscópicas, é utilizada para identificar grupos funcionais e/ou investigar a composição de uma determinada amostra. Também é utilizada no estudo de estruturas de macromoléculas (CANEVAROLO, 2004).

Na técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a análise é rápida e barata, sendo os equipamentos de FTIR constituídos por uma fonte de radiação, um interferômetro, um compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho (CANEVAROLO, 2004).

Nesta técnica, a radiação IV emitida pela fonte de radiação passa por um divisor de feixes, dividindo-se em dois feixes, um dos feixes dirige-se ao espelho fixo e o outro feixe dirige-se ao espelho móvel. Esses feixes voltam novamente ao divisor de feixes, onde ocorre uma recombinação e são enviados ao detector. O detector fornece um gráfico de resposta do detector versus diferença do caminho óptico, conhecido como interferograma. O FTIR obtém o interferograma e, a partir dessa informação, através da transformada de Fourier realizada pelo computador, obtém-se o espectro IV, que é o perfil espectral versus número de ondas (HOLLER *et al.*, 2009).

O equipamento utilizado para realização da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração, na FEQ-UNICAMP.

O método utilizado foi o de pastilha de brometo de potássio (KBr), e a faixa de varredura foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para preparação da pastilha, pesou-se 1 mg de amostra e 100 mg de KBr. Essa mistura foi colocada em um pastilhador e posteriormente esse pastilhador foi posto em uma prensa por cerca de 5 minutos.

4.4.6. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma análise térmica que consiste em medir a variação da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo (LUCAS *et al.*, 2001; HOLLER *et al.*, 2009).

Os equipamentos de TGA são constituídos por uma microbalança, um forno, um sistema de gás de purga para controle da atmosfera e um computador para aquisição e processamento dos dados (HOLLER *et al.*, 2009).

A amostra é submetida a um processo de aquecimento ou resfriamento também, a uma velocidade controlada, obtendo-se como reposta um gráfico da porcentagem de perda (ou ganho) de massa do material *versus* a temperatura. Os resultados obtidos com a análise de TGA permitem obter informações sobre a temperatura de decomposição do material, alterações que a amostra pode sofrer com a variação de temperatura, etc. (LUCAS *et al.*, 2001; HOLLER *et al.*, 2009).

O equipamento utilizado para realização das análises de TGA é da marca TA Instruments, modelo TGA 2050. As análises foram realizadas na Central Analítica, no Instituto de Química – UNICAMP.

As análises foram realizadas em atmosfera inerte, com uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min em uma faixa de temperatura de 25 a 700 °C.

4.4.7. Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), assim como a TGA, é uma análise térmica. Nesta técnica uma referência e uma amostra são colocadas no equipamento, em que ocorre um aumento da temperatura a uma velocidade específica e, é medida a diferença entre o fluxo de calor da amostra e da referência (HOLLER *et al.*, 2009).

Através dessas medidas é possível obter informações a respeito dos eventos térmicos que ocorrem na amostra. Em amostras poliméricas, as curvas de DSC são úteis para avaliar os eventos endotérmicos (fusão, perda de massa da amostra, entre outros), exotérmicos (cristalização, reações de polimerização, entre outros) e alterações na capacidade calorífica (temperatura de transição vítrea) (CANEVAROLO, 2004).

Neste trabalho foi utilizado um DSC de fluxo de calor, no qual a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas e aquecidas por uma única fonte de aquecimento. O calor é transferido para a amostra e referência através de um disco termoeletrico. O fluxo diferencial de calor entre as cápsulas é monitorado através de termopares conectados ao disco (CANEVAROLO, 2004; HOLLER *et al.*, 2009).

O equipamento utilizado neste trabalho é da marca Mettler-Toledo, modelo DSC 823e.

As análises foram realizadas em atmosfera inerte (fluxo de nitrogênio líquido de 50 ml/min), com uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min em uma faixa de temperatura de 25 à 300 °C. Foi utilizada análise dinâmica, com aquecimento de 25 a 300° C, resfriamento de 300 a 25° C e novamente aquecimento de 25 a 300° C.

4.4.8. Teste de inflamabilidade

Uma das propriedades de grande importância nos polímeros é a inflamabilidade. Os testes de inflamabilidade têm por finalidade avaliar o comportamento do material quando exposto à chama (fogo) (MANO, 1991).

Existem vários testes de inflamabilidade, que apresentam diferentes finalidades, como, por exemplo, testes de inflamabilidade para medir a facilidade de ignição do material; medir a rapidez com que o fogo se propaga pelo material; medir quão intensa e rápida ocorre a liberação de calor pelo material, entre outros (GALLO & AGNELLI, 1998; HILADO, 1982 *apud* GALLO & AGNELLI, 1998).

Entre os vários métodos disponíveis, os mais comuns são os métodos para avaliar o tempo necessário para a chama percorrer o material. O método proposto por *Underwriters Laboratories*, conhecido como UL 94 HB, é um dos mais utilizados (MANO, 1991).

Neste trabalho foi utilizado o teste de inflamabilidade da UL 94 HB, com modificação no comprimento do corpo de prova de 125 para 64 mm. O teste foi realizado com os corpos de prova na horizontal.

Os corpos de prova foram preparados por injeção, cujos parâmetros de processamento se encontram na Tabela 4.6. Os corpos de prova apresentam dimensões de 64 x 12,3 x 3,2 mm.

Tabela 4.6 – Parâmetros de injeção para processamento dos corpos de prova.

Pressão de injeção (bar)	500
Tempo de injeção (s)	30
Temperatura do cilindro (°C)	200
Temperatura do molde (°C)	40
Pressão de recalque (bar)	250
Tempo de recalque (s)	15

A taxa de queima linear foi calculada através da Equação 06 baseada na norma ASTM D635-10.

$$V = \frac{L}{t}$$

EQ. 06

onde,

L é o comprimento do corpo de prova a ser queimado e

t é o tempo de queima em segundos.

A Figura 4.21 apresenta um esquema do teste de inflamabilidade realizado.

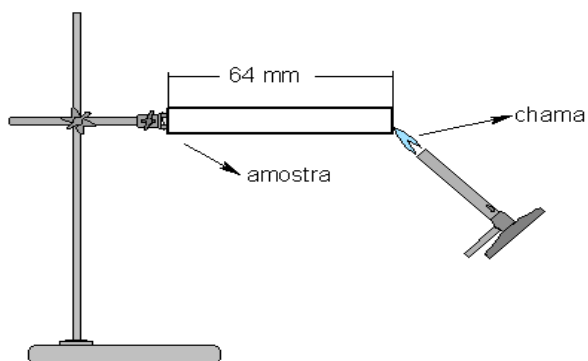


Figura 4.21 – Esquema do teste de inflamabilidade realizado.

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Teste de compatibilidade

O teste de compatibilidade foi feito baseado no teste de inchamento de Foster. Foi realizado com o objetivo de verificar a afinidade do HSL com o monômero. Esta análise é a primeira a ser realizada porque caso não haja afinidade entre o HSL e o monômero, não é possível a síntese dos nanocompósitos.

A Figura 5.22 apresenta a fotografia do teste de compatibilidade do HSL Zn SDS em estireno e em água de acordo com o procedimento descrito em 4.4.1. Como pode ser observado verifica-se que o HSL Zn SDS em estireno apresenta boa afinidade, podendo ser visualizada uma boa dispersão do material em estireno, enquanto que o HSL Zn SDS não apresenta interação com a água. É possível visualizar pequenos aglomerados do HSL em água, o que não acontece em estireno. Isso sugere que realmente ocorreu uma modificação química do HSL, através de suas características de hidrofobicidade apresentadas.



Figura 5.22 – Fotografia mostrando os resultados do teste de compatibilidade do HSL Zn SDS em (a) estireno e (b) água.

A Figura 5.23 apresenta o teste de compatibilidade do HSL Zn AL em estireno e em água.

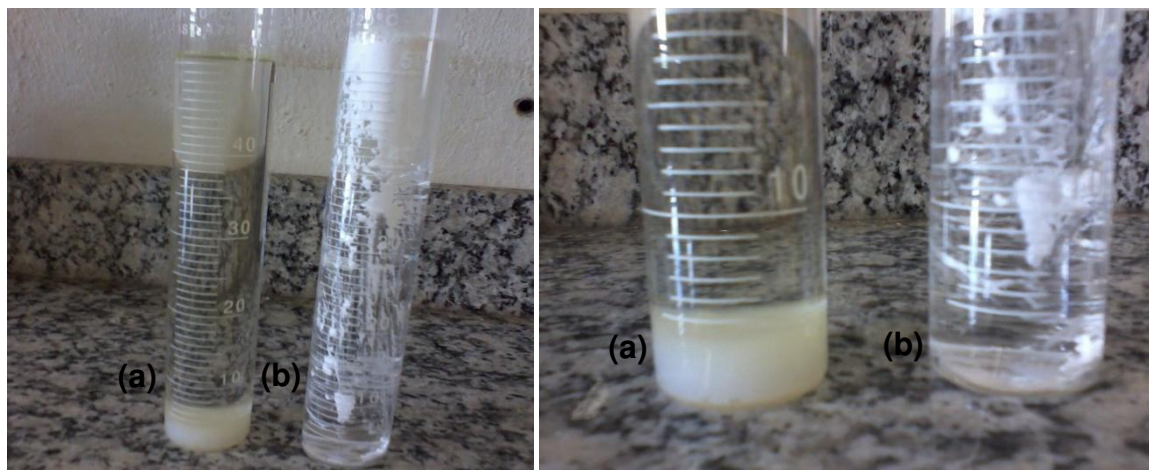


Figura 5.23 – Fotografia mostrando os resultados do teste de compatibilidade do HSL Zn AL em (a) estireno e (b) água.

É possível visualizar através da Figura 5.23 que o HSL Zn AL não tem afinidade em meio aquoso, ou seja, é hidrofóbico, uma vez que o sólido nem sequer se mistura com a água, ficando todo sobre o líquido. Observam-se pequenos aglomerados do HSL na parede do vidro da proveta, isso se deve ao fato de que a mistura (HSL e água) foi agitada com um bastão de vidro e isso fez com esses pequenos aglomerados aderissem à parede de vidro da proveta. Já para a mistura HSL e estireno, visualiza-se uma boa dispersão do sólido no monômero, todo o sólido está dispersa de maneira uniforme no estireno, não sendo visualizada a presença de aglomerados de HSL no meio orgânico, o que indica a afinidade entre o HSL e o monômero. Comparando as Figuras 5.22 e 5.23 observa-se que o HSL Zn AL apresenta maior afinidade em meio orgânico do que o HSL Zn SDS uma vez que o HSL Zn AL nem sequer se misturou com a água.

A Figura 5.24 apresenta o teste de afinidade do HSL Cu SDS em estireno e em água.

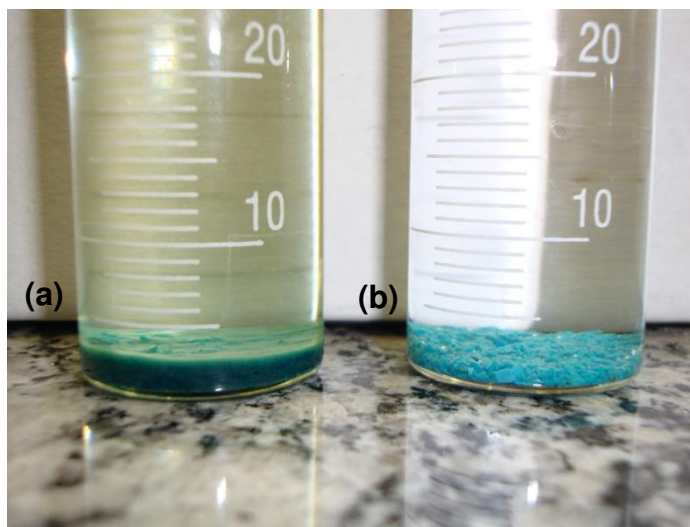


Figura 5.24 – Fotografia mostrando os resultados do teste de compatibilidade do HSL Cu SDS em (a) estireno e (b) água.

Assim como observado para o HSL Zn SDS e HSL Zn AL, para o HSL Cu SDS verifica-se a afinidade com estireno, apresentando boa dispersão no monômero e incompatibilidade em meio aquoso, viabilizando assim a síntese dos nanocompósitos. Em meio aquoso é possível visualizar aglomerados do HSL, o mesmo não é observado para o HSL em estireno. Observou-se que na proveta contendo HSL e estireno, o líquido, inicialmente incolor, apresentou uma leve coloração esverdeada, sendo um indicio de solubilização de parte do sólido presente na proveta, isto é mais um fator que indica a afinidade do HSL em meio orgânico.

Com o teste de compatibilidade foi possível verificar a afinidade do HSL em meio orgânico e a incompatibilidade do mesmo em meio aquoso. Dentre os três HSLs testados o que apresentou maior caráter hidrofóbico foi o HSL Zn AL, pois este nem sequer se misturou com a água, ficando todo o sólido na interface do líquido.

Esta compatibilização em meio orgânico que ocorreu nos HSLs deve-se ao fato de que o agente intercalante (neste caso o SDS ou o Ácido Láurico) se acomodam no espaço interlamelar do HSL e como estes compostos apresentam cadeia grande, a estrutura cristalina do HSL é expandida. Esta expansão no espaço interlamelar permite o crescimento de cadeias poliméricas entre as lamelas, formando um nanocompósito

(BOTAN, 2010). Para confirmar esta modificação química nos HSLs foi realizada análise de DRX e FTIR.

5.2. Análise gravimétrica

As análises de conversão foram realizadas em duplicata, e foi calculada a média dos valores obtidos, que foram plotados em gráficos de conversão versus tempo.

A Figura 5.25 apresenta a curva de conversão versus tempo do poliestireno puro, utilizando TBEC como iniciador, temperatura de polimerização de 125° C e tempo de reação de 4h.

Os parâmetros da reação foram escolhidos baseados nas condições experimentais de Botan (2010) e Dhib *et al.* (2000).

Como pode ser observada na Figura 5.25, com 1h a conversão do polímero atinge 50 %, 2h de reação a conversão é de 78 %, após 3h de reação a conversão está por volta de 94 % e, finalmente, após 4h de reação o máximo de conversão alcançada é de 98 %.

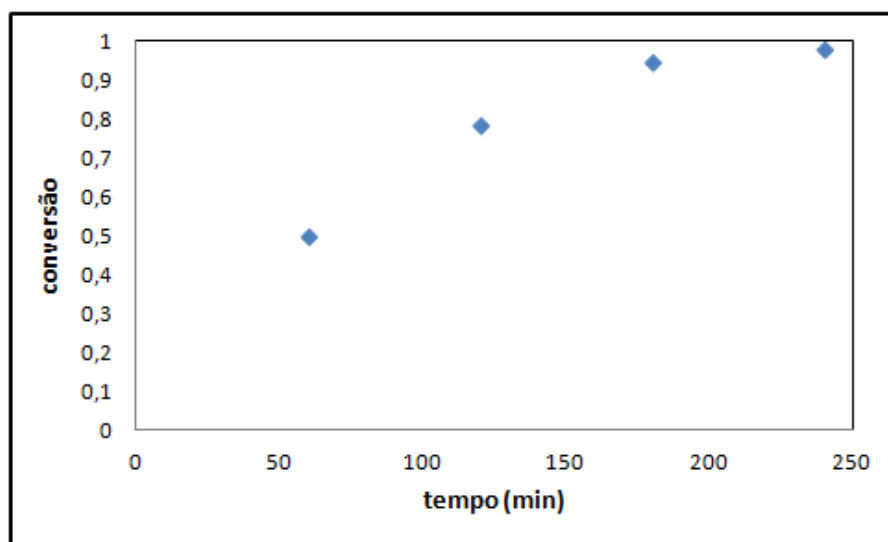


Figura 5.25 – Curva de conversão do poliestireno puro, à 125° C, $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$

Com o objetivo de verificar a influência da presença do HSL na conversão do polímero, foi realizada análise gravimétrica para os nanocompósitos PS HSL Zn SDS.

Na Figura 5.26 encontram-se as curvas de conversão versus o tempo, obtidas para os nanocompósitos de PS HSL Zn SDS em diferentes concentrações do agente de reforço e para o polímero puro.

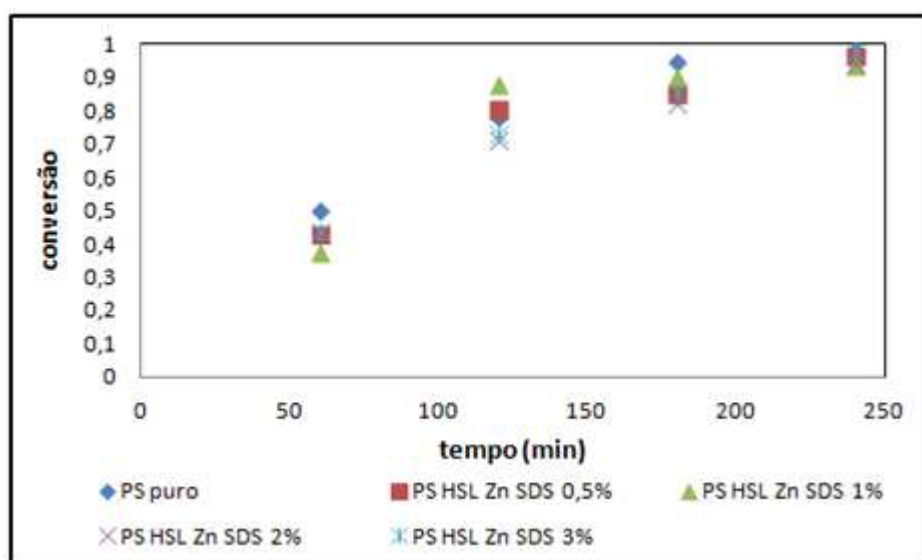


Figura 5.26 – Comparação entre os resultados obtidos na conversão do polímero puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS.

A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos na análise gravimétrica do PS HSL Zn SDS comparados com a conversão do PS puro.

Tabela 5.7 – Resultados de conversão, obtidos através da análise gravimétrica do polímero puro e do nanocompósito PS HSL Zn SDS 1,0, 2,0 e 3,0%.

	Conversão				
	30 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos
Polímero puro	29,96	51,31	85,48	96,88	98,14
	26,84	48,74	71,74	92,95	98,91
Média	28,40 ± 1,56	50,02 ± 1,28	78,61 ± 6,87	94,91 ± 1,96	98,52 ± 0,38
PS HSL Zn SDS 0,5%	26,60	42,07	84,60	82,16	95,46
	25,89	43,66	85,51	85,27	97,26
Média	26,24 ± 0,35	42,86 ± 0,79	85,05 ± 0,45	83,71 ± 1,55	96,36 ± 0,90
PS HSL Zn SDS 1,0%	27,14	36,13	87,97	88,07	94,93
	28,97	38,84	90,58	92,77	92,11
Média	28,05 ± 0,91	37,48 ± 1,35	89,27 ± 1,30	90,42 ± 2,35	93,52 ± 1,41
PS HSL Zn SDS 2,0%	28,43	41,82	70,73	83,38	97,95
	25,83	44,11	71,35	81,53	90,13
Média	27,13 ± 1,30	42,96 ± 1,14	71,04 ± 0,31	82,45 ± 0,92	94,04 ± 3,91
PS HSL Zn SDS 3,0%	31,09	45,15	72,43	89,88	98,93
	30,69	42,93	75,34	82,07	96,97
Média	30,89 ± 0,20	44,04 ± 1,11	73,88 ± 1,45	85,97 ± 3,90	97,95 ± 0,98

Como podem ser observados pela Figura 5.26 e Tabela 5.7 verifica-se que há pequenas variações na conversão dos nanocompósitos quando comparados com o poliestireno puro.

Após 4h de reação a conversão do PS puro atingiu 98 % enquanto que os nanocompósitos apresentaram conversão de aproximadamente 95 %. Há um decréscimo de aproximadamente 3 % na conversão do nanocompósito quando comparados os valores de conversão do ponto de 4h.

A presença do HSL tende a causar um pequeno decréscimo na conversão do polímero quando comparadas ao polímero puro. Este decréscimo pode ser explicado pelo fato da presença do HSL no meio reacional pode dificultar que as cadeias poliméricas em crescimento se liguem ao monômero, afetando a conversão.

5.3. Cromatografia de permeação em gel

A cromatografia de permeação em gel foi realizada nas amostras de polímero puro, mas não foi possível a realização desta técnica nas amostras dos nanocompósitos, devido à presença do HSL nas amostras interferir com as colunas do equipamento e com o detector de espalhamento de luz.

Nas Figuras 5.28 e 5.29 estão representados os perfis de massa molar numérica (M_n) e massa molar mássica *versus* conversão e polidispersidade *versus* conversão, respectivamente.

A massa molar numérica e a massa molar mássica obtidas se encontram na faixa de 80.000 a 224.000 Da e 108.717 a 433.000 Da, respectivamente. A polidispersidade se encontra na faixa de 1,25 a 1,45.

Os resultados obtidos com a GPC indicam que foi produzido poliestireno com polidispersidade baixa, o que indica que se tem uma curva estreita de distribuição de cadeias, ou seja, as cadeias poliméricas apresentam praticamente o mesmo comprimento.

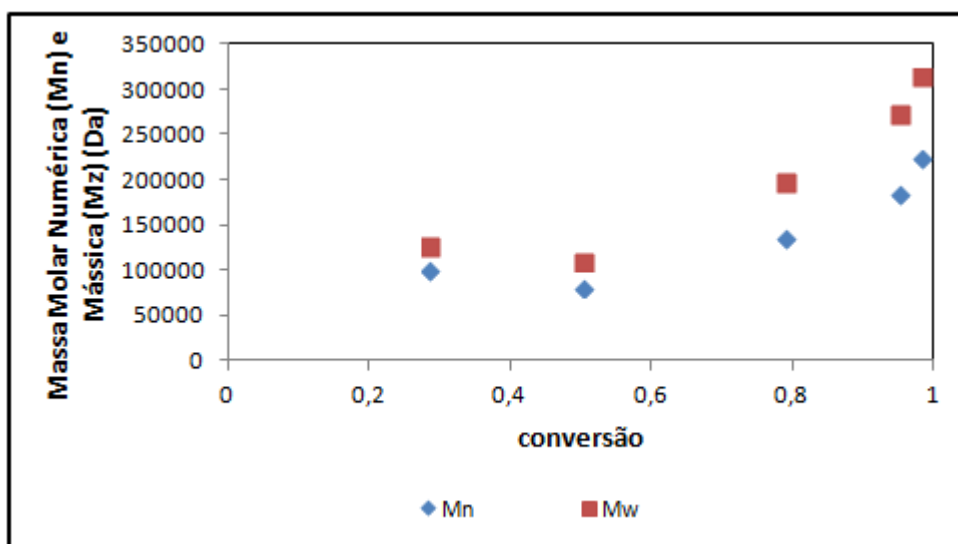


Figura 5.27 – Perfil da massa molar numérica (M_n) e massa molar mássica (M_w) *versus* a conversão.

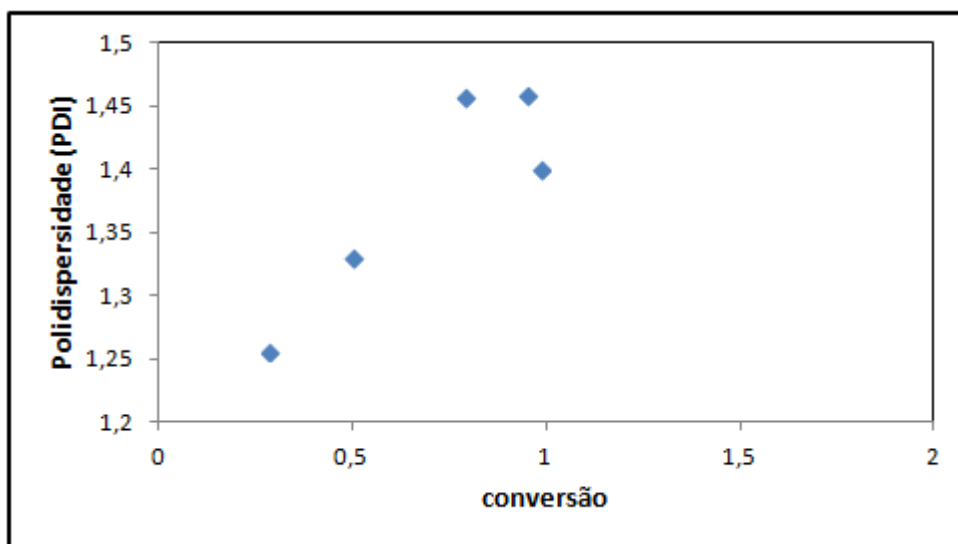


Figura 5.28 – Perfil de polidispersidade *versus* conversão.

5.4. Difração de raios-X

A análise de DRX tem como função caracterizar microestruturalmente os materiais. Neste trabalho foram realizados os ensaios de DRX nas amostras de HSLs para caracterizar a estrutura cristalina dos mesmos e identificar se os HSLs foram modificados com o SDS e o ácido láurico. Foram realizados ensaios de DRX na amostra do polímero puro e dos nanocompósitos com o objetivo de comparar com os difratogramas dos HSLs.

As Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 apresentam os difratogramas do HNZ, HSL Zn SDS, HSL Zn AL, respectivamente.

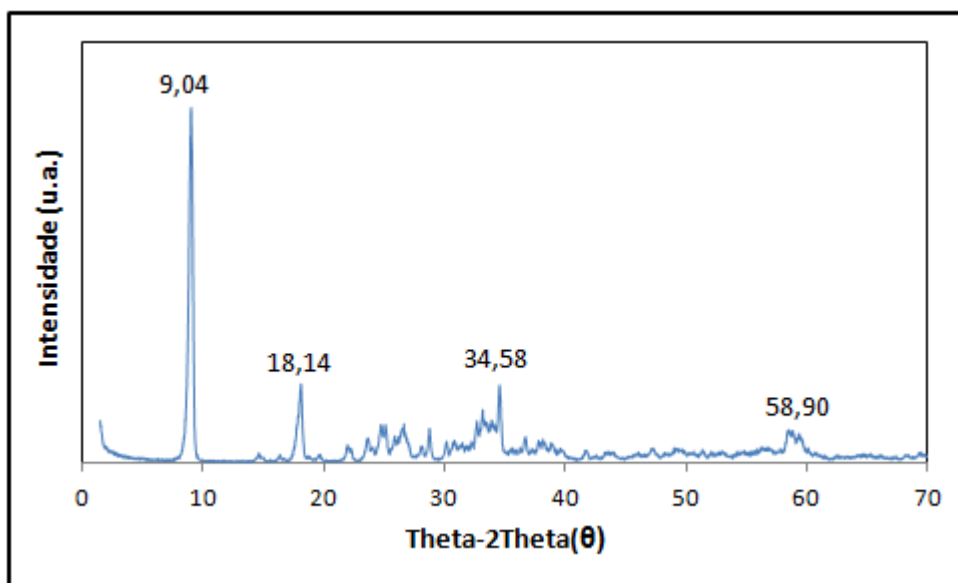


Figura 5.29 – Difratoograma do hidroxinitrato de zinco.

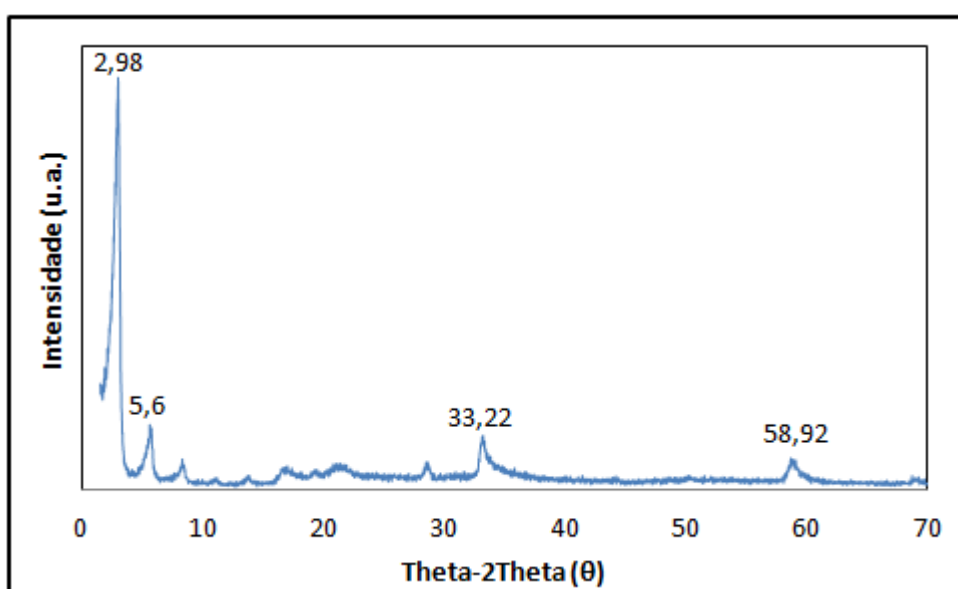


Figura 5.30 – Difratoograma do hidroxidodecilsulfato de zinco.

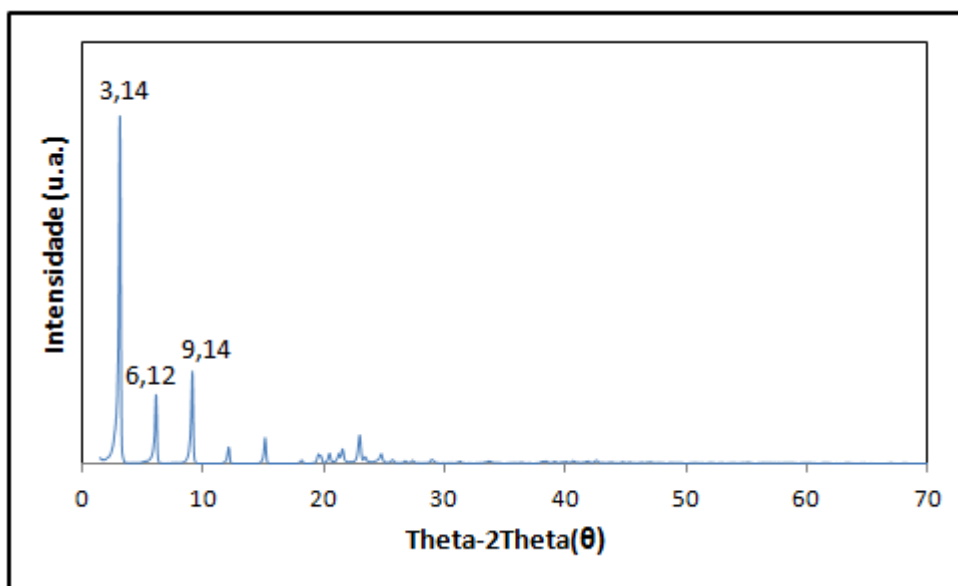


Figura 5.31 – Difratoograma do hidroxilaurato de zinco.

O difratograma do hidroxinitrato de zinco (Figura 5.29) mostra que o material possui boa cristalinidade e apresentam picos relativos aos planos cristalinos (200); (201) que se apresentam nos ângulos 9,04° e 18,14°, respectivamente, assim como encontrado em outros trabalhos disponíveis na literatura (ARIZAGA, 2008; MARANGONI, 2009). Para os HSLs modificados nota-se que há um deslocamento angular devido à modificação com o agente intercalante (neste caso o dodecilsulfato de sódio e o ácido láurico).

Através dos difratogramas foi possível calcular o valor do espaçamento basal (d), utilizando o pico de maior intensidade. O cálculo do espaçamento basal foi realizado através da Equação de Bragg (EQ 02). Os valores dos espaçamentos basais (d) calculados para o HNZ, HSL Zn SDS e o HSL Zn AL e também o espaçamento interlamelar (l) que é calculado levando em consideração o valor da lamela da brucita, que é em torno de 4,8 Å estão disponíveis na Tabela 5.8.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

EQ. 02

Tabela 5.8 – Valores do espaçamento basal e espaçamento interlamelar do HNZ, HSL Zn SDS e do HSL Zn Ác. Láurico sintetizados.

HSL	Ângulo	(<i>d</i>) (Å)	(<i>l</i>) (Å)
HNZ	9,04	9,77	4,97
HSL Zn SDS	2,98	29,62	24,82
HSL Ác. Láurico	3,14	28,11	23,31

Analisando os valores obtidos para o espaçamento basal dos HSLs sintetizados, é possível concluir que houve a modificação do HSL Zn SDS, uma vez que há um aumento significativo no espaçamento entre as lamelas. O espaçamento basal para o HSL sem modificação, neste caso o hidroxinitrato de zinco, é de 9,77 Å, enquanto que o espaçamento basal para o HSL modificado, neste caso o hidroxidodecilsulfato de zinco, é de 29,62 Å. Há uma diferença grande entre os espaçamentos basais, o que confirma que houve a modificação no HSL Zn SDS. Há um acréscimo de 19,85 Å no espaçamento basal do HNZ para o HSL Zn SDS. Considerando-se o comprimento da cadeia do SDS 20,7 Å e a espessura da lamela 4,8 Å (ACHARYA *et al.*, 2007), observa-se que o espaçamento basal obtido é próximo a soma desses dois valores.

O HSL Zn AL, assim como o HSL Zn SDS, apresentaram maior espaçamento basal em relação ao HNZ. O espaçamento basal obtido para o HSL Zn AL foi de 28,11 Å, um acréscimo de 18,34 Å do HNZ para o HSL Zn AL, com isso é possível afirmar que houve a modificação química no HSL Zn AL. O ácido láurico possui comprimento de cadeia igual a 16 Å que somado ao valor da espessura da lamela fornece um valor próximo ao valor obtido para o espaçamento basal do HSL (YIN *et al.*, 2004).

O espaçamento interlamelar do HNZ sem modificação é igual a 4,97 Å, enquanto que para o HNZ modificado com SDS esse espaçamento aumentou para 24,82 Å, ou seja, houve um aumento de 19,85 Å no espaçamento interlamelar do HSL modificado com SDS. O mesmo ocorreu no espaçamento interlamelar do HNZ modificado com ácido láurico. Para este HSL o espaçamento interlamelar aumentou de 4,97 Å para 23,31 Å, ou seja, houve um acréscimo de 18,34 Å no espaçamento interlamelar do HNZ sem modificação para o HNZ modificado com ácido láurico.

O hidroxiacetato de cobre e o hidroxidodecilsulfato de cobre também foram analisados por DRX. As Figuras 5.32 e 5.33 apresentam os difratogramas obtidos para o HAc e o HSL Cu SDS, respectivamente.

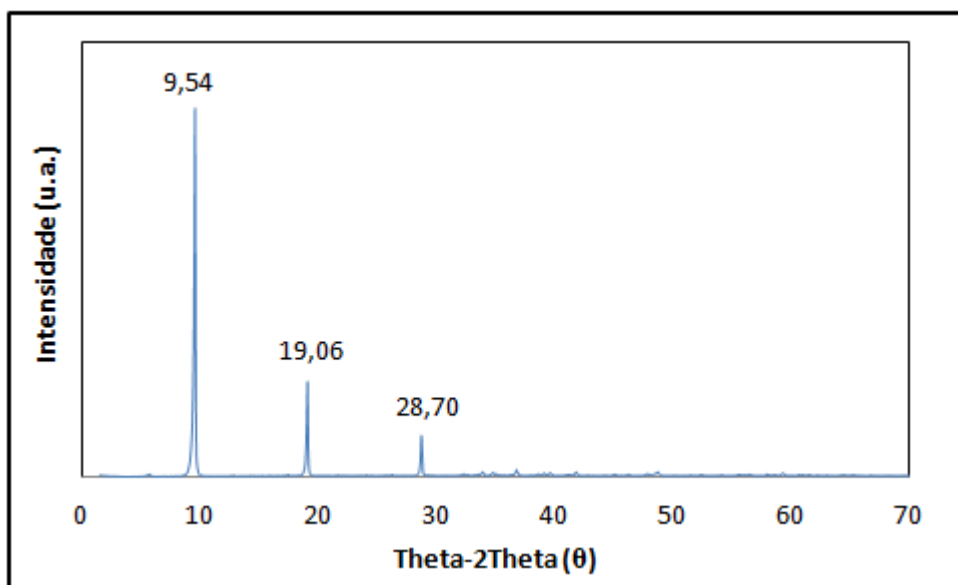


Figura 5.32 – Difratograma do hidroxiacetato de cobre.

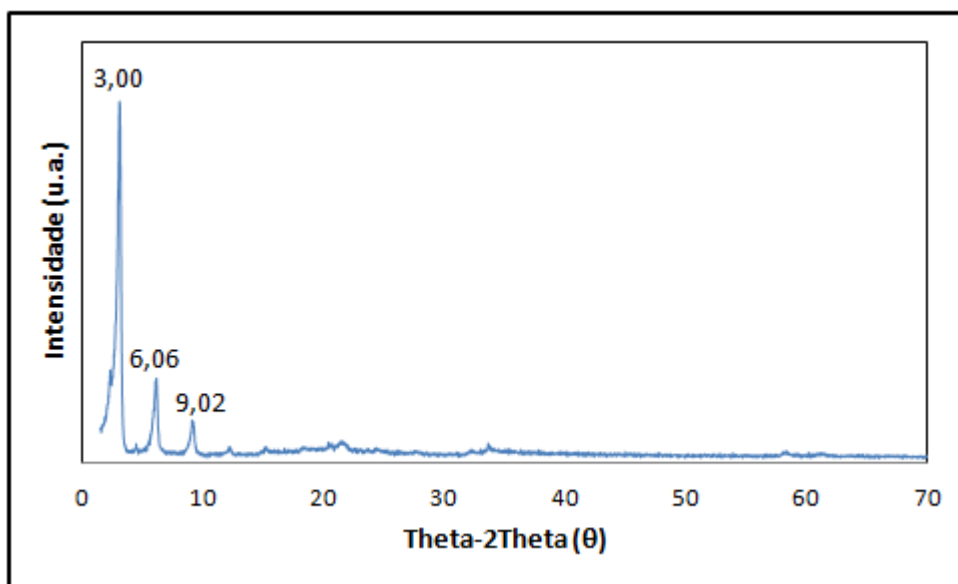


Figura 5.33 – Difratograma do hidroxidodecilsulfato de cobre.

Na Tabela 5.9 estão representados os valores do espaçamento basal e espaçamento interlamelar do HAc e do HSL Cu SDS.

Tabela 5.9 – Valores do espaçamento basal e do espaçamento interlamelar do HAc e do HSL Cu SDS sintetizados.

HSL	Ângulo	(<i>d</i>) (Å)	(<i>l</i>) (Å)
HAc	9,54	9,26	4,46
HSL Cu SDS	3,00	29,42	24,62

O difratograma do HAc mostra que o material apresenta picos que se encontram nos ângulos 9,54°, 19,06° e 28,70°, assim como encontrados em trabalhos disponíveis na literatura (JIMÉNEZ-LÓPEZ *et al.*, 1993).

O valor do espaçamento basal para o HAc sem modificação é de 9,26 Å, enquanto que o valor do espaçamento basal para o HSL Cu SDS é de 29,42 Å, ou seja, houve um aumento de 20,16 Å no espaçamento basal do HSL modificado com SDS, através disso é possível afirmar que houve a modificação química do HSL Cu SDS. Já o espaçamento interlamelar aumentou de 4,46 Å do HAc para 24,62 Å no HSL Cu SDS, um acréscimo de 20,16 Å no espaçamento interlamelar do HSL sem modificação para o HSL modificado. O espaçamento basal obtido é praticamente a soma entre o comprimento da cadeia do SDS (20,7 Å) e a medida da espessura da lamela (4,8 Å).

Outra informação que pode ser obtida através dos difratogramas é o tamanho dos cristalitos, por meio da equação de Debye-Scherrer (Equação 07) (DUMBRAVA *et al.*, 2010; JABOYEDOFF *et al.*, 1999).

$$D_{hkl} = K\lambda / (B \cos \theta)$$

EQ. 07

Onde,

K – é a constante de Scherrer (0,9);

λ – é o comprimento de onda da radiação incidente (Cu K α , λ = 1,5406 Å);

B – é a abertura a meia altura do pico mais intenso;

θ – é o ângulo de difração do pico de difração considerado.

Os picos em que foram calculados os tamanhos dos cristalitos do HNZ, HSL Zn SDS, HSL Zn Ác. Láurico, HAc e HSL Cu SDS foram 9,04°, 2,98°, 3,14°, 9,54° e 3,00°, respectivamente. Os tamanhos dos cristalitos calculados através da equação de Debye-Scherrer estão na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Tamanhos dos cristalitos dos HSL's, calculados através da equação de Debye-Scherrer.

Hidroxissal	Ângulo (2 θ)	D _{hkl} (nm)
HNZ	9,04	19,92
HSL Zn SDS	2,98	8,82
HSL Zn Ác. Láurico	3,14	26,49
HAc	9,54	39,85
HSL Cu SDS	3,00	19,86

Como pode ser observado pela Tabela 5.10 os hidroxissais lamelares sintetizados apresentam tamanhos de cristalitos da ordem de 8 a 40 nm, ou seja, estão dentro da escala nanométrica, portanto é possível a formação de nanocompósitos.

Na Figura 5.34 está representado o difratograma do poliestireno puro.

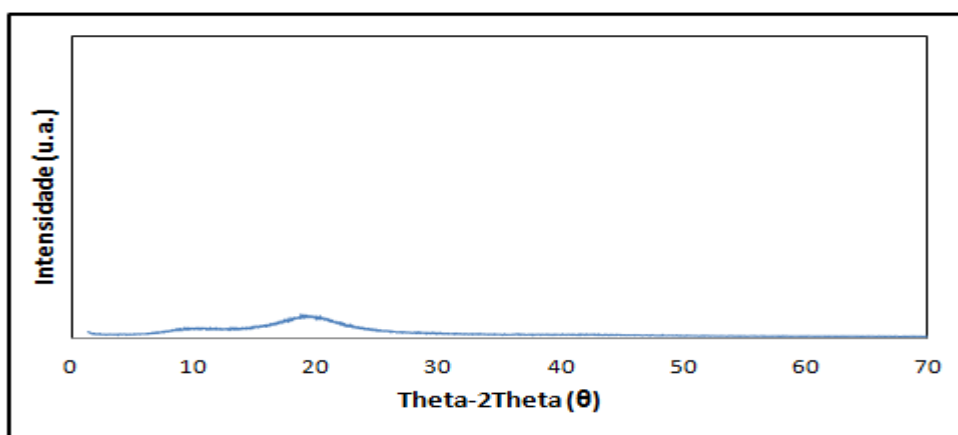


Figura 5.34 – Difratograma do poliestireno puro.

Como pode ser observado na Figura 5.34, o poliestireno não apresenta nenhum pico significativo no DRX. Isso se explica devido ao fato de que o poliestireno é um

polímero amorfo. No difratograma são notados apenas pequenos desvios de linearidade (halos) (em torno de $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$) que representam uma pequena porção de organização do material (BOTAN, 2010; QIU *et al.*, 2005).

Na Figura 5.35 estão representados os difratogramas dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS.

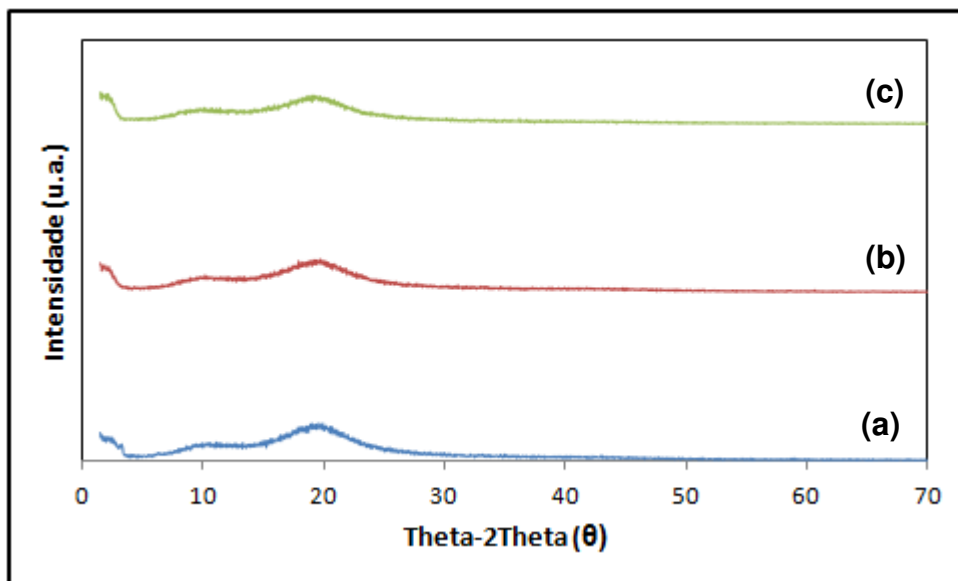


Figura 5.35 – Difratograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn SDS 1,0 %, (b) PS HSL Zn SDS 2,0 % e (c) PS HSL Zn SDS 3,0 %.

Como podem ser observados na Figura 5.35 os nanocompósitos PS HSL Zn SDS apresentam difratogramas parecidos ao do poliestireno puro, com desvios da linearidade na faixa de 10° e 20° (2θ), assim como observado para o poliestireno puro, porém apresentam também um leve pico na região de $2,5-3,0^\circ$ (2θ), que corresponde ao pico de maior intensidade do HSL Zn SDS ($2,98^\circ$) (2θ), isto indica que alguma estrutura cristalina do HSL se mantém dentro do material. O espaçamento basal deste pico é de 35 Å, ou seja, maior que o calculado para o HSL Zn SDS (29,62 Å), isto sugere que há intercalação da cadeia polimérica nas lamelas do HSL.

Na Figura 5.36 estão representados os resultados de DRX obtidos para os nanocompósitos PS HSL Zn AL.

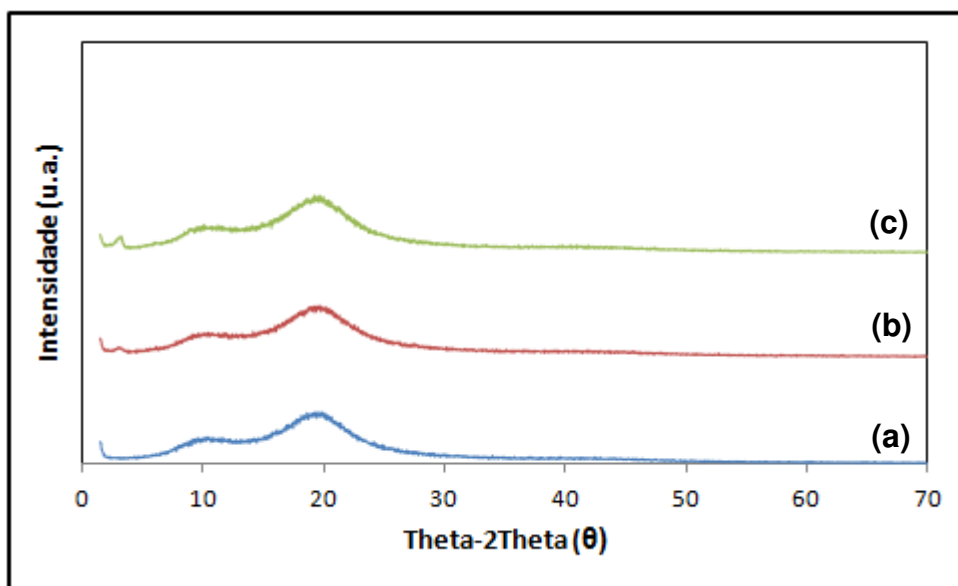


Figura 5.36 – Difratoograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn AL 1,0%, (b) PS HSL Zn AL 2,0% e (c) PS HSL Zn AL 3,0%.

Os nanocompósitos PS HSL Zn AL, assim como o PS HSL Zn SDS, seguem o padrão do poliestireno puro, apresentando desvios da linearidade na região de 10° e 20° (2θ). Os nanocompósitos PS HSL Zn AL 1,0 % não apresentam picos referentes à estrutura cristalina do HSL Zn AL, indicando uma boa dispersão do material. A ausência de picos nos difratogramas que caracterizam a estrutura cristalina do HSL indica que houve quebra da estrutura lamelar do hidroxissal quando ocorreu o crescimento das cadeias poliméricas entre as lamelas do HSL (ZHENG *et al.*, 2005), fazendo com que as lamelas do HSL ficassem distribuídas de maneira homogênea na matriz polimérica. Já os nanocompósitos PS HSL Zn AL 2,0 e 3,0% apresentam um leve pico na região de $2,62^\circ$ (2θ), mesma região do pico de maior intensidade do HSL Zn AL ($3,14^\circ$) (2θ). Este pico corresponde a um espaçamento basal de $33,69 \text{ \AA}$, esse aumento no espaçamento basal em relação HSL Zn AL ($28,11 \text{ \AA}$) indica uma intercalação das cadeias poliméricas nas lamelas do HSL.

Na Figura 5.37 estão representados os resultados de DRX obtidos para os nanocompósitos PS HSL Cu SDS.

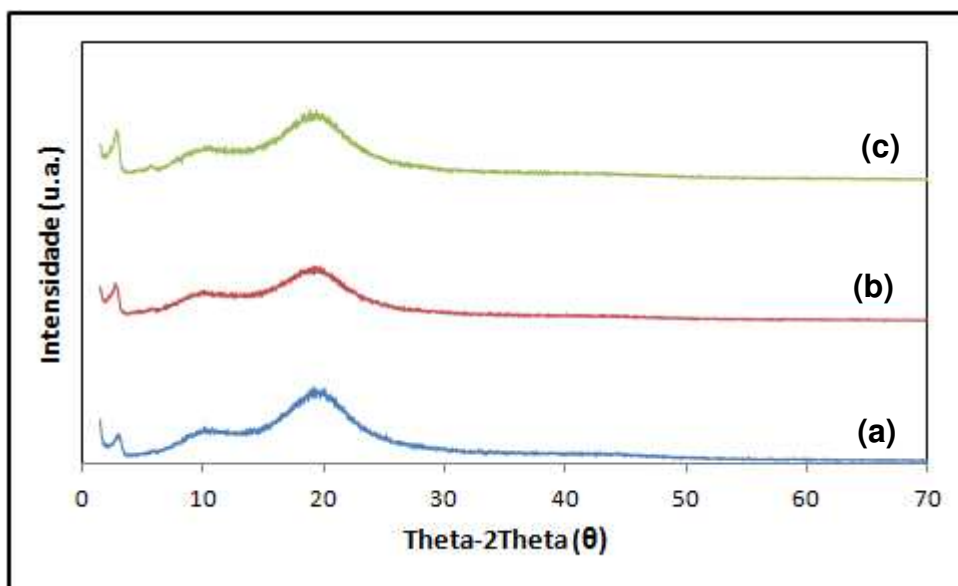


Figura 5.37 – Difratoograma dos nanocompósitos (a) PS HSL Cu SDS 1,0%, (b) PS HSL Cu SDS 2,0% e (c) PS HSL Cu SDS 3,0%.

Os nanocompósitos PS HSL Cu SDS, assim como já observado para os nanocompósitos PS HSL Zn SDS e PS HSL Zn AL, apresentam difratogramas parecidos com o do poliestireno puro, com pequenos desvios da linearidade na região de 10° e 20°, porém apresentam picos na região de 2,84°, referentes ao pico de maior intensidade do HSL Cu SDS (3,00°) (2θ). Isto indica que a estrutura cristalina do HSL Cu SDS se manteve durante a reação de polimerização. O espaçamento basal deste pico corresponde a 31,08 Å, ou seja, maior que o espaçamento basal do HSL Cu SDS, indicando uma possível intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas do HSL.

Dentre os nanocompósitos sintetizados o PS HSL Zn AL foi o que apresentou melhor dispersão do material, uma vez que apenas o nanocompósito com 3,0% de agente reforço apresentou pico referente à estrutura cristalina do HSL. Os nanocompósitos PS HSL Zn SDS apresentaram boa dispersão do material, porém inferior ao PS HSL Zn AL, uma vez que é possível visualizar picos leves referentes à estrutura cristalina do HSL em todos os nanocompósitos sintetizados. Já os nanocompósitos PS HSL Cu SDS apresentaram picos bem definidos da estrutura cristalina do HSL em todos os nanocompósitos, indicando uma menor dispersão do material, quando comparados com os demais nanocompósitos sintetizados.

5.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Através desta técnica é possível determinar e identificar os principais grupos funcionais presentes na amostra analisada.

Inicialmente obteve-se o espectro de FTIR do hidroxinitrato de zinco sem modificação, a fim de comparar o resultado obtido com o espectro do hidroxinitrato de zinco modificado. O espectro de FTIR do HNZ sem modificação está representado na Figura 5.38.

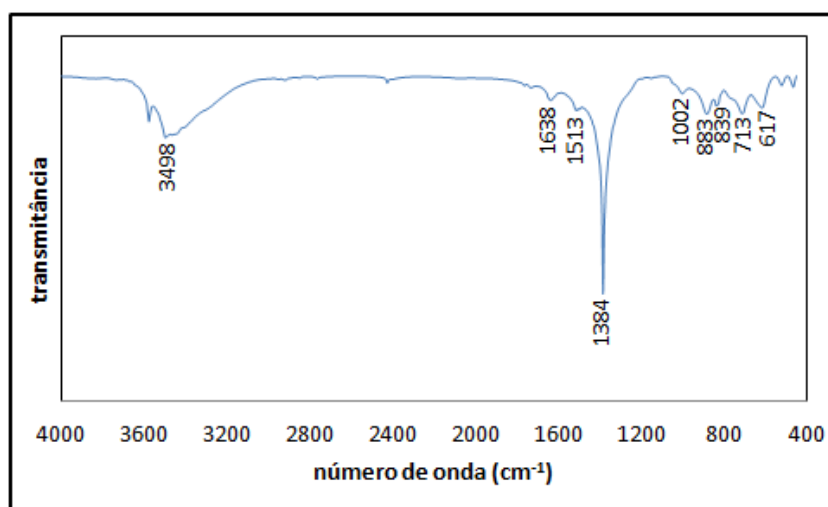


Figura 5.38 – Espectro de infravermelho do hidroxinitrato de zinco.

A banda detectada em 3498 cm^{-1} corresponde ao grupo funcional O-H das moléculas de água presentes no espaço interlamelar do HSL. Em 1384 cm^{-1} foi detectada uma banda que se refere ao estiramento N-O do íon nitrato (NO_3^-) livre. As bandas detectadas em 883, 839 e 713 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações do íon nitrato presente no HNZ. A banda em 631 cm^{-1} está relacionada à ligação Zn-O (zinco-oxigênio) (ARÍZAGA, 2008).

O HSL Zn SDS foi caracterizado por FTIR a fim verificar os grupos funcionais típicos presentes em sua estrutura, assim como provar, novamente, que houve a modificação do HSL com o dodecilsulfato de sódio.

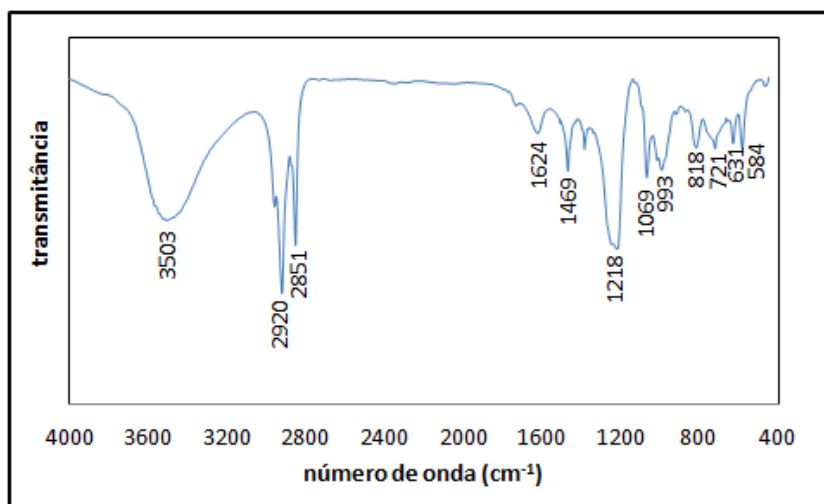


Figura 5.39 – Espectro de infravermelho do hidroxidodecilsulfato de zinco.

Observa-se na Figura 5.39 banda característica do grupo funcional O-H em 3503 cm^{-1} , que correspondem às ligações presentes em moléculas de água, situadas nos espaços interlamelares do HSL. As bandas 2920 e 2851 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 da estrutura do dodecilsulfato ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$). Em 1218 cm^{-1} há um sinal característico da deformação angular do grupo SO_2^{4-} , presente na estrutura do dodecilsulfato de zinco. As bandas que foram detectadas abaixo de 1062 cm^{-1} correspondem às vibrações relativas aos movimentos de deformação da cadeia de CH_2 do dodecilsulfato. A banda em 631 cm^{-1} corresponde à ligação Zn-O, o que caracteriza as ligações entre o cátion e o oxigênio (BOTAN 2010).

Todas essas bandas características detectadas em função da estrutura do SDS comprovam mais uma vez que houve a modificação do HSL sintetizado.

A Figura 5.40 apresenta o espectro de infravermelho do hidroxilaurato de zinco.

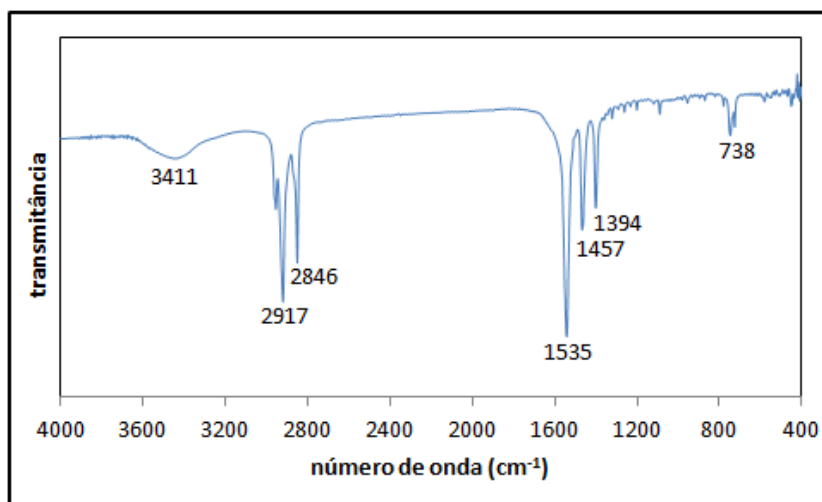


Figura 5.40 – Espectro de infravermelho do hidroxilaurato de zinco.

A banda em 3411 cm^{-1} é atribuída ao grupo funcional O-H das moléculas de água situadas nos espaços interlamelares do HSL. Os ácidos carboxílicos normalmente apresentam banda na região de 3000 cm^{-1} que correspondem à deformação axial do grupo OH. Como há presença de moléculas de água na estrutura do HSL, com isso essa banda referente ao grupo OH é superposta à banda de OH das moléculas de água do HSL. As bandas detectadas em 2917 e 2846 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 presentes na estrutura do ácido láurico ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$). As bandas em 1535 , 1457 e 1394 cm^{-1} são atribuídas a deformação axial do íon COO^- (íon carboxilato). Em 738 cm^{-1} foi detectada uma banda que está associada à ligação Zn-O (CAIO, 2012).

Assim como para o HNZ, HSL Zn SDS e HSL Zn AL, o HAc e o HSL Cu SDS foram caracterizados por FTIR, a fim verificar os grupos funcionais típicos presentes em suas estruturas, assim como provar, novamente, que houve a modificação do HAc com o dodecilsulfato de sódio, como observado para o HNZ modificado com dodecilsulfato de sódio e ácido láurico.

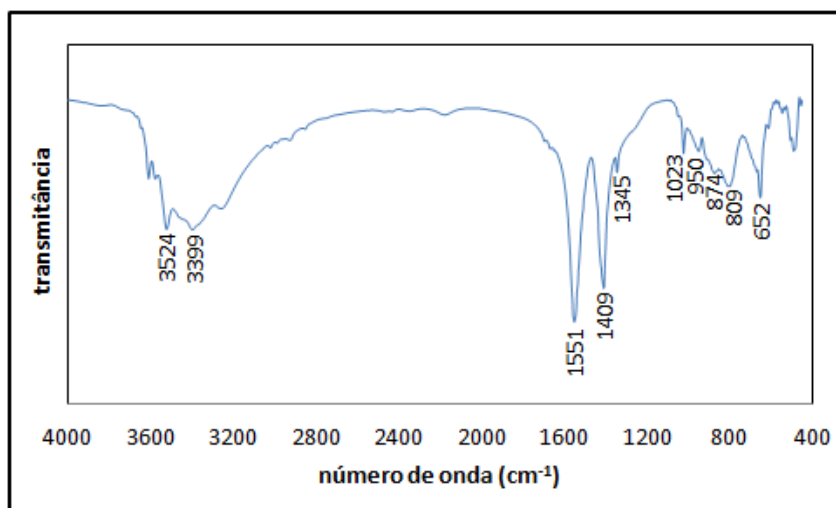


Figura 5.41 – Espectro de infravermelho do hidroxiaacetato de cobre.

No espectro de infravermelho do hidroxiaacetato de cobre (Figura 5.41), foram detectadas bandas em 3524 e 3399 cm^{-1} , que correspondem ao grupo funcional O-H presente nas moléculas de água situadas nos espaços interlamelares do HSL. As bandas 1551 e 1409 cm^{-1} correspondem ao íon carboxilato (COO^-), sendo que a banda em 1551 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico e a banda em 1409 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico. Em 652 cm^{-1} foi detectada uma banda que está relacionada à ligação Cu-O (ARÍZAGA, 2008).

A Figura 5.42 apresenta o espectro de infravermelho obtido para o hidroxidodecilsulfato de cobre.

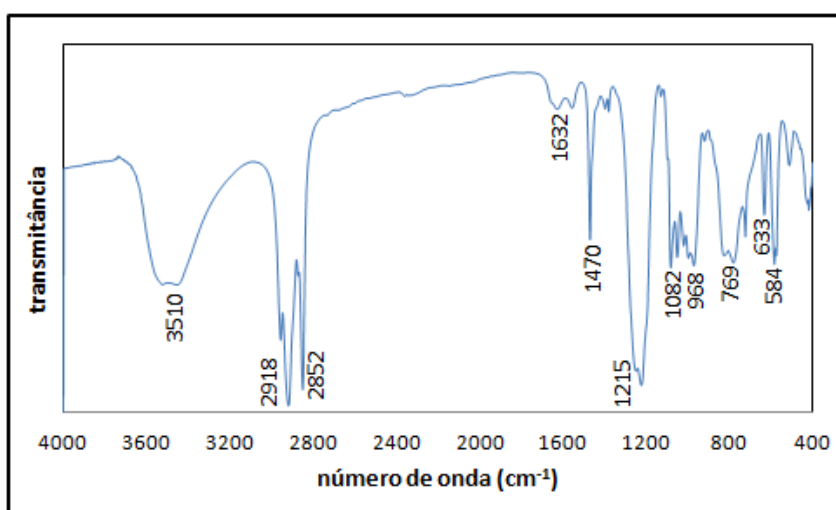


Figura 5.42 – Espectro de infravermelho do hidroxidodecilsulfato de cobre.

Os espectros obtidos para os HSL's sintetizados são muito parecidos. Verifica-se na Figura 5.42 banda característica do grupo funcional O-H em 3510 cm^{-1} , que correspondem às ligações presentes em moléculas de água, situadas nos espaços interlamelares do HSL. Em 2918 e 2852 cm^{-1} são bandas características estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 da estrutura do dodecilsulfato ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$).

Em 1215 cm^{-1} há um sinal característico da deformação angular do grupo SO_2^{4-} , presente na estrutura do dodecilsulfato de zinco. As bandas que foram detectadas abaixo de 1062 cm^{-1} correspondem às vibrações relativas aos movimentos de deformação da cadeia de CH_2 do dodecilsulfato. A banda em 633 cm^{-1} corresponde à ligação Cu-O-H, o que caracteriza as ligações entre o cátion e o oxigênio.

Assim como observado para o HSL Zn SDS, todas essas bandas características detectadas em função da estrutura do SDS comprovam mais uma vez que houve a modificação do HSL sintetizado.

Os espectros de FTIR dos HSLs mostraram bandas características do agente intercalante e diminuição ou até mesmo desaparecimento da banda referente ao íon nitrato (no caso do hidroxinitrato de zinco) e íon acetato (no caso do hidroxiacetato de cobre), comprovando assim a modificação química dos HSLs, assim como já observado através da análise de DRX.

A Figura 5.43 apresenta o espectro de infravermelho do poliestireno puro.

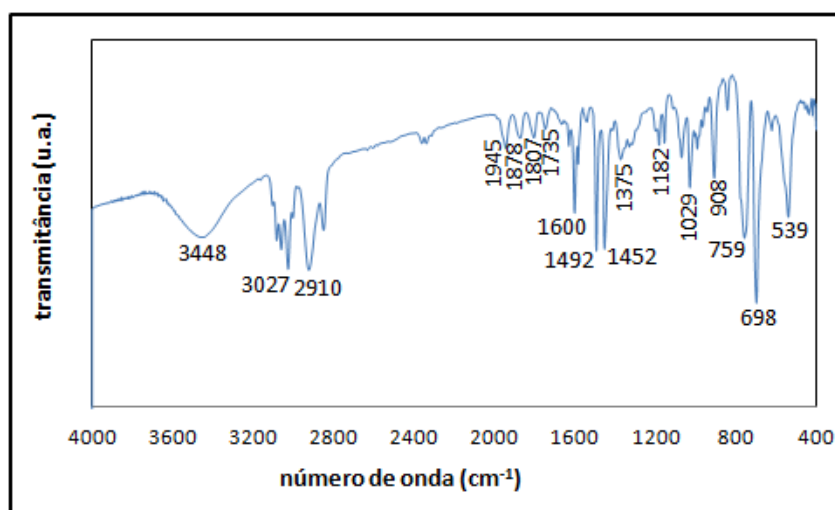


Figura 5.43 – Espectro de infravermelho do poliestireno puro.

No espectro de FTIR do poliestireno puro foram detectadas bandas características da deformação axial da ligação C-H na região de $3027\text{--}2910\text{ cm}^{-1}$. As bandas entre $2000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ referem-se a ligações presentes no anel aromático. Em 1600 e 1492 cm^{-1} foram detectadas bandas que são relacionadas a vibrações de núcleos aromáticos, correspondem à ligação C=C. As bandas em $1452\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ correspondem à deformação angular do grupo CH_2 . Em 908 cm^{-1} foi detectado sinal característico da deformação angular da ligação $\text{RCH}=\text{CH}_2$ fora do plano. O pico em 1029 cm^{-1} é referente à ligação C-H fora do plano do anel aromático. As bandas em $759\text{--}698\text{ cm}^{-1}$ são referentes à deformação angular e em 539 cm^{-1} é referente à deformação axial da ligação C-H do anel aromático (BOTAN, 2010; MACEDO, 2011).

A banda detectada em 3448 cm^{-1} está relacionada à ligação O-H presente em moléculas de água. Este sinal indica que a água utilizada na etapa de lavagem não foi retirada por completa do monômero.

Na Figura 5.44 estão representados os espectros de infravermelho obtidos para os nanocompósitos PS HSL Zn SDS.

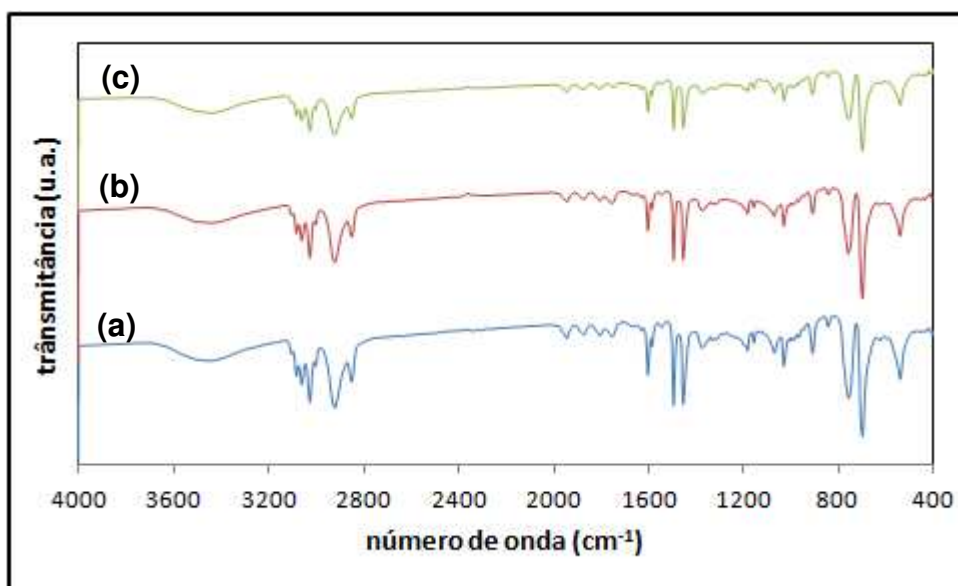


Figura 5.44 – Espectros de infravermelho dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn SDS 1,0%; (b) PS HSL Zn SDS 2,0% e (c) PS HSL Zn SDS 3,0%.

Os espectros do PS HSL Zn SDS apresentaram-se semelhante ao espectro do poliestireno puro. Podem ser observadas bandas características dos grupos funcionais

presentes no poliestireno puro, como por exemplo, em 1600 cm^{-1} são detectadas bandas referentes a grupos funcionais presentes em núcleos aromáticos.

A Figura 5.45 apresenta os espectros de FTIR dos nanocompósitos PS HSL Zn Ác. Láurico.

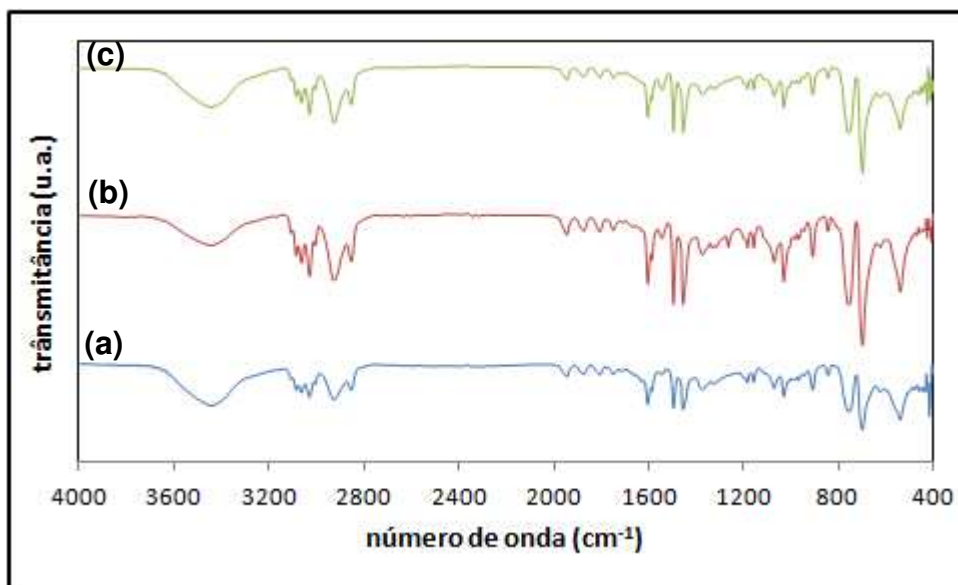


Figura 5.45 – Espectros de infravermelho dos nanocompósitos (a) PS HSL Zn AL 1,0%; (b) PS HSL Zn AL 2,0% e (c) PS HSL Zn AL 3,0%.

Assim como para o PS HSL Zn SDS, o PS HSL Zn AL também apresenta espectros semelhantes ao do poliestireno puro, com bandas características aos grupos funcionais presentes no poliestireno puro.

Na Figura 5.46 estão representados os espectros de FTIR obtidos para os nanocompósitos PS HSL Cu SDS.

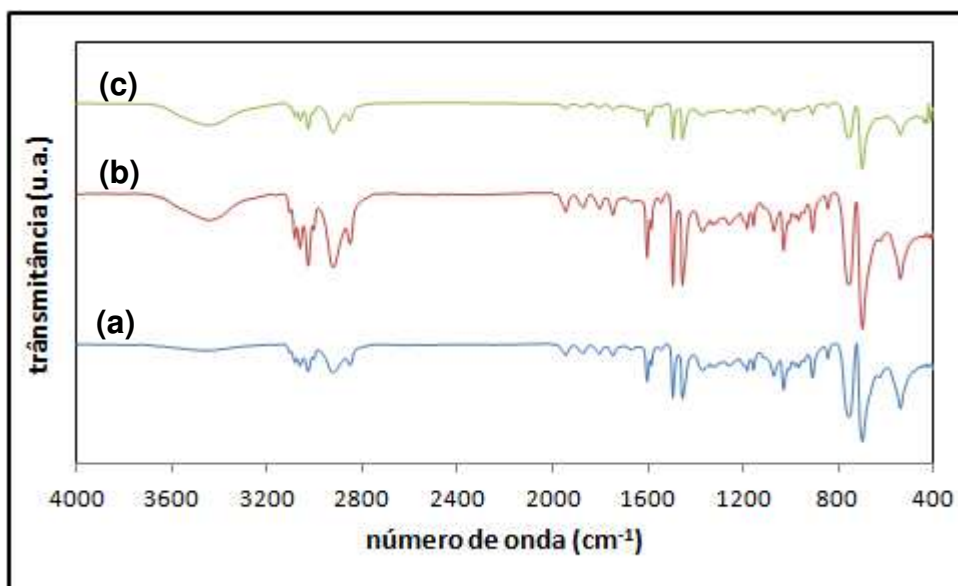


Figura 5.46 – Espectros de infravermelho dos nanocompósitos (a) PS HSL Cu SDS 1,0%; (b) PS HSL Cu SDS 2,0% e (c) PS HSL Cu SDS 3,0%.

O PS HSL Cu SDS, assim como o PS HSL Zn SDS e PS HSL Zn AL, apresentam espectros de FTIR semelhante ao do poliestireno puro, sendo identificadas bandas características aos grupos funcionais presentes no poliestireno puro.

Como pode ser observado nas Figuras 5.44, 5.45 e 5.46, os nanocompósitos sintetizados apresentam espectros de FTIR semelhante ao do poliestireno puro. Há bandas características do poliestireno puro, como por exemplo, em 2000-1700 cm^{-1} referentes grupos funcionais presentes no anel aromático e também em 3025 cm^{-1} relacionada ao estiramento C-H.

As bandas de absorção características dos hidroxissais lamelares são sobrepostas com as bandas do poliestireno. Uma banda característica dos HSL's ocorre na faixa de 3500 cm^{-1} relacionadas à banda de absorção da ligação O-H das moléculas de água presentes no espaço interlamelar do HSL, porém o poliestireno apresentou sinal nesta região devido à presença de água no monômero. Outro fator para as bandas presentes no HSL não aparecerem nos espectros é devida a pequena quantidade do mesmo (1 a 3 %) nos nanocompósitos.

5.6. Análise termogravimétrica

Foram realizadas análises de termogravimetria nas amostras de poliestireno puro e dos nanocompósitos, a fim de verificar o perfil da perda de massa com a temperatura.

O termograma do poliestireno puro está representado na Figura 5.47.

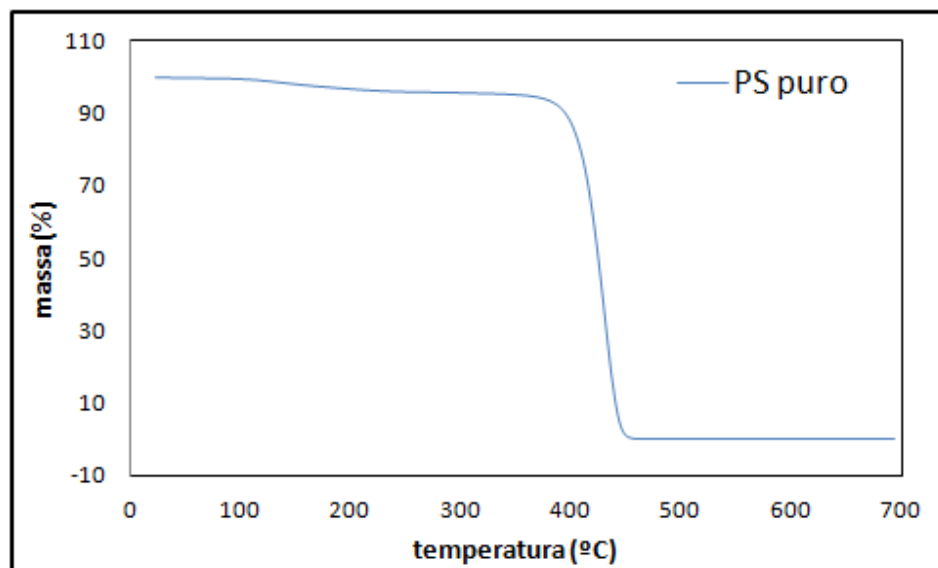


Figura 5.47 – Termograma do poliestireno puro.

O poliestireno perde um pouco de massa em torno de 115° C, provavelmente esta perda de massa está relacionada com a perda de água que permaneceu da etapa de lavagem do monômero. Na faixa de temperatura entre 120-360° C mantêm-se constante a massa, a partir deste ponto as cadeias poliméricas foram degradadas até 447° C, temperatura em que praticamente todo o material já havia sido consumido.

Na Figura 5.48 encontram-se os termogramas obtidos para os nanocompósitos PS HSL Zn SDS.

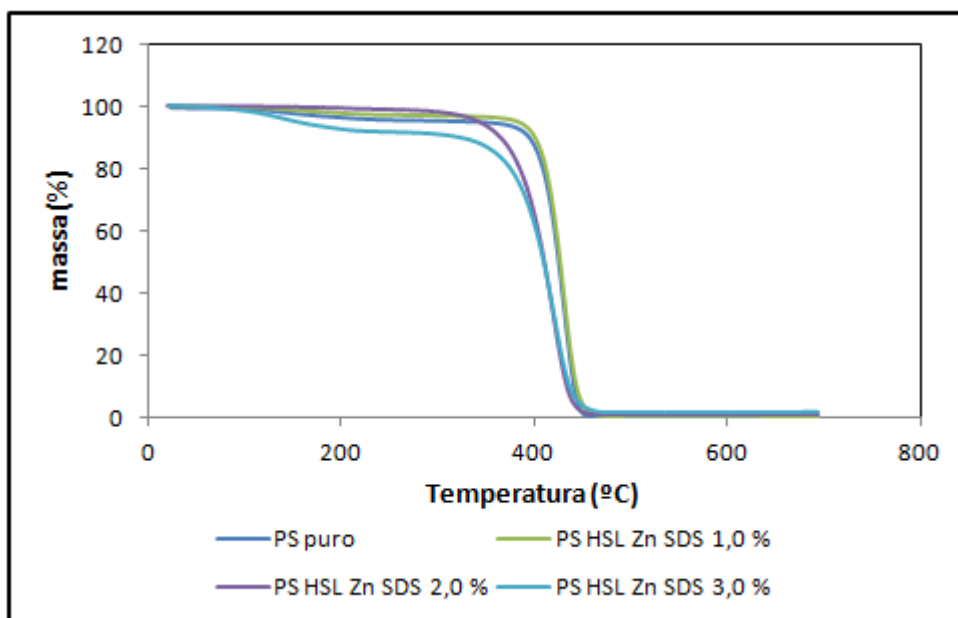


Figura 5.48 – Termogramas do poliestireno puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS 1,0%; PS HSL Zn SDS 2,0% e PS HSL Zn SDS 3,0%.

Observa-se que há uma leve perda de material por volta de 100 °C, relacionada, provavelmente, a perda de moléculas de água presente no espaçamento interlamelar do HSL, verifica-se que o PS HSL Zn SDS 3,0 % apresenta perda de material maior que os demais nanocompósitos neste ponto, isto está relacionado ao fato de ser o nanocompósito com maior quantidade de HSL, conseqüentemente a quantidade de água presente é maior. A degradação das cadeias poliméricas ocorre na faixa de aproximadamente 320 e 460° C, faixa no qual praticamente todo material é consumido.

Na Tabela 5.11 estão representados os valores de temperatura de decomposição do PS HSL Zn SDS e do poliestireno puro em três pontos de comparação: temperatura correspondente a 10 % de perda de massa, temperatura correspondente a 50 % de perda de massa e temperatura final de decomposição.

Tabela 5.11 – Temperaturas de decomposição do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS em três diferentes pontos de comparação.

	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{final} (°C)
PS puro	395	424	447
PS HSL Zn SDS 1,0 %	400	426	452
PS HSL Zn SDS 2,0 %	364	409	460
PS HSL Zn SDS 3,0 %	320	408	455

Como pode ser visualizado na Figura 5.48 e na Tabela 5.11 o nanocompósito PS HSL Zn 1,0 % apresentou temperaturas de decomposição superiores em relação ao poliestireno puro. Considerando-se 10 % de perda de massa houve um acréscimo de 5º C na temperatura de decomposição, já com 50 % de perda de massa há um aumento de 2º C na temperatura de decomposição e por fim, a temperatura final do PS puro é 447º C e a do PS HSL Zn SDS é 452º C, ou seja, há um aumento de 5º C na temperatura final de decomposição do nanocompósito em relação ao PS puro. Pode-se dizer que este nanocompósito é levemente mais estável termicamente que o poliestireno puro. Já os nanocompósitos PS HSL Zn SDS 2,0 e 3,0 % com 10 e 50 % de perda de massa apresentaram temperaturas inferiores ao poliestireno, quando comparadas as temperaturas finais de decomposição destes nanocompósitos com o PS puro observa-se que há um aumento em 13º C na temperatura do PS HSL Zn SDS 2,0 % em relação ao PS puro e 8º C na temperatura do PS HSL Zn SDS 3,0 % em relação ao PS puro. Apesar de começarem a se degradar em temperaturas menores que o PS puro os nanocompósitos com 2,0 e 3,0 % de HSL apresentam temperatura final de decomposição superior ao PS puro.

A Figura 5.49 apresenta os termogramas obtidos para os nanocompósitos PS HSL Zn AL.

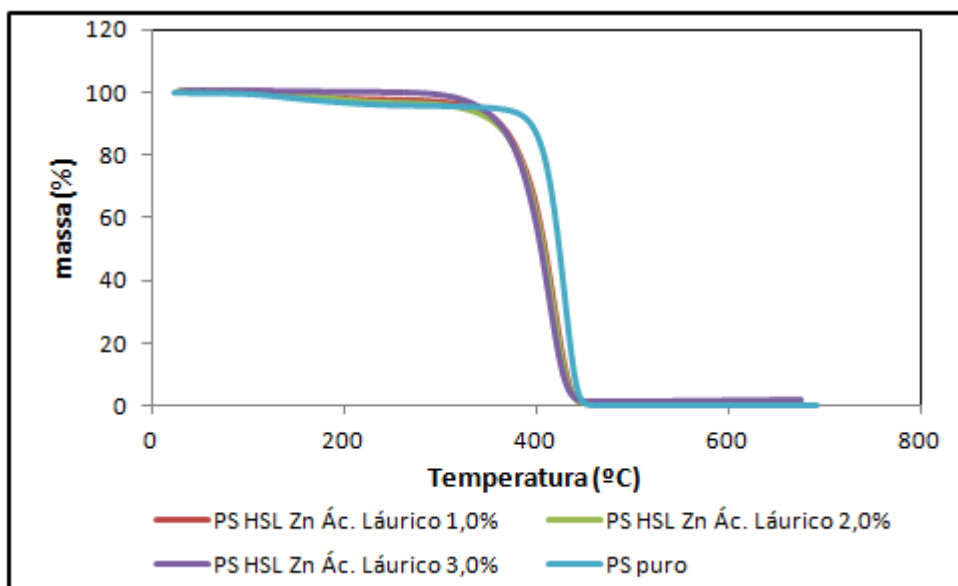


Figura 5.49 – Termogramas do poliestireno puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn AL 1,0%; PS HSL Zn AL 2,0% e PS HSL Zn AL 3,0%.

Assim como observado para os nanocompósitos PS HSL Zn SDS, os nanocompósitos PS HSL Zn AL apresentaram uma leve perda de material por volta de 100 °C, relacionada, provavelmente, a perda das moléculas de água presentes no HSL. Na faixa de 300 – 460° C ocorre a degradação das cadeias poliméricas, sendo praticamente todo o material consumido.

A Tabela 5.12 apresenta os valores de temperatura para os nanocompósitos PS HSL Zn AL e PS puro em três pontos de comparação: temperatura correspondente a 10 % de perda de massa, temperatura correspondente a 50 % de perda de massa e temperatura final de decomposição.

Tabela 5.12 – Temperaturas de decomposição do PS puro e PS HSL Zn AL em três diferentes pontos de comparação.

	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{final} (°C)
PS puro	395	424	447
PS HSL Zn Ác. Láurico 1,0 %	360	408	447
PS HSL Zn Ác. Láurico 2,0 %	356	405	457
PS HSL Zn Ác. Láurico 3,0 %	360	403	453

Como pode ser visto através da Figura 5.49 e da Tabela 5.12 os nanocompósitos PS HSL Zn AL apresentam temperatura de decomposição inferior ao PS puro, quando comparados os pontos de 10 e 50 % de perda de massa. Porém apresentam temperatura final de decomposição igual, como é o caso do PS HSL Zn AL 1,0 %, ou superior, como é o caso do PS HSL Zn AL 2,0 e 3,0 %, que apresentam um aumento na temperatura final de 10 e 6° C, respectivamente, em relação do PS puro.

Os termogramas obtidos para os nanocompósitos PS HSL Cu SDS estão representados na Figura 5.50.

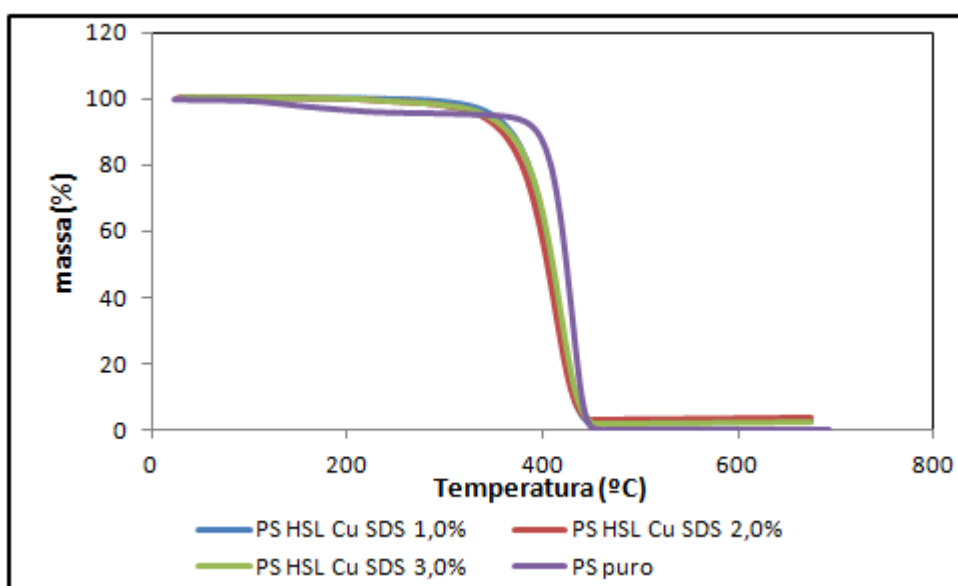


Figura 5.50 – Termogramas do poliestireno puro e dos nanocompósitos PS HSL Cu SDS 1,0 %; PS HSL Cu SDS 2,0 % e PS HSL Cu SDS 3,0 %.

Os nanocompósitos PS HSL Cu SDS apresenta degradação das cadeias poliméricas na faixa de 300 e 450° C, onde praticamente todo o material é consumido.

A Tabela 5.13 apresenta as temperaturas de decomposição do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Cu SDS em três diferentes pontos de comparação.

Tabela 5.13 – Temperaturas de decomposição do PS puro e do PS HSL Cu SDS em três diferentes pontos de comparação.

	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{final} (°C)
PS puro	395	424	447
PS HSL Cu SDS 1,0 %	368	408	448
PS HSL Cu SDS 2,0 %	358	404	445
PS HSL Cu SDS 3,0 %	365	410	448

Através da Figura 5.50 e da Tabela 5.13 é possível observar que nos pontos de comparação 10 e 50 % de perda de massa, a temperatura de decomposição dos nanocompósitos é inferior ao do PS puro. Quando comparadas as temperaturas finais de decomposição, apenas o nanocompósito PS HSL Cu SDS 2,0 % apresenta temperatura inferior ao do PS puro, porém a diferença é pequena (apenas 2º C), já os nanocompósitos PS HSL Cu SDS 1,0 e 3,0 % apresentam temperatura final de decomposição 1º C superior ao do PS puro.

Kandare *et al.* (2006b) sintetizaram nanocompósitos de hidroxidodecilsulfato de cobre e poli(vinil éster) (PVE) e, assim como observado para o PS HSL Cu SDS (sintetizado neste trabalho), houve uma diminuição na estabilidade térmica do material quando comparado com o polímero puro, isto sugere que talvez não há uma boa interação entre esse tipo de HSL com a matriz polimérica.

Entre os três tipos de nanocompósitos produzidos, o que apresenta melhor resultado é o PS HSL Zn SDS 1,0 %, apresentando uma leve melhoria na estabilidade térmica, quando comparado ao PS puro.

Para o PS HSL Cu SDS era esperado uma redução na estabilidade térmica, uma vez que na análise de DRX foram verificados picos bem definidos referentes à estrutura cristalina do HSL, indicando que não houve uma boa dispersão do material na matriz polimérica. Já o PS HSL Zn AL, era esperada uma melhora em sua estabilidade térmica, devido ao fato de que os difratogramas mostraram uma boa dispersão do material na matriz polimérica, porém esta melhora na estabilidade térmica não ocorreu. É possível visualizar a boa dispersão do material, porém não é possível identificar a morfologia do material, fato que interfere nas propriedades do material sintetizado.

5.7. Calorimetria exploratória diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) do PS puro e dos nanocompósitos poliméricos sintetizados.

A Figura 5.51 apresenta a curva de DSC obtida para o PS puro.

A temperatura de transição vítrea do PS puro de acordo com a curva de DSC apresentada na Figura 5.51 é de 107,04° C.

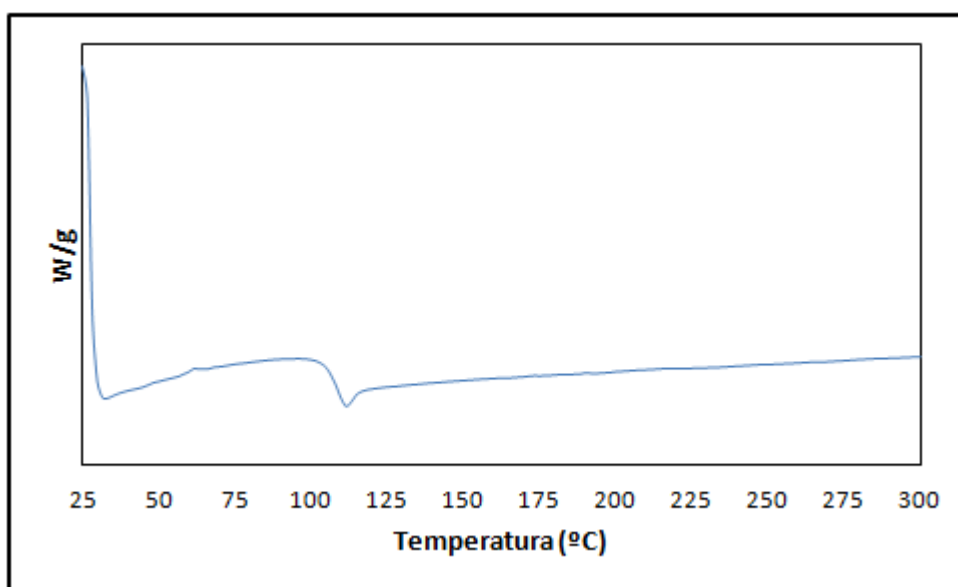


Figura 5.51 – Curva de DSC do PS puro.

Na Figura 5.52 está representada a curva de DSC para os nanocompósitos PS HSL Zn SDS.

Os valores de temperatura de transição vítrea obtidos para os nanocompósitos PS HSL Zn SDS foram semelhantes à temperatura de transição vítrea do PS.

As T_g 's obtidas para os nanocompósitos foram 106,5° C para o nanocompósito PS HSL Zn SDS 1,0 %, 106,02° C para o nanocompósito PS HSL Zn SDS 2,0 % e 106,02° C para o nanocompósito PS HSL Zn SDS 3,0 %.

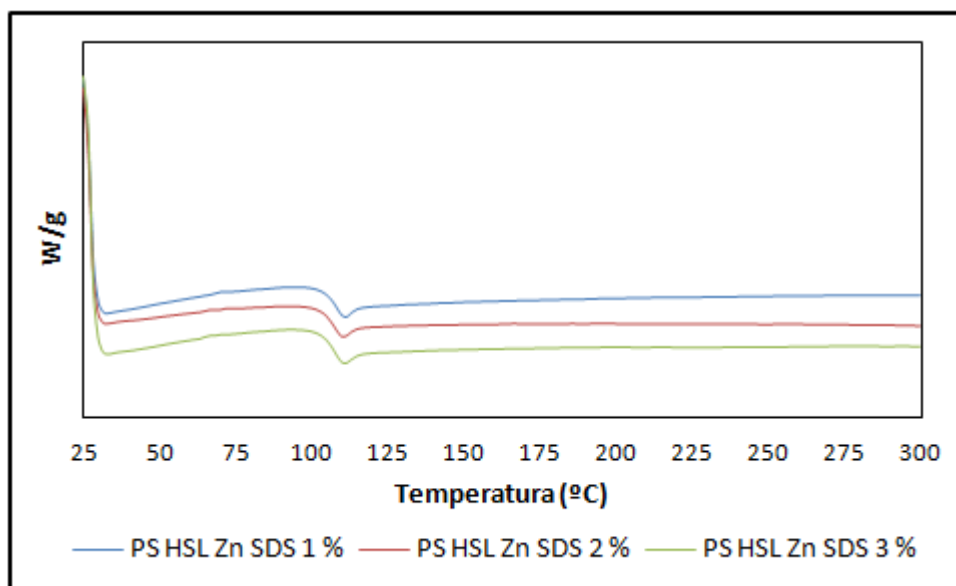


Figura 5.52 – Curva de DSC dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS 1,0 %, PS HSL Zn SDS 2,0 % e PS HSL Zn SDS 3,0 %.

As curvas de DSC dos nanocompósitos PS HSL Zn AL estão representadas na Figura 5.53.

Os valores de temperatura de transição vítrea obtidos para os nanocompósitos PS HSL Zn Ác. Láurico foram semelhantes aos da temperatura de transição vítrea do PS.

As Tg's obtidas para os nanocompósitos foram 104,59° C para o nanocompósito PS HSL Zn AL 1,0 %, 102,62° C para o nanocompósito PS HSL Zn AL 2,0 % e 101,67° C para o nanocompósito PS HSL Zn AL 3,0 %.

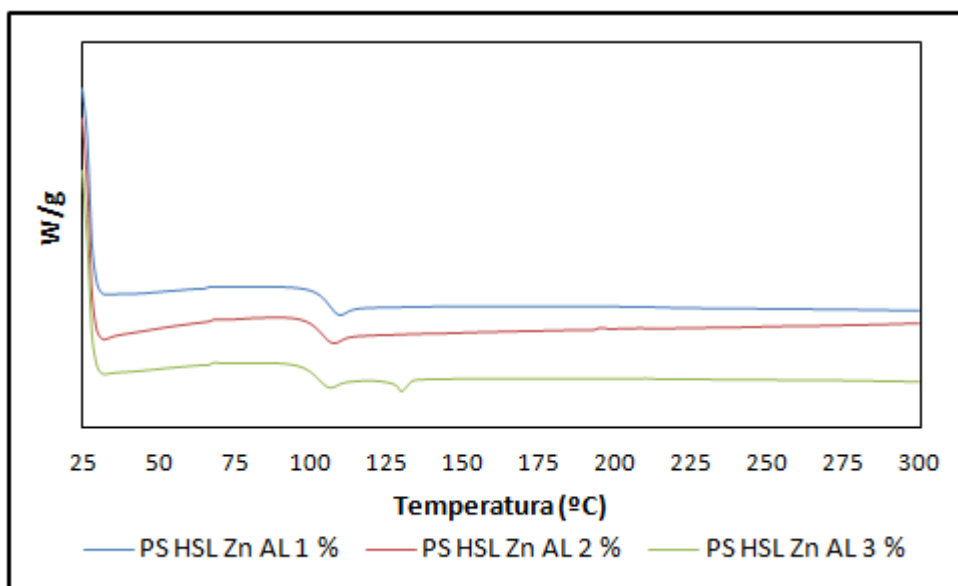


Figura 5.53 – Curva de DSC dos nanocompósitos PS HSL Zn AL 1,0 %, PS HSL Zn AL 2,0 % e PS HSL Zn AL 3,0 %.

Na Figura 5.54 estão representadas as curvas de DSC obtidas para os nanocompósitos PS HSL Cu SDS.

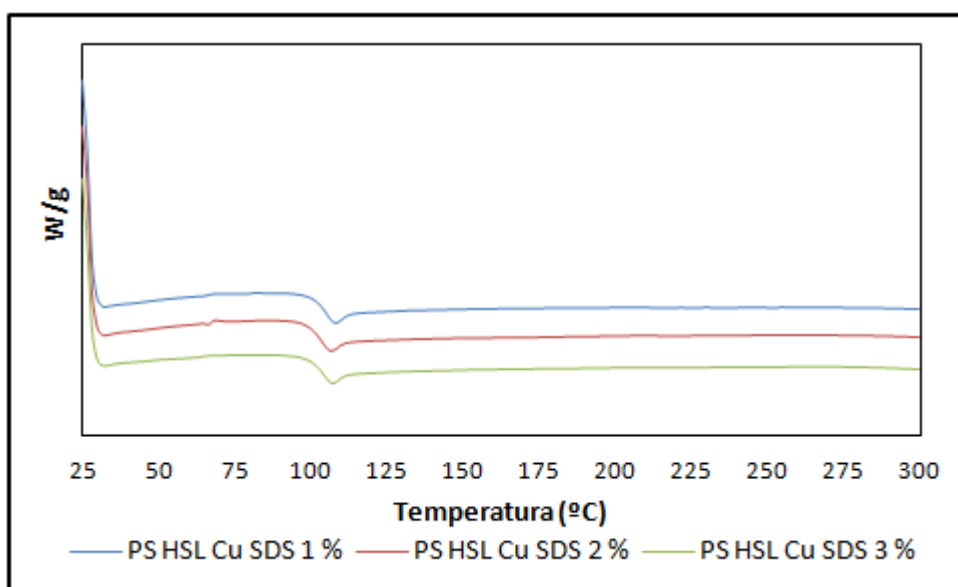


Figura 5.54 – Curva de DSC dos nanocompósitos PS HSL Cu SDS 1,0 %, PS HSL Cu SDS 2,0 % e PS HSL Cu SDS 3,0 %.

Os valores de temperatura de transição vítrea obtidos para os nanocompósitos PS HSL Cu SDS foram semelhantes à temperatura de transição vítrea do PS puro.

As Tg's obtidas para os nanocompósitos foram 103,64° C para o nanocompósito PS HSL Cu SDS 1,0 %, 102,62° C para o nanocompósito PS HSL Cu SDS 2,0 % e 102,62° C para o nanocompósito PS HSL Cu SDS 3,0 %.

Observa-se através das Figuras 5.52, 5.53 e 5.54 que a presença do HSL não afeta na Tg do material obtido, há uma pequena variação na Tg de uma amostra para outra, isto se deve ao fato de que o HSL influencia muito pouco no processamento do material. Com isso, praticamente a Tg do PS puro e dos nanocompósitos não se alteram.

5.8. Teste de inflamabilidade

O teste de inflamabilidade foi realizado para avaliar o grau de queima dos nanocompósitos em relação ao PS puro.

Os testes foram realizados em duplicata e calculou-se a média para cada teste realizado.

Na Figura 5.55 estão representados os resultados obtidos com o teste de inflamabilidade para o nanocompósito PS HSL Zn SDS e PS puro.

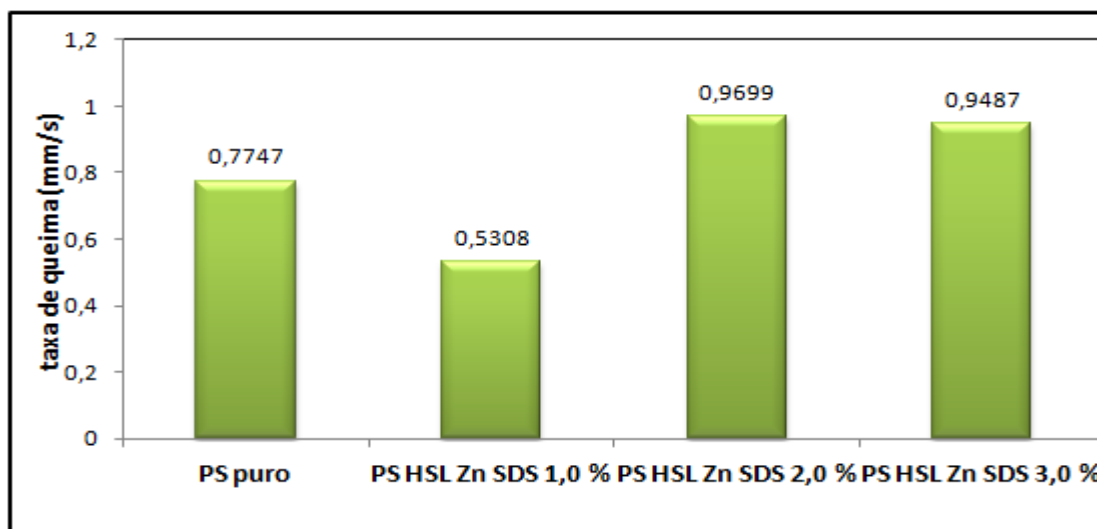


Figura 5.55 – Resultado do teste de inflamabilidade do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn SDS.

Observa-se na Figura 5.55 que o nanocompósito PS HSL Zn SDS 1,0 % apresenta taxa de queima inferior ao poliestireno puro tendo um efeito de barreira, esse resultado já era esperado, uma vez que este nanocompósito apresentou melhor estabilidade térmica quando comparado com o PS puro, como pôde ser visto através da análise de TGA, apresentada no item 5.6 deste trabalho. Já os nanocompósitos PS HSL Zn SDS 2,0 e 3,0 % apresentam taxa de queima superior ao PS puro, agindo como catalisador, ou seja, acelerou o processo de queima do material.

Os resultados do teste de inflamabilidade para os nanocompósitos PS HSL Zn AL e PS puro estão representados na Figura 5.56.

Observa-se na Figura 5.56 que os nanocompósitos PS HSL AL 1,0, 2,0 e 3,0 % apresentam taxa de queima inferior ao PS puro tendo um efeito de barreira.

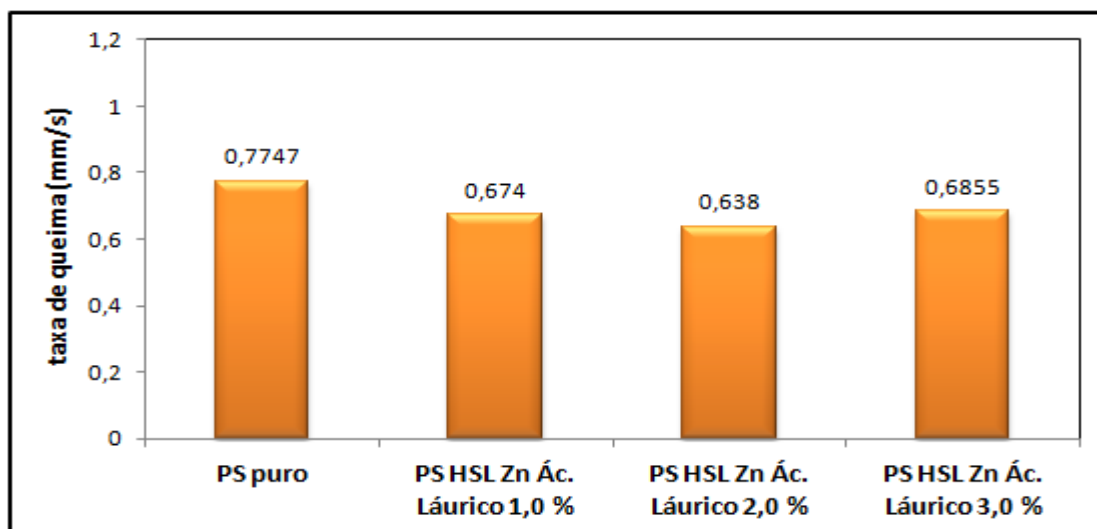


Figura 5.56 – Resultado do teste de inflamabilidade do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Zn AL.

A Figura 5.57 apresenta os resultados obtidos com o teste de inflamabilidade para os nanocompósitos PS HSL Cu SDS e PS puro.

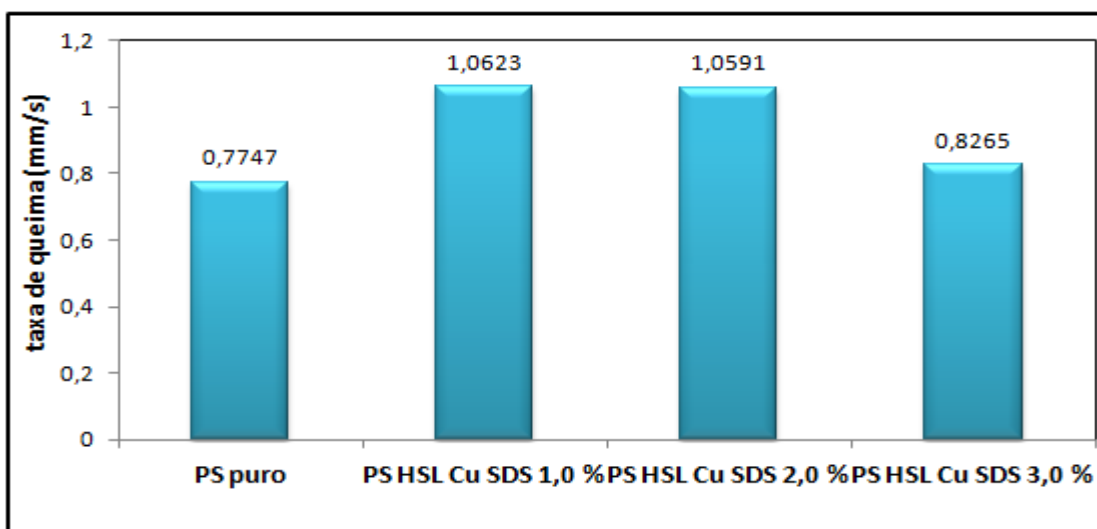


Figura 5.57 – Resultado do teste de inflamabilidade do PS puro e dos nanocompósitos PS HSL Cu SDS.

Conforme pode ser visto na Figura 5.57 os nanocompósitos PS HSL Cu SDS 1,0, 2,0 e 3,0 % apresentam velocidade de queima superior ao do PS puro, ou seja, os

nanocompósitos funcionaram como propagante de chama. Segundo Zhao *et al.* (2005), o agente de reforço pode ter dois efeitos distintos, um é o de retardar a chama (efeito de barreira) e o outro é o de acelerar a queima (efeito de catálise), neste caso para os nanocompósitos PS HSL Cu SDS, o HSL funcionou como um agente catalisador, acelerando o processo de queima da matriz polimérica.

O PS HSL Zn AL, entre os nanocompósitos sintetizados, foi o que apresentou melhor resultado de retardante a chama, em relação ao demais nanocompósitos sintetizados, sendo que este nanocompósito apresentou taxa de queima inferior ao PS puro em todas as concentrações utilizadas de HSL (1,0, 2,0 e 3,0 %). Já o PS HSL Zn SDS apresentou taxa de queima superior ao PS puro apenas na formulação com 1,0 % de HSL. O PS HSL Cu SDS apresentou taxa de queima superior ao PS puro em todas as concentrações utilizadas de HSL (1,0, 2,0 e 3,0 %), tendo um efeito ao contrário do desejado, ao invés de retardar a chama, acelerou o processo de queima do material.

6. CONCLUSÕES

Os HSLs hidroxinitrato de zinco, modificado com SDS e ácido láurico, e o hidroxiacetato de cobre, modificado com SDS, foram sintetizados com sucesso. Estes HSLs foram caracterizados por teste de compatibilidade, DRX e FTIR. Através das análises de caracterização do material, foi possível confirmar que houve a modificação química na estrutura do HSL.

O poliestireno puro foi sintetizado com sucesso e caracterizado por GPC, DRX, FTIR, TGA e DSC.

Foram sintetizados nanocompósitos de PS HSL Zn SDS, PS HSL Zn AL e PS HSL Cu SDS em diferentes frações mássicas do HSL (1,0, 2,0 e 3,0 %), os mesmos foram caracterizados por análise gravimétrica, DRX, FTIR, TGA, DSC e teste de inflamabilidade.

A análise gravimétrica mostrou que as condições utilizadas para as reações de polimerização estão adequadas, uma vez que foram obtidos valores próximos a 100% de conversão ao final das reações. Verificou-se também a influência da presença do HSL na conversão do polímero, apesar dos nanocompósitos atingirem conversão próxima de 100 % ao final da reação, observou que a presença do HSL tende a diminuir a conversão do polímero quando comparado ao PS puro.

Através da análise de DRX foi possível confirmar que ocorre a modificação química nos HSLs sintetizados e que a maioria dos nanocompósitos sintetizados apresentaram em seus difratogramas sinais de picos relacionados a estrutura cristalina do HSL, indicando que houve apenas uma dispersão razoável do material na matriz polimérica.

Os espectros de FTIR comprovaram mais uma vez que houve a modificação química na estrutura do HSL, através da detecção de bandas características relacionadas ao agente intercalante (SDS ou ácido láurico). Também foi possível visualizar nos espectros dos nanocompósitos que estes apresentam espectros muito semelhantes ao do PS puro.

As análises de TGA mostraram que o PS HSL Zn SDS 1,0 % apresenta estabilidade térmica levemente superior ao do PS puro, enquanto que os demais

nanocompósitos apresentaram temperaturas de decomposição inferior ao do PS puro quando comparados os pontos de 10 e 50 % de perda de massa, apresentando, apenas a temperatura final de decomposição superior ao PS puro.

Os resultados da análise de DSC mostraram que a presença do HSL não afeta no processamento do material, uma vez que a Tg dos nanocompósitos é muito próxima a Tg do PS puro.

O teste de inflamabilidade mostrou que o PS HSL Zn SDS 1,0 % e PS HSL Zn AL 1,0, 2,0 e 3,0 % apresentam taxa de queima inferior ao PS puro, ou seja, atuaram como efeito de barreira, impedindo que a chama se propagasse rapidamente na amostra. Já os demais nanocompósitos sintetizados (PS HSL Zn SDS 2,0 e 3,0 % e PS HSL Cu SDS 1,0, 2,0 e 3,0 %) apresentaram taxa de queima superior ao do PS puro, agindo como propagante a chama, ou seja, teve um efeito catalisador na propagação da chama na amostra, fazendo com que a chama se propagasse rapidamente na amostra.

Para finalizar, pode-se dizer que dentre os nanocompósitos sintetizados, o nanocompósitos em que o agente de reforço utilizado foi o HSL Cu SDS não apresentou melhoras em suas propriedades quando comparados ao PS puro. Já os nanocompósitos PS HSL Zn SDS apresentou melhorias nas propriedades quando utilizados 1,0 % deste reforço. Os nanocompósitos PS HSL Zn AL não apresentou melhoria na estabilidade térmica, porém agiu como retardante a chama, diminuindo a taxa de queima do material.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Sintetizar nanocompósitos com os HSL's utilizados neste trabalho em outras matrizes poliméricas;
- Utilizar outros agentes intercalantes na síntese dos HSL's;
- Sintetizar outros tipos de HSL's;
- Tentar produzir os nanocompósitos poliméricos em maior escala;
- Realizar mais ensaios de caracterização, a fim de se ter um perfil mais completo das características dos nanocompósitos;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHARYA, H., SRIVASTAVA, S., BHOWMICK, A. **Synthesis of Partially Exfoliated EPDM/LDH Nanocomposites by Solution Intercalation: Structural Characterization and Properties.** Composites Science and Technology, v. 67, p. 2807-2816, 2007.

ALEXANDRE, M., DUBOIS P. **Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials.** Materials Science and Engineering, v. 28, p. 1-63, 2000.

ALLMANN, R. *apud* THOMAS, N., RAJAMATHI, M. **Near 100% Selectivity in Anion Exchange Reactions of Layered Zinc Hydroxy Nitrate.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 362, p. 493-496, 2011.

ANADÃO, P. **Tecnologia de Nanocompósitos Polímero/Argila.** São Paulo: Artliber Editora, 2012. 112f.

ANADÃO, P., WIEBECK, H., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro.** Polímeros, v. 21, p. 443-452, 2011.

ARIZAGA, G. G. C., SATYANARAYANA, K. G., WYPYCH, F. **Layered Hydroxide Salts: Synthesis, Properties and Potential Applications.** Solid State Ionics, v. 178, p. 1143-1162, 2007.

ARIZAGA, G. G. C. **Modificação Química de Superfícies de Hidroxinitrato de Zinco e Hidróxidos Duplos Lamelares com Ácidos Mono e Dicarboxílicos.** 2008. 137f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

ASTM. **Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position.** D635-10. Pennsylvania: United States, 2006. DOI: 10.1520/D0635-10, p. 1-7.

AVALOS, F., ORTIZ, J. C., ZITZUMBO, R., LÓPEZ-MANCHADO, M. A., VERDEJO, R., ARROYO, M. **Effect of Montmorillonite Intercalant Structure on the Cure Parameters of Natural Rubber.** European Polymer Journal, v. 44, p. 3108-3115, 2008.

ATANASOV, M., PETROV, K., MIRTICHEVA, E., FRIEBEL, C., REINEN, D. **Cation Distribution and Coordination Chemistry of Cu(II) in Zn(II) Hydroxide Nitrate Solid Solutions: A Structural and Spectroscopic Study.** Journal of Solid State Chemistry, v. 118, p. 303-312, 1995.

AUDEBRAND, N., AUFFREDIC, J. P., LOUER, D. **X-ray Diffraction Study of the Early Stages of the Growth of Nanoscale Zinc Oxide Crystallites Obtained from Thermal Decomposition of four Precursors. General Concepts on Precursor-Dependent Microstructural Properties.** Chemistry of Materials, v. 10, p. 2450-2461, 1998.

BERGER, P.S. *et al. apud* ARÍZAGA, G. G. C., SATYANARAYANA, K. G., WYPYCH, F. **Layered Hydroxide Salts: Synthesis, Properties and Potential Applications.** Solid State Ionics, v. 178, p. 1143-1162, 2007.

BEYER, G. **Nanocomposites: A New Class of Flame Retardants for Polymers.** Plastics Additives & Compounding, p. 22-28, 2002.

BOSHKOV, N., PETROV, K., VITKOVA, S., RAICHEVSKY, G. **Galvanic Alloys Zn-Mn-Composition of the Corrosion Products and their Protective Ability in Sulfate Containing Medium.** Surface and Coatings Technology, v. 194, p. 276-282, 2005.

BOTAN, R. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização *In Situ***. 2010. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

BOTAN, R., NOGUEIRA, T. R., LONA, L. M. F., WYPYCH, F. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização *In Situ***. *Polímeros*, v. 21, p. 34-38, 2011.

CAIO, T. R. N. **Síntese de Nanocompósitos a Partir de Metacrilato de Metila e Hidróxidos Duplos Lamelares**. 2012. 159f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 5 ed. 2002.

CAMARGO, P. H. C., SATYANARAYANA, K. G., WYPYCH, F. **Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities**. *Materials Research*, v. 12, p. 1-19, 2009.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 448f.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 3ed. 2006. 280f.

CARASTAN, D. J., DEMARQUETTE, N. R. **Polystyrene/Clay Nanocomposites**. *International Materials Reviews*, v. 52, p. 345-380, 2007.

CARDOSO, W. S., GUSHIKEM, Y. **Preparação de Compostos Lamelares: Síntese do Hidrogenofosfato de Zircônio Cristalino e sua Intercalação com Aminas. Um Experimento para Estudantes de Graduação.** Química Nova, v. 28, p. 723-726, 2005.

COUTINHO, F. M. B., OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de Polimerização em Cadeia.** Rio de Janeiro: Interciência, 1ed. 2006. 198f.

COUTINHO, D. L. A. **Desenvolvimento de nanocompósitos PP/bentonita através da técnica de intercalação por fusão.** 2003. 262f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campinas Grande, Campina Grande, 2003.

CURSINO, A. C. T. **Compostos Lamelares Intercalados com Ânions Possuindo Função de Proteção Solar.** 2010. 106f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DÍAZ, F. R. V. **Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmeclíticas Organofílicas.** 1994. 256f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

DHIB, R., GAO, J., PENLIDIS, A. **Simulation of Free Radical Bulk/Solution Homopolymerization Using Mono-and-bi-Functional Initiators.** Polymer Reaction Engineering, v. 8, n. 4, p. 299-464, 2000.

DRITS, V. A., BOOKIN, A. S. **Layered Double Hydroxides: Present and Future.** Ed by Vicente Rives, Nova Science Publishers, cap. 2, 2006.

DUMBRAVA, A., BADEA, C., PRODAN, G., CIUPINA, V. **Synthesis and Characterization of Cadmium Sulfide Obtained at Room Temperature.** Chalcogenide Letters, v. 7, n. 2, p. 111-118, 2010.

ESTEVEES, A. C. C., BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T. **Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos**. Química Nova, v. 27, p. 798-806, 2004.

FERNANDES, F. A. N. **Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros**. 1999. 205f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M. F. **Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização**. Campinas: UNICAMP, 2002. 120f.

FIGUEIREDO, E. S. **Nanocompósitos Poliméricos**. Orbys – Alta Performance em Materiais, 2007.

FOSTER, M. D. **Geochemical Studies of Clay Minerals: II-Relation Between Ionic Substitution and Swelling in Montmorillonites**. Am. Mineral., v. 38, p. 994-1006, 1953.

GALLO, J. B., AGNELLI, J. A. M. **Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 8, p. 23-37, 1998.

GUILLOU, N., LOUËR, M., LOUËR, D. **An X-ray and Neutron Powder Diffraction Study of a New Polymorphic Phase of Copper Hydroxide Nitrate**. Journal of Solid State Chemistry, v. 19, p. 307-314, 1994.

HASEGAWA, N., KAWASUMI, M., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A. **Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene: Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride: Modified Polypropylene Oligomer**. Journal of Applied Polymer Science, v. 67, p. 87-92, 1998.

HENRIST, C., TRAINA, K., HUBERT, C., TOUSSAINT, G., RUMONT, A., CLOOTS, R. **Study of the Morphology of Cooper Hydroxynitrate Nanoplatelets Obtained by Controlled Double Jet Precipitation and Urea Hydrolisis.** Journal of Crystal Growth, v. 254, p. 176-187, 2003.

HILADO, C. J. **Flammability Handbook for Electrical Insulation.** Technomic Publishing Company, 1982.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** Porto Alegre: Bookman, 6ed. 2009. 1055f.

HUSSEIN, M. Z., GHOTBI, M. Y., YAHAYA, A. H., RAHMAN, M. Z. A. **The Effect of Polymers onto the Size of Zinc Layered Hydroxide Salt and its Calcined Product.** Solid State Sciences, v. 11, p. 368-375, 2009.

JABOYEDOFF, M., KÜBLER, B., THÉLIN, PH. **An Empirical Scherrer Equation for Weakly Swelling Mixed-Layer Minerals, Especially Illite-Smectite.** Clay Minerals, v. 34, p. 601-617, 1999.

JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., OLIVERA-PASTOR, P., MAIRELES-TORRES, P., TOMLINSON, A. A. G., JONES, D. J., ROZIÈRE, J. **Layered Basic Copper Anion Exchangers: Chemical Characterisation and X-Ray Absorption Study.** Journal of Materials Chemistry, v. 3, p. 303-307, 1993.

KANDARE, E., DENG, H., WANG, D., HOSSENLOPP, J. M. **Thermal Stability and Degradation Kinetics of Poly(methyl methacrylate)/Layered Copper Hydroxy Methacrylate Composites.** Polymer for Advanced Technologies, v. 17, p. 312-319, 2006a.

KANDARE, E., CHIGWADA, G., WANG, D., WILKIE, C. A., HOSSENLOPP, J. M. **Nanostructured Layered Copper Hydroxy Dodecyl Sulfate: A Potential Fire Retardant for Poly(vinyl ester) (PVE).** Polymer Degradation and Stability, v. 91, p. 1781-1790, 2006b.

KIPARISSIDES, C. **Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions.** Chemical Engineering Science, v. 51, n. 10, p. 1637-1659, 1996.

KRYSZEWSKI, M. **Nanointercalates – Novel Class of Materials with Promising Properties.** Synthetic Metals, v. 109, p. 47-54, 2000.

KORNMANN, X., LINDBERG, H., BERLUND, L. A. **Synthesis of Epoxy-Clay Nanocomposites. Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure.** Polymer, v. 42, p. 4493-4499, 2001.

LAGALY, G. **Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds.** Solid State Ionics, v. 22, p. 43-51, 1986.

LAGALY, G., WEISS, A. **Determination of the Layer Charge in Mica-Type Layer Silicates.** Proceedings of the International Clay Conference, v. 1, p. 61-80, 1969.

LAGET, V., ROUBA, S., RABU, P., HORNICK, C., DRILLON, M. **Long Range Ferromagnetism in Tunable Cobalt (II) Layered Compounds up to 25 Å apart.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 154, p. L7-L11, 1996.

LEITE, I. F., MALTA, O. L., RAPOSO, C. M. O., CANEDO, L. E., CARVALHO, L. H., SILVA, S. M. L. **Efeito de Diferentes Tipos de Argilas e Modificadores Orgânicos na Morfologia e Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PET.** Polímeros, v. 21, p. 195-203, 2011.

LERF, A. **Different Modes and Consequences of Electron Transfer in Intercalation compounds.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 65, p. 553-563, 2004.

LIGIER, V., WERY, M., HIHN, J. Y., FAUCHEU, J., TACHEZ, M. **Formation of the Main Atmospheric Zinc end Products: $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in $[\text{Cl}^-]$ $[\text{SO}_4^{2-}]$ $[\text{HCO}_3^-]$ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ Electrolytes.** Corrosion Science, v. 41, p. 1139-1164, 1999.

LIU, L. M., QI, Z. N., ZHU, X. G. **Studies of Nylon-6 Clay Nanocomposites by Melt Intercalation Process.** Journal of Applied Polymer Science, v. 71, p. 1133-1138, 1999.

LOUËR, M., LOUËR, D., GRANDJEAN, D. **Etude Structurale des Hydroxynitrates de Nickel et de Zinc. I. Classification Structurale.** Acta Crystallography, v. B29, p. 1696-1703, 1973.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica.** Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366f.

MACEDO NETO, J. C. **Produção e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Obtidos por Polimerização em Emulsão Utilizando Caulinita Amazônica.** 2011. 301f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia.** São Paulo: Editora Blücher, 1ed. 1991. 197f.

MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros.** São Paulo: Editora Blücher, 2ed. 1999. 191f.

MARANGON, A. A. S. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada**. 2008. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MARANGONI, R. **Imobilização de Nanopartículas de Ferro em Óxidos Isolantes e Semicondutores**. 2005. 140f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MARANGONI, R., RAMOS, L. P., WYPYCH, F. **New Multifunctional Materials Obtained by the Intercalation of Anionic Dyes into Layered Zinc Hydroxide Nitrate Followed by dispersion into Poly(vinyl alcohol) (PVA)**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 330, p. 303-309, 2009.

MARANGONI, R., MIKOWSKI, A., WYPYCH, F. **Effect of Adsorbed/intercalated anionic dyes into the Mechanical Properties of PVA: Layered Zinc Hydroxide Nitrate Nanocomposites**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 351, p. 384-391, 2010.

MARANGONI, R. **Materiais Multifuncionais Obtidos a partir da Intercalação de Corantes Aniônicos em Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares e Dispersos em Polímeros**. 2009. 214f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e Polímeros**. Barueri: Manole, 1ed. 2005. 506f.

MEDEIROS, E. S., PATERNO, L. G., MATTOSO, L. H. C. **Nanotecnologia**. In: DURÁN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Materiais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber Editora, 1ed. 2006. 208f.

MONTENEGRO, R. S. P., SERFATY, M. E. **Aspectos Gerais do Poliestireno**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 123-136, set. 2002.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. **Comparative Study of Some Layered Hydroxides Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions**. Journal of Solid State Chemistry, v. 148, p. 26-40, 1999.

OKADA, A., KAWASUMI, M., USUKI, A., KOJIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. **Synthesis and Properties of Nylon-6/Clay Hybrids**. In: Polymer Based Molecular Composites, cap. 1, Schaefer DW e Mark JE (ed.), Pittsburgh, 1990.

PADESTE, C., SCHMALLE, H. W., OSWALD, H. R. **Crystal-Structure of Calcium Hydroxide Nitrate and its Superstructure in Relation to Cadmium Hydroxide Nitrate**. Zeitschrift fur Kristallographie, v. 200, p. 35-46, 1992.

PAIVA, L. B. **Estudo do Potencial de Bentonitas Nacionais e Argentinas na Obtenção de Bentonitas Organofílicas em Dispersão Aquosa e Meio Semi-Sólido Visando à Aplicação em Nanocompósitos Poliméricos**. 2009. 262f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

PAUL, D.R., ROBESON, L. M. **Polymer Nanotechnology: Nanocomposites**. Polymer, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C. D. **A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites**. Progress in Polymer Science, v. 33, p. 1119-1198, 2008.

PERGHER, S. B. C., CORMA, A., FORNES, V. **Materiales Laminares Pilareados: Preparación y Propiedades**. Química Nova, v. 22, p. 693-709, 1999.

QIU, L., CHEN, W., QU, B. **Structural Characterisation and Thermal Properties of Exfoliated Polystyrene/ZnAl Layered Double Hydroxide Nanocomposites Prepared via Solution Intercalation.** Polymer Degradation and Stability, v. 87, p. 433-440, 2005.

RAY, S. S., OKAMOTO, M. **Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing.** Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

RHADA, A. V., KAMATH, P. V., SUBBANNA, G. N. **Disorder in Layered Hydroxides: Synthesis and DIFFaX Simulation Studies of $Mg(OH)_2$.** Materials Research Bulletin, v. 38, p. 731-740, 2003.

RAJAMATHI, M, KAMATH, P. V. **Urea Hydrolysis of Cobalt (II) Nitrate Melts: Synthesis of Novel Hydroxides and Hydroxynitrates.** International Journal of Inorganic Materials, v. 3, p. 901 – 906, 2001.

RAMESH, T. N., RAJAMATHI, M., KAMATH, P. V. **Ammonia Induced Precipitation of Cobalt Hydroxide: Observation of Turbostratic Disorder.** Solid State Sciences, v. 5, p. 751-756, 2003.

ROUBA, S., RABU, P., DRILLON, M. **Synthesis and Characterizations of new Quase-One-Dimensional Mn(II) Hydroxynitrates $(Mn_xZn_{1-x})(OH)(NO_3)H_2O$ ($x = 0.53, 1.00$).** Journal of Solid State Chemistry, v. 118, p. 28-32, 1995.

SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel.** 2007. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

SILVA, M. L. N., MARANGONI, R., CURSINO, A. C. T., SCHREINER, W. H., WYPYCH, F. **Colorful and Transparent Poly(vinyl alcohol) Composite Films Filled with Layered Zinc Hydroxide Salts, Intercalates with Anionic Orange Azo Dyes (methyl orange and orange II).** Materials Chemistry and Physics, v. 134, p. 392-398, 2012.

SOUZA, M. A., PESSAN, L. A., RODOLFO JUNIOR, A. **Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, p. 257-262, 2006.

STÄHLIN, W., OSWALD, H. R. **The Crystal Structure of Zinc Hydroxide Nitrate, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.** Acta Crystallographica B, v. 26, p. 860-863, 1970.

STÄHLIN, W., OSWALD, H. R. **The Topotactic Reaction of Zinc Hydroxide Nitrate with Aqueous Metal Chloride Solutions.** Journal of Solid State Chemistry, v. 3, p. 256-264, 1971.

TAGAYA, H., SASAKI, N., MORIOKA, H. KADOKAWA, H. **Preparation of new Inorganic-Organic Layered Compounds, Hydroxy Double Salts, and Preferential Intercalation of Organic Acids into them.** Molecular Crystallography and Liquid Crystallography, v. 341, p. 413-418, 2000.

THOMAS, N., RAJAMATHI, M. **Near 100% Selectivity in Anion Exchange Reactions of Layered Zinc Hydroxy Nitrate.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 362, p. 493-496, 2011.

UL 94. **Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliance.** UL94HB. Disponível em: <<http://www.boedeker.com/bpi-ul94.htm>>. Acesso em novembro de 2011.

VAIA, R. A., TEUKOLSKY, R. K., GIANNELIS, E. P. **Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates.** Chemistry of Materials, v. 6, p. 1017-1022, 1994.

WIEBECK, H., HARADA, J. **Plásticos de Engenharia.** São Paulo: Artliber Editora, 1ed. 2005. 349f.

YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. **Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid.** Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, v. 31, p. 2493-2498, 1993.

YIN, M., WILLIS, A., REDL, F., TURRO, N., O'BRIEN, S. **Influence of Capping Groups on the Synthesis of γ -Fe₂O₃ Nanocrystals.** Materials Research Society, v.19, p. 1208-1215, 2004.

ZHAO, C., QIN, H., GONG, F., FENG, M., ZHANG, S., YANG, M. **Mechanical, Thermal and Flammability Properties of Polyethylene/clay Nanocomposites.** Polymer Degradation and Stability, v. 87, p. 183-189, 2005.

ZHENG, J. P., WANG, J. X., GAO, S., YAO, K. D. **Synthesis and Characterization of PMMA/Montmorillonite Nanocomposites by Emulsion Polymerization.** Journal of Materials Science, v. 22, p. 2461, 2005.